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

Espectroscopia e relaxometria de RMN aplicadas em estudos envolvendo a síntese de biodiesel por catálise heterogênea

Joycel Verde Fernández

Vitória
2023

Joycel Verde Fernández

Espectroscopia e relaxometria de RMN aplicadas em estudos envolvendo a síntese de biodiesel por catálise heterogênea

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Título de Doutor em Física, na área de concentração de Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Luis Gonzalez Alfonso

Co-orientador: Prof. Dr. Jair C. C. Freitas

VITÓRIA

2023

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

"Espectroscopia e relaxometria de RMN aplicadas em estudos envolvendo a síntese de biodiesel por catálise heterogênea"

Joycel Verde Fernandez

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo, por webconferência, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

Aprovada por:

Documento assinado digitalmente
gov.br ETELVINO HENRIQUE NOVOTNY
Data: 11/04/2023 07:32:50-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Etelvino Henrique Novotny
(EMBRAPA - Solos)

Documento assinado digitalmente
gov.br JORGE LUIS GONZALEZ ALFONSO
Data: 05/04/2023 22:39:00-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Jorge Luis Gonzalez Alfonso
(Orientador - PPGFis/UFES)

Documento assinado digitalmente
gov.br THIERRY RAMOS LOPES
Data: 30/03/2023 21:38:17-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Thierry Ramos Lopes
(IFES - Piúma)

Documento assinado digitalmente
gov.br JAIR CARLOS CHECON DE FREITAS
Data: 03/04/2023 14:24:17-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas
(Coorientador - PPGFis/UFES)

Documento assinado digitalmente
gov.br VALBERTO PEDRUZZI NASCIMENTO
Data: 31/03/2023 13:53:47-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Valberto Pedruzzi Nascimento
(PPGFis/UFES)

Documento assinado digitalmente
gov.br REGINALDO BEZERRA DOS SANTOS
Data: 31/03/2023 09:51:34-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Reginaldo Bezerra dos Santos
(DQUI/UFES)

Vitória-ES, 28 de março de 2023.

A Deus em primeiro lugar por me permitir chegar até aqui, à minha esposa Daniela pelo suporte e amor, a meu filho Samuel por ser mais uma motivação para minha vida, à minha família em Cuba que sempre confiou em mim e que apesar da distância não faltaram os conselhos e força para eu continuar.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus por estar sempre sustentando minha vida, por estar sempre em minha frente para iluminar meu caminho neste vale de lágrimas, por me deixar concluir esta etapa tão sonhada por mim.

À minha mãe divina, a Santíssima Virgem Maria, por me cobrir com seu manto e me ajudar a superar todos os obstáculos que encontrei nesta etapa de minha vida.

A São José, meu pai na fé, por me abrir as portas em minha vida profissional.

Ao meu orientador Dr. Jorge Luis Gonzalez, por toda ajuda oferecida desde minha chegada ao Brasil, pelo suporte e pela orientação para a realização deste trabalho.

Ao Dr. Jair Carlos Checon Freitas por ter assumido minha co-orientação, pelo suporte para a realização deste trabalho e pelo oferecimento de todo o apoio necessário dentro do LMC e da UFES.

Ao Dr. Miguel Ângelo Schettino Jr. pelo incentivo e conselhos oferecidos no desenvolvimento de minha tese.

Ao Dr. Diêgo Faria Nunes pela ideia original do trabalho e pelo suporte oferecido durante a realização deste trabalho.

Ao Dr. Daniel Cipriano Fernandes pelas contribuições científicas e amistosas durante minha trajetória pelo laboratório LMC e a realização desta tese.

À Ms.c Mariana Santoro pelo fornecimento de suas amostras e dos dados de suas análises para a realização desta tese.

A todos os meus colegas de trabalho no Laboratório de Materiais Cerâmicos e Carbonosos (LMC) pelo apoio necessário durante o desenvolvimento de meu doutorado.

À equipe técnica do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e Magnetometria (LEMAG) que me permitiram utilizar sua instalação para a realização das análises de termogravimetria.

Ao laboratório LUCCAR pelas análises de MEV e EDS das amostras.

À equipe técnica do Núcleo de Competência em Químicas do Petróleo (NCQP) laboratório LABPETRO pela disposição do espaço físico para a utilização do laboratório de Ressonância Magnética Nuclear de Alto e Baixo campo, do laboratório de instrumentação pelas medidas de ICP-OES no laboratório de Espectroscopia Atômica (LEA) e também pela análise de cromatografia gasosa ao laboratório de Cromatografia.

Às instituições de CAPES e FAPES pelo apoio financeiro para meu melhor desempenho no doutorado. Também à UFES, em especial à pós-graduação da física por fornecer todos os materiais e as oportunidades para a realização deste trabalho.

A todos os professores que contribuíram em minha formação, em especial aos que me deram aulas.

Ao Dr. Gilberto Brito pela sua contribuição no meu doutorado.

A meus sogros José Arraño e Wilma Huerta por me oferecer um porto seguro.

À Elisângela e Jorginho por formar parte de minha família desde que cheguei no Brasil.

À toda minha família de Cuba, meus pais Adicel, Pablo e José Luis, a minha irmã Cleivy, meu cunhado Omarito e minha vovó Lucia, ainda que a distância tenha sido um empecilho para tê-los ao meu lado, sempre me aconselharam e motivaram para a conclusão de meu sonho em receber o diploma de doutorado.

À minha esposa Daniela por sempre me ajudar e se doar para a realização deste trabalho. Também pelo carinho e o amor incondicional de sua presença em minha vida.

“Quem procura a verdade, consciente ou não, procura Deus.”

Santa Teresa Benedita da Cruz

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação de transesterificação (Adaptado) [17]. 26
Figura 2. Molécula de Triglicerídeos[31]. 28
Figura 3.Mecanismo de transesterificação por catálise homogênea tendo um catalisador alcalino (KOH) e metanol (Adaptado) [38]. 31
Figura 4. Mecanismo de reação de catálises heterogênea utilizando CaO impregnado na matriz porosa (Adaptado) [39]. 33
Figura 5. Desenho das estruturas do fruto do café [49]. 35
Figura 6. Processos de produção do café (Adaptação) [50]. 36
Figura 7. Comparação entre a estrutura cristalina do grafite (esquerda) e a estrutura turbostrática (direita) [59]. 37
Figura 8. Modelo de Franklin [64]. 39
Figura 9. Modelo dos poros de um biocarvão (Adaptado) [76] 40
Figura 10. Precessão de Larmor de um núcleo ativo de RMN, onde S é o momento angular (spin) (adaptado) [113]. 47
Figura 11. Sistema em equilíbrio térmico onde o vetor da magnetização está orientado na direção do campo magnético. 50
Figura 12. **(a).** Alinhamento em média dos vetores internucleares em torno do eixo **R**, que é definida pelo ângulo mágico [110] [102]. **(b).** Rotação de uma amostra em torno do eixo **R**, definido por um ângulo β em relação ao campo magnético B_0 [110]. 55
Figura 13. (a). Sequência de pulso em um experimento de CP com amplitude variada (rampa) [123]. **(b).** Sequência de pulso em um experimento de DP sem acoplamento [126]. 57
Figura 14. Sequência de pulsos com o ecos de spin numa sequência CPMG [128] 58
Figura 15. A imagem da esquerda mostra o decaimento das amplitudes dos ecos em um experimento utilizando a sequência CPMG. A imagem da direita mostra a distribuição de T_2 depois da inversão. Adaptado [129] 59
Figura 16. Sistema de equações representando a amplitude de cada eco [129]. 59
Figura 17. Esquema de um forno tubular horizontal. Legenda: (1) Sistema de injeção do gás inerte (argônio), (2) Reservatório de água destilada, (3) Sistema de injeção de água destilada (bomba peristáltica), (4) Material isolante térmico do forno, (5) Tubo de aço inox do forno, (6) Porta amostra de aço inox para acomodar a amostra de biomassa (também mostrado em visão ampliada), (7) termopar, (8) Sistema computacional para controle do programa de aquecimento do forno (9) Reservatório para o descarte dos gases [132]. 62
Figura 18. Esquema da reação de transesterificação envolvendo metanol e os óleos de soja ou fritura, utilizando os catalisadores usados neste trabalho. 63
Figura 19. Molécula metil trans-9,cis-12-octadecadienoato [138] 67
Figura 20. Rendimentos em massa obtidos na produção das amostras de biocarvão, biocarvão ativado e cinzas. 72
Figura 21. Espectro da palha de café natural obtido por CP/MAS. Os símbolos C e H indicam os sinais associados com grupos específicos, que são parte das estruturas de celulose (C) e hemicelulose (H), juntamente com os números convencionalmente usados para identificar átomos de c. 73
Figura 22.a) Espectros de RMN de ^{13}C registrado com CP/MAS (palha de café natural) ou DP/MAS (biocarvões) para as amostras indicadas. **b)** Espectros de RMN de ^{31}P DP/MAS registrados para as amostras de biocarvões e cinzas. 74

Figura 23. Espectros de RMN de ^{31}P DP/MAS registrados com diferentes tempos de repetição para a amostra de biocarvão PC500 75
Figura 24. Curvas de TG registradas para as amostras de biocarvões em atmosfera oxidante..... 76
Figura 25. Padrões de DRX registrados para as amostras de biocarvões preparadas em diferentes temperaturas. As principais contribuições decorrem das fases: $K_2Ca(CO_3)_2$, com ficha cristalográfica JCPDS-PDF # 21-1287; $KHCO_3$ com ficha cristalográfica JCPDS-PDF # 12-0292;$CaCO_3$, com ficha cristalográfica JCPDS-PDF # 47-1743 [163]. 78
Figura 26. Padrão de DRX registrado para a amostra de cinzas de palha de café. O ajuste do difratograma mediante o método Rietveld considerou as contribuições das fases indicadas. $K_2Ca(CO_3)_2$, ficha cristalográfica JCPDS-PDF # 21-1287 e $K_2CO_3.1,5H_2O$, ficha cristalográfica JCPDS-PDF # 11-0655 [163]..... 79
Figura 27. Mapa dos elementos obtidos por EDS para o catalisador de biocarvão PC700.. 80
Figura 28. Imagem de MEV obtida para a amostra PC700 (acima/esquerda) e os mapas elementares obtidos por EDS para os elementos C, Ca, K e O. 80
Figura 29. Mapa dos elementos obtidos por EDS para o catalisador de Cinzas 81
Figura 30. Imagem MEV obtida para a amostra de cinzas de palha de café (acima/esquerda) e os mapas elementares obtidos por EDS para os elementos P, Ca, K e O. 82
Figura 31. Proposta do mecanismo de reação utilizando o sal $K_2Ca(CO_3)_2$..... 85
Figura 32. Curvas de TG registradas baixo em atmosfera oxidante para o catalisador das cinzas da palha de café antes da reação de transesterificação e após cada ciclo de reuso. 87
Figura 33. Padrões de DRX registrados para amostra de cinzas da palha de café antes da reação de transesterificação e após cada um dos três ciclos de reuso. $K_2Ca(CO_3)_2$, ficha cristalográfica JCPDS-PDF # 21-1287; $K_2CO_3.1,5H_2O$, ficha cristalográfica JCPDS-PDF # 11-0655; $CaCO_3$, ficha cristalográfica JCPDS PDF # 87-1863 [163]..... 89
Figura 34. Cromatograma gasoso do biodiesel produzido utilizado como catalisador a amostra de cinzas da palha de café..... 90
Figura 35. DRX obtidos dos catalisadores de cinzas a 500, 600, 700 e 800 °C. $K_2Ca(CO_3)_2$, ficha cristalográfica JCPDS PDF # 21-1287; $K_2CO_3.1,5H_2O$, ficha cristalográfica JCPDS PDF # 11-0655; baixo-$K_2Ca(CO_3)_2$, ficha cristalográfica JCPDS PDF # 25-0626. 92
Figura 36. Curvas de TG obtidas para as cinzas de palha de café produzidas a 500, 600, 700 e 800 °C 93
Figura 37. Curvas de TG/DTG obtidas para os óleos de soja e fritura..... 95
Figura 38. Análises termogravimétricas das misturas de óleo de soja e biodiesel..... 97
Figura 39. Curvas de DTG das misturas de óleo de soja e biodiesel. 98
Figura 40. Ajuste linear entre as áreas dos picos nas curvas de DTG associados com a decomposição do biodiesel e as concentrações de biodiesel nas misturas com óleo de soja. 100
Figura 41. Curvas de CPMG obtidas em experimentos de RMN-DT para as misturas de óleo de soja e biodiesel..... 101
Figura 42. Distribuições de T_2 obtidas por ILT a partir das curvas de CPMG das misturas de óleo de soja e biodiesel. 103
Figura 43. Ajuste linear das áreas das componentes associadas ao biodiesel, obtidas por deconvolução das distribuições de T_2, em função das concentrações de biodiesel nas misturas óleo-biodiesel. 105
Figura 44. Ajuste linear dos valores de T_2 correspondentes à componente associada ao biodiesel, obtidos por ajuste bi-exponencial das curvas de CPMG, em função das concentrações de biodiesel nas misturas óleo-biodiesel. 106

Figura 45. Curvas de TG obtidas para os biodieseis produzidos utilizando como catalisadores heterogêneos as cinzas de palha de café preparadas em diferentes temperaturas e também os biocarvões tratados a 700 °C. 107
Figura 46. Curvas de DTG obtidas para os biodieseis produzidos utilizando como catalisadores heterogêneos as cinzas de palha de café preparadas em diferentes temperaturas e também os biocarvões tratados a 700 °C 108
Figura 47. Curvas de CPMG obtidas para as amostras de biodieseis produzidas usando os catalisadores de cinzas e biocarvões, a partir dos óleos de fritura e de soja..... 110
Figura 48. Distribuição de T_2 obtidas por ILT a partir das curvas de CPMG correspondentes aos biodieseis produzidos utilizando os diferentes catalisadores de cinzas e biocarvões... 111
Figura 49. Ajuste entre as áreas dos picos nas curvas de DTG associados com a decomposição de biodiesel e as conversões em biodiesel obtidos por RMN de ^{1}H em solução nas misturas óleo-biodiesel. 113
Figura 50. Correlação entre os valores de T_2 correspondentes à componente associada ao biodiesel, obtidos por ajuste bi-exponencial das curvas de CPMG, com as conversões em biodiesel obtidos por RMN de ^{1}H em solução nas misturas óleo-biodiesel. 114
Figura 51. Correlação entre a deconvolução das áreas dos picos nas distribuições deT_2 associados ao biodiesel com os teores de conversão a biodiesel obtidos por RMN de ^{1}H em solução. 114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Produção e consumo de biodiesel por países ou grupos de nações [20]..... 25
Tabela 2. Distribuição de ácidos graxos de diferentes matérias-primas (% m/m) [31]..... 29
Tabela 3. Produção e exportação de café dos primeiros 5 países no período de 2019-20. [46] 34
Tabela 4. Aplicações de cinzas de diferentes materiais de biomassa utilizadas como catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel. 44
Tabela 5. Valores de conversão em biodiesel (determinada por RMN de ^{1}H) das reações de transesterificação realizadas usando catalisadores de biocarvões e cinzas de palha de café, juntamente com valores de área superficial específica e teores de cinzas dos catalisadores. † 83
Tabela 6. Composição dos ésteres metílicos (%) do biodiesel produzido utilizando como catalisador a amostra de cinzas da palha de café durante o processo de ionização da análise de GC-MS. 90
Tabela 7. Valores de conversão em biodiesel (determinada por RMN de ^{1}H) das reações de transesterificação realizadas usando catalisadores de cinzas obtidas em diferentes temperaturas de combustão. 94
Tabela 8. Intervalos de temperaturas das decomposições térmicas identificadas a partir das curvas de TG/DTG correspondentes aos óleos de soja e de fritura. T* é a temperatura do centro do pico. 96
Tabela 9. Intervalos de temperaturas das etapas de queima observadas nas curvas de TG correspondentes às misturas de biodiesel e o óleo de soja. 99
Tabela 10. Teores de biodiesel nas amostras produzidas utilizando os catalisadores de cinzas e biocarvões determinados usando o calibrador desenvolvido a partir da equação (2). 108
Tabela 11. Teores dos biodieseis produzidos pelos catalisadores Cz500, 600, 700, 800, PC700_AC e PC700 usando as equações 3 e 4. 112
Tabela 12. Comparação da quantificação do biodiesel obtidos pelas técnicas de DTG, RMN-DT e RMN de ^{1}H de líquidos, usando as equações 2, 3, 4 e 1 respectivamente. 115

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA – Análise de variância

ANP – Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

B100 – Biodiesel puro, ou seja, 100 % ácidos graxos de ésteres alquilicos.

BP – *British Petroleum*

CAs – Carvões ativados

CG – Cromatografia gasosa

Cinzas_R1 – (Cinzas utilizada para o primeiro ciclo de reuso)

Cinzas_R2 – (Cinzas utilizada para o segundo ciclo de reuso)

Cinzas_R3 – (Cinzas utilizada para o terceiro ciclo de reuso)

CNPE – Conselho Nacional de Política Energética

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento

CP/MAS – Polarização cruzada

CPMG – Sequência de pulso Carr-Purcell-Meiboom-Gill

DP/MAS – Polarização direta

DRX – Difração de raios-X

FAMEs – Ester metílico de ácido graxo (do inglês *fatty acid methyl ester*)

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

ICO – Organização Internacional do Café (do inglês *International Coffee Organization*)

ICP-OES – Espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (do inglês Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)

ILT – Transformada inversa de Laplace (do inglês *Inverse Laplace Transform*)

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

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

MAUD – Análises de materiais usando difração (do inglês *Materials Analysis Using Difraction*)

MEV/EDS – Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva de raios-X

OCDE – Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico

PC – Palha de café carbonizada

PC_CA – Palha de café carbonizada ativada

PIB – Produto Interno Bruto

RMN – Ressonância magnética nuclear

RMN-DT – Ressonância magnética nuclear no domínio do tempo

± S.D. – Desvio padrão (do inglês *Standard deviation*)

TG – Termogravimetria

TMS – Tetrametilsilano

UFES – Universidade Federal de Espírito Santo

Definições

Nomenclatura dos ácidos graxos insaturados que compõem o óleo. O comprimento da cadeia é especificado com o número de átomos de carbono e o número de duplas ligações é separado por dois pontos.

- Exemplo: (16:0) molécula que apresenta 16 átomos de carbono e nenhuma instauração

Transesterificação: Reação química no qual os triglicerídeos presentes nos óleos e gordura animal reagem com um álcool primário, metanol ou etanol, formando o éster (biodiesel) e a glicerina como produtos da reação.

Esterificação: Reação química no qual os ácidos graxos livres reagem com um álcool, formando ésteres e agua.

Catalisador homogêneo: O catalisador e substrato estão na mesma fase, o seja, o catalisador esta dissolvido na reação.

Catalisador heterogêneo: O catalisador está em fases distintas dos reagentes e produtos, portanto a reação acontece na superfície do próprio catalisador.

Catalisador ácido-base: Os íons (H^+) são geralmente liberados por substancias acidas. A hidroxila (OH^-) é liberada geralmente por substancias básicas.

LISTA DE SÍMBOLOS

θ – Ângulo de incidência dos raios-X

C_{aro} – Carbono aromático

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

δ – Deslocamento químico

τ – Tempo entre ecos

T_1 – Tempo de relaxação spin-rede

T_2 – Tempo de relaxação spin-spin

Publicações (período 2017-2022)

Artigos

Fernández, Joycel V.; Faria, Diêgo N.; Santoro, Mariana C.; Mantovaneli, Rafael; Cipriano, Daniel F.; Brito, Gilberto M.; Carneiro, Maria Tereza W. D.; Schettino, Miguel A.; Gonzalez, Jorge L.; Freitas, Jair C. C. Use of Unmodified Coffee Husk Biochar and Ashes as Heterogeneous Catalysts in Biodiesel Synthesis. **BioEnergy. Research**. (2022). https://doi.org/10.1007/s12155-022-10516-z

Resumos

Síntese de biocarvões de palha de café como catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel. J. V. Fernández, D. N. Faria, M. C. Santoro, D. F. Cipriano, G. M. Brito, M. A. Schettino Jr, J. L. González, J. C. C. Freitas, **9° CONGRESSO BRASILEIRO DE CARBONO**, 2021.

Solid-state NMR study of coffee husk biochar-based catalysts for use in biodiesel synthesis. J. V. Fernández, D. N. Faria, M. C. Santoro, D. F. Cipriano, G. M. Brito, M. A. Schettino Jr, J. L. González, J. C. C. Freitas, **10th GERMN - 9th Ibero American - 7th Iberian NMR Meeting**, 2021.

RESUMO

Este trabalho descreve a utilização de métodos de espectroscopia e relaxometria de RMN em pesquisas envolvendo a preparação de biodiesel a partir de óleos de origem vegetal. Na primeira parte do trabalho, métodos de RMN de ^{13}C e ^{31}P no estado sólido foram empregados para caracterizar biocarvões e cinzas provenientes da palha de café, os quais foram utilizados como catalisadores heterogêneos para produzir biodiesel a partir da reação de transesterificação entre metanol e óleos de soja comercial e de fritura. Os resultados evidenciaram a presença de diferentes compostos inorgânicos em sua maioria fases contendo Ca e K, diversos carbonatos, e especificamente o composto $K_2Ca(CO_3)_2$, o qual foi identificado em todos os catalisadores. As conversões a biodiesel dos biocarvões tiveram valores acima de 66 % e para o catalisador ativado (PC700_CA) foi de 74 %. Contudo, os catalisadores de cinzas tiveram conversões a biodiesel acima de 90%. Este efeito foi relacionado com as altas concentrações de sais de K e Ca (*fairchildite* e *buetschliite*) nas cinzas. Testes de reuso conduzidos com o catalisador de cinzas mostraram uma redução significativa da eficiência após o segundo ciclo**,** devido à remoção parcial das fases ativas contendo principalmente K. Métodos de calibração, usando as técnicas de DTG e RMN-DT, foram construídos para quantificar as concentrações de biodiesel obtidas pelos catalisadores. As eficiências dos métodos de calibração mostraram melhores desempenhos para os catalisadores de cinzas. Como conclusão a palha de café representa uma fonte de baixo custo e viável com relação à preservação do meio ambiente para a produção de biodiesel via catálise heterogênea, sem a necessidade de modificações químicas. Tais métodos se mostraram eficientes para a quantificação de concentrações de biodiesel em soluções liquidas, permitindo que seja possível a detecção e quantificação de contaminações ou adulterações de óleo vegetal em amostras de biodiesel. Recomenda-se estes métodos usando outras fontes de óleos.

Palavras-chave: Catalisadores alcalinos heterogêneos. RMN-DT. DTG. RMN 13C/31P. Cinzas. Reuso.

ABSTRACT

This work describes the use of NMR spectroscopy and relaxometry methods in research involving the synthesis of biodiesel from oils of vegetable origin. In the first part of the work, solid state 13C and 31P NMR methods were used to characterize biochars and ash from coffee husk, which were used as heterogeneous catalysts to produce biodiesel from the transesterification reaction between methanol and. commercial and fried soybeans oils. The results showed the presence of different inorganic compounds, mostly phases containing Ca and K, several carbonates, and specifically the compound $K_2Ca(CO_3)_2$, which was identified in all catalysts. Conversions to biodiesel of biochars had values above 66 % and for the activated catalyst (PC700_CA) was 74 %. However, ash catalysts had conversions to biodiesel above 90 %. This effect was related to the high concentrations of K and Ca salts (fairchildite and buetschliite) in the ashes. Reuse tests conducted with the ash catalyst showed a significant reduction in efficiency after the second cycle, due to the partial removal of active phases containing mainly K. Calibration methods, using DTG and NMR-TD techniques, were constructed to quantify the biodiesel concentrations obtained by the catalysts. The efficiencies of the calibration methods showed better performances for the ash catalysts. In conclusion, coffee husk represents a cheap and viable source with regard to the preservation of the environment for the production of biodiesel via heterogeneous catalysis, without the need for chemical modifications. Such methods proved to be efficient for the quantification of biodiesel concentrations in liquid solutions, allowing the detection and quantification of contamination or adulteration of vegetable oil in biodiesel samples. These methods are recommended using other sources of oils.

Keyword: Heterogeneous alkaline catalysts. NMR-TD. NMR 13C/31P. Ashes. Reuse.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 20

2. ESTADO DA ARTE 24

2.1. Antecedentes do uso do biodiesel no Brasil 24
2.2. Matérias-primas (óleos) e catalisadores para a produção de biodiesel 26
2.3. Uso da palha do café no Brasil 34
2.4. Aspectos estruturais dos materiais carbonosos 36
2.5. Produção de biocarvões e cinzas a partir de resíduos lignocelulósicos 39
2.6. Uso dos biocarvões e cinzas como catalisadores heterogêneos 41

3. FUNDAMENTOS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR 45

3.1. Interação Zeeman 45
3.2. Frequência de Larmor 46
3.3. Interação de blindagem (deslocamentos químicos) 48
3.5. Coerência e relaxação 49
3.5. Interações de spin nuclear 52
3.5.1 Interação dos sistemas de spin e RF 52
3.5.2 Interação dipolar 53
3.6. Técnicas de RMN no estado sólido 53
3.6.1. Rotação em torno do ângulo magico (MAS) 54
3.6.2. Polarização cruzada (CP) e polarização (DP) 55
3.6.3 Sequência de pulso Carr-Purcell Meiboom Gill (CPMG) 57

4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS 61

4.1. Materiais utilizados 61
4.2. Preparação dos catalisadores 61
4.2.1. Preparação dos carvões 61
4.2.2. Preparação das cinzas 62
4.2.3. Síntese do biodiesel usando como catalisadores os carvões e as cinzas da palha de café 62
4.2.4. Síntese do biodiesel usando o catalisador homogêneo NaOH 63
4.3. Métodos experimentais 64
4.3.1. Ensaios de reutilização dos catalisadores heterogêneos 64
4.3.2. Métodos de caracterização 65
4.3.2.1. Técnica de difração de raios X 65
4.3.2.2. Espectroscopia de RMN em alto campo em estado sólido e em solução (RMN de ^{13}C, ^{31}P e ^{1}H) 65
4.3.2.3. Relaxometria de RMN em baixo campo 67
4.3.2.4. Termogravimetria (TG) 68
4.3.2.5. Determinação do teor de cinzas 69
4.3.2.6. Espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) 69
4.3.2.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) 69
4.3.2.8. Cromatografia gasosa (CG) 70
4.3.2.9. Análise textural 70

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 71

5.1. Ensaios catalítico dos catalisadores de biocarvões e cinza de palha de café tratados a 700 °C e 800 °C respetivamente com óleo de soja. 71

5.1.1. Caracterização dos catalisadores de biocarvões e as cinzas Cz800 ..... *71*
5.1.2. Testes catalíticos *82*
5.1.3. Avaliação do biodiesel obtido pelo catalisador Cz800 ..... *89*
5.2. ENSAIOS CATALÍTICOS DOS CATALISADORES DE CINZAS DE PALHA DE CAFÉ TRATADOS A DIFERENTES TEMPERATURAS PARA OBTENÇÃO DE BIODIESEL COM ÓLEO DE FRITURA 91
5.3. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS NAS CARACTERIZAÇÕES DOS DIFERENTES TIPOS DE ÓLEOS 94
5.4. MÉTODOS DE QUANTIFICAÇÃO DO BIODIESEL 96
5.4.1. Teste da TG com as misturas de óleo de soja e biodiesel *97*
5.4.2. Experimentos de RMN-DT com as misturas de óleo de soja e biodiesel *101*
5.4.3. Ensaios usando a TG para avaliar a conversão em biodiesel os biodieseis com óleo de soja e fritura *106*
5.4.4. Ensaios usando a RMN-DT para avaliar o teor de conversão dos biodieseis com óleo de soja e fritura *109*
5.5. COMPARAÇÃO DAS TÉCNICAS DE TG E RMN-DT COM A RMN DE ^{1}H EM SOLUÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR DE BIODIESEL 112
6. CONCLUSÕES 117
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 119

1. Introdução

Os combustíveis fósseis são a base da matriz energética mundial, sendo que cerca de 80 % da energia consumida provêm dessas fontes não renováveis [1]. O uso contínuo desses combustíveis produz um aumento da poluição ambiental, podendo ainda levar a um esgotamento num futuro próximo [2, 3]. Esses fatores motivam cada vez mais a comunidade mundial na busca de outras fontes de energia sustentável e limpas. Portanto, é nesse contexto que o biodiesel se apresenta como uma das melhores alternativas, dentre aquelas derivadas da biomassa, para substituir de forma gradual os combustíveis fósseis [4].

Embora o biodiesel seja muito atrativo para o setor do transporte devido a sua biodegradabilidade, não toxicidade e baixa emissão de gases de escape nocivos, ele apresenta um alto custo associado com sua produção. Ao mesmo tempo, a produção de biodiesel compete com a indústria alimentícia dado que algumas matérias-primas para a produção de biodiesel provém de óleos comestíveis [5–7]. Portanto, a introdução de outras fontes alternativas de matérias-primas para a produção de biodiesel se faz necessária, como é o caso do óleo de fritura já usado [8].

