



UFAM

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDO DO CARVÃO ATIVADO DA CASCA DE CUPUAÇU
COMO SUPORTE NA CATÁLISE HETEROGÊNEA.

CRISTIANE MOTA DOS SANTOS

MANAUS/ AM

DEZEMBRO/ 2014



UFAM

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CRISTIANE MOTA DOS SANTOS

ESTUDO DO CARVÃO ATIVADO DA CASCA DE CUPUAÇU
COMO SUPORTE NA CATÁLISE HETEROGÊNEA.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Química Inorgânica.

Orientadora: Prof^a Dr^a Ivoneide de Carvalho Lopes Barros

MANAUS/ AM

DEZEMBRO/ 2014

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S237e	Santos, Cristiane Mota dos Estudo do carvão ativado da casca de cupuaçu como suporte na catálise heterogênea/ Cristiane Mota dos Santos. 2014 72f.: il. color; 31 cm Orientadora: Ivoneide de Carvalho Lopes Barros Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Amazonas. 1.Casca de cupuaçu. 2. Carvão ativado. 3. Heteropoliácido. 4. Esterificação.I. Barros, Ivoneide de Carvalho Lopes II. Universidade Federal do Amazonas III. Título
-------	---

CRISTIANE MOTA DOS SANTOS

ESTUDO DO CARVÃO ATIVADO DA CASCA DE CUPUAÇU COMO SUPORTE NA
CATÁLISE HETEROGÊNEA.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Química Inorgânica.

Data da aprovação: Manaus-AM, 16/12/2014

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Ivoneide de Carvalho Lopes Barros
Departamento de Química- UFRPE- Orientadora/Presidente

Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro
Departamento de Química- UFAM- Membro

Prof. Dr. Renato Henriques de Souza
Departamento de Química- UFAM- Membro

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, Ana e Antônio, que sempre me
apoíaram em todos os momentos da minha
vida!*

AGRADECIMENTOS

A Deus por me inspirar nesse mundo cheio de encantos que é a Química e por sempre me guiar na minha caminhada.

Aos meus pais, Ana e Antônio pelo apoio e incentivo aos estudos sempre. Vencemos mais esta etapa!

Aos meus irmãos Philipe, Fabiane e Felipe Gentil por acreditarem em mim, pelo apoio e incentivo. Vocês também fazem parte dessa conquista!

À minha orientadora, Profa. Ivoneide Barros, pela paciência que teve comigo desde a iniciação científica, pela confiança, orientação e amizade.

Aos amigos do Laboratório Catama e Lapec: Joce, Juci, Relem, Carol, Vanuza, Vera, Rayanne, Thaisa Mara, Ingrity, Raylane, Francisco, Wanison, David, Henrique, Orivaldo, Gerry, Estélio. Compartilhei com vocês alegrias, tristezas, planos. Muito obrigada pela companhia!!

Ao pessoal do LAPEC, Prof. Jamal, Joely e Adalton, onde fiz grande parte dos meus experimentos.

Aos professores do Departamento de Química da UFAM, pela formação e colaboração na minha vida acadêmica.

Ao Departamento de Geologia da UFAM, pela realização das análises de DRX.

Ao Prof. Geraldo, Luís Adriano e Emmerson do LAPAC/LCO – UFPA pela orientação nas medidas de área superficial, análise termogravimétrica e acidez materiais.

Ao professor Luís Adriano, pela preocupação e paciência que teve comigo durante o tempo que passei na UFPA.

Aos amigos que fiz na UFPA, em especial à Samantha, Cláudia, Raiza, Leandro, Franklin, Ozéias, Kelly e Rafael. Obrigada pela companhia que me fizeram na UFPA, pelas conversas e risos! Valeu!!

A CAPES pela concessão de bolsa de estudos.

RESUMO

Nos últimos anos, tem havido um interesse crescente na produção de carvão ativado de baixo custo utilizando precursores renováveis e mais baratos oriundos de subprodutos agrícolas. Nesse trabalho foi produzido carvão ativado derivado da casca de cupuaçu por meio de ativação química, empregando ácido fosfórico e cloreto de zinco, para servir como suporte do ácido 12-tungstofosfórico (HPW). Assim, foram preparados catalisadores variando de 10 a 40 % em massa de HPW, adequadamente caracterizados por análise térmica (TG), espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX) e fisissorção de N₂. A acidez dos catalisadores foi avaliada mediante titulação ácido-base e a atividade catalítica por meio da reação de esterificação do ácido oleico usando razão molar álcool:ácido graxo de 1:30, a 100 °C por 2 h em reator PARR 5500. As melhores conversões foram obtidas na presença de metanol com o catalisador HPW30/CAH, atingindo 88,62 % de rendimento. No estudo dos parâmetros de reação, temperatura e tempo, realizado com o catalisador HPW30/CAH foi observado uma pequena diferença na conversão a 100 e 115 °C em 120 minutos de reação.

Palavras chave: casca de cupuaçu, carvão ativado, heteropoliácido, esterificação.

ABSTRACT

Over recent years, there has been a growing interest in the economical production of activated carbon using renewable and cheaper precursors, derived from agricultural by-products. In this work it was produced activated carbon from cupuassu shell by chemical activation using phosphoric acid and zinc chloride, to serve as support of 12-tungstophosphoric acid (HPW). Thus, catalysts were prepared varying from 10 to 40 wt. % of HPW, adequately characterized by thermogravimetric analysis (TG), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and N₂ physisorption. The acidity of the catalysts was assessed by acid-base titration, and the catalytic activity was evaluated by means the esterification reaction of oleic acid with a molar ratio of alcohol: acid of 30 at 100 °C for 2 h in a PARR 5500 reactor. The best conversions were obtained in the presence of methanol with the HPW30/ACH catalyst, reaching 88.62 % yield. In the study of reaction parameters, temperature and time, with the HPW30/ACH catalyst, only a slight difference was observed in the conversion at 100 and 115 °C in 120 min of reaction.

Keywords: cupuassu shell, activated carbon, heteropolyacid, esterification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da estrutura do carvão ativado (STOECKLI, 1990).....	19
Figura 2. Exemplos de grupos funcionais na superfície do carvão.	26
Figura 3. Classificação dos polioxometalatos.....	30
Figura 4. Representação poliédrica do ânion de Keggin e seu hexahidratado (MIOC et al., 2005)	32
Figura 5. Mecanismo da reação de esterificação.....	35
Figura 6. Curvas TG da casca de cupuaçu e dos carvões ativados.....	43
Figura 7. Espectro de FTIR de: (a) casca de cupuaçu, (b) CAC, (c) CAH500, (d) CAH400, (e) CAZn500 e (f) CAZn400.....	44
Figura 8. DRX para: casca de cupuaçu (a) casca de cupuaçu, (b) CAC, (c) CAH500, (d) CAH400, (e) CAZn500 e (f) CAZn400.	46
Figura 9. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para: CAH400 (■); CAH500 (●); CAZn500 (▲); CAC (▼) e CAZn400 (◆).....	47
Figura 10. Curva TG do HPW puro.	49
Figura 11. Espectro de FTIR do HPW puro.....	50
Figura 12. DRX do HPW puro.	51
Figura 13. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para: HPW10/CAH (■); HPW20/CAH (●);HPW30/CAH (▲) e HPW40/CAH (◆).	52
Figura 14. Conversão catalítica do ácido oleico utilizando os catalisadores HPW(x)/CAH, com x=10, 20, 30 e 40 % em massa de HPW e os álcoois etanol e metanol.	55

Figura 15. Efeito da temperatura na esterificação do ácido oleico com metanol, na razão molar de 1:30, na presença do catalisador HPW30/CAH e tempo reacional de 2h.	56
Figura 16. Esterificação do ácido oleico em diferentes temperaturas (70, 100, 115 °C) com metanol e razão molar de 1:30, na presença do catalisador HPW30/CAH.	57
Figura 17. Plote de $-\ln(1-\text{conversão})$ versus o tempo em diferentes temperaturas.	58
Figura 18. Gráfico de Arrhenius $\ln(k)$ versus $1/T$ para a determinação da energia de ativação.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação do tamanho de poros (IUPAC, 1982).	24
Tabela 2. Principais estruturas dos polioxometalatos (KOZHEVNIKOV, 2002).	31
Tabela 3. Trabalhos empregando heteropoliácido suportado em carvão ativado.	33
Tabela 4. Rendimento dos carvões ativados de casca de cupuaçu.....	41
Tabela 5. Área superficial e volume total dos poros dos carvões ativados.	48
Tabela 6. Área superficial e volume total dos poros dos catalisadores	53
Tabela 7. Superfície ácida dos catalisadores.....	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET- Brunauer, Emmett eTeller

BJH- Barret, Joyner e Halenda

CAC- Carvão ativado comercial

CAH400- Carvão ativado com ácido fosfórico a 400 °C

CAH500= CAH- Carvão ativado com ácido fosfórico a 500 °C

CAZn400- Carvão ativado com cloreto de zinco a 400 °C

CAZn500- CAZn- Carvão ativado com cloreto de zinco a 500 °C

DRX- Difração de raios X

FTIR- Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

HPMo- Ácido 12-molibdofosfórico

HPW- ácido 12-tungstofosfórico

HPWx/CAC- ácido 12-tungstofosfórico suportado em carvão ativado comercial

HPWx/CAH- ácido 12-tungstofosfórico suportado em carvão ativado com ácido fosfórico

HPWx/CAZn- ácido 12-tungstofosfórico suportado em carvão ativado com cloreto de zinco

HSiW- Ácido 12-tungstosilícico

IUPAC- International Union of Pure and Applied Chemistry

TG- Termogravimetria

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
2.	OBJETIVOS	18
2.1	Geral.....	18
2.2	Específicos	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	Carvão ativado	19
3.2	Produção de carvão ativado.....	21
3.3	Propriedades físico-químicas do carvão ativado	23
3.3.1	Porosidade	23
3.3.2	Química de superfície.....	24
3.4	Caracterização Textural	26
3.4.1	Determinação da área superficial	27
3.5	Aplicação dos carvões ativados	28
3.5.1	Suportes Catalíticos	29
3.6	Heteropoliácidos.....	30
3.7	Esterificação.....	34
4	METODOLOGIA.....	36
4.1	Matéria prima: Casca de cupuaçu	36
4.2	Preparação dos carvões ativados	36
4.3	Preparação do catalisador.....	37
4.4	Caracterização dos carvões e catalisadores	38
4.4.1	Análise termogravimétrica (TG).....	38
4.4.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).38	

4.4.3	Análise de difração de raios X (DRX)	38
4.4.4	Medida de área superficial e volume de poro	39
4.4.5	Densidade do ânion Keggin	39
4.4.6	Acidez dos catalisadores	39
4.5	Testes catalíticos	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	Rendimento dos carvões ativados	41
5.2	Caracterização do precursor e dos carvões ativados	42
5.2.1	Análise termogravimétrica (TG)	42
5.2.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	43
5.2.3	Análise de difração de raios X (DRX)	45
5.2.4	Medida de área superficial e volume do poro	46
5.3	Caracterização do HPW e dos catalisadores	48
5.3.1	Análise termogravimétrica (TG)	48
5.3.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	49
5.3.3	Análise de difração de raios X (DRX)	50
5.3.4	Medida de área superficial e volume de poros	52
5.4	Testes catalíticos	54
5.4.1	Testes preliminares e Efeito do comprimento da cadeia do álcool	54
5.4.2	Efeito da temperatura	56
5.4.3	Efeito do tempo reacional	57
5.4.4	Reuso do catalisador	59
6	CONCLUSÃO	61
7	REFERENCIAS	62
8	ANEXOS	69

1. INTRODUÇÃO

Carvões ativados são materiais carbonáceos porosos, que possuem elevadas áreas superficiais e alta capacidade de adsorção (RODRIGUEZ-REINOSO, 1998). Nos últimos anos houve um interesse crescente na produção de carvões ativados de baixo custo utilizando precursores renováveis e mais baratos como subprodutos agrícolas, por exemplo, casca de arroz, de café, bambu, entre outros.

O cupuaçuzeiro (*Theobroma grandiflorum*) é uma árvore frutífera de floresta tropical, nativa da Amazônia Brasileira (ALVES *et al.*, 2007). No Brasil, a produção de cupuaçu concentra-se na região Amazônica, sendo o estado do Pará o principal produtor, com cerca de 15.000 hectares de área cultivada (FRAIFE FILHO *et al.*, 2003). Aproximadamente 42 % da massa de cupuaçu constitui sua casca, um resíduo que não apresenta valor econômico agregado (GONDIM *et al.*, 2001). A disposição inadequada, em solos e águas naturais, desta biomassa residual conduz à geração de vários compostos químicos e de microorganismos que podem contaminar o meio ambiente. Assim, a conversão desse resíduo em carvão ativado é uma alternativa promissora para minimizar problemas ambientais além de reduzir os custos de preparação.

O carvão ativado é um material muito utilizado em diversas aplicações. Algumas destas incluem a separação e purificação de gás, recuperação de solventes, tratamento de água e de esgoto, recuperação de ouro, suportes de catalisadores, entre outros (POINERN *et al.*, 2011).

O uso de carvão ativado como suporte catalítico para HPW tem sido alvo de muitas pesquisas. O HPW possui propriedade útil para a catálise ácida devida a sua

elevada força ácida de Brønsted (TIMOFEEVA, 2003). No entanto, a aplicação prática do HPW é limitada, por apresentar baixa área superficial ($1-5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), baixa estabilidade térmica (GHANBARI-SIAHKALI *et al.*, 2000), além de elevada solubilidade em água e solventes polares, tornando difícil sua recuperação (OLIVEIRA *et al.*, 2010). Para solucionar esses inconvenientes muitos pesquisadores têm suportado o HPW, dentre outros materiais, em carvão ativado (OBALI & DOĞU, 2008; FERREIRA *et al.*, 2011; BADDAY, ABDULLAH, & LEE, 2013; ALCANIZ-MONGE, TRAUTWEIN & MARCO-LOZAR, 2013). Assim o HPW, com diâmetro de cerca de 1,2 nm, pode ser disperso e/ou introduzido no interior dos poros do suporte, permitindo, um aumento significativo na área superficial do HPW, com possível aumento de sua estabilidade térmica, além de impedir a lixiviação, o que manteria vantagens de uma reação em catálise heterogênea (PIRES *et al.*, 2014).

O presente trabalho teve como objetivo investigar o uso da casca de cupuaçu na preparação de carvão ativado para servir de suporte para HPW e aplicar na esterificação do ácido oleico, como uma reação modelo para a produção de ésteres monoalquílicos.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Preparar e caracterizar o carvão ativado da casca de cupuaçu com fins de aplicação na catálise heterogênea.

2.2 Específicos

- Produzir carvão ativado da casca de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*);
- Caracterizar o carvão ativado preparado quanto às suas propriedades químicas e físico-químicas;
- Preparar compósitos de heteropoliácido suportado em carvão ativado em diferentes proporções;
- Investigar as características ácidas do catalisador;
- Avaliar o desempenho do catalisador preparado na reação de esterificação simulando a obtenção de biodiesel.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Carvão ativado

Carvões ativados são materiais carbonáceos porosos, que possuem elevadas áreas superficiais e a presença de uma ampla quantidade de grupos funcionais na superfície responsáveis por seu elevado grau de reatividade (RODRIGUEZ-REINOSO, 1998).

A estrutura do carvão, ilustrada na **Figura 1**, pode ser representada por camadas de paredes planas e irregulares de átomos de carbono ordenados em hexágonos regulares, próximos aos anéis dos compostos aromáticos com intervalos variáveis entre eles de dimensões moleculares, os poros (STOECKLI, 1990).

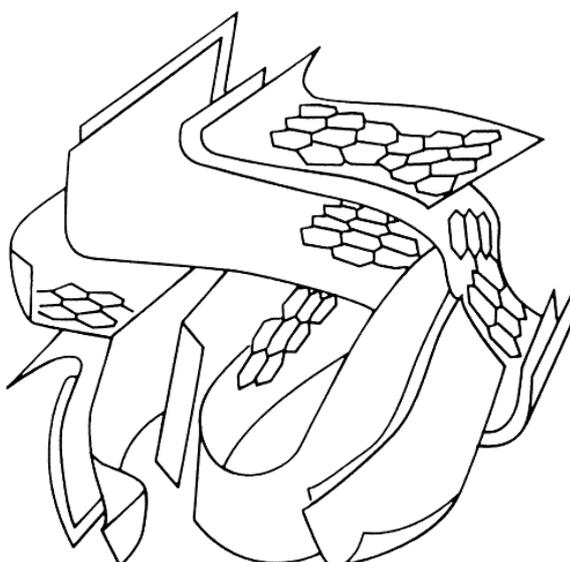


Figura 1. Representação da estrutura do carvão ativado (STOECKLI, 1990).

A estrutura planar do grafite, base dos materiais carbonosos desordenados, é justificada pela hibridização sp^2 . Neste estado três elétrons são distribuídos em um sistema de orbitais coplanares híbridos cuja posição dos eixos destes orbitais é de 120° , proporcionando ligações σ , e o elétron restante fica livre no orbital favorecendo uma ligação π (JENKINS & KAMURA, 1976).

Recentemente, as pesquisas na produção de carvão ativado de baixo custo, utilizando precursores renováveis e mais baratos como subprodutos agrícolas tem se tornado cada vez maior. As fontes de carvão ativado tidas como matérias-primas de origem vegetal são constituídas basicamente por materiais lignocelulósicos, que tem como componentes químicos fundamentais celulose (35-50 %), hemicelulose (20-35 %), lignina (10-25 %) e em menores quantidades, compostos orgânicos extraíveis e compostos inorgânicos ou minerais (ARISTIDOU & PENTTILÄ, 2000).

Alguns dos subprodutos agrícolas utilizados na produção de carvão ativado são produtos das cascas de arroz (KALDERIS *et al.*, 2008), café (OLIVEIRA *et al.*, 2009), coco (GRATUITO *et al.*, 2008), amêndoa (IZQUIERDO *et al.*, 2011), semente de girassol (THINAKARAN *et al.*, 2008); bambu (LIAO *et al.*, 2012). No presente trabalho utilizou-se a casca de cupuaçu como matéria prima para produção de carvão ativado.

O cupuaçuzeiro (*Theobroma grandiflorum*) é uma árvore frutífera de floresta tropical, nativa da Amazônia Brasileira (ALVES *et al.*, 2007). As árvores de cupuaçu geralmente variam de 5 a 15 m de altura e os frutos possuem forma esférica ou ovóide, pesando de 1 a 2 kg com, aproximadamente, 20 cm de comprimento, coberto com uma casca dura e lisa de cor marrom (GONDIM *et al.*, 2001).

A polpa é muito apreciada por seu agradável sabor ácido, sendo consumida *In natura* ou transformada, principalmente em sucos, sorvetes, doces e geleias. Além disso, as sementes podem ser usadas para fazer chocolate (AZEVEDO, 2001).

No Brasil, a produção do cupuaçuzeiro concentra-se na região Amazônica, sendo o estado do Pará o principal produtor, com cerca de 15.000 hectares de área cultivada, seguido do Amazonas, Rondônia e Acre (FRAIFE FILHO *et al.*, 2003). Segundo Gondim e colaboradores (2001), aproximadamente 42 % da massa do cupuaçu constitui sua casca, um resíduo que não apresenta valor econômico agregado. A disposição de grandes quantidades de casca de cupuaçu diretamente no solo e/ou em águas naturais conduz à geração de vários compostos químicos e de microorganismos, produtos da decomposição da casca de cupuaçu, que podem contaminar o meio ambiente (CARDOSO *et al.*, 2011). Portanto, a conversão de resíduos agrícolas, como a casca do cupuaçu em carvão ativado é uma alternativa promissora para minimizar problemas ambientais e também para reduzir os custos de preparação.

3.2 Produção de carvão ativado

A produção de carvão ativado envolve essencialmente duas etapas de tratamento térmico: a carbonização do material precursor seguido do processo de ativação (GÓMEZ-SERRANO *et al.*, 2005).

A carbonização ou pirólise consiste na decomposição térmica do precursor. É uma etapa de preparação dos materiais, onde são removidos componentes voláteis e gases leves, tais como CO, H₂, CO₂ e CH₄, promovendo o agrupamento dos átomos de carbonos elementares de maneira aleatória, produzindo uma estrutura

porosa primária. O carvão obtido pela carbonização é essencialmente microporoso, porém esses microporos podem estar cheios ou parcialmente bloqueados com alcatrão e outros produtos de decomposição. Para aumentar o volume de microporosidade é necessária a ativação do carvão (RODRÍGUEZ-REINOSO & MOLINA-SABIO, 1998).

A etapa de ativação pode ser realizada basicamente por dois métodos: ativação física e ativação química. Na ativação física o material carbonizado, reage com fluxo de gases, geralmente H_2O e CO_2 , sob temperaturas elevadas. O papel desses gases é oxidar o material carbonáceo presente no interior das partículas a fim de desobstruir os poros pré-existentes e, dessa forma, possibilitar o desenvolvimento da estrutura porosa do material (MORENO-CASTILLA *et al.*, 2001). Por outro lado, a ativação química do carvão é promovida por substâncias tais como $ZnCl_2$, H_3PO_4 , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , KOH , $NaOH$, conhecidas como agentes desidratantes ou oxidantes. Essas substâncias promovem a carbonização e inibem a formação de alcatrão, desenvolvendo assim, uma estrutura porosa do material carbonáceo e aumentando o rendimento do carvão ativado (AHMADPOUR & DO, 1996).

Os processos de ativação física ou química podem ser realizados em uma ou duas etapas. A ativação em duas etapas envolve a carbonização do material precursor seguido pela ativação do carvão resultante na presença de alguns agentes de ativação, tais como H_2O e CO_2 (ativação física), H_3PO_4 , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 (ativação química). No processo de ativação em uma etapa, a pirólise e a ativação são realizadas simultaneamente na presença de gás (ativação física) ou agentes ativantes (ativação química). A preparação em apenas uma etapa, além de eliminar o passo da carbonização separada também apresenta vantagens sobre o método

convencional de dois passos, devido à sua simplicidade, eficiência e baixos custos operacionais (GUO & ROCKSTRAW, 2007; ŞENTORUN-SHALABY *et al.*, 2006)

3.3 Propriedades físico-químicas do carvão ativado

3.3.1 Porosidade

A porosidade é um dos aspectos mais importantes no desempenho do carvão ativado, visto que são os poros que determinam a adsorção de certas moléculas. Baseado nessa propriedade, a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) classifica o carvão ativado quanto à forma e o tamanho de seus poros (IUPAC, 1982).

Quanto à forma, os poros podem ser abertos, fechados, de transporte e do tipo gaiola. O poro aberto é aquele que se comunica com a superfície externa; o poro fechado é uma cavidade isolada, onde não ocorre adsorção de substâncias. O poro de transporte é aquele que permite o fluxo de um fluido através do carvão ativado. Este poro pode apresentar cavidades (poro tipo gaiola), as quais não contribuem com o fenômeno de transporte (ROUQUEROL *et al.*, 1994).

Quanto ao tamanho, os poros podem ser classificados em micro, meso e macroporos (**Tabela 1**).

Tabela 1. Classificação do tamanho de poros (IUPAC, 1982).

Classificação	Tamanho de poro, d (nm)
Microporos	<2
Mesoporos	2-50
Macroporos	>50

Particularmente, o desenvolvimento de microporos e mesoporos nos carvões ativados é crucial visto que a adsorção de moléculas de baixo peso molecular, gás ou líquido, acontecem nesses dois tipos de poros. Carbonos microporosos são geralmente aplicados em adsorção em fase gasosa enquanto os carbonos mesoporosos são usados em adsorção em fase líquida (WU, TSENG & JUANG, 2005).

3.3.2 Química de superfície

Além da porosidade, outro fator importante que tem papel fundamental na capacidade de adsorção do carvão ativado é a sua superfície química. O carvão ativado é invariavelmente associado com uma quantidade apreciável de heteroátomos tais como oxigênio e hidrogênio quimicamente ligado em sua estrutura, além de compostos inorgânicos, responsáveis pelas cinzas. Os grupos superficiais de oxigênio são os mais importantes, pois influenciam nas características da química de superfície, conferindo caráter ácido ou básico ao carvão, e também nos processos de adsorção (RODRÍGUEZ-REINOSO & MOLINA-SABIO, 1998).

A presença de heteroátomos na superfície do carvão pode estar relacionada ao material precursor (matéria prima), ao método de ativação ou à introdução posterior ao processo de produção do carvão. As moléculas de oxigênio podem ser introduzidas na superfície do carvão por adsorção física (reversível) ou química (irreversível). Em altas temperaturas as moléculas de oxigênio se dissociam em átomos, os quais reagem quimicamente com o carbono formando os grupos de oxigênio na superfície do carbono (RODRÍGUEZ-REINOSO & MOLINA-SABIO, 1998).

A modificação da superfície do carvão ativado provoca mudanças em suas características hidrofílico ou hidrofóbico e ácido ou básico. A presença de grupos polares tornam carvões ativados mais hidrofílicos, os quais, em geral, são hidrofóbicos. Outro importante efeito dos grupos superficiais está na influência da acidez e basicidade do carvão. Os carvões são anfóteros por natureza, porém as funcionalidades do oxigênio nas formas carboxílicas, lactonas e fenóis lhe conferem caráter ácido. Por outro lado, os grupos piranos, éteres, algumas hidroxilas, carbonilas são responsáveis por propriedades básicas na superfície do carvão (SONG *et al.*, 2010; LOPEZ-RAMON *et al.*, 1999). Na **Figura 2** são apresentados possíveis grupos orgânicos presentes na superfície do carvão

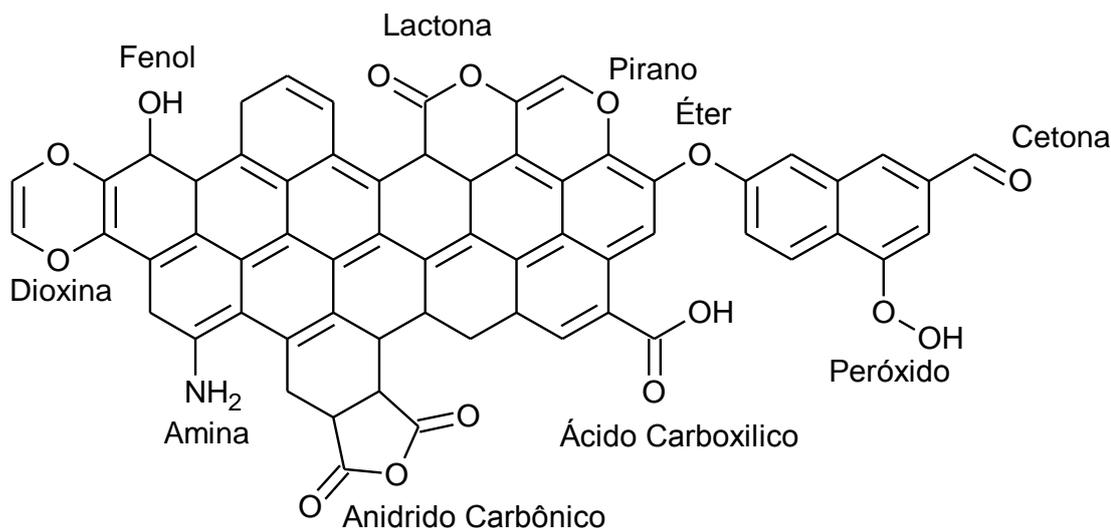


Figura 2. Exemplos de grupos funcionais na superfície do carvão.

3.4 Caracterização Textural

O conhecimento da caracterização textural do carvão ativado é de fundamental importância para as suas diversas aplicações. Dentre as diferentes técnicas, a adsorção física de gases e vapores é a mais utilizada (GREGG & SING, 1982).

A partir das isotermas de adsorção é possível estimar a área da superfície adsorvente, o volume e tamanho dos poros e sua distribuição (TEIXEIRA, COUTINHO & GOMES, 2001). A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração na fase sólida, do soluto, a uma temperatura constante (VASQUES, 2010).

3.4.1 Determinação da área superficial

Para determinar a área superficial, Brunauer, Emmet e Teller (BET) desenvolveram uma equação que relaciona os valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a área específica do sólido.

Nesse modelo, a adsorção ocorre em várias camadas independentes e imóveis e o equilíbrio é alcançado para cada camada. Exceto na primeira camada, a adsorção é aproximadamente igual à condensação. A Equação BET na sua forma linear é dada por Rouquerol e colaboradores (1994):

$$(p/p_0)/[n_m(1 - p/p_0)] = 1/Cn_m^a + [(C - 1)p/p_0]/Cn_m^a \quad \text{Equação 1}$$

onde p é a pressão, p_0 é a pressão de saturação do gás, n_m^a é a quantidade adsorvida na monocamada completa e C é uma constante dependente do tipo de isoterma. Conhecendo o valor de n_m^a , a área superficial BET (S_{BET}) pode ser calculada pela seguinte equação (ROUQUEROL *et al.*, 1994):

$$S_{BET} = n_m^a N_A a_m / m \quad \text{Equação 2}$$

onde N_A é a constante de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), a_m é a área ocupada por uma molécula de N_2 ($0,162 \text{ nm}^2$) e m é a massa (g) de adsorvente utilizada durante a análise.

3.5 Aplicação dos carvões ativados

Características como superfície de contato elevada, porosidade bem desenvolvida, heterogeneidade em grupos químicos superficiais e alta estabilidade térmica (aproximadamente 300 °C) fazem do carvão ativado um material muito utilizado em diversas aplicações (POINERN *et al.*, 2011).

Gupta e colaboradores (2011) utilizaram carvão ativado, oriundo de resíduos de pneus de borracha, na remoção de pesticidas de águas residuais. A presença de grupos funcionais de oxigênio na superfície, juntamente com as propriedades porosas (meso e macroporos) do carvão ativado foram favoráveis no processo de adsorção dos pesticidas metoxicloro, metilparatião e atrazina.

Olorundare e colaboradores (2012) produziram carvão ativado quimicamente com H_3PO_4 e fisicamente com CO_2 a partir de resíduo de milho e aplicaram na remoção de íons chumbo (II) em amostras de água. Os estudos de adsorção mostraram que o carvão ativado preparado quimicamente apresentou maior eficiência na remoção do metal traço da água.

Hu e colaboradores (2011) empregaram carvão ativado na purificação de óxido de nitrogênio (NO) de grau médico. Os carvões foram testados na adsorção seletiva de dióxido de nitrogênio (NO_2) a partir de NO. Os carvões com elevadas áreas superficiais juntamente com grupos superficiais altamente ácidos mostraram melhor adsorção seletiva de NO_2 .

Zhang, Walawender & Fan (2010) prepararam carvão ativado quimicamente a partir de sorgo e trigo para o armazenamento de gás natural. O carvão preparado a partir de sorgo mostrou-se eficaz para tal aplicação em tanques de combustíveis de veículo a motor.

Além dessas aplicações, o carvão ativado tem sido bastante empregado como suporte para catalisadores. Brites-Nóbrega e colaboradores (2013) utilizaram carvão ativado como suporte para os catalisadores ZnO e Nb₂O₅. Badday, Abdullah & Lee, (2013), Ferreira e colaboradores (2011), Obalı & Doğu, (2008), entre outros autores utilizaram o carvão ativado para suportar heteropoliácidos.

3.5.1 Suportes Catalíticos

Suporte catalítico é um material que constitui a maior parte do catalisador e que serve de base ou ligante do constituinte ativo. A função mecânica do suporte é servir de base ou estrutura para o componente ativo. Adicionalmente a esta função, outras características desejáveis incluem:

- Produzir maior área exposta para o agente ativo, aumentando, dessa forma, a atividade catalítica, quando o agente ativo possui baixa área superficial, ou produzir igual área e atividade com menos material;

- Aumentar a estabilidade do catalisador, mantendo os cristais do material ativo longe uns dos outros, evitando assim a sua sinterização e consequente perda de atividade;

- Complexar quimicamente o suporte com a fase ativa, obtendo maior atividade por unidade de área;

- Aumentar a atividade catalítica pelo aumento da acessibilidade do substrato aos agentes ativos depositados no suporte poroso;

- Proteger o catalisador de venenos. Em alguns casos o suporte, devido à sua grande superfície, adsorve preferencialmente venenos que iriam desativar o constituinte ativo.

- Dissipar o calor nas reações que, por serem fortemente exotérmicas sinterizariam o constituinte ativo ou alterariam a cinética da reação e a seletividade (CIOLA, 1981).

3.6 Heteropoliácidos

Os heteropoliácidos são substâncias químicas que fazem parte da classe dos polioxometalatos (POPE, 1993), que são constituídos basicamente por *clusters* de metal-oxigênio (LI *et al.*, 2007). São distinguidos com base na sua composição química em isopoliânions, compostos que apresentam apenas um tipo de metal, e heteropoliânions, apresentam mais de um tipo metal. Os heteropoliânions, por sua vez, são divididos em heteropoliácido, espécies na forma ácida, e heteropolissais (MIOC *et al.*, 2005). A **Figura 3** mostra um esquema da classificação dos polioxometalatos.

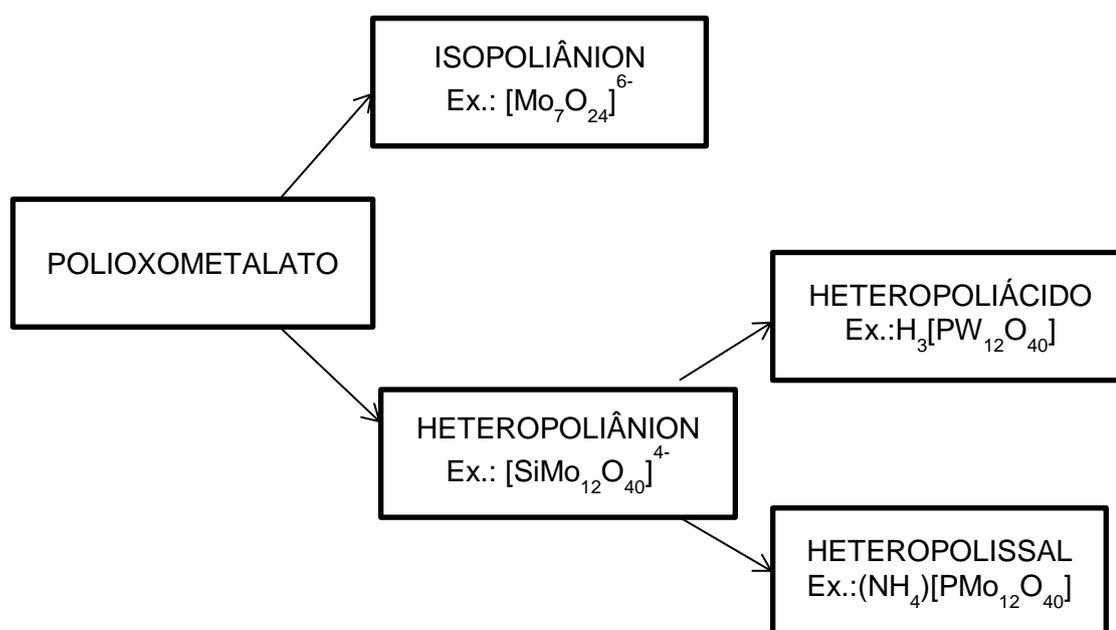


Figura 3. Classificação dos polioxometalatos

A **Tabela 2** apresenta um resumo das principais estruturas dos polioxometalatos, suas fórmulas e seus principais heteroátomos e poliátomos

Tabela 2. Principais estruturas dos polioxometalatos (KOZHEVNIKOV, 2002).

Estrutura	Poliátomo (M)	Heteroátomo (X)	Fórmula
Keggin	Mo, W	P ⁵⁺ , As ⁵⁺ , Si ⁴⁺ , Ge ⁴⁺	[X ⁿ⁺ M ₁₂ O ₄₀] ⁽⁸⁻ⁿ⁾⁻
Dawson	Mo, W	P ⁵⁺ , As ⁵⁺	[X ₂ ⁵⁺ M ₁₈ O ₆₂] ⁶⁻
Waugh	Mo	Mn ⁴⁺ , Ni ⁴⁺	[X ⁴⁺ M ₉ O ₃₂] ⁶⁻
Anderson	Mo, W	Te ⁶⁺ , I ⁷⁺	[X ⁿ⁺ M ₆ O ₂₄] ⁽¹²⁻ⁿ⁾⁻

As estruturas da série de Keggin são os mais importantes para a catálise, pois possuem procedimento de síntese mais simples, propriedades físico-químicas bem definidas, estruturas mais conhecida e são termicamente estáveis (TIMOFEEVA, 2003).

O ânion de Keggin tem um diâmetro em torno de 1,2 nm e possui simetria global tetraédrica (Td), composta do tetraedro central XO₄ rodeado por 12 octaedros MO₆. O octaedro é organizado em quatro grupos M₃O₁₃. Cada grupo é formado por três octaedros que compartilham seus vértices com um átomo de oxigênio comum ao tetraedro central XO₄. Os átomos de oxigênio estão ligados de duas maneiras: ligação dupla M = O, e ligação simples M–O–M unindo-se ao octaedro pelo grupo M₃O₁₃, no qual doze são ligados de uma forma quase linear M–O–M conectando-se a dois diferentes grupos M₃O₁₃, e quatro possuem ligações internas X–O–M. Estes oxigênios podem ser determinados por FTIR, os quais estão na região entre 600 –

1100 cm^{-1} (KOZHEVNIKOV, 2002). A **Figura 4** apresenta a estrutura de Keggin para HPW ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$).

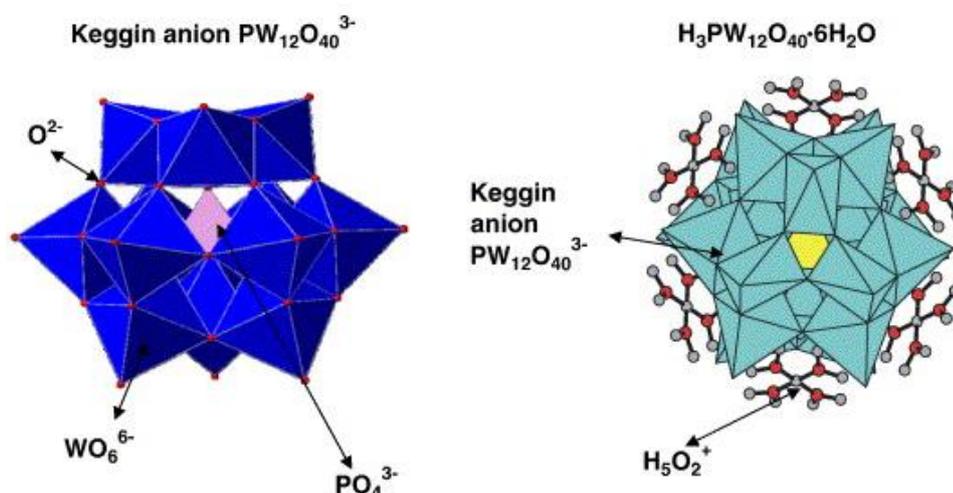


Figura 4. Representação poliédrica do ânion de Keggin e seu hexahidratado (MIOC et al., 2005)

O sólido ácido 12-tungstofosfórico (HPW) tem atraído considerável atenção devido a sua elevada força ácida de Brønsted, propriedade útil para a catálise ácida (TIMOFEEVA, 2003). No entanto a aplicação prática do HPW é limitada devida a sua baixa área superficial ($1\text{--}5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), baixa estabilidade térmica (GHANBARI-SIAHKALI *et al.*, 2000) e elevada solubilidade em água e solventes polares, levando a uma catálise homogênea (OLIVEIRA *et al.*, 2010). Para solucionar esses inconvenientes é recomendado suportar o HPW em materiais com elevada área superficial, tais como polímeros (WENG *et al.*, 2008), zeólitas (MOOSAVIFAR, 2012), zircônia (OLIVEIRA *et al.*, 2010), sílica (LACERDA *et al.*, 2013; PIRES *et al.*, 2014), carvão ativado (OBALI & DOĞU, 2008; FERREIRA *et al.*, 2011; BADDAY, ABDULLAH & LEE, 2013; ALCAÑIZ-MONGE, TRAUTWEIN & MARCO-LOZAR, 2013) entre outros. Assim o HPW, com diâmetro de cerca de 1,2 nm, pode ser

disperso e/ou introduzido no interior dos poros destes materiais, permitindo, dessa forma, um aumento significativo na área superficial do HPW com possível aumento de sua estabilidade térmica, além de impedir sua lixiviação. Dessa forma, o uso de um suporte apropriado para o HPW manteria as vantagens de uma reação em catálise heterogênea (PIRES *et al.*, 2014).

A **Tabela 3** apresenta alguns trabalhos utilizando heteropoliácidos suportado em carvão ativado.

Tabela 3. Trabalhos empregando heteropoliácido suportado em carvão ativado.

Autor	Trabalho
Badday, Abdullah & Lee, 2013.	Impregnaram o HPW em carvão ativado (S_{BET} : $751 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) via impregnação úmida para catalisar a reação de transesterificação. Os testes de lixiviação mostram que a contribuição da atividade catalítica foi principalmente por meio de reação heterogênea.
Alcañiz-Monge, Trautwein & Marco-Lozar, 2013	Impregnaram os ácidos HPMo e HPW em carvão ativado e avaliaram suas atividades catalíticas na reação de esterificação do ácido palmítico. De acordo com os resultados, os microporos do suporte têm grande importância na adsorção dos heteropoliácidos. Os testes de lixiviação mostram maior imobilização do HPW em relação ao HPMo.
Ferreira <i>et al.</i> , 2011	A reação de acetilação do glicerol foi realizada na presença do composto de HPW suportado em carvão ativado (S_{BET} : $836 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Foi observado que a atividade

	catalítica aumenta com a quantidade de HPW suportado. Porém, com maior porcentagem de HPW imobilizado a atividade catalítica é diminuída provavelmente devido a bloqueios nos poros do carvão.
Obali & Doğu, 2008	O HPW foi suportado em carvão ativado (S_{BET} : $796 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) pela técnica de impregnação aquosa. O compósito mostrou alta atividade catalítica a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ na reação de esterificação do isoamileno. O teste de lixiviação indica a imobilização de uma quantidade significativa de HPW na superfície do carvão ativado.
Chimienti <i>et al.</i> , 2001	HPW e HSiW foram suportados em carvão ativado (S_{BET} : $806 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) por meio das técnicas de impregnação de equilíbrio e impregnação úmida incipiente para catalisar reações de desidratação do isopropanol. A conversão é proporcional à porcentagem de heteropoliácido sobre o suporte.

3.7 Esterificação

A esterificação consiste na obtenção de ésteres a partir da reação entre um ácido graxo e um álcool, com formação de água como subproduto. A reação é comumente catalisada por ácidos minerais que atuam em fase homogênea, porém esses catalisadores são difíceis de reciclar além de oferecer sérios problemas ambientais (LIU *et al.*, 2009)

A reação de esterificação é um processo reversível e o ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) como a reação inversa (hidrólise do éster). Assim, para deslocar o equilíbrio em favor dos produtos podem-se utilizar dois métodos: remoção de um dos produtos, preferencialmente a água, ou utilizar um excesso de um dos reagentes, como o álcool (NEVES, 2008).

Na **Figura 5** é descrito o mecanismo para a reação de esterificação envolvendo a catálise ácida. Nesta reação, o ácido carboxílico é protonado por um ácido de Brønsted, facilitando o ataque nucleofílico do álcool na carbonila, formando um intermediário tetraédrico que posteriormente sofre um rearranjo, seguido da perda de uma molécula de água e formando uma molécula de éster (SOLOMONS, 2012).

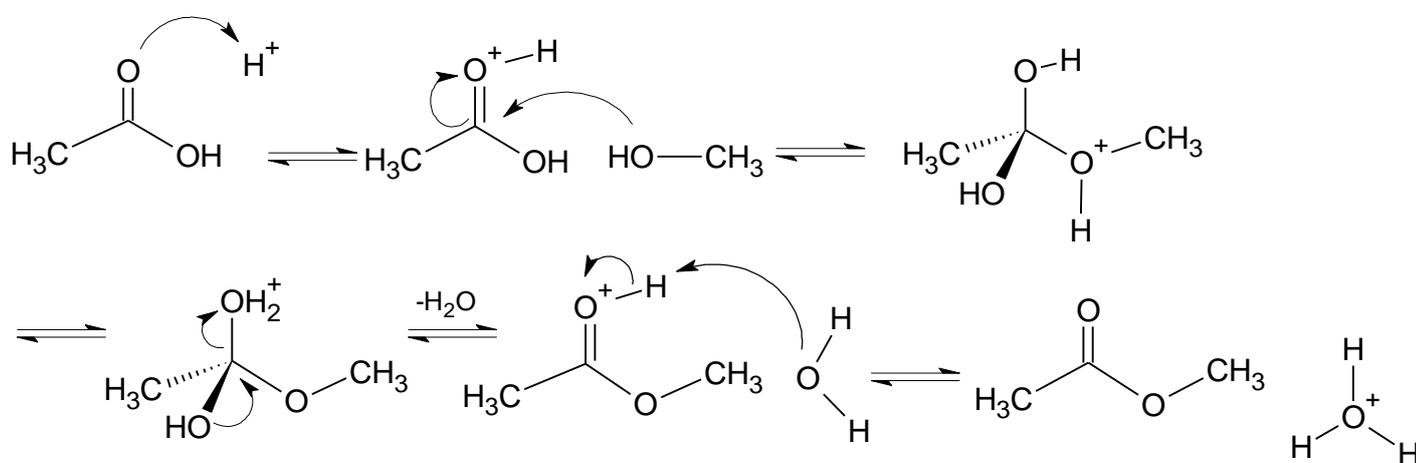


Figura 5. Mecanismo da reação de esterificação.

4 METODOLOGIA

4.1 Matéria prima: Casca de cupuaçu

A casca de cupuaçu foi fornecida pela empresa Cupuama, localizada no município de Careiro Castanho – AM. Os resíduos foram lavados com água destilada, secos e triturados (moinho MA680), com peneira obtendo o tamanho das partículas menores que 50 mesh.

4.2 Preparação dos carvões ativados

Foram preparados carvões ativados da casca de cupuaçu empregando os agente ativantes cloreto de zinco ($ZnCl_2$) ou ácido fosfórico (H_3PO_4) na proporção de 1:1 em massa. O procedimento consistiu em impregnar a casca de cupuaçu com $ZnCl_2$ ou H_3PO_4 sob agitação constante por 5 h e em seguida, seco em estufa a 105 °C por 12 h. O material resultante foi carbonizado e ativado em cadinhos de porcelana com tampa para diminuir o contato efetivo do oxigênio com a amostra. O procedimento foi realizado em forno mufla (modelo 3000 marca EDG Equipamentos) com as seguintes etapas de aquecimento: 115 °C por 30 min, 360 °C por 30 min e 500 °C por 1 h. Ainda foram preparadas amostras de carvão ativado mudando a temperatura da última etapa de aquecimento para 400 °C. Os carvões obtidos com $ZnCl_2$ foram lavados com solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ seguido de água destilada, e os obtidos com H_3PO_4 foram lavados com água destilada a 80 °C. Após a lavagem, todas as amostras foram secas a 105 °C por 12 h.

As amostras obtidas foram rotuladas como CA seguida das abreviações do agente ativante (H ou Zn) e das temperaturas de ativação, por exemplo, a amostra preparada com H₃PO₄ a 500 °C foi rotulada como CAH500. Todas as amostras foram obtidas em triplicata.

O rendimento do carvão ativado foi calculado conforme a equação 3.

$$\% R = \frac{m}{m_0} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

onde % R é o rendimento, m é a massa do carvão ativado produzido e m₀ a massa do precursor.

4.3 Preparação do catalisador

No intuito de eliminar as impurezas ácidas e/ou alcalinas, o carvão ativado foi lavado com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e HCl 0,1 mol L⁻¹, depois seco a 105 °C por 12 h e, em seguida, tratado com solução de HNO₃ a 30 % em sistema de refluxo por 2 h (BADDAY, ABDULLAH & LEE, 2013; CHIMIANTI *et al.*, 2001).

Antes do procedimento de impregnação o HPW foi aquecido a 200 °C por 4h (LACERDA *et al.*, 2013). Soluções de 10, 20, 30 e 40 % de HPW em massa foram preparadas usando a mistura de água deionizada: etanol (50:50 V/V) como solvente. Cada uma das soluções foi mantida em contato com o suporte na proporção de 4 mL g⁻¹ sob agitação constante por 72 h. Os catalisadores obtidos foram secos a 100 °C por 12 h e calcinados a 180 °C por 4 h (BADDAY, ABDULLAH & LEE, 2013; CHIMIANTI *et al.*, 2001). Foram rotulados como HPWx/CAH, onde x é a % em massa de HPW (x= 10, 20, 30 e 40 %) no material.

4.4 Caracterização dos carvões e catalisadores

4.4.1 Análise termogravimétrica (TG)

O comportamento térmico foi determinado em um analisador térmico simultâneo TG/DTA, marca SHIMADZU, modelo DTG-60H, em atmosfera de nitrogênio, fluxo de 50 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em cadinho de α -alumina (α -Al₂O₃) contendo aproximadamente 8 mg de amostra.

4.4.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR dos catalisadores foram obtidos em espectrômetro Shimadzu, modelo Irapinity-1, com faixa espectral de 4000 a 400 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹ e 32 scans. As amostras foram analisadas sob forma de pastilhas contendo 1 % da amostra em relação ao KBr.

4.4.3 Análise de difração de raios X (DRX)

Os dados de DRX foram registrados a partir de amostras em pó, a temperatura ambiente em difratograma Shimadzu modelo XRD-6000, utilizando radiação Cu-K α (40 kV e 30 mA), com ângulo 2 θ variando de 5 a 60°, com velocidade de varredura de 2 °C min⁻¹. As amostras foram pulverizadas e compactadas em porta amostra de alumínio. As análises foram realizadas no Laboratório de Técnicas Mineralógicas do Departamento de Geologia da UFAM.

4.4.4 Medida de área superficial e volume de poro

As curvas de adsorção/dessorção de N₂ foram obtidas a 77 K em um equipamento Micromeritics TriStar II. As amostras foram previamente degaseificadas a 180 °C por 2 h. A área superficial foi determinada de acordo com o método Brunauer, Emmett e Teller (BET) e o volume de poro foi obtido pelo método Barret, Joyner e Halenda (BJH). As análises foram realizadas no Laboratório de Catálise e Oleoquímica da UFPA.

4.4.5 Densidade do ânion Keggin

A densidade do ânion de Keggin (HPW nm⁻²) expressa o número de íons de Keggin por nanometro ao quadrado, a qual foi calculada de acordo pela seguinte equação (CHAI *et al.*, 2008):

$$\begin{aligned} & \text{Densidade do ânion de Keggin (HPW nm}^{-2}\text{)} \\ &= \frac{(\% \text{HPW} \div 100) \times 6,02 \times 10^5}{\text{Área superficial do catalisador (m}^2\text{g}^{-1}\text{)} \times 2880,2} \end{aligned} \quad \text{Equação 4}$$

4.4.6 Acidez dos catalisadores

A superfície ácida dos catalisadores foi determinada usando titulação ácido-base (PIRES *et al.*, 2014). Para tanto, 0,5 g do sólido foram dispersos em 50 mL de KCl 0,1 mol L⁻¹. A mistura foi agitada por 20 minutos e titulada com KOH 0,2 mol L⁻¹ na presença de fenolftaleína.

4.5 Testes catalíticos

As reações de esterificação do ácido oleico foram realizadas em reator PARR modelo 5500, com razão molar álcool: ácido igual a 30, além de 5 % do catalisador em relação à massa do ácido oleico. O catalisador foi previamente ativado a 130 °C em forno mufla por 2 h.

O estudo investigou o efeito do comprimento da cadeia do álcool, da temperatura e do tempo da reação de esterificação. Ao final da reação, o catalisador foi separado por filtração e a porcentagem de conversão foi estimada pelo cálculo da titulação do produto de conversão, solubilizado em etanol, com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, de acordo com a seguinte equação (ÖZBAY, OKTAR & TAPAN, 2008):

$$\% C = \frac{a_i - a_t}{a_i} \quad \text{Equação 5}$$

onde, a_i é a acidez inicial da mistura e a_t é a acidez no tempo t .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Rendimento dos carvões ativados

Os rendimentos percentuais dos carvões ativados obtidos de casca de cupuaçu são mostrados na **Tabela 4**.

Tabela 4. Rendimento dos carvões ativados de casca de cupuaçu.

Carvão Ativado	% Rendimento
CAH500	47,36 ± 0,52
CAH400	50,03 ± 0,64
CAZn500	44,37 ± 0,75
CAZn400	56,47 ± 0,52

Os resultados apresentados na **Tabela 4** são considerados relativamente altos quando comparados a outros resíduos. Reffas e colaboradores (2010) obtiveram carvão ativado a partir de pó de café impregnados com H_3PO_4 a 450 °C com rendimento menor que 39 %. Kılıç, Apaydın-Varol & Pütün (2012) produziram carvões ativados de *Euphorbia rigida* por ativação química utilizando, entre outros agentes ativantes, o $ZnCl_2$ e H_3PO_4 . Os rendimentos dos carvões ativados foram inferiores a 19 %.

Reddy, Al Shoaibi & Srinivasakannan (2012) obtiveram carvão de tâmara ativado com H_3PO_4 com rendimento de 44 %. Os autores atribuem esse alto rendimento às reações de desidrogenação que inibem a formação de alcatrão e

reduzem a produção de outros produtos voláteis. Já, o $ZnCl_2$ atua como agente desidratante, fazendo com que os átomos de hidrogênio e oxigênio no material sejam transformados em água, em vez de hidrocarbonetos ou compostos orgânicos oxigenados, aumentando assim o rendimento de carvão. Uçar e colaboradores (2009) prepararam carvão ativado de semente de romã ativado com $ZnCl_2$ obtendo rendimentos maiores que 39 %.

5.2 Caracterização do precursor e dos carvões ativados

5.2.1 Análise termogravimétrica (TG)

A **Figura 6** mostra as curvas TG da casca de cupuaçu e dos carvões ativados produzidos além do carvão ativado comercial (CAC). As curvas apresentam uma perda de massa em torno de 100 °C atribuída à perda de água. A degradação térmica do precursor inicia-se próximo de 260 °C e é concluída em 700 °C. Neste intervalo há duas perdas de massa, a primeira entre 260-360 °C, que corresponde à decomposição de hemicelulose e a segunda entre 360-630 °C da decomposição de celulose (HADOUN *et al.*, 2013; VARGAS *et al.*, 2011). Para as amostras de carvão ativado, aqueles produzidos a 500 °C, CAH500 e CAZn500, apresentaram maior estabilidade térmica, sendo suas degradações térmicas iniciadas próximas a 550 °C. Já, os carvões produzidos a 400 °C e o CAC iniciaram suas degradações térmicas antes de 500 °C. Observa-se ainda que na temperatura de 800 °C os carvões CAZn500, CAZn400 e CAH500 apresentam massas residuais significativas, sugerindo a presença de material rico em carbono elementar além de material inorgânico.

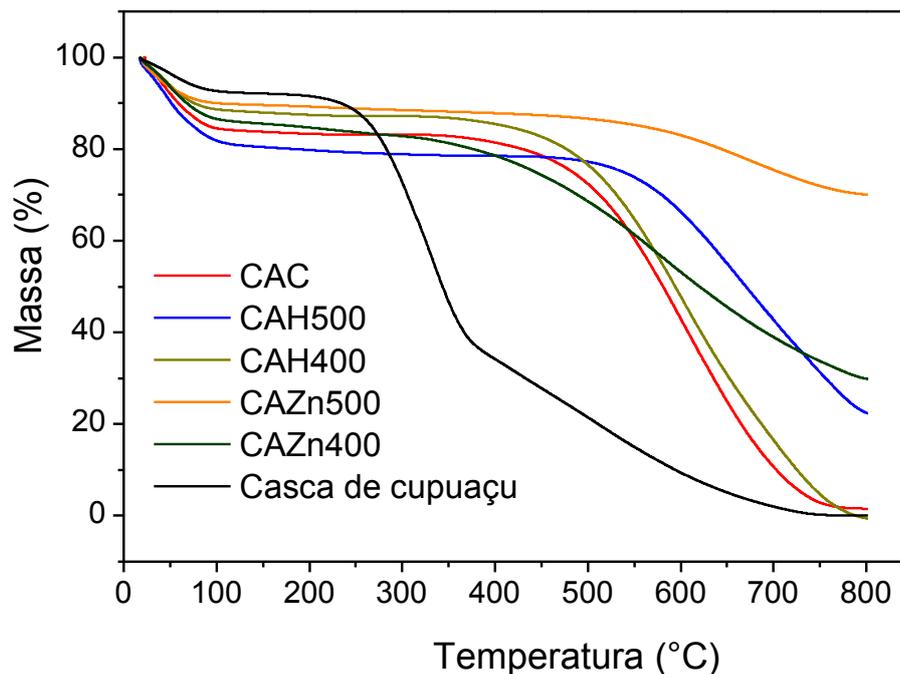


Figura 6. Curvas TG da casca de cupuaçu e dos carvões ativados.

5.2.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A **Figura 7** mostra os espectros de FTIR para a casca de cupuaçu e para as amostras de carvão ativado. Para o precursor, observa-se uma larga banda de absorção em aproximadamente 3422 cm^{-1} atribuída a estiramento vibracional de O-H de grupos hidroxilas, de ácido carboxílico, fenol ou álcool e água (SILVERSTEIN *et al.*, 2007). A absorção em 2919 cm^{-1} é referente ao estiramento simétrico e assimétrico de grupos $-\text{CH}_2-$ e em 1741 cm^{-1} está relacionada ao estiramento C=O de carbonila, que juntamente com a absorção em 1159 cm^{-1} , vibração de deformação axial de C-O, são bandas características dos componentes da casca como celulose, lignina, compostos fenólicos, entre outros. A banda em 1255 cm^{-1} é referente à vibração do anel aromático da lignina (anéis guaiacólicos) (GUILARDUCI *et al.*, 2006).

Nos espectros dos carvões ativados foram observado a redução de intensidade e o desaparecimento de diversas bandas referentes a grupos funcionais presentes na casca de cupuaçu, indicando a quebra de ligações fracas durante o processo de ativação. A ausência de bandas características de estiramento C-H, em aproximadamente 2900 cm^{-1} sugere a completa carbonização do precursor. A banda fraca em aproximadamente 1700 cm^{-1} é geralmente associada a vibrações de C=O de cetonas, aldeídos, lactonas ou grupos carboxílicos. As vibrações do esqueleto carbônico característico em carvões ativados foram observadas em 1600 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento simétrico da ligação C=C de anéis aromáticos, típicos de material carbonáceo (SILVERSTEIN *et al.*, 2007; GOMEZ-SERRANO *et al.*, 1999).

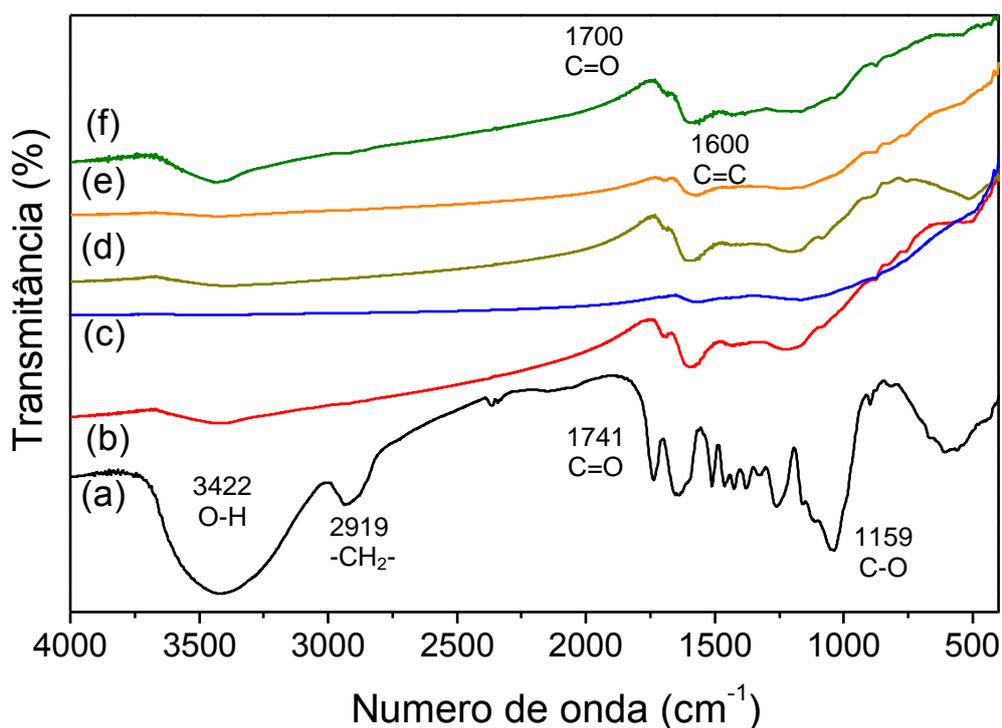


Figura 7. Espectro de FTIR de: (a) casca de cupuaçu, (b) CAC, (c) CAH500, (d) CAH400, (e) CAZn500 e (f) CAZn400.

5.2.3 Análise de difração de raios X (DRX)

A **Figura 8** mostra o padrão de DRX para a casca de cupuaçu bem como para as amostras de carvão ativado. No difratograma do precursor (**Figura 8a**) observa-se uma larga reflexão em 21° característico de sílica, que pode ser atribuída a presença de cristobalita desordenada (HADOUN *et al.*, 2013).

As amostras de carvão ativado apresentam duas reflexões, a primeira em $20-30^\circ$ e a segunda em $40-50^\circ$. A primeira reflexão, em 24° resulta de pilhas de camadas paralelas de grafeno e a segunda, em 43° é atribuída à estrutura regular dentro da camada individual do segmento plano (IGNAT *et al.*, 2010). Esse tipo de padrão é característico dos estados de carbono descritos como grupos feitos de pequenos fragmentos de planos de grafeno mais certa quantidade de carbono desorganizado (DAVYDOV *et al.*, 2004). Resultados semelhantes também foram encontrados por Hadoun e colaboradores (2013) e Zhang e colaboradores (2011). A amostra CAZn500 (**Figura 8e**) apresenta duas reflexões a mais, em $32,4^\circ$ e $36,8^\circ$ atribuídas à presença de óxido de zinco no carvão.

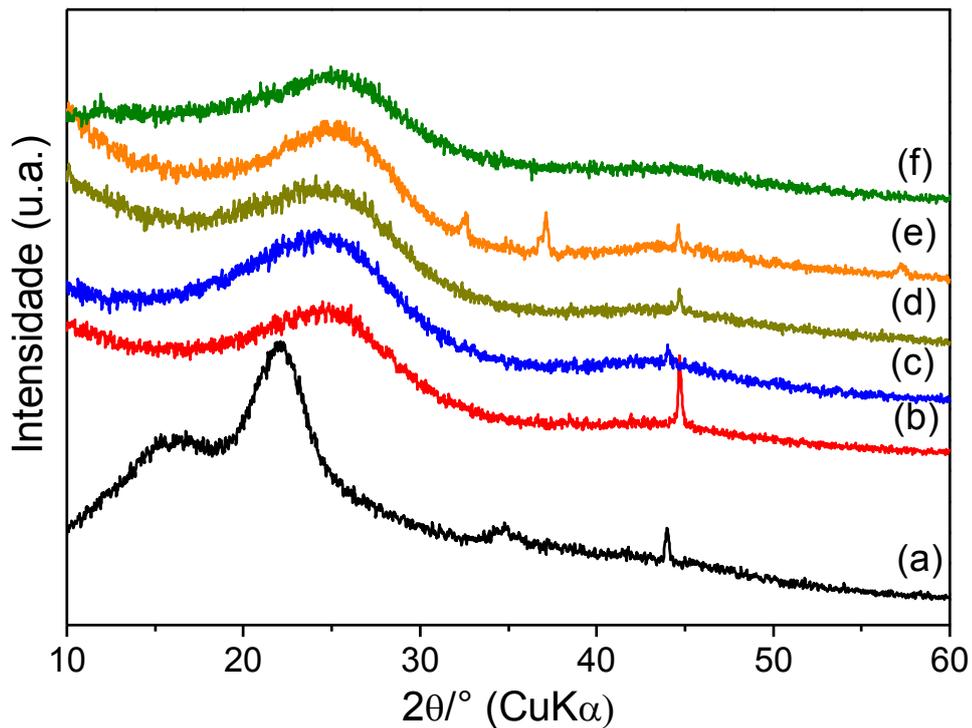


Figura 8. DRX para: casca de cupuaçu (a) casca de cupuaçu, (b) CAC, (c) CAH500, (d) CAH400, (e) CAZn500 e (f) CAZn400.

5.2.4 Medida de área superficial e volume do poro

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 foram realizadas para determinar parâmetros texturais, tais como área superficial e volume total de poros dos carvões ativados. A **Figura 9** mostra as isotermas de adsorção (símbolos escuros) e dessorção (símbolos claros) de N_2 . Os parâmetros texturais estão sumarizados na **Tabela 5**. De acordo com a classificação da IUPAC, a maioria das isotermas pode ser agrupada em seis tipos correspondente a seis diferentes tipos de estrutura de poro. As curvas na **Figura 9** apresentam tendências similares, onde o platô é praticamente paralelo ao eixo p/p_0 . As isotermas são do tipo I, típicos de materiais microporos, onde a saturação dos poros é dada a baixas pressões (BRUNAUER et

al., 1940). As amostras, CAH500, CAZn500 e CAC apresentaram volume de adsorção de N₂ similares.

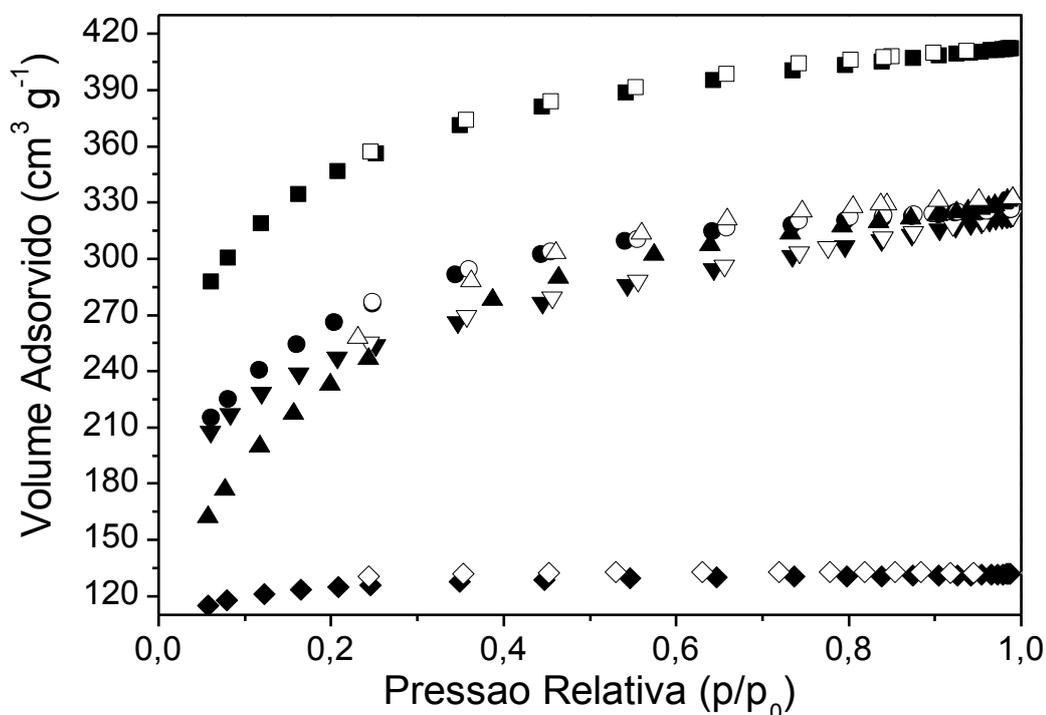


Figura 9. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para: CAH400 (■); CAH500 (●); CAZn500 (▲); CAC (▼) e CAZn400 (◆).

Pode-se observar na **Tabela 5** que a temperatura é um parâmetro importante para o desenvolvimento da porosidade dos carvões ativados a partir da casca de cupuaçu. Para os carvões ativados com ZnCl₂, o aumento da temperatura favoreceu o desenvolvimento da área superficial desses materiais. Entretanto, para os carvões ativados com H₃PO₄, o aumento da temperatura promoveu menor área superficial. Esse fato demonstra que o desenvolvimento da microporosidade, abaixo de 500 °C envolve, principalmente a criação de novos microporos, enquanto o alargamento do poro prevalece a temperaturas mais elevadas. Segundo Xu e colaboradores (2014), isso pode ocorrer devido ao fato das espécies de fósforo, impregnadas no precursor,

possuírem tendência à ebulição sob tais condições de aquecimento, causando uma expansão estrutural no produto que está sendo carbonizado.

Tabela 5. Área superficial e volume total dos poros dos carvões ativados.

Amostra	S_{BET}^* ($m^2 g^{-1}$)	V_T^{**} ($cm^3 g^{-1}$)
CAC	857,65	0,499
CAH500	941,68	0,504
CAH400	1207,09	0,637
CAZn500	878,34	0,511
CAZn400	422,22	0,204

* S_{BET} = área superficial BET

** V_T = volume total de poros (p/p_0)=0,98

5.3 Caracterização do HPW e dos catalisadores

A seguir, será descrito a caracterização do HPW e dos catalisadores suportados em carvão ativado. No preparo dos catalisadores, foram escolhidos os carvões CAH500 e CAZn500 por apresentarem elevada estabilidade térmica e área superficial. Essas amostras passaram a ser nomeadas como CAH e CAZn. Para fins de comparação também foram preparados catalisadores com o CAC.

5.3.1 Análise termogravimétrica (TG)

A curva TG do HPW puro (**Figura 10**) apresenta quatro padrões distintos de perda de massa: entre 30-100 °C, correspondente à dessorção de água adsorvida fisicamente. A segunda, na região de 100-300 °C refere-se à perda de água de

cristalização do ânion de Keggin. A terceira perda de massa, entre 300 e 600 °C envolve duas reações, a desidroxilação de grupos silanol e a decomposição térmica do HPW com a perda de água estrutural. A quarta, entre 600 e 800 °C ocorre devido à sublimação de óxidos tais como WO_3 e P_2O_5 (ZHANG *et al.*, 2013; BELANDRIA *et al.*, 2011).

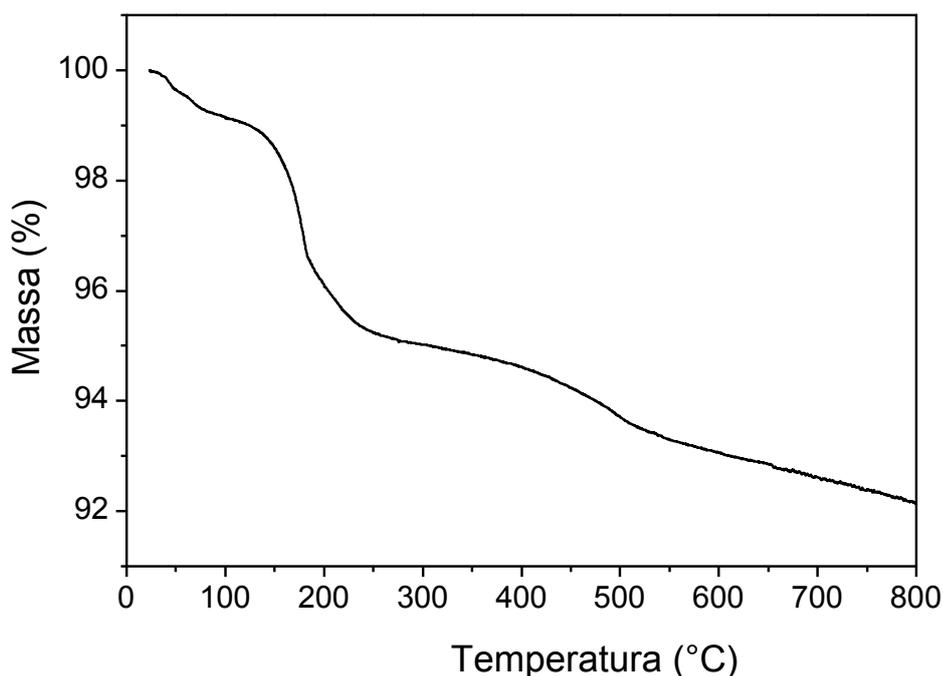


Figura 10. Curva TG do HPW puro.

5.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os heteropoliácidos da série de Keggin, como por exemplo, $H_3PW_{12}O_{40}$ consistem de heteropoliânions com estruturas formadas pelo tetraedro central PO_4 cercado por 12 octaedros WO_6 que compartilham átomos de oxigênios (LI *et al.*, 2007). A partir da estrutura é possível deduzir quatro tipos de átomos de oxigênio que fornecem bandas características entre 700 a 1100 cm^{-1} . No espectro de FTIR do

HPW puro, **Figura 11**, essas quatro absorções estão em 1081 cm^{-1} (P-O), 981 cm^{-1} (W=O terminal), 888 cm^{-1} (W-O-W na borda) e em 803 cm^{-1} (W-O-W em borda compartilhada). Resultados similares foram reportados por Obalı & Doğu, (2008), Dias e colaboradores (2004) e Oliveira e colaboradores (2010). Nos espectros dos catalisadores, em anexo, é possível observar a presença das bandas características do ânion de Keggin, 700 a 1100 cm^{-1} , evidenciando sua integridade estrutural durante o processo de impregnação.

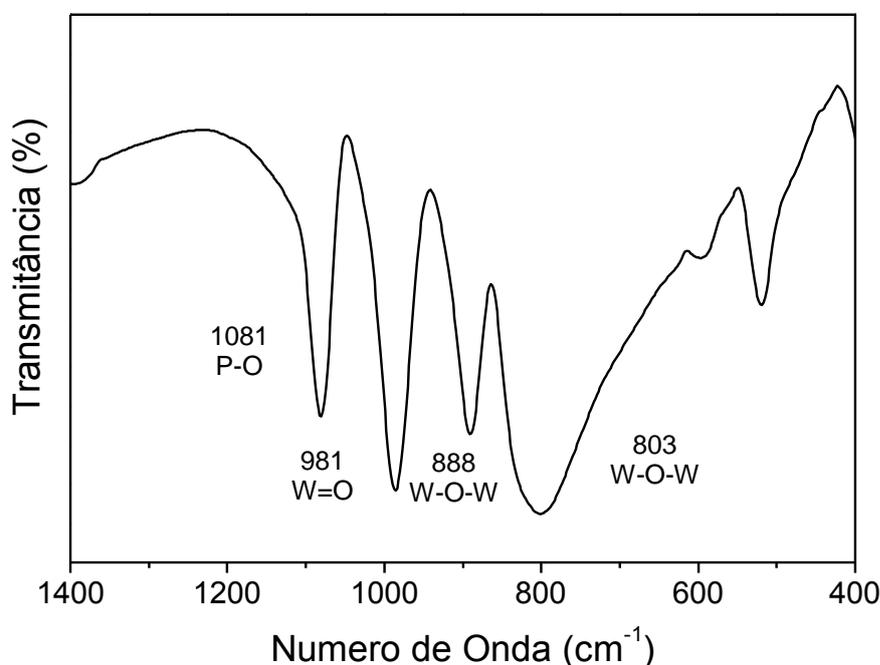


Figura 11. Espectro de FTIR do HPW puro.

5.3.3 Análise de difração de raios X (DRX)

A **Figura 12** mostra os padrões de DRX para o HPW puro. As reflexões características do HPW são observadas em $10,40$; $20,88$; $25,50$ e $34,77^\circ$ (LACERDA *et al.*, 2013).

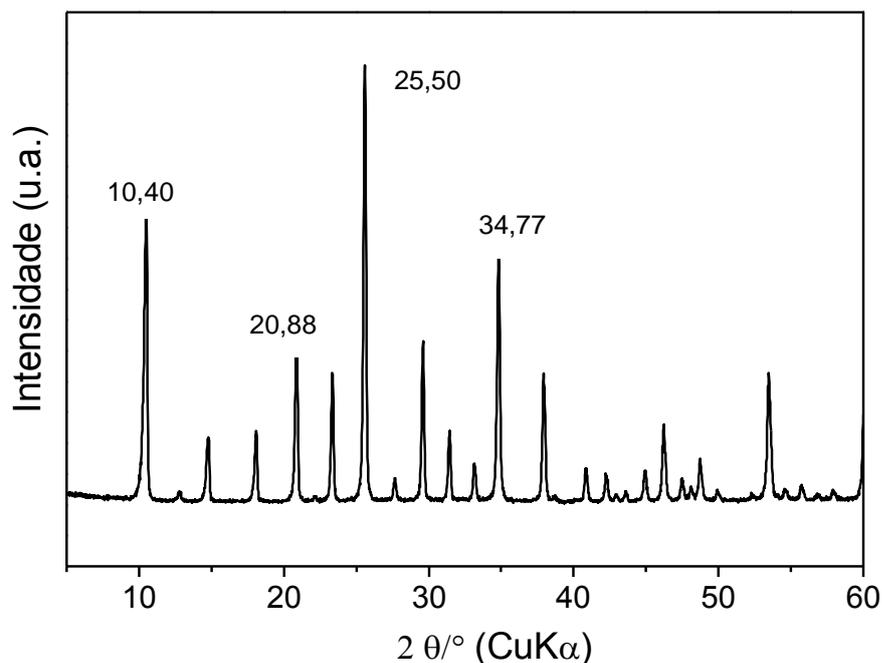


Figura 12. DRX do HPW puro.

Em anexo destacam-se os padrões de raios X dos catalisadores. Nenhuma reflexão atribuída ao HPW foi detectada nos catalisadores HPWx/CAC, indicando que as partículas da fase ativa estão bem dispersas sobre o suporte que não podem ser detectadas por difração de raios X (FERREIRA *et al.*, 2011). Para o catalisador HPWx/CAH foi observado uma reflexão em $27,29^\circ$ na amostra contendo 40 % de HPW e para os catalisadores HPWx/CAZn, o número e a intensidade de reflexão aumenta com a quantidade de HPW sobre o suporte.

Para as medidas de área superficial, volume de poros e acidez superficial foram escolhidos os catalisadores HPWx/CAH devido a alta dispersão do HPW neste suporte. Dessa forma, estes catalisadores também foram escolhidos para serem empregados nos testes catalíticos da reação de esterificação, descrito no item 5.4.

5.3.4 Medida de área superficial e volume de poros

A **Figura 13** mostra as isotermas de adsorção/dessorção dos catalisadores HPW_x/CAH, sendo observado que a imobilização de HPW não mudou significativamente as propriedades texturais do carvão, visto que as isotermas permanecem do tipo I.

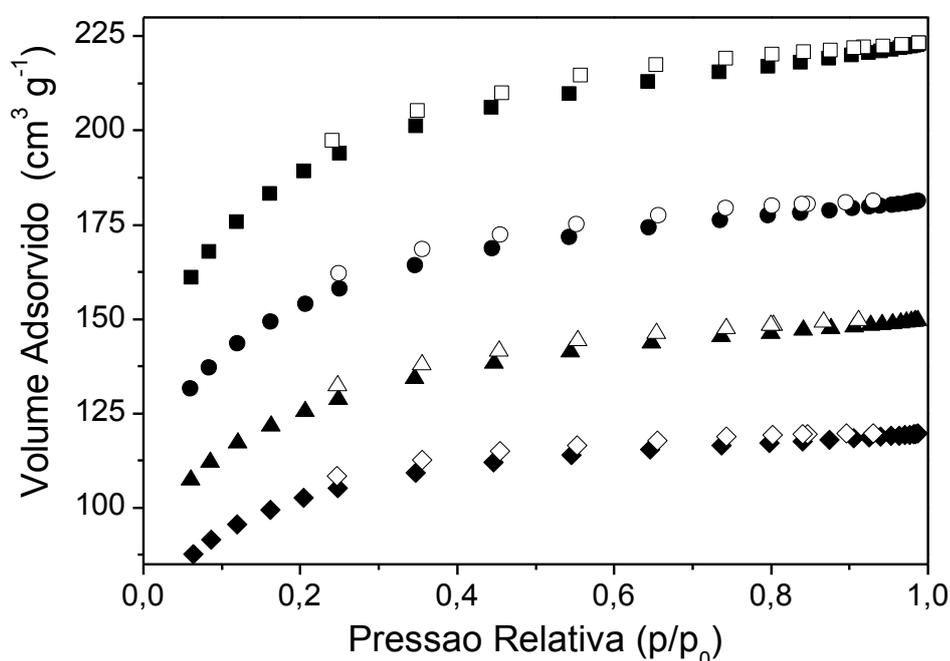


Figura 13. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para: HPW10/CAH (■); HPW20/CAH (●); HPW30/CAH (▲) e HPW40/CAH (◆).

A **Tabela 6** mostra os valores de área superficial calculada por BET, volume total dos poros e a densidade do ânion de Keggin dos catalisadores. Observa-se que a imobilização do HPW sobre o CAH leva ao decréscimo tanto da área superficial quanto do volume total de poros, sendo mais acentuado quanto maior a porcentagem de HPW sobre o suporte. Comportamento semelhante foi observado por Ferreira e colaboradores (2011) e Pires e colaboradores (2014). Essa redução

de área superficial e volume de poros é devido ao bloqueio dos poros pela fase ativa. Observa-se também que os catalisadores apresentam baixa densidade do ânion de Keggin, o que pode ser confirmada pela ausência de reflexão do HPW na maioria dos catalisadores HPWx/CAH. A densidade do ânion de Keggin nos catalisadores aumenta quanto maior a quantidade de HPW imobilizada no carvão (FERREIRA *et al.*, 2011)

Tabela 6. Área superficial e volume total dos poros dos catalisadores

Amostra	S_{BET}^* ($m^2 g^{-1}$)	V_T^{**} ($cm^3 g^{-1}$)	Densidade do ânion de Keggin ($HPW nm^{-2}$)
CAH	941,68	0,504	-----
HPW10/CAH	655,73	0,344	0,031
HPW20/CAH	532,17	0,280	0,078
HPW30/CAH	433,93	0,231	0,144
HPW40/CAH	356,17	0,185	0,234

* S_{BET} = área superficial

** V_T = volume total de poros (P/P^0)=0,98

5.3.5 Acidez dos catalisadores

A **Tabela 7** apresenta os resultados teóricos e experimentais bem como a porcentagem do número de prótons na superfície de cada suporte. A comparação entre os valores teóricos e experimentais fornece informação sobre a fração efetiva de prótons acessíveis pela sonda utilizada (KOH) (PIRES *et al.*, 2014). Como visto, a quantidade de prótons experimental está bem próxima do valor teórico em todas as amostras, sendo mais de 95 % de prótons acessíveis ao KOH.

Tabela 7. Superfície ácida dos catalisadores.

Amostra	H ⁺ (mmol H ⁺ g ⁻¹) ^a	H ⁺ (mmol H ⁺ g ⁻¹)	% de prótons acessíveis
	Teórico	Experimental	
HPW10/CAH	0,1047	0,10	95,51
HPW20/CAH	0,2085	0,21	95,92
HPW30/CAH	0,3125	0,32	96,00
HPW40/CAH	0,4167	0,41	96,00

^a H⁺ teórico = [(%HPW/100) × 3/2880] × 1000

5.4 Testes catalíticos

5.4.1 Testes preliminares e Efeito do comprimento da cadeia do álcool

Ensaio catalítico dos catalisadores HPWx/CAH foram realizados na reação de esterificação do ácido oleico usando os álcoois etanol e metanol na razão molar de álcool: ácido igual a 30 e 5 % de catalisador em relação à massa do ácido, a 100 °C por 2 h (**Figura 14**). As reações sem catalisador apresentaram baixos rendimentos, 3,53 e 6,38 % em éster etílico e metílico, respectivamente, o que confirma que este tipo de reação se desenvolve muito lentamente na ausência de um catalisador ácido (GOKULAKRISHNAN *et al.*, 2007). Comportamento semelhante foi observado com o uso apenas do suporte CAH, em que a conversão foi de apenas 3,76 % em éster etílico e 11,76 % em éster metílico. No entanto, o uso de HPW suportado em CAH resulta em maiores conversões, sendo estas mais altas quanto maior a quantidade de HPW no suporte. O catalisador HPW40/CAH em metanol apresentou maior atividade, sendo muito próxima ao HPW na forma pura.

No entanto, a reação com HPW na forma pura se dá de modo homogêneo, sendo difícil sua retirada do meio reacional. Com relação ao álcool utilizado nas reações, conversões mais elevadas foram obtidas utilizando-se o metanol. Este comportamento é justificado tanto pela nucleofilicidade quanto pelo efeito estérico dos álcoois. Quanto menor o número de átomos de carbono maior a nucleofilicidade do álcool, e conseqüentemente maior a velocidade da reação. Com relação ao efeito estérico, quanto menor o comprimento da molécula fica mais fácil sua aproximação ao catalisador (NASCIMENTO *et al.*, 2011b; ZAIDI *et al.*, 2002).

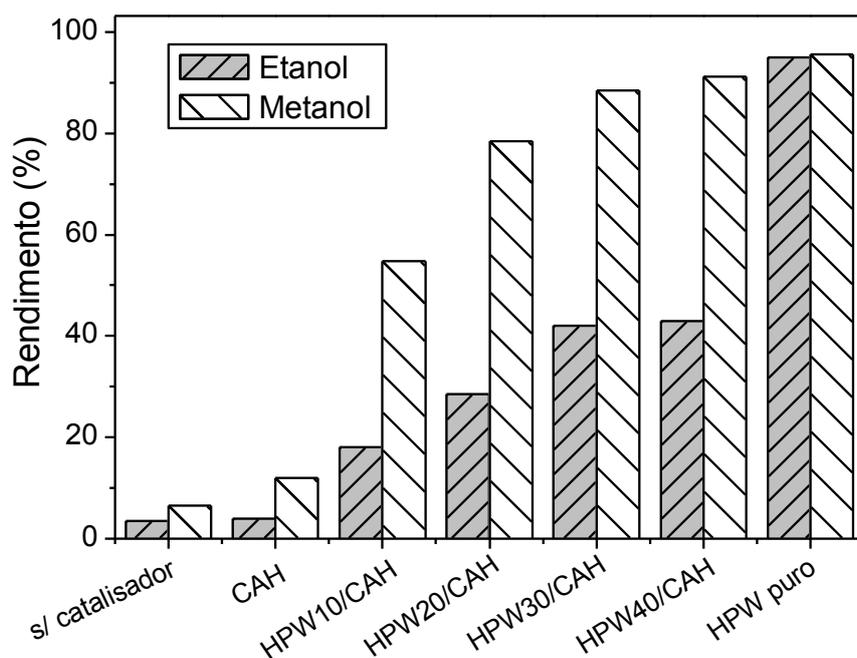


Figura 14. Conversão catalítica do ácido oleico utilizando os catalisadores HPW(x)/CAH, com x=10, 20, 30 e 40 % em massa de HPW e os álcoois etanol e metanol.

5.4.2 Efeito da temperatura

Para o efeito da temperatura foi utilizado o catalisador HPW30/CAH em metanol. A **Figura 15** mostra a influência da temperatura (70, 100, 115 e 130 °C) na reação de esterificação do ácido oleico com metanol, na razão molar de 1:30 e 5 % de HPW30/CAH a 100 °C por 2 h. Os resultados mostraram que a conversão de ácido graxo em éster metílico aumentou de 57,37 para 88,39 % quando a temperatura aumentou de 70 para 100 °C, respectivamente. A partir de 115 °C não houve um aumento significativo nos rendimentos, tornando-se um gasto energético desnecessário as reações sob estas condições.

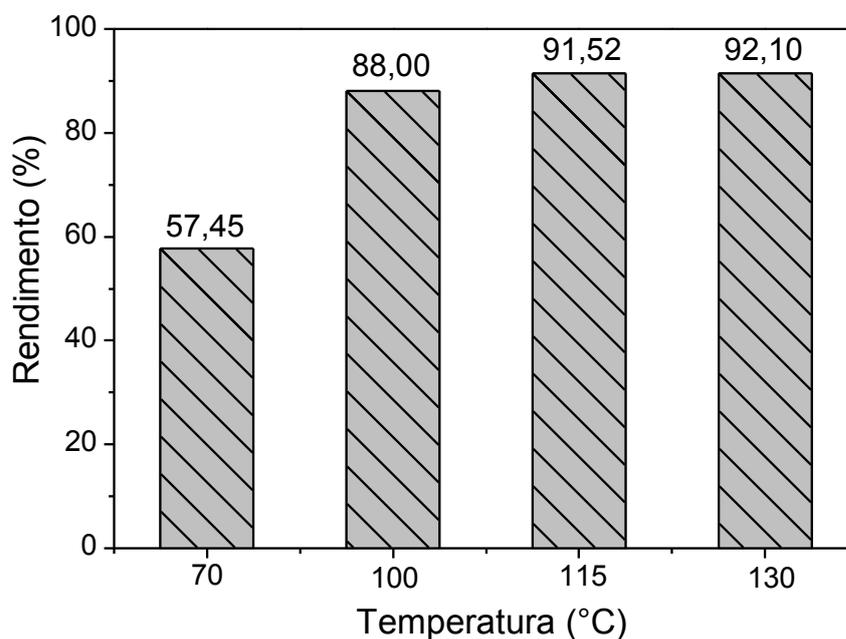


Figura 15. Efeito da temperatura na esterificação do ácido oleico com metanol, na razão molar de 1:30, na presença do catalisador HPW30/CAH e tempo reacional de 2h.

5.4.3 Efeito do tempo reacional

O estudo do efeito do tempo reacional também foi realizado (**Figura 16**). Um significativo aumento nos rendimentos foi observado até 45 minutos, após esse tempo a conversão aumentou em uma leve extensão, alcançando a saturação da reação. Conversões de 91,94 e 95,98 % foram encontradas a 100 e 115 °C, respectivamente, em 120 minutos de reação.

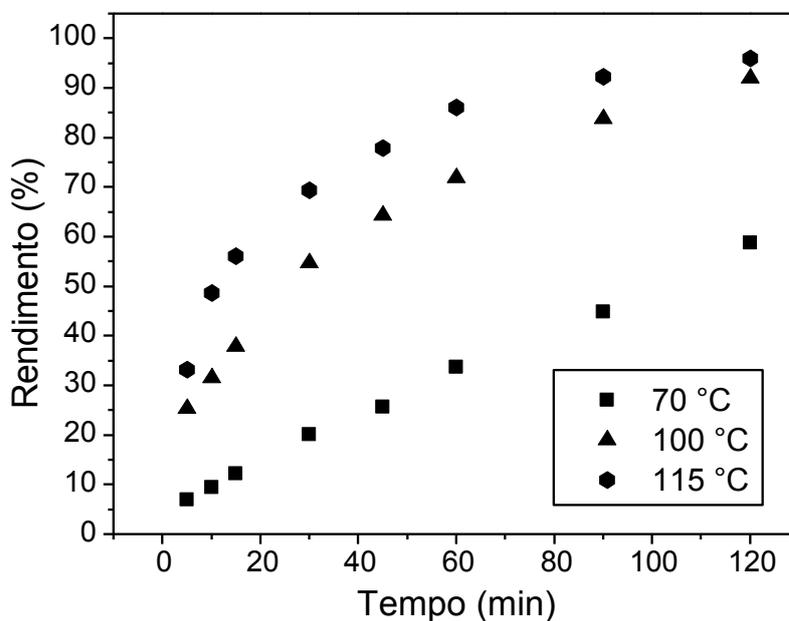


Figura 16. Esterificação do ácido oleico em diferentes temperaturas (70, 100, 115 °C) com metanol e razão molar de 1:30, na presença do catalisador HPW30/CAH.

Vários autores descreveram a cinética de primeira ordem para reações de esterificação (PIRES *et al.*, 2014; LACERDA *et al.*, 2013 e NASCIMENTO *et al.*, 2011a). Neste trabalho, uma relação linear foi encontrada entre todos os dados experimentais quando $(-\ln(1-\text{conversão}))$ foi plotado como uma função do tempo reacional, nas seguintes temperaturas: 70, 100 e 115 °C (**Figura 17**), sendo que os

coeficientes de regressão resultantes das retas mostraram bons ajustes para cinética de primeira ordem.

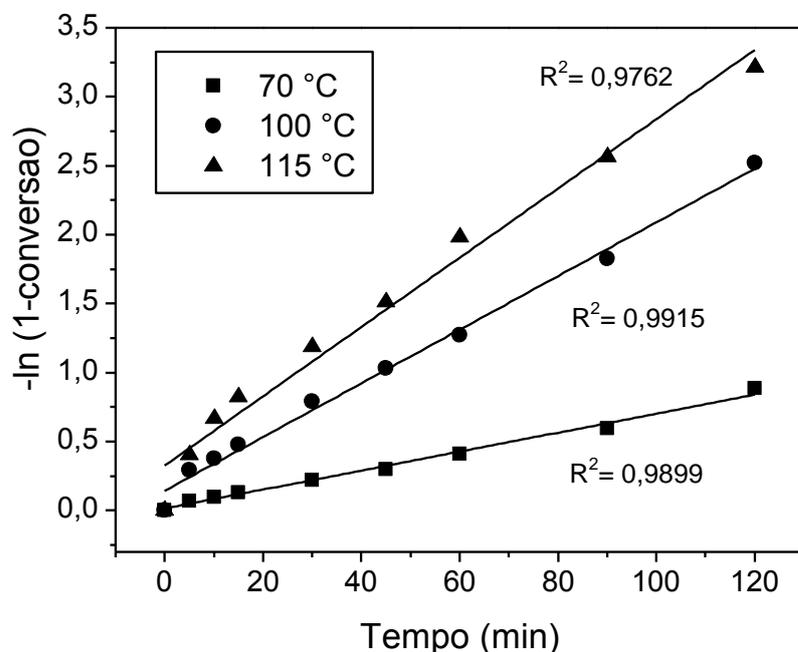


Figura 17. Plote de $-\ln(1-\text{conversão})$ versus o tempo em diferentes temperaturas.

Os valores da constante de equilíbrio k da reação de esterificação foram: 0,000877 a 70 °C, 0,002558 a 100 °C e 0,003537 a 115 °C. A partir destes valores, foi plotado $\ln(K)$ versus $1/\text{temperatura}$ (**Figura 18**) e calculado a energia de ativação aparente (E_a), que resultou em $34,75 \text{ kJ mol}^{-1}$. Baixas energias de ativação ($10\text{-}15 \text{ kJ mol}^{-1}$) indicam que a taxa de reação é limitada difusionalmente. As reações governadas por etapa química, onde é usada a capacidade máxima do catalisador, geralmente mostram excesso de energia de ativação, 25 kJ mol^{-1} (BRAHMKHATRI & PATEL, 2011). No presente estudo, a energia de ativação de $34,75 \text{ kJ mol}^{-1}$ mostra que a taxa de reação é regida por passo químico.

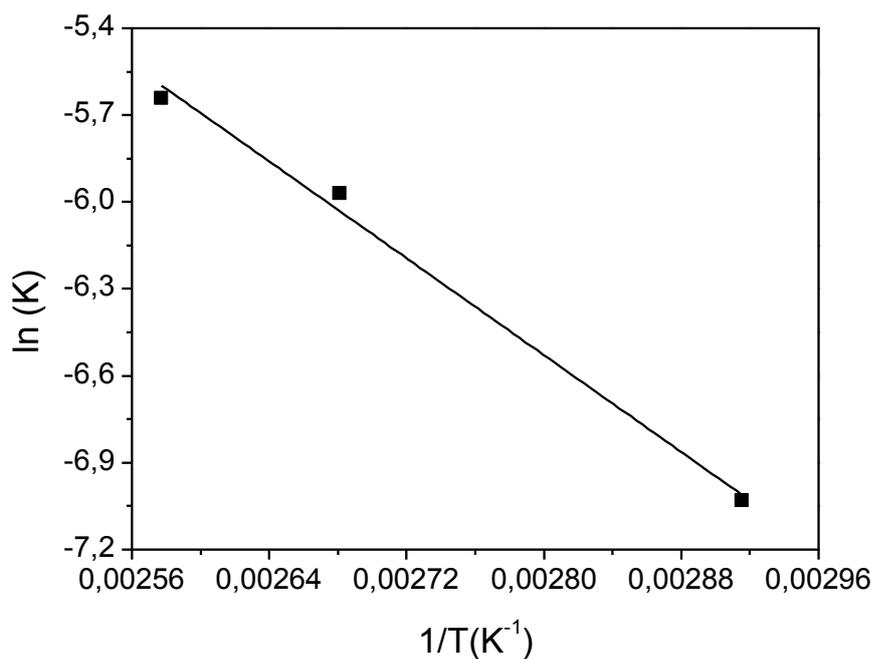


Figura 18. Gráfico de Arrhenius $\ln(k)$ versus $1/T$ para a determinação da energia de ativação.

5.4.4 Reuso do catalisador

A **Figura 19** mostra os rendimentos em ésteres metílicos nas reações de esterificação do ácido oleico com metanol (1:30), com o reuso do catalisador (5 % de HPW30/CAH) a 130 °C por 2 h. Após cada reação, o catalisador foi separado do meio reacional por filtração, lavado com excesso de metanol, seco a 100 °C por 2 h e ativado a 200 °C por 4 h. Observa-se que a atividade catalítica diminuiu após cada ciclo. Esta redução pode ser causada por diferentes fatores como à deposição de coque dentro dos poros, à perda de massa do catalisador durante a filtração ou à lixiviação da fase ativa (SANTOS, SILVA & CARDOSO, 2010).

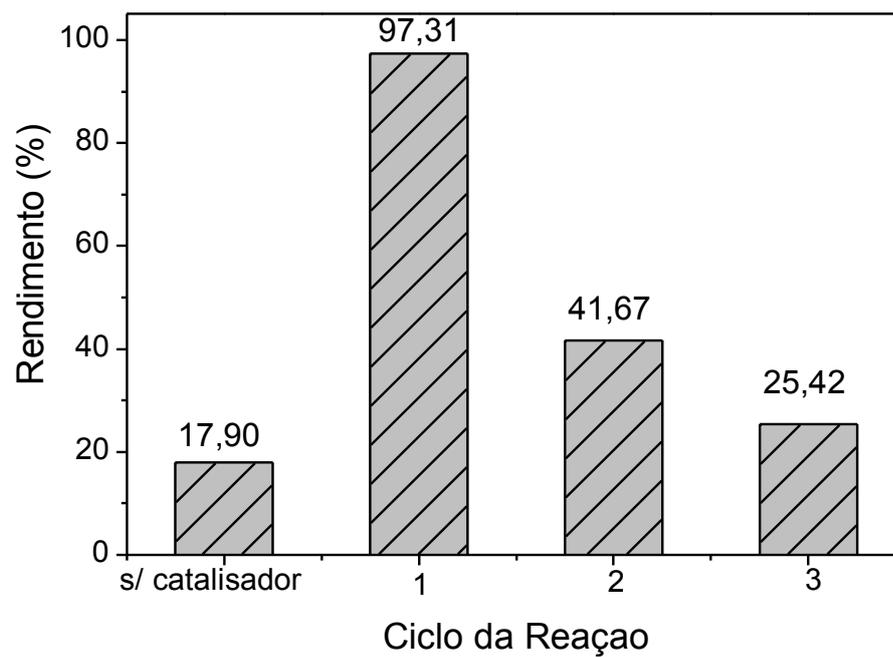


Figura19. Esterificação do ácido oleico com metanol (1:30) utilizando o catalisador HPW30/CAH, com primeiro, segundo e terceiro ciclos, a 130 °C por 2 h

6 CONCLUSÃO

As análises de TG, FTIR e DRX confirmaram a produção de carvão ativado quimicamente com H_3PO_4 e $ZnCl_2$, a partir da casca de cupuaçu. A análise de fisissorção de N_2 mostrou uma área superficial elevada, superior ao CAC ($S_{BET}= 857,65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), especialmente para aqueles obtidos com H_3PO_4 (CAH400 $S_{BET}= 1207,09 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e CAH500 $S_{BET}= 941,68 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), sendo bastante apropriadas para serem utilizadas como suporte catalítico.

Mediante as análises de FTIR foi possível observar a interação entre a fase ativa e o suporte catalítico, em todas as concentrações de HPW, evidenciando a formação dos catalisadores HPWx/CAC, HPWx/CAH e HPWx/CAZn.

Os resultados da esterificação mostraram que os catalisadores HPWx/CAH em comparação com HPW puro apresentaram rendimentos levemente mais baixos. No entanto, a utilização de HPWx/CAH possui a vantagem de ser reutilizado. Em contraste com o etanol, as reações de esterificação tiveram conversões mais elevadas com metanol, especialmente na presença do catalisador HPW30/CAH. No estudo dos parâmetros de reação, temperatura e tempo, realizado com o catalisador HPW30/CAH foi observado uma pequena diferença na conversão a 100 e 115 °C em 120 minutos de reação.

Desse modo, os dados obtidos neste trabalho ajudaram a concluir que a casca de cupuaçu apresenta-se como matéria prima de grande potencial para produção de carvão ativado, além de um promissor suporte para HPW, especialmente na aplicação da reação estudada, sendo necessários estudos adicionais a fim de possibilitar um reuso (ou uma reutilização) de forma mais eficiente.

7 REFERENCIAS

- AHMADPOUR, A. & DO, D. D. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon*, v. 34, p. 471–479, 1996.
- ALCAÑIZ-MONGE, J., TRAUTWEIN, G. & MARCO-LOZAR, J. P. Biodiesel production by acid catalysis with heteropolyacids supported on activated carbon fibers. *Applied Catalysis A: General*, v. 468, p. 432–441, 2013.
- ALVES, R. M., SEBBENN, A. M., ARTERO, A. S., CLEMENT, C. & FIGUEIRA, A. High levels of genetic divergence and inbreeding in populations of cupuassu (*Theobroma grandiflorum*). *Tree Genetics & Genomes*, v. 3, p. 289–298, 2007.
- ARISTIDOU, A. & PENTTILÄ, M. Metabolic engineering applications to renewable resource utilization. *Current Opinion in Biotechnology*, v. 11, p. 187–198, 2000.
- AZEVEDO, A. B. A. Extração e fracionamento da Gordura de Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) com fluídos supercríticos. 2001. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química, São Paulo.
- BADDAY, A. S., ABDULLAH, A. Z. & LEE, K.-T. Optimization of biodiesel production process from *Jatropha* oil using supported heteropolyacid catalyst and assisted by ultrasonic energy. *Renewable Energy*, v. 50, p. 427–432, 2013.
- BELANDRIA, L., MARÍN-ASTORGA, N., GARCÍA, E., SOSA, E., AGUIRRE, F., VILLARROEL, M., UZCÁTEGUI, A. & IMBERT, F. Catalytic activity of Pt and Pd catalysts supported on HWP/ HMS in the selective hydroisomerization of n -pentane. Effect of reaction temperature. *Catalysis Today*, v. 172, p. 2–7, 2011.
- BRAHMKHATRI, V. & PATEL, A. 12-Tungstophosphoric acid anchored to SBA-15: An efficient, environmentally benign reusable catalysts for biodiesel production by esterification of free fatty acids. *Applied Catalysis A: General*, v. 403, p. 161–172, 2011.
- BRITES-NÓBREGA, F. F., POLO, A. N. B., BENEDETTI, A. M., LEÃO, M. M. D., SLUSARSKI-SANTANA, V. & FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Evaluation of photocatalytic activities of supported catalysts on NaX zeolite or activated charcoal. *Journal of Hazardous Materials*, v. 263, p. 61–66, 2013.
- BRUNAUER, S., DEMING, L. S., DEMING, W. E., TELLER, E. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society*, v. 62, p. 1723-1732, 1940.
- CARDOSO, N. F., LIMA, E. C., PINTO, I. S., AMAVISCA, C. V, ROYER, B., PINTO, R. B., PEREIRA, S. F. P. Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. *Journal of Environmental Management*, v. 92, p.1237–47, 2011.

CHAI, S.-H., WANG, H.-P., LIANG, Y. & XU, B.-Q. Sustainable production of acrolein: gas-phase dehydration of glycerol over 12-tungstophosphoric acid supported on ZrO₂ and SiO₂. *Green Chemistry*, v. 10, p. 1087-1093, 2008.

CHIMIENTI, M. E., PIZZIO, L. R., CÁCERES, C. V. & BLANCO, M. N. Tungstophosphoric and tungstosilicic acids on carbon as acidic catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 208, p. 7–19, 2001.

CIOLA, R. *Fundamentos da catálise*. 1ª ed. São Paulo: Ed. Moderna; 1981.

DAVYDOV, V. A., RAKHMANINA, A. V., AGAFONOV, V., NARYMBETOV, B., BOUDOU, J.-P. & SZWARC, H. Conversion of polycyclic aromatic hydrocarbons to graphite and diamond at high pressures. *Carbon*, v 42, p. 261–269, 2004.

DIAS, J. A., CALIMAN, E. & DIAS, S. C. L. Effects of cesium ion exchange on acidity of 12-tungstophosphoric acid. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 76, p. 221–232, 2004.

FERREIRA, P., FONSECA, I. M., RAMOS, A. M., VITAL, J. & CASTANHEIRO, J. E. Acetylation of glycerol over heteropolyacids supported on activated carbon. *Catalysis Communications*, v. 12, p. 573–576, 2011.

FRAIFE FILHO, G. A., DANTAS, J. L. L., LEITE, J. B. V., MOURA, J. I. L. SANTOS FILHO, L. P. Avaliação de acessos de cupuaçuzeiro no Sul da Bahia. *Magistra*, Cruz das Almas-BA, v.15, p. 211-216, 2003.

GHANBARI-SIAHKALI, A., PHILIPPOU, A., DWYER, J. & ANDERSON, M. W. The acidity and catalytic activity of heteropoly acid on MCM-41 investigated by MAS NMR, FTIR and catalytic tests. *Applied Catalysis A: General*, v. 192, p. 57–69, 2000.

GONDIM, T. M. S., THOMAZINI, M. J., CAVALCANTE, M. J. B. & SOUZA, J. M. L. 2001. *Aspectos da Produção de Cupuaçu*. Embrapa, Rio Branco-AC.

GOKULAKRISHNAN, N., PANDURANGAN, A. & SINHA, P. K.. Esterification of acetic acid with propanol isomers under autogeneous pressure: A catalytic activity study of Al-MCM-41 molecular sieves. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 263, p. 55–61, 2007.

GÓMEZ-SERRANO, V., CUERDA-CORREA, E. M., FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, M. C., ALEXANDRE-FRANCO, M. F. & MACÍAS-GARCÍA, A. Preparation of activated carbons from chestnut wood by phosphoric acid-chemical activation. Study of microporosity and fractal dimension. *Materials Letters*, v. 59, p. 846–853, 2005.

GOMEZ-SERRANO, V., PIRIZ-ALMEIDA, F., DURAN-VALLE, C. J. & PASTOR-VILLEGAS, J. Formation of oxygen structures by air activation. A study by FT-IR spectroscopy, v. 37, p. 1517–1528, 1999.

GRATUITO, M. K. B., PANYATHANMAPORN, T., CHUMNANKLANG, R. -A., SIRINUNTAWITTAYA, N. & DUTTA, A. Production of activated carbon from coconut

shell: optimization using response surface methodology. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 4887–4895, 2008.

GREGG, S. J., SING, K. S. W. In: *Adsorption, surface area and porosity*, London: Academic Press, 1982.

GUILARDUCI, V. V. S., MESQUITA, J. P., MARTELLI, P. B., GORGULHO, H.F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. *Química Nova*, v. 29, p. 1226–1232, 2006.

GUO, Y. & ROCKSTRAW, D. A. Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 100, p. 12–19, 2007.

GUPTA, V. K., GUPTA, B., RASTOGI, A., AGARWAL, S. & NAYAK, A. Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire. *Water Research*, v. 45, p. 4047–4055, 2011.

HADOUN, H., SADAoui, Z., SOUAMI, N., SAHEL, D. & TOUMERT, I. Characterization of mesoporous carbon prepared from date stems by H₃PO₄ chemical activation. *Applied Surface Science*, v. 280, p 1–7, 2013.

HU, H., LU, X., WANG, F., HE, J., LI, J. & FAN, M. Activated carbon based selective purification of medical grade NO starting from arc discharge method. *Carbon*, v. 49, p. 2197–2205, 2011.

IGNAT, M., OERS, C. J. V, VERNIMMEN, J., MERTENS, M., POTGIETER-VERMAAK, S., MEYNEN, V., POPOVICI, E., COOL, P. Textural property tuning of ordered mesoporous carbon obtained by glycerol conversion using SBA-15 silica as template. *Carbon*, v. 48, p. 1609–1618, 2010.

International Union of Pure and Applied Chemistry. *Handbook*, Columbus, 1982, v. 54.

IZQUIERDO, M. T., YUSO, A. M., RUBIO, B. & PINO, M. R. Conversion of almond shell to activated carbons: Methodical study of the chemical activation based on an experimental design and relationship with their characteristics. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, p. 1235–1244, 2011.

JENKINS, G. M.; KAMURA, K. *Polymeric carbons - carbon fibre, glass na char*. Cambridge: Cambridge University, 1976.

KALDERIS, D., BETHANIS, S., PARASKEVA, P. & DIAMADOPOULOS, E. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 6809–6816, 2008.

KILIÇ, M., APAYDIN-VAROL, E. & PÜTÜN, A. E. Preparation and surface characterization of activated carbons from *Euphorbia rigida* by chemical activation

with ZnCl_2 , K_2CO_3 , NaOH and H_3PO_4 . *Applied Surface Science*, v. 261, p. 247–254, 2012.

KOZHEVNIKOV, I.V. *Catalysts for fine chemical synthesis – Catalysis by polyoxometalates*. v. 2. New York: John Wiley & Sons, 2002.

LACERDA JR., O. S., CAVALCANTI, R. M., MATOS, T. M., ANGÉLICA, R. S., ROCHA FILHO, G. N. & BARROS, I. C. L. Esterification of oleic acid using 12-tungstophosphoric supported in flint kaolin of the Amazonia. *Fuel*, v. 108, p. 604–611, 2013.

LI, G., DING, Y., WANG, J., WANG, X. & SUO, J. New progress of Keggin and Wells–Dawson type polyoxometalates catalyze acid and oxidative reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 262, p. 67–76, 2007.

LIAO, P., YUAN, S., ZHANG, W., TONG, M. & WANG, K. Mechanistic aspects of nitrogen-heterocyclic compound adsorption on bamboo charcoal. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 382, p. 74–81, 2012.

LIU, H., XUE, N., PENG, L., GUO, X., DING, W. & CHEN, Y. The hydrophilic/hydrophobic effect of porous solid acid catalysts on mixed liquid phase reaction of esterification. *Catalysis Communications*, v. 10, p.1734–1737, 2009.

LOPEZ-RAMON, M. V, STOECKLI, F., MORENO-CASTILLA, C. & CARRASCO-MARIN, F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*, v. 37, p.1215–1221, 1999.

MIOC, U. B., TODOROVIC, M. R., DAVIDOVIC, M., COLOMBAN, P. & HOLCLAJTNER-ANTUNOVIC, I. Heteropoly compounds- From proton conductors to biomedical agents. *Solid State Ionics*, v. 176, p. 3005–3017, 2005.

MOOSAVIFAR, M. An appropriate one-pot synthesis of dihydropyrimidinones catalyzed by heteropoly acid supported on zeolite: An efficient and reusable catalyst for the Biginelli reaction. *Comptes Rendus Chimie*, v. 15, p. 444–447, 2012.

MORENO-CASTILLA, C., CARRASCO-MARÍN, F., LÓPEZ-RAMÓN, M. V. & ALVAREZ-MERINO, M. A. Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons. *Carbon*, v. 39, p.1415–1420, 2001.

NASCIMENTO, L. A. S., ANGÉLICA, R. S., COSTA, C. E. F., ZAMIAN, J. R. & ROCHA FILHO, G. N. Comparative study between catalysts for esterification prepared from kaolins. *Applied Clay Science*, v. 51, p. 267–273, 2011a.

NASCIMENTO, L. A. S., ANGÉLICA, R. S., COSTA, C. E. F., ZAMIAN, J. R. & ROCHA FILHO, G. N. Conversion of waste produced by the deodorization of palm oil as feedstock for the production of biodiesel using a catalyst prepared from waste material. *Bioresource Technology*, v. 102, p.8314–83177, 2011b.

NEVES, A. A. S. Avaliação do aproveitamento de óleos alimentares usados para produção de biodiesel na área metropolitana do Porto. 2008. Dissertação (Mestrado

em Engenharia Química). Universidade do Porto. Faculdade de Engenharia Química, Porto.

OBALI, Z. & DOĞU, T. Activated carbon–tungstophosphoric acid catalysts for the synthesis of tert-amyl ethyl ether (TAEE). *Chemical Engineering Journal*, v. 138, p. 548–555, 2008.

OLIVEIRA, C. F., DEZANETI, L. M., GARCIA, F. A. C., MACEDO, J. L., DIAS, J. A., DIAS, S. C. L., & ALVIM, K. S. P. Esterification of oleic acid with ethanol by 12-tungstophosphoric acid supported on zirconia. *Applied Catalysis A: General*, v 372, p. 153–161, 2010.

OLIVEIRA, L. C. A., PEREIRA, E., GUIMARAES, I. R., VALLONE, A., PEREIRA, M., MESQUITA, J. P. & SAPAG, K. Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl_3 and ZnCl_2 as activating agents. *Journal of Hazardous Materials*, v. 165, p. 87–94, 2009.

OLORUNDARE, O. F., KRAUSE, R. W. M., OKONKWO, J. O. & MAMBA, B. B. POTENTIAL application of activated carbon from maize tassel for the removal of heavy metals in water. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, v. 50-52, p.104–110, 2012.

ÖZBAY, N., OKTAR, N. & TAPAN, N. A. Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): Role of ion-exchange resins. *Fuel*, v. 87, p. 1789–1798, 2008.

PIRES, L. H. O., OLIVEIRA, A. N., MONTEIRO JUNIOR., O. V., ANGÉLICA, R. S., COSTA, C. E. F., ZAMIAN, J. R., NASCIMENTO, L. A. S, ROCHA FILHO, G. N. Esterification of a waste produced from the palm oil industry over 12-tungstophosphoric acid supported on kaolin waste and mesoporous materials. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 160-161, p. 122–128, 2014.

POINERN, G. E. J., SENANAYAKE, G., SHAH, N., THI-LE, X. N., PARKINSON, G. M. & FAWCETT, D. Adsorption of the aurocyanide, complex on granular activated carbons derived from macadamia nut shells – A preliminary study. *Minerals Engineering*, v. 24, p.1694–1702. 2011.

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

REDDY, K. S. K., AL SHOAIBI, A. & SRINIVASAKANNAN, C. A comparison of microstructure and adsorption characteristics of activated carbons by CO_2 and H_3PO_4 activation from date palm pits. *New Carbon Materials*, v. 27, p. 344–351, 2012.

REFFAS, A, BERNARDET, V., DAVID, B., REINERT, L., LEHOCINE, M. B., DUBOIS, M., DUCLAUX, L. Carbons prepared from coffee grounds by H_3PO_4 activation: characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, p.779–788, 2010.

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

RODRÍGUEZ-REINOSO, F. & MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 76-77, p. 271–294, 1998.

ROUQUEROL, J., AVNIR, D., FAIRBRIDGE, C. W., EVERETT, D. H., HAYNES, J. H., PERNICONE, N., RAMSAY, J. D. F., SING, K. S. W., UNGER, K. K. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure & Applied Chemistry*, v.66, p.1739–1758, 1994.

SANTOS, G. L. G., SILVA, C. S. & CARDOSO, L. A. M. Acilação de friedel-crafts do 2-metoxinaftaleno usando o ácido dodecafosfotúngstico suportado em sílica (HPW/SiO₂) como catalisador e acetonitrila como solvente. *Química Nova*, v. 33, p. 57–64, 2010.

SILVERSTEIN, R.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 7. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2007.

SOLOMONS, T.W. GRAHAM, *Química Orgânica - Vol. 2 - 10ª edição*, LTC, 2012,

ŞENTORUN-SHALABY, Ç., UÇAK-ASTARLIOĞ˘LU, M. G., ARTOK, L. & SARICI, Ç. Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 88, p. 126–134, 2006.

SONG, X., LIU, H., CHENG, L. & QU, Y. Surface modification of coconut-based activated carbon by liquid-phase oxidation and its effects on lead ion adsorption. *Desalination*, v. 255, p. 78–83, 2010.

STOECKLI, H. F. Microporous carbons and their characterization: the present state of the art, *Carbon*, v. 28, p. 1–6, 1990.

TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES, A, S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Química Nova*, v. 24, p. 808–818, 2001.

THINAKARAN, N., BASKARALINGAM, P., PULIKESI, M., PANNEERSELVAM, P. & SIVANESAN, S. Removal of Acid Violet 17 from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from sunflower seed hull. *Journal of Hazardous Materials*, v. 151, p. 316–322, 2008.

TIMOFEEVA, M. N. Acid catalysis by heteropoly acids. *Applied Catalysis A: General*, v. 256, p. 19–35, 2003.

UÇAR, S., ERDEM, M., TAY, T. & KARAGÖZ, S. Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl₂ activation. *Applied Surface Science*, v. 255, p. 8890–8896, 2009.

VARGAS, A. M. M., CAZETTA, A. L., GARCIA, C. A., MORAES, J. C. G., NOGAMI, E. M., LENZI, E., COSTA, W. F. & ALMEIDA, V. C. Preparation and characterization

of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: flamboyant (*Delonix regia*) pods. *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 178–184, 2011.

VASQUES, E. D. C. Adsorção de glicerol, mono- e diglicerídeos presentes no biodiesel produzido a partir do óleo de soja. 2010. 89f. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos) – Programa de Pós-Graduação Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

WENG, Z., WANG, J., ZHANG, S., YAN, C. & JIAN, X. Synthesis and characterization of a polymer-supported heteropolytungstate catalyst for oxidation of benzyl alcohol. *Catalysis Communications*, v. 10, p. 125–128 2008.

WU, F.-C., TSENG, R.-L. & JUANG, R.-S. Preparation of highly microporous carbons from fir wood by KOH activation for adsorption of dyes and phenols from water. *Separation and Purification Technology*, v. 47, p. 10–19, 2005.

XU, J., CHEN, L., QU, H., JIAO, Y., XIE, J. & XING, G. Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves by chemical activation with H_3PO_4 . *Applied Surface Science*, v. 320, p. 674–680, 2014.

ZAIDI, A, GAINER, J. L., CARTA, G., MRANI, A, KADIRI, T., BELARBI, Y. & MIR, A. Esterification of fatty acids using nylon-immobilized lipase in n-hexane: kinetic parameters and chain-length effects. *Journal of Biotechnology*, v. 93, p. 209–216, 2002.

ZHANG, L., HE, H. Q., RACHEED, R. K. S/O, A., ZHOU, W. J., XUE, Y., H., DING, O. L., CHAN, S. H. Fabrication of novel phosphotungstic acid functionalized mesoporous silica composite membrane by alternative gel-casting technique. *Journal of Power Sources*, v. 221, p. 318–327, 2013.

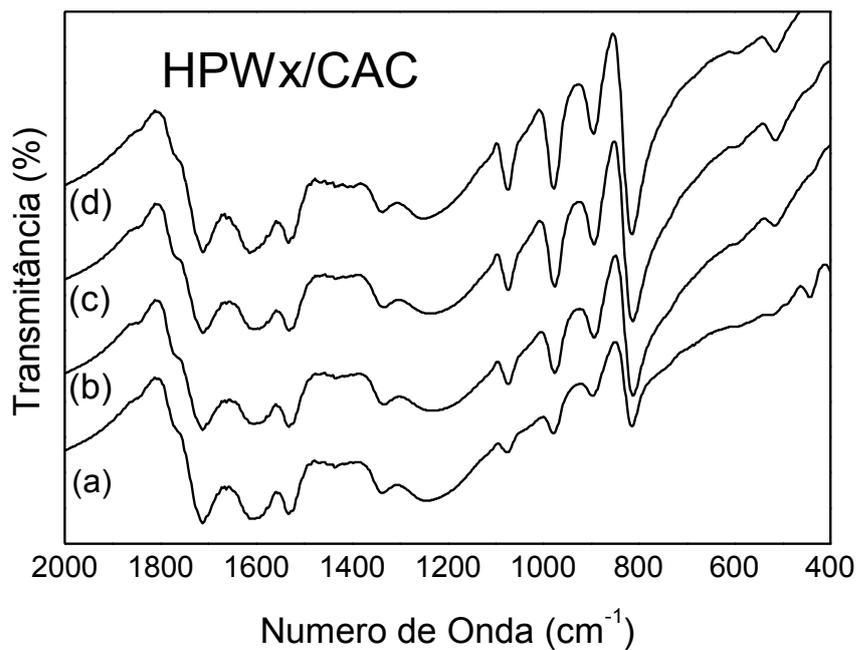
ZHANG, T., WALAWENDER, W. P. & FAN, L. T. Grain-based activated carbons for natural gas storage. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 1983–1991, 2010.

ZHANG, W., TAO, H., ZHANG, B., REN, J., LU, G. & WANG, Y. One-pot synthesis of carbonaceous monolith with surface sulfonic groups and its carbonization/activation. *Carbon*, v. 49, p. 1811–1820, 2011.

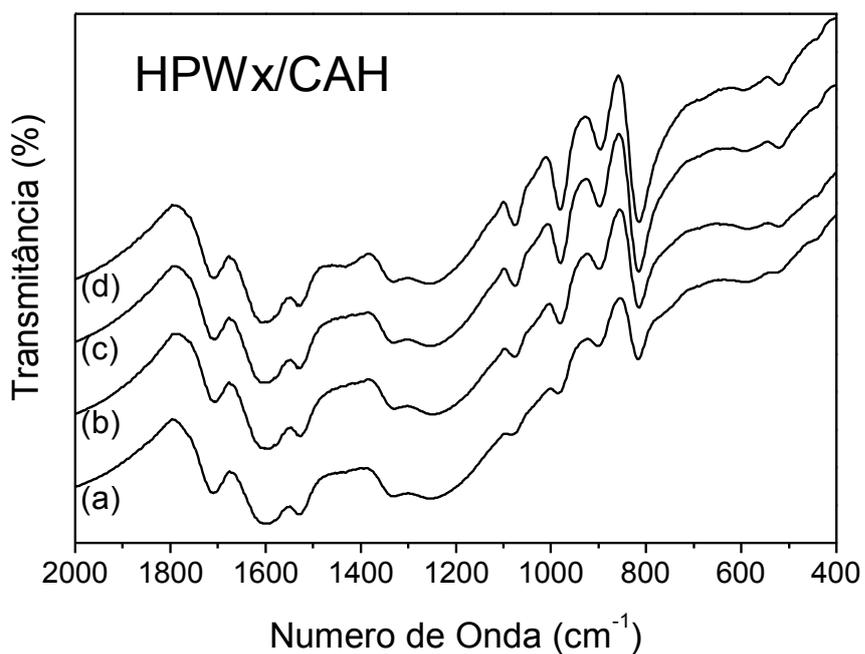
8 ANEXOS

Espectros de infravermelho

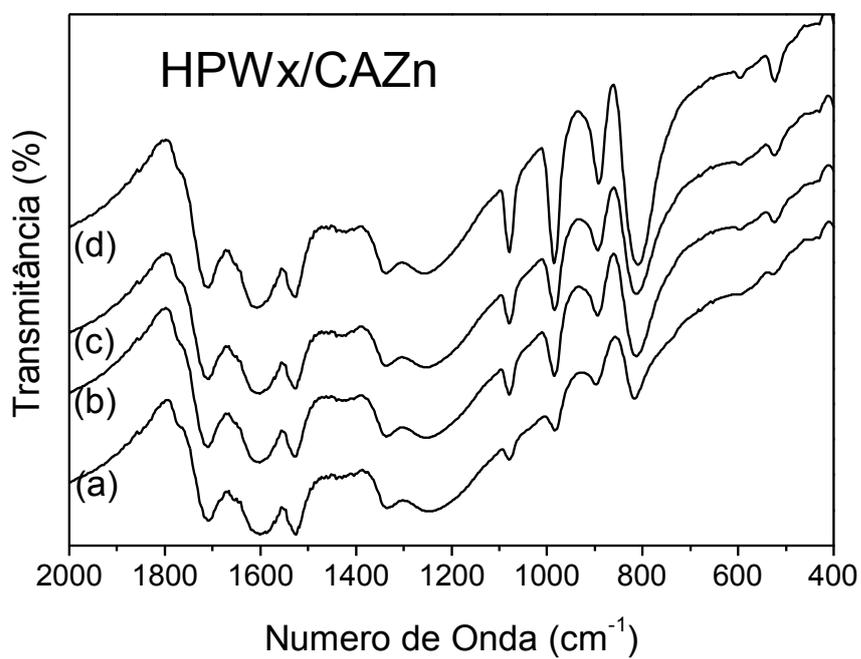
Catalisadores HPW_x/CAC, com x igual a: (a) 10%HPW, (b) 20%HPW, (c) 30%HPW e (d) 40%HPW



Catalisadores HPW_x/CAH, com x igual a: (a) 10%HPW, (b) 20%HPW, (c) 30%HPW e (d) 40%HPW

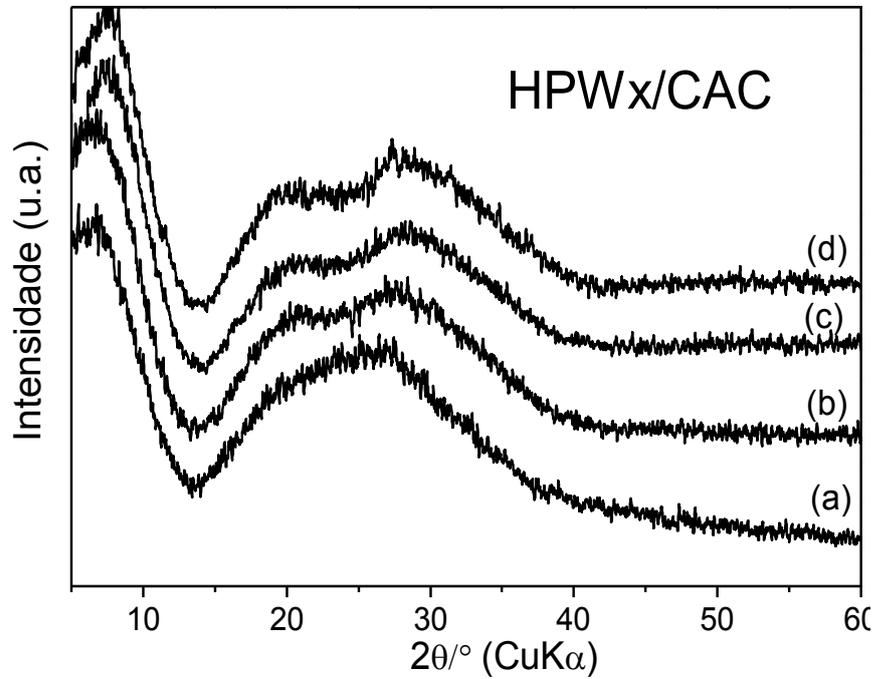


Catalisadores HPW_x/CAZn, com x igual a: (a) 10%HPW, (b) 20%HPW, (c) 30%HPW e (d) 40%HPW

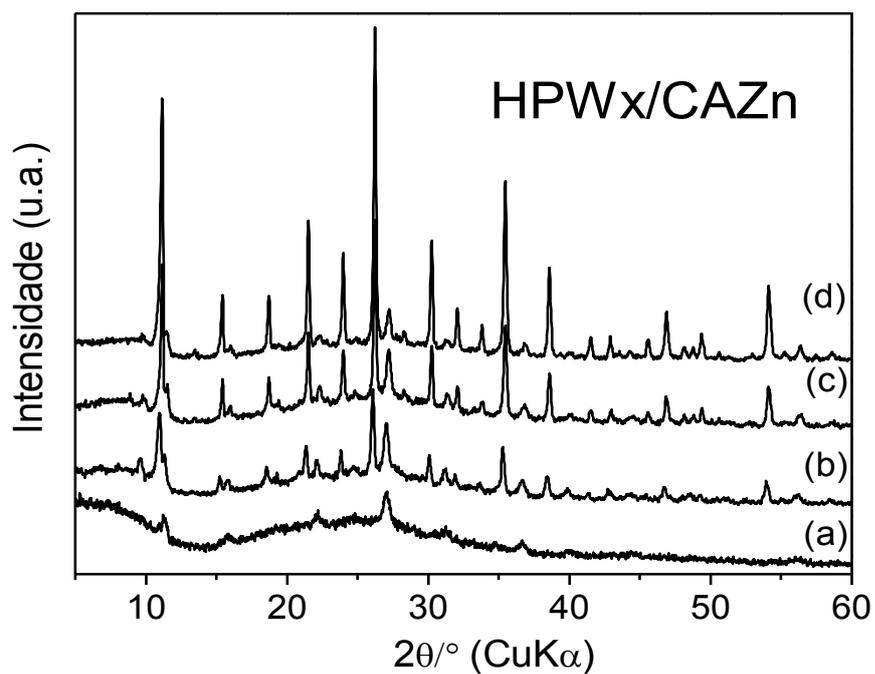


Difratogramas de raios X

Catalisadores HPW_x/CAC, com x igual a: (a) 10%HPW, (b) 20%HPW, (c) 30%HPW e (d) 40%HPW



Catalisadores HPW_x/CAH, com x igual a: (a) 10%HPW, (b) 20%HPW, (c) 30%HPW e (d) 40%HPW



Catalisadores HPW_x/CAZn, com x igual a: (a) 10%HPW, (b) 20%HPW, (c) 30%HPW e (d) 40%HPW

