

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

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

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

Diêgo Nunes Faria

Tese de Doutorado em Química

**Vitória
2020**

Diêgo Nunes Faria

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

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Síntese e Caracterização de Materiais

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

VITÓRIA

2020

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

Diêgo Nunes Faria

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

Aprovado (a) em 28/05/2020 por:

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

**Prof. Dr. Victor Haber Perez
Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro**

**Profa. Dra. Audrei Giménez Barañano
Universidade Federal do Espírito Santo**

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

**Profa. Dra. Marta Albuquerque Machado
Universidade Federal do Espírito Santo**

**Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, Maio de 2020**

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

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

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

À banca examinadora, pela disponibilidade na avaliação deste trabalho.

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

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

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

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

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

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

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

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Molécula genérica de um triacilglicerol com diferentes substituintes orgânicos (Adaptado).¹² **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 2.** Esquema típico de uma instalação industrial para a produção de biodiesel (Adaptado).²⁰ **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 3.** Reação de transesterificação de um triacilglicerol genérico utilizando metanol obtendo-se como produtos o biodiesel e o glicerol. A presença do catalisador na reação foi omitida (Adaptado).²⁷ **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4.** Mecanismo de transesterificação por catálise homogênea, catalisada por base (KOH) dividido em etapas (Adaptado).²⁸ **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 5.** Número de citações do termo “*Heterogeneous catalysis and transesterification*” por ano em artigos, pesquisado na base de dados *Web of Science* (Março/2020). **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 6.** Número de publicações de artigos por ano com a utilização do termo “*Heterogeneous catalysis and transesterification*” pesquisado na base de dados *Web of Science* (Março/2020). **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 7.** Mecanismo de transesterificação por catálise heterogênea utilizando CaO suportado em matriz porosa, dividido em etapas (Adaptado).³¹ **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 8.** Diferentes tamanhos de poros presentes no carvão ativado.⁵³ **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 9.** Grupos funcionais tipicamente presentes na estrutura química da superfície dos carvões ativados (Adaptado).^{4,44} **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 10.** Representação esquemática da preparação de carvão ativado para funcionalização ou dispersão de catalisadores e a extração de óleos vegetais a partir da biomassa, para aplicações em produção de biodiesel (Adaptado).⁴ **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 11.** Número de citações do termo “*Activated carbon and transesterification*” por ano em artigos, pesquisado na base de dados *Web of Science* (Março/2020). **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 12.** Número de publicações de artigos por ano com a utilização do termo “*Activated carbon and transesterification*” pesquisado na base de dados *Web of Science* (Março/2020). **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 13.** Forno tubular de quartzo utilizado no preparo das amostras CA_CaCO₃. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 14.** Forno tubular onde todos os catalisadores passaram por diferentes tratamentos térmicos. **Erro! Indicador não definido.**

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

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

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

Figura 18. Padrões de DRX das amostras CA_CaCO₃_T tratadas termicamente em diferentes temperaturas.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 19. Padrões de DRX obtidos para as amostras como preparadas sintetizadas pelas diferentes rotas experimentais.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 20. Padrões de DRX obtidos para os catalisadores sintetizados pelas diferentes rotas experimentais.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 21. Padrões de DRX obtidos dos catalisadores Na_Ca_CA preparados pela rota 3 em diferentes temperaturas.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 22. Imagens de MEV registradas com ampliação de 1800× para os catalisadores sintetizados pelas três rotas experimentais.**Erro! Indicador não definido.**

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

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

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

Figura 26. Curvas de TG em atmosfera oxidante para o suporte CA e para os

catalisadores preparados pela rota 3 em diferentes temperaturas.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 27. Curvas de DSC registradas para todos os catalisadores sintetizados pela rota 3 em diferentes temperaturas.....**Erro! Indicador não definido.**

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

Figura 29. Espectro de RMN de ^1H do biodiesel sintetizado utilizando o catalisador Na_Ca_CA_800 em comparação com o óleo de soja comercial.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 30. Padrões de DRX comparativos para o catalisador Na_Ca_CA_800 antes do primeiro ciclo e após o terceiro ciclo reacional.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 31. Espectros de RMN de ^{23}Na no estado sólido registrados para a amostra Na_Ca_CA_800 (antes da reação) e para o mesmo catalisador recuperado após o terceiro ciclo de reutilização (amostra denominada Na_Ca_CA_800_3º ciclo). O espectro obtido para o Na_2CO_3 puro também é exibido, para comparação.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 32. Padrões de DRX obtidos para os catalisadores preparados com a PCC e diferentes proporções em massa de NaOH.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 33. Padrões de DRX obtidos para o catalisador preparado com a PCC e LiOH em comparação com Li_2CO_3 puro.....**Erro! Indicador não definido.**

Figura 34. Padrões de DRX obtidos para o catalisador preparado com a PCC e KOH em comparação com K_2CO_3 puro.....**Erro! Indicador não definido.**