O biodiesel é produzido a partir de uma reação de transesterificação na qual os triglicerídeos, que compõem os óleos vegetais ou gordura animal, reagem com um álcool (geralmente metanol ou etanol) na presença de um catalisador (homogêneo ou heterogêneo), formando os ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol [2].

A produção de biodiesel em escala industrial é desenvolvida por meio da transesterificação via catálise homogênea, sendo os hidróxidos de potássio e de sódio os mais utilizados como catalisadores [9]. Esses catalisadores possibilitam a obtenção de altas taxas de conversão em menores tempos de reação e portanto, um consumo baixo de energia [8]. Contudo, esses catalisadores possuem desvantagens tais como: um elevado gasto energético para a purificação do biodiesel devido à dificuldade da remoção do próprio catalisador e a impossibilidade da recuperação do catalisador depois da reação, o que consequentemente inviabiliza qualquer tentativa de reusá-lo [8].

Com vista a resolver esse problema, os catalisadores heterogêneos são promissores candidatos para substituir os catalisadores homogêneos e assim otimizar o processo de produção [10]. Os catalisadores heterogêneos podem ser produzidos de fontes renováveis, tais como resíduos industriais, ou também podem ser sintetizados de outras fontes, tais como cinzas provenientes da biomassa, biocarvões, carvão ativado e resíduos de cascas [11, 12].

O estudo de catalisadores heterogêneos derivados de palha de café natural (sem modificações químicas) para aplicações industriais é pouco reportado na literatura. De fato, o biocarvão derivado da palha do café é em geral quimicamente modificado antes de sua introdução em diversos processos industriais. Por exemplo, Kabayo *et al*. relataram o uso de biocarvão de palha de café sulfonado como catalisador ácido [13]. Além disso, outros trabalhos que descrevem a produção de catalisadores heterogêneos a partir de diferentes tipos de resíduos agrícolas não mencionam o uso de biocarvão derivado da palha de café para obtenção de biocombustíveis [14, 15]. Por outro lado, deve-se ressaltar que o possível uso de borra de café em catálise é amplamente documentado [16].

Nesse cenário, merece ser examinada a possibilidade de explorar a atividade catalítica dos biocarvões e das cinzas provenientes da palha de café sem modificações químicas no processo de produção de biodiesel. Por esse motivo, o foco principal deste trabalho está dirigido a estudar, em escala de laboratório, as potenciais aplicações de biocarvões derivados da palha de café como catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel. A principal técnica empregada neste trabalho foi a ressonância magnética nuclear (RMN), sendo explorados métodos de espectroscopia de RMN de ^{13}C e ^{31}P no estado sólido (para caracterização dos catalisadores heterogêneos), relaxometria de RMN de ^{1}H (para análise de misturas contendo biodiesel) e espectroscopia de RMN de ^{1}H em solução (para determinação da concentração de biodiesel nos produtos das reações de transesterificação realizadas).

Sendo abordado uma breve introdução ao tema, este trabalho está organizado em seis capítulo. O capítulo 2 mostra uma revisão bibliográfica apresentando a história e importância do uso do biodiesel no Brasil, o processo produtivo do café, os mecanismos de catálises tendo como objetivo os catalisadores heterogêneos provenientes de matrizes carbonosas, aspectos gerais sobre as estruturas dos

materiais carbonosos e o estado atual sobre os catalisadores heterogêneos de matrizes carbonosas e cinzas.

O capítulo 3 mostra os fundamentos teóricos de RMN e as técnicas avançadas que foram usadas na tese. O capítulo 4 descreve os materiais e métodos bem como os equipamentos utilizados.

O capítulo 5 é dividido em três seções. Na primeira parte são caracterizados todos os catalisadores de biocarvões e as cinzas tratadas a 800 °C. Uma segunda seção foi criada para caracterizar os catalisadores de cinzas queimadas as temperaturas de 500, 600, 700 e 800 °C, e mostrar os correspondentes testes catalíticos de cada um dos catalisadores tendo como matéria-prima o óleo de fritura.

A terceira seção apresenta os métodos de termogravimetria e espectroscopia de RMN-DT para determinar a conversão em biodiesel daqueles produtos obtidos pelos catalisadores de cinzas e biocarvões. Por último, esses resultados foram comparados pela técnica de espectroscopia de RMN de ^{1}H em solução. O capítulo seis mostra as conclusões e recomendações para este trabalho.

O objetivo central deste trabalho é a produção de biocarvão e cinzas proveniente da palha de café e seu uso como catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação de óleo de soja com metanol, visando a obtenção de biodiesel. A principal novidade do trabalho está relacionada ao uso de biocarvões e cinzas da palha de café como catalisadores heterogêneos, sem a necessidade de introduzir compostos químicos nesses materiais para melhorar sua atividade catalítica.

Os objetivos específicos executados neste trabalho são:

- ✓ Sintetizar catalisadores heterogêneos a partir de biocarvões e cinzas derivados da palha de café por meio de diferentes tratamentos térmicos.
- ✓ Caracterizar os catalisadores heterogêneos produzidos utilizando espectroscopia de RMN de ^{13}C e ^{31}P no estado sólido aliada a raios x (DRX), termogravimetria (TG), espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS).

- ✓ Avaliar a performance dos catalisadores preparados nas reações de transesterificação de óleo de soja ou fritura com metanol, utilizando espectroscopia de RMN de ^{1}H em solução para determinação da concentração de biodiesel nos produtos das reações.
- ✓ Utilizar métodos de relaxometria de RMN de ^{1}H e análises de termogravimetria derivada (DTG) para determinação das concentrações de biodiesel nos produtos das reações realizadas com os diferentes catalisadores.
- ✓ Avaliar a utilização dos métodos de quantificação baseados em relaxometria de RMN de ^{1}H e DTG para análises de misturas contendo biodiesel, comparando com os resultados obtidos por espectroscopia de RMN de ^{1}H em solução.

2. Estado da Arte

2.1. Antecedentes do uso do biodiesel no Brasil

Durante a década de 1990 os biocombustíveis foram gradualmente inseridos no mercado devido a diferentes motivos, dentre os quais se destacam a redução da oferta de petróleo bruto e as preocupações com o meio ambiente, decorrentes principalmente das mudanças climáticas associadas com o uso dos combustíveis fósseis [3]. Com a introdução dos biocombustíveis foram criadas leis ambientais que incentivaram o uso de fontes de energias alternativas [2, 3]. Desde então, o biodiesel tem ganhado um espaço cada vez maior na matriz energética devido a sua natureza renovável, baixo perfil de emissão de gases de efeito estufa, biodegradabilidade e baixa toxicidade [17].

No Brasil, a ideia de usar óleo vegetal como biocombustível foi contemplada após a Primeira Guerra Mundial, como consequência da escassez de petróleo imposta pelo conflito e assim diminuir sua importação. Apesar do alto crescimento das fábricas de óleo vegetal, a ideia não foi materializada por causa dos altos custos de produção e baixos valores de poder calorífico [3, 18]. Em 1942, o Instituo Nacional de Tecnologia conduziu e publicou as primeiras experiências do uso de óleo vegetal em motores a diesel. Nesses estudos foram utilizadas misturas de óleos vegetais puros com álcool. Foi a partir da década do 70 que o próprio instituto começou a estudar as misturas do diesel e óleo vegetal nos motores de ciclos a diesel [19].

A partir desse momento, o governo brasileiro impulsionou o desenvolvimento de novas políticas energéticas assim como a exploração desse recurso renovável, colocando o país entre os maiores produtores e consumidores mundial de biodiesel. Na atualidade, segundo o documento *Statiscal Review of World Energy* divulgado em 2021 pela *British Petroleum (BP)* [20], o Brasil está entre os principais produtores e consumidores de biodiesel, tal como se mostra na Tabela 1.

Tabela 1. Produção e consumo de biodiesel por países ou grupos de nações [20].

Países/Grupos de nações que produzem biodiesel	**Mil Barris de óleo equivalentes por dia em 2020**	**Países/Grupos de nações que consomem biodiesel**	**Mil Barris de óleo equivalentes por dia em 2020**
Canadá e México	5	Canadá e México	9
Estados Unidos	101	Estados Unidos	104
Brasil	95	Brasil	95
Outros da América do Sul e Central	30	Outros da América do Sul e Central	22
Europa	245	Europa	281
Comunidade dos Estados Independentes	*	Comunidade dos Estados Independentes	1
Oriente Médio	-	Oriente Médio	-
África	-	África	-
Ásia-Pacífico	240	Ásia-Pacífico	170
Total Mundial	**716**	**Total Mundial**	**682**
Membros da OCDE**	367	Membros da OCDE**	406
Fora da OCDE	349	Fora da OCDE	276
União Europeia	233	União Europeia	245

* Menor que 0,5.
** OCDE: Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico.

O biodiesel é definido como uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos obtidos pela transesterificação de triglicerídeos e/ou a esterificação de ácidos graxos livres com álcool na presença de um catalisador [21, 22].

A reação de transesterificação é o método mais comum e comercialmente preferido para sintetizar biodiesel. Esse tipo de reação acontece entre os triglicerídeos, presentes em óleo vegetal, gordura animal e óleos de algas, e um álcool de cadeia curta que na maioria das vezes é metanol ou etanol na presença de um catalisador. O resultado da reação é uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos (conhecido como biodiesel) e glicerol (ver Figura 1).

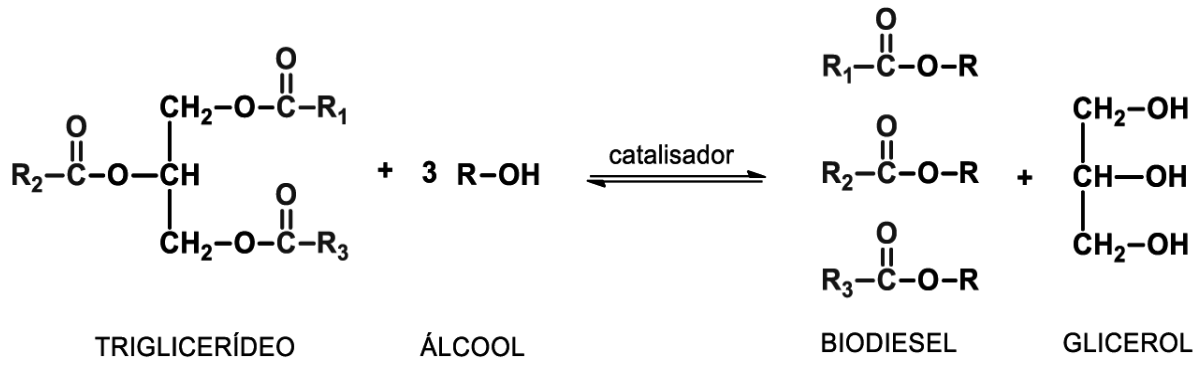

Figura 1. Reação de transesterificação (Adaptado) [17].

No âmbito brasileiro, segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o biodiesel é definido textualmente como “um combustível renovável obtido a partir de um processo químico denominado transesterificação no qual os triglicerídeos presentes nos óleos e gordura animal reagem com um álcool primário, metanol ou etanol, gerando o éster e a glicerina como produtos da reação”. Também a agência informa que o éster é recomendado para sua comercialização como biodiesel após passar por processos de purificação para adequar a qualidade aos parâmetros exigidos para sua principal aplicação, que se dá em motores de ciclo Diesel [23].

O biodiesel entrou na matriz energética brasileira em 2004, quando teve início sua mistura com o diesel fóssil em caráter experimental. Entre os anos 2005 e 2007 começou sua comercialização de forma voluntária, podendo-se utilizar em misturas com óleo Diesel no teor de 2 % (B2). Em janeiro de 2008, esta mistura (B2) passou ser de uso obrigatório em todo o território nacional, quando entrou em vigor o artigo 2° da lei n° 11.097/2005. Este porcentual foi aumentado sucessivamente ao longo do tempo pelo CNPE atingindo o valor atual de 12 % [23].

2.2. Matérias-primas (óleos) e catalisadores para a produção de biodiesel

Várias matérias-primas podem ser usadas para produzir biodiesel, desde os óleos comestíveis como canola, soja, girassol, fritura, dentre outros, passando pelos não comestíveis tais como pinho manso, até os de origem animal como óleos de peixe,

frango e porco. Também podem ser citados óleos de outra natureza que são menos utilizados como aqueles que provêm de algas, fungos e bactérias [24–27].

Embora exista uma ampla variedade de matérias-primas, ainda o maior mercado continua sendo os cultivos de oleaginosas comestíveis, como é o caso da Europa, onde o principal óleo comercial é proveniente da colza, enquanto nos Estados Unidos predomina o óleo de soja. Embora a escolha de culturas de plantas oleaginosas obedeça de modo geral à viabilidade do cultivo de cada país, no Brasil existe uma biodiversidade dessas culturas. Conforme informe do Ministério da Agricultura, a soja é a oleaginosa predominante apesar da existência de uma centena de culturas, dentre as quais caroço de algodão, girassol, amendoim e canola apresentam um real potencial para produzir óleo visando seu uso como matéria-prima na produção do biodiesel [28].

No Brasil, o relatório da ANP de 2021 [29], mostrou que a soja continua sendo a matéria-prima principal para a produção de biodiesel (B100), representando cerca de 71,4 % do total. Outras matérias-primas, equivalentes a 15,6 % do total, incluem óleo de palma, amendoim, nabo-forrageiro, girassol, canola, milho, palmiste, fritura e outros materiais graxos. A lista continua com 11,3 % correspondentes a gordura animal e 1,7 % a óleo de algodão.

Os triglicerídeos são óleos e gorduras compostos de três ácidos graxos a uma molécula de glicerol como é mostrado na Figura 2, sendo insolúveis em água (hidrofobicidade). Em temperatura ambiente, os óleos estão em estado líquido e as gorduras em estado sólido. A estrutura química geral pode ser de diversas formas, sendo que os três grupos acilas podem ser iguais, diferentes ou um ser diferente do resto. Também estas estruturas estão ligadas a cadeias carbônicas, que podem ser saturadas ou apresentar uma ou mais ligações duplas [30].

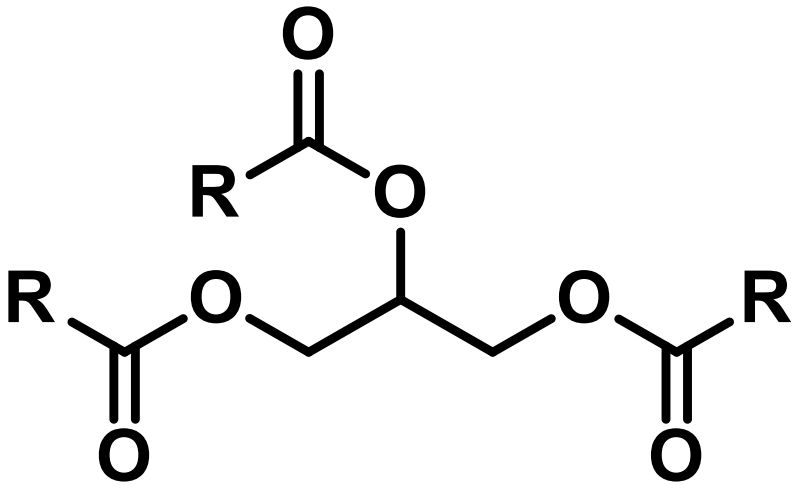

Figura 2. Molécula de Triglicerídeos [31].

Cada óleo, seja vegetal, animal ou de outro tipo, possui características físicas e químicas intrínsecas a eles como a massa específica, viscosidade cinemática, e outras. Essas propriedades dependem do tipo e quantidade dos ácidos graxos presentes em cada uma das matérias-primas usadas e, consequentemente, interferem nas propriedades finais do biodiesel sintetizado. A Tabela 2 destaca a distribuição dos ácidos graxos mais comuns que compõem alguns óleos vegetais comestíveis, não comestíveis e de outras fontes que contribuem para a produção de biodiesel. Nota-se na tabela que os ácidos graxos saturados, palmítico (16:0) esteárico (18:0), os ácidos graxos insaturados oleico (18:1) e linoleico (18:2) são comumente encontrados nos diferentes tipos de óleos, sendo que em alguns casos é possível ter a presença do ácido linolênico (18:3).

Tabela 2. Distribuição de ácidos graxos de diferentes matérias-primas (% m/m) [32].

Óleos	**12:0**	**14:0**	**16:0**	**18:0**	**18:1**	**18:2**	**18:3**	**20:0**	**20:1**	**22:1**
Girassol			5-8	2-6	15-40	30-70	3-5			
Colza			1-3	0-1	10-15	12-15	8-12	7-10		45-60
Soja			6-10	2-5	20-30	50-60	5-11			
Oliva			9-10	2-3	72-85	10-12	0-1			
Palma		0,5-2	39-48	3-6	36-44	9-12				
Mostarda				1-2	8-23	10-24	8-18		5-13	20-50
Coco	45-63	16-21	7-10	2-4	5-10	1-3				
Jatropha		14-15	0-13		34-46	14-15	0-1			
Neem			13-17		49-62					
Stillingia	0,4	0,1	7,5	2,3	16,7	31,5	41,5			
Frango		3,1	19,82	3,06	37,62					
Fritura			8,5	3,1	21,2	55,2	5,9			
Microalga		12-15	10-20							
Sebo bovino		23,3	19,3	42,4	2,9	0,9	2,9			

Por outro lado, os catalisadores desempenham um papel fundamental nas sínteses de biodiesel facilitando o processo da reação e a eficiência do processo [10, 33]. Os catalisadores permitem tempos de reação menores e altas taxas de conversão em biodiesel. Os catalisadores de origem biológica e química são usados nas catálises convencionais, as quais podem se dividir em três grupos: catálise homogênea, heterogênea e enzimática [33].

Os catalisadores mais eficazes na reação de transesterificação são os enzimáticos devido a sua capacidade de serem usados com qualquer tipo de óleo em condições moderadas. Contudo, apresentam desvantagens que impossibilitam seu uso mais amplo, como os altos custos do catalisador, taxas de reação extremadamente lentas e a desativação da enzima [34, 35].

Na atualidade, a indústria do biodiesel utiliza catalisadores homogêneos alcalinos, como NaOH e KOH, devido à sua alta atividade catalítica que,

consequentemente, leva a obter altos teores de conversão, baixos custos e condições moderadas de reação. Contudo, é preciso usar grande quantidade de água para purificar o biodiesel, gerando muitos resíduos líquidos, resultando na impossibilidade de reciclá-los para outros ciclos de reações. Esses tipos de catalisadores requerem óleos ou gorduras refinadas pois altos índices de acidez podem levar à formação de sabão [36]. Por outro lado, os catalisadores homogêneos de natureza ácida como ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido clorídrico (HCl) e ácido fosfórico (H_3PO_4) podem esterificar e transesterificar de forma simultânea os ácidos graxos livres e os triglicerídeos, respectivamente, sendo que na esterificação o seu uso é mais frequente. Este tipo de catalisador tem como vantagem principal o uso de matérias-primas mais baratas com alto índice de acidez e sem produzir nenhum produto indesejado, porém, uma taxa de reação excessivamente lenta e altas temperaturas de reação são suas principais limitações [36, 37].

A Figura 3 mostra o mecanismo de reação da catálise homogênea, que de forma geral, se estabelece primeiramente com a reação do catalisador e o álcool de interesse. Esta primeira fase é importante para a formação do alcóxido que é o agente principal da reação de transesterificação. Na segunda etapa, se produz o ataque nucleofílico do alcóxido ao carbono carbonílico dos triglicerídeos, carente de elétrons, formando um intermediário tetraédrico. Na terceira etapa, como o intermediário tetraédrico é instável, acontece uma quebra da ligação entre o carbono e o oxigênio do glicerídeo, gerando como produtos o éster metílico (biodiesel) e o diglicerídeo, que acaba capturando o hidrogênio presente na molécula de metanol. Finalmente, a molécula de diglicerídeo está pronta para receber outro ataque de outra molécula de metóxido formando assim os monoglicerídeos e, por último, os ésteres metílicos e glicerol como subprodutos da reação. Entender o mecanismo de reação da catálise homogênea é fundamental para estabelecer as diferenças com os catalisadores heterogêneos [10, 36, 38, 39].

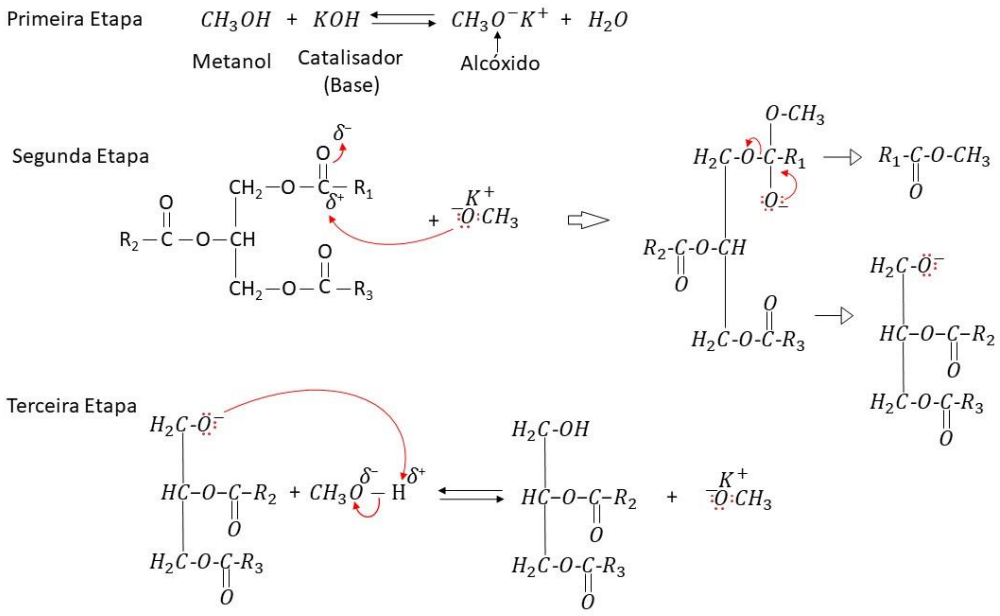

Figura 3.Mecanismo de transesterificação por catálise homogênea tendo um catalisador alcalino (KOH) e metanol (Adaptado) [38].

Apesar dos catalisadores homogêneos serem amplamente usados, eles não são considerados uma escolha conveniente devido a múltiplas limitações como a não reutilização dos catalisadores e alto poder corrosivo, além da produção de grande quantidade de águas residuais no processo de purificação. Portanto, os catalisadores heterogêneos se tornaram promissores para substituir os homogêneos na síntese de biodiesel. Vantagens como a reutilização e a não corrosividade fazem com que eles sejam benéficos para o meio ambiente e para a separação dos produtos líquidos da reação, sem a necessidade de utilizar processos intermediários que demandem grandes gastos de energia. Por esses motivos os catalisadores heterogêneos representam a escolha mais favorável para otimizar o processo de produção de biodiesel [40, 41].

Na atualidade, vários catalisadores heterogêneos foram desenvolvidos e utilizados na reação de transesterificação para a preparação de biodiesel, tanto de natureza ácida ou básica. Dentre esses podemos citar os óxidos metálicos, óxidos metálicos mistos, óxidos metálicos suportados, zeólitas, dentre outros. Também existem estudos sobre catalisadores sólidos bifuncionais, ou seja, que possuem sítios ácidos ou básicos, os quais são capazes de catalisar simultaneamente por meio da esterificação e transesterificação [36].

O mecanismo de reação de transesterificação como uso de catalisadores heterogêneos é mostrado com detalhes na figura 4. A diferença principal entre os mecanismos de catálise homogênea e heterogênea se dá pelo fato de que, no primeiro caso, o catalisador se dissolve quando entra em contato com o metanol, enquanto, no caso heterogêneo, a catálise acontece na superfície do catalisador. Para explicar este último mecanismo (heterogêneo) utilizou-se como exemplo na figura 4. O catalisador heterogêneo de natureza básica, o CaO. Na primeira etapa, quando o catalisador entra em contato com o álcool (metanol) acontece uma polarização da ligação entre os átomos de hidrogênio e oxigênio da hidroxila. Como consequência, o hidrogênio interage com o oxigênio do CaO enquanto ao mesmo tempo a parte do metóxido interage com o Ca^{2+}, o qual apresenta deficiência de elétrons. Na segunda etapa, o metóxido ataca a carbonila do éster do triglicerídeo por meio de uma reação de superfície, a qual produz um intermediário tetraédrico que posteriormente se decompõe em um éster metílico (biodiesel) como resultado da quebra da ligação entre o carbono e o oxigênio da carbonila. Na última etapa, o oxigênio ionizado (O^{2-}) captura o hidrogênio que está presente na zona de alta densidade eletrônica, formando a molécula de diglicerídeo que será novamente inserida em outro mecanismo de catálise unido com a superfície do catalisador livre para reagir. Outro detalhe que mostra a terceira etapa é a recuperação do catalisador que ao final da reação, é separado dos produtos líquidos e preparado novamente para outro ciclo de catálise.

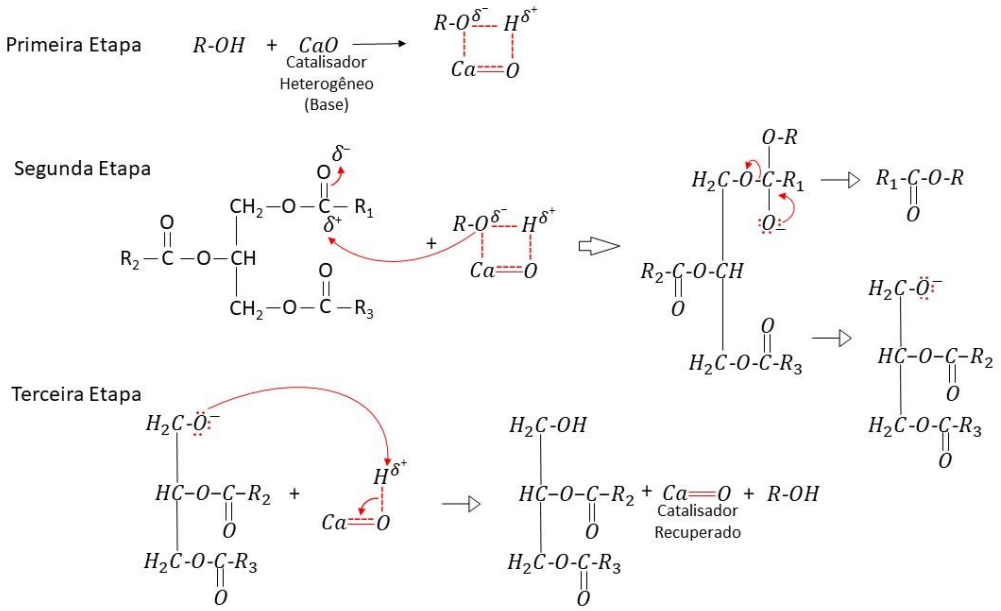

Figura 4. Mecanismo de reação de catálises heterogênea utilizando CaO impregnado na matriz porosa (Adaptado) [39].

Este tipo de reação tem particularidades que têm atraído o interesse da comunidade cientifica para seu estudo. Em relação ao rendimento de biodiesel e sua reutilização para novos ciclos de catálise, os catalisadores heterogêneos têm mostrado resultados satisfatórios. No entanto, desvantagens como, por exemplo, o longo tempo de reação devido a uma taxa de reação lenta representam sua principal limitação. Algumas pesquisas [11, 33, 40] sugeriram que as três etapas, ou seja, óleo, álcool e catalisador sólido, contribuem a uma limitação da difusão, o que consequentemente afeta a velocidade de reação. Portanto um aumento da área superficial e porosidade, além da presença de sítios ativos no catalisador, podem contribuir para superar as desvantagens antes mencionadas. Também, foram reportados problemas como a lixiviação dos catalisadores, toxicidade, alto custo e o uso de recursos não renováveis que não favorecem a preservação do meio ambiente [11, 31, 33].

Esses problemas relacionados com os catalisadores heterogêneos têm motivado o estudo e uso de “catalisadores verdes”, os quais provêm de fontes naturais como a biomassa. Os resíduos de biomassa têm uma alta disponibilidade e diversidade, resultando na obtenção de catalisadores baratos e baixo impacto meio ambiente. Nos últimos tempos, as pesquisas sobre a produção de catalisadores

derivados dos resíduos da biomassa têm se tornando frequentes [8, 12, 31, 33, 42]. Consequentemente, resíduos como aqueles deixados pela atividade agrícola e que são abordados neste trabalho representam uma oportunidade com relação ao descarte de resíduos sólidos e à proteção do meio ambiente. O tratamento de resíduos sólidos é uma tendência altamente promissora e emergente para converter esses resíduos em um produtos de maior valor agregado [17, 33].

2.3. Uso da palha do café no Brasil

O café é uma das commodities mais importantes comercializadas no mundo [43–46] . A produção de café no Brasil e no mundo vem crescendo continuamente ao longo dos anos. O Brasil é o maior produtor e exportador mundial de café, de acordo com a *International Coffee Organization* [46] (ICO), , tal como se mostra na Tabela 3. Isso também causa um problema relacionado à produção de resíduos, por exemplo, a palha de café. A destinação, o processamento e a possível reciclagem desses resíduos são, portanto, importantes pontos de preocupação do ponto de vista ambiental e econômico.

Tabela 3. Produção e exportação de café dos primeiros 5 países no período de 2019-20 [46].

País	Produção de Café*	Exportação de Café*
Brasil	58,211	40,511
Vietnã	30,487	26,537
Colômbia	14,100	12,639
Indonésia	11,433	6,627
Etiópia	7,343	3,812
Honduras	5,931	5,506

* Milhões de sacas de 60kg.

O estado de Espírito Santo é o segundo maior produtor de café do país, com uma produção de 14,166 mil sacas de café beneficiado no ano de 2021 [47], representando 30 % da produção total brasileira. A indústria cafeeira é responsável por 37 % do produto interno bruto (PIB) capixaba, sendo a principal atividade agrícola do estado. Na atualidade existem 402 mil hectares em produção gerando 400 mil empregos diretos e indiretos [48]. Também o estado é responsável pelo 70 % da

produção nacional de café conilon, sendo o maior do país e fornece ao mercado mundial de até 20 % do café robusta [48].

O fruto do café é composto pelo exocarpo, que é uma casca externa que reveste o fruto todo, seguido pelo mesocarpo, que é denominado polpa ou mucilagem, e o endocarpo, chamado de pergaminho, que envolve a semente ou grão (Ver Figura 5).

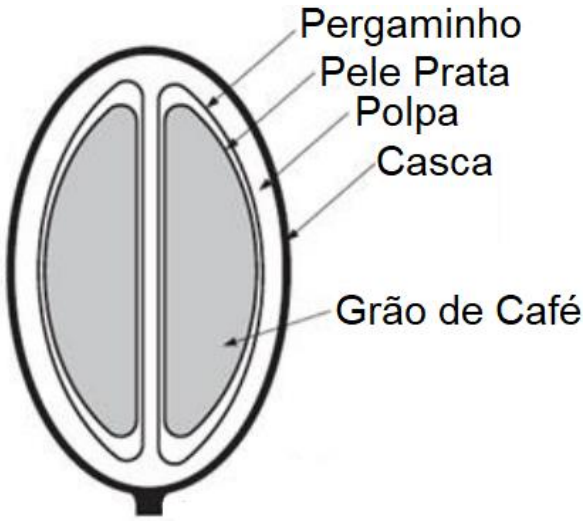

Figura 5. Desenho das estruturas do fruto do café [49].

Após a colheita, os frutos devem ser processados ou beneficiados para a obtenção dos graõs comercializáveis, para isso há dois processos, a via úmida e a seca. Na Figura 6 mostra-se que os resíduos sólidos que são obtidos do beneficiamento dependem do método de processamento do fruto. Os resíduos mais importantes dos processos mencionados anteriormente são a polpa (via úmida) e a casca (via seca). O processo de lavagem é comum para as duas vias de tratamento do fruto de café. Ela tem como objetivo a retirada da mucilagem impregnado no fruto e eliminar as impurezas que restam, pois formam obstáculo para a perda de água nas fases inicias na secagem nos terreiros. Também este meio húmido beneficia a que os microrganismos se desenvolvam provocando a fermentação. Os processos anteriormente mencionados apresentam diferenças, em quanto as matérias remanescentes, que consistem fundamentalmente em que a casca contém o pergaminho e a polpa não possui o pergaminho, pois este permanece envolto no grão de café [44, 50–52].

No Brasil, 80 % do café são beneficiados por via seca gerando toneladas de palha de café por safra colhida e processada. A palha de café é a casca do grão do café que é retirada durante seu beneficiamento [47]. Estudos indicam que a palha do café representa aproximadamente 50 % m/m do fruto seco [53, 54]. Segundo a CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento) a produção de café beneficiado para 2021 foi de 2,86 milhões de toneladas, gerando uma enorme quantidade de palha de café [47].

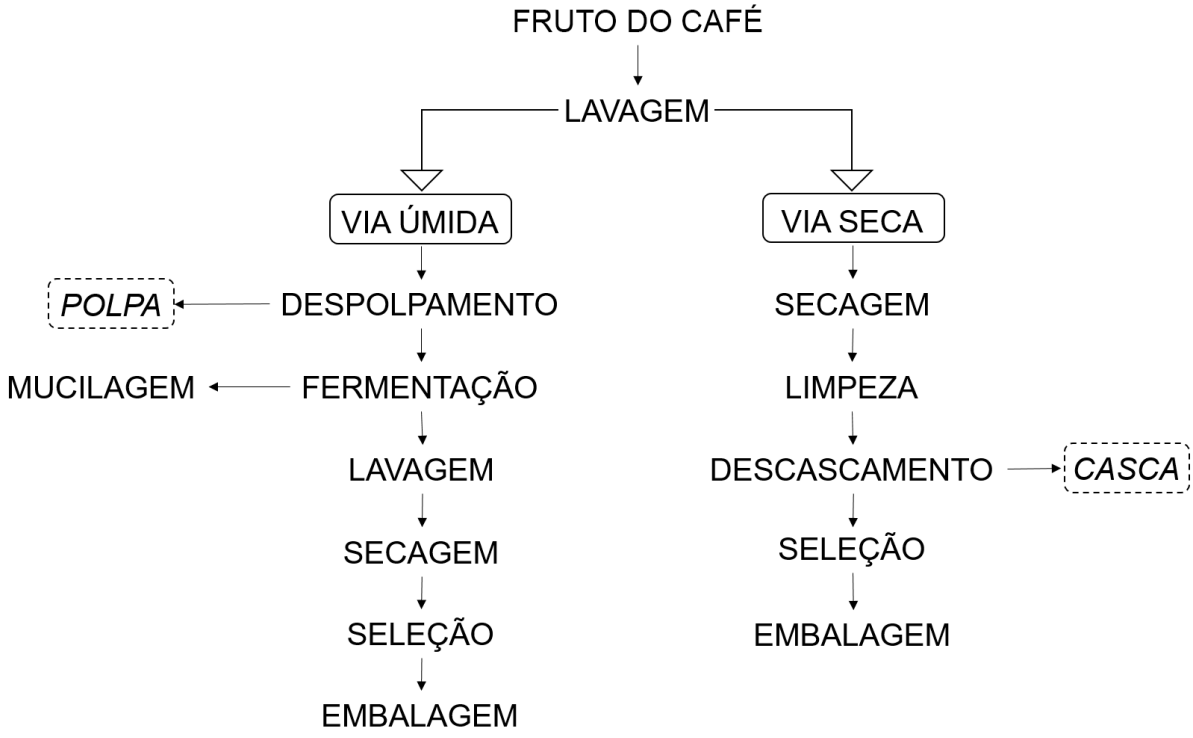

Figura 6. Processos de produção do café (Adaptação) [50].

2.4. Aspectos estruturais dos materiais carbonosos

Difratogramas de raios X obtidos para materiais carbonosos desordenados apresentavam tipicamente linhas largas centradas em posições angulares próximas às correspondentes ao grafite. Esses difratogramas são formados por reflexões tridimensionais (00l), onde l é par e bidimensionais (hk). Reflexões tridimensionais (hkl) com os três índices de Miller diferentes de zero não são observadas para materiais carbonosos desordenados [55, 56].

A estrutura de materiais carbonosos é composta por planos sucessivos com a estrutura local semelhante à do grafite, mas sem uma orientação definida. Os planos

são encontrados aproximadamente paralelos e equidistantes, com um espaçamento interplanar médio maior do que o grafite. Este tipo de estrutura é conhecido como estrutura turbostrática (Figura 7) [56–58].

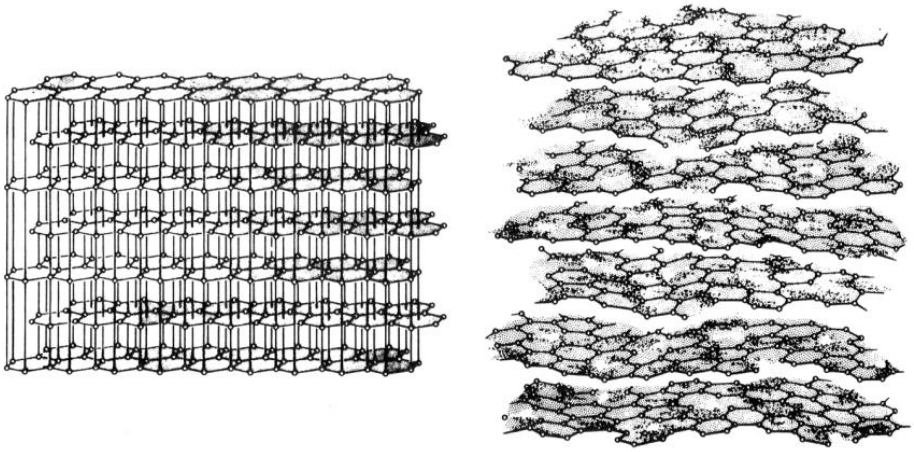

Figura 7. Comparação entre a estrutura cristalina do grafite (esquerda) e a estrutura turbostrática (direita) [59].

Os materiais carbonosos tratados termicamente apresentam em geral estrutura turbostrática. Nesses materiais, que estruturalmente são imperfeitos, existem regiões com tamanho reduzido que estão bem definidas, conhecidas como microcristalitos tipo grafite. As dimensões dos microcristalitos podem ser obtidas de forma simples a partir da análise de difratogramas de raios X por meio das equações 1, 2 e 3:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{(002)}} \quad (1)$$

$$L_a = \frac{1{,}84\lambda}{B_{hk} \cos \theta_{(hk)}} \quad (2)$$

$$L_c = \frac{0{,}89\lambda}{B_{(00l)} \cos \theta_{(00l)}} \quad (3)$$

Nessas equações, L_a é a extensão dos planos basais medidas na direção a, L_c é a espessura dos microcristalitos medida na direção c e d é a distância interplanar media; λ é o comprimento de onda da radiação X utilizada e $\theta_{(...)}$ e $B_{(...)}$ representam a posição angular e a largura de linha à meia altura, respectivamente, da reflexão correspondente observada no difratograma de raios X [55, 56, 60, 61].

As dimensões L_a e L_c dependem do estado natural do material e, no caso de materiais carbonizados, da temperatura de tratamento térmico (TTT) do material. Os

valores desses parâmetros podem variar, tipicamente, de alguns Å até centenas de Å, entretanto, L_a fica geralmente no intervalo [L_c, $2L_c$]. O parâmetro d, que também depende do tipo de material carbonoso e da TTT encontra-se tipicamente dentro de uma faixa de valores que vai desde o valor do espaçamento do grafite ($d_{(002)}$=3,354 Å) até ~4 Å [56].

Os materiais carbonosos que são tratados termicamente experimentam mudanças em suas estruturas, porém nem todos podem ser transformados em grafite. O modelo de Franklin explica a evolução da estrutura desses materiais, que dependem principalmente do estado natural. Os materiais carbonosos que podem formar estruturas tridimensionais similares ao grafite, com o uso de tratamentos térmicos em temperaturas de 1700 até 3000 °C, são identificados como *grafitizáveis*. Quando os materiais não conseguem atingir essa transformação mesmo para TTTs ~3000 °C, eles são chamados de *não-grafitizáveis* [55, 56, 62].

A Figura 8 mostra o modelo de Franklin, representando esquematicamente as duas classes estruturais de materiais carbonosos. Ambas as estruturas são formadas por microcristalitos tipo grafite, formados por planos grafenos imperfeitos, empilhados e orientados de forma aproximadamente paralelos entre si. Entre as unidades surgem *ligações cruzadas* que envolvem as estruturas aromo-alifáticos e/ou heteroátomos [60, 63].

Os materiais carbonosos grafitizáveis mostram uma estrutura anisotrópica com baixa porosidade e ligações cruzadas fracas, um material menos rígido que os não-grafitizáveis. De forma similar ao grafite, esses materiais têm a capacidade de formar compostos de intercalação. O coque de petróleo, o cloreto de polivinila (PVC) e os filmes de poliimida são exemplos desses materiais [55, 56].

O contrário acontece para os não-grafitizáveis, que geralmente são duros, isotrópicos, com alto grau de porosidade e com os microcristalitos orientados de forma randômica. As ligações cruzadas são fortes, imobilizando toda a estrutura e, consequentemente, unindo os microcristalitos numa massa rígida. O diâmetro dos planos basais (L_a) em geral é maior que 70 Å e o número de planos por microcristalito não excede 13 unidades. O espaçamento interplanar é de aproximadamente 3,7 Å e esse valor diminui à medida em que aumenta a TTT, mas sem alcançar valores inferiores ao esperado para a estrutura turbostrática ideal (3,44 Å) [55, 56]. Alguns

exemplos desse tipo de material são a celulose, o cloreto de polivinilideno (PVDC) e as resinas fenólicas [55, 56].

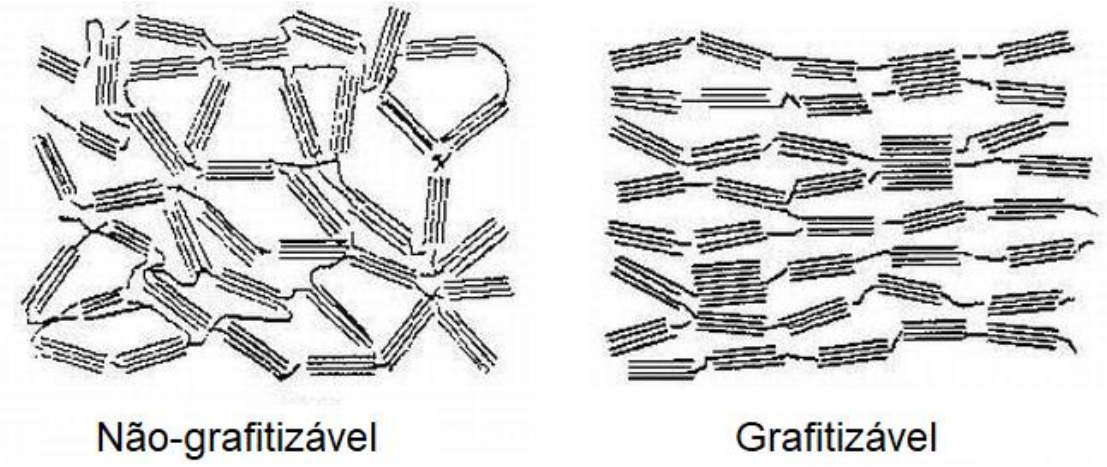

Figura 8. Modelo de Franklin [64].

2.5. Produção de biocarvões e cinzas a partir de resíduos lignocelulósicos

O biocarvão pode ser obtido a partir de diversos tipos de resíduos lignocelulósicos derivados da agroindústria, como palha de café, bagaço de cana, casca de arroz, casca de coco, dentre muitos outros [65–68]. Em geral, o interesse pelo biocarvão tem sido motivado por sua alta capacidade de adsorção, baixo custo, abundante disponibilidade na natureza e por ser biodegradável [42].

Existem vários métodos para produzir biocarvão, dentre eles se destacam a pirólise, torrefação, carbonização hidrotérmica e a gasificação. O métodos mais comum para produzir biocarvão é a pirólise [69].

O biocarvão é o resultado da decomposição térmica da biomassa em um reator com atmosfera inerte, obtendo-se um sólido poroso rico em carbono. Portanto, o processo de decomposição térmica de um material carbonoso, no qual as espécies não carbonosas são eliminadas produzindo uma massa de carbonos fixas e uma estrutura de poros elementar é conhecido como carbonização. As propriedades físicas e químicas do biocarvão estão muito ligadas ao tipo de processo térmico, bem como à natureza intrínseca do tipo de biomassa [70–73].

Os carvões ativados (CAs) são o resultado dos processos de carbonização e ativação da biomassa. Portanto, CAs se definem como um sólido de matriz porosa, microcristalino, não grafítico e com grande área superficial. O passo fundamental é a ativação, que pode ser tanto física ou química. A ativação física, também chamada de gaseificação, é um método de tratamento térmico (com faixas de temperaturas tipicamente na faixa 700-1000 °C) e sob um fluxo de gases que podem ter características oxidantes (vapor de água, CO_2 ou ar atmosférico) ou inerte (N_2). A ativação química é o processo pelo qual um agente ativador, tais como ácido fosfórico, cloreto de zinco, ácido sulfúrico ou hidróxidos, dentre doutros, é impregnado no precursor. Esse método é realizado em temperaturas baixas que variam na faixa de 400 e 600 °C [74, 75]. Esses métodos podem ser usados individualmente ou combinados, visando desenvolver um material poroso e carbonizado, com um aumento da área superficial específica [70, 73].

No sentido geral, um material poroso é definido como um sólido que apresente cavidades, canais ou interstícios e poros com tamanhos na escala de microporos (diâmetro < 2 nm), mesoporos (2 nm < diâmetro < 50 nm) e macroporos (diâmetro > 50 nm) de acordo com a classificação adotada pela *União Internacional de Química Pura e Aplicada* (siglas em inglês, IUPAC) (Ver Figura 9).

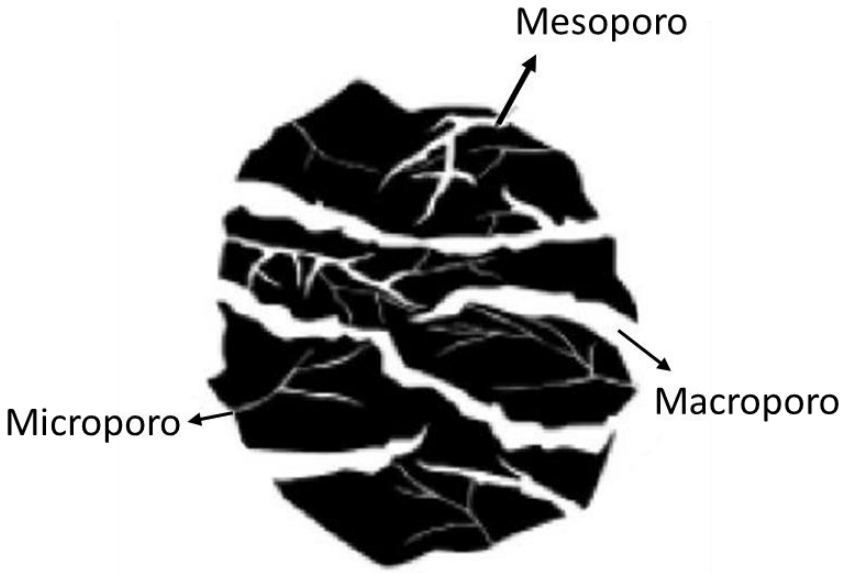

Figura 9. Modelo dos poros de um biocarvão (Adaptado) [76].

Embora a ativação química apresente algumas vantagens sobre a ativação física, como maior rendimento de carvão ativado, menor tempo de operação,

temperaturas mais baixas e maior porosidade do produto, a