Figura 35. Curvas de TG em atmosfera oxidante (O_2) obtidas para os catalisadores PCC_Na preparados em diferentes proporções em massa de NaOH em comparação com a PCC.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 36. Curvas de TG em atmosfera oxidante (O_2) obtidas para o catalisador PCC_K_1_1 em comparação com a PCC.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 37. Curvas de TG em atmosfera oxidante (O_2) obtidas para o catalisador PCC_Li_1_1 em comparação com a PCC.**Erro! Indicador não definido.**

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

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

Figura 40. Imagens de MEV registradas para os catalisadores PCC_Na_1_1, PCC_Na_1_2 e PCC_Na_1_3 com ampliação de 1800×, em comparação com a PCC.....**Erro! Indicador não definido.**

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

Figura 42. Espectros de FT-IR para os catalisadores PCC_Na_1_1, PCC_Na_1_2 e PCC_Na_1_3.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 43. Espectros de FT-IR para os catalisadores PCC_Li_1_1 e PCC_K_1_1.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 44. Espectro de RMN de ^1H do biodiesel sintetizado utilizando o catalisador PCC_K_1_1.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 45. Esquema da fase ativa presente no catalisador de PCC_Na.¹⁷⁰**Erro! Indicador não definido.**

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

Figura 47. Padrões de DRX do catalisador PCC_Na_1_2 antes e após cada ciclo reacional.....**Erro! Indicador não definido.**

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

Figura 49. Padrões de DRX para o catalisador PCC_Li_1_1 antes e após cada ciclo reacional.....**Erro! Indicador não definido.**

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

Figura 51. Padrões de DRX do catalisador PCC_K_1_1 antes e após cada ciclo reacional.....**Erro! Indicador não definido.**

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Produção de biodiesel por países e/ou grupos de nações.⁹**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 2.** Composição (em % m/m) de ácidos graxos de óleos vegetais e gorduras.^{a13,14}**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 3.** Classificação dos tamanhos de poros conforme o diâmetro.^{51,52}**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 4.** Aplicações de diferentes catalisadores à base de CaO em diversos estudos visando a produção de biodiesel.**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 5.** Quantidades aproximadas em massa ou volume de cada reagente utilizado no preparo dos catalisadores nas 3 rotas experimentais.**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 6.** Nomenclatura dos catalisadores de acordo com o método de preparação.**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 7.** Quantidades aproximadas em massa utilizadas no processo de impregnação da PCC com as bases NaOH, LiOH e KOH no preparo dos catalisadores constituídos por carbonatos de Na, Li e K suportados no carvão.**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 8.** Teores de cinzas e valores de ASE do suporte de carbono (amostra CA) e dos catalisadores preparados pelas 3 rotas. Os teores de CaO e Na₂CO₃ nos catalisadores obtidos pelas curvas TG também são informadas.**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 9.** Teores de cinzas (%) e valores de ASE do suporte CA e do conjunto de catalisadores Na_Ca_CA preparados em diferentes temperaturas.**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 10.** Conversão por RMN da reação de transesterificação determinado a partir dos espectros de RMN de ¹H das amostras de biodiesel produzidas utilizando os catalisadores preparados seguindo as rotas 1, 2 e 3.**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 11.** Conversão por RMN de ¹H obtida na reação de transesterificação com auxílio dos catalisadores preparados pela rota 3 e teores de metais nas amostras de biodieseis.**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 12.** Conversão por RMN de ¹H em biodiesel das reações de transesterificação obtidas com o catalisador Na_Ca_CA_800 em três ciclos de reutilização e o teor de Ca e Na presente nas amostras de biodieseis sintetizados.**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 13.** ASE, teores de cinzas (%) e teores de Na₂CO₃, Li₂CO₃ e K₂CO₃ (%) dos catalisadores preparados a partir da PCC e hidróxidos de Na, Li e K.**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 14.** Conversão por RMN de ¹H em biodiesel de acordo com o catalisador e sua concentração empregada no meio reacional.....**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 15.** Conversão por RMN (C_{RMN}) de ¹H em biodiesel para os catalisadores

utilizados nos ensaios de reutilização.**Erro! Indicador não definido.**

Tabela 16. Teores de cinzas e de carbonatos dos catalisadores aplicados nos
ensaios de reúso.**Erro! Indicador não definido.**

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

REN – Relatório da rede de políticas de energias renováveis

BP – *British Petroleum*

OCDE – Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico

EUA – Estados Unidos da América

CAs – Carvões ativados

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

PET – Polietileno tereftalato

DRX – Difração de raios-X

TG – Termogravimetria

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

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

TMS – Tetrametilsilano

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

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

RMN – Ressonância magnética nuclear

CA – Carvão ativado comercial

PCC – Palha de café carbonizada

ASE – Área superficial específica

BET - Brunauer, Emmett e Teller

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

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

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

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

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

LQ – Limite de quantificação

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

LISTA DE SÍMBOLOS

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

ΔG^0 – Variação da energia livre de Gibbs padrão

K – Kelvin

θ – Ângulo de incidência dos raios-X

δ – Deslocamentos em frequência ou deslocamento químico

Publicações

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

Outras publicações

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

RESUMO

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

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

ABSTRACT

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

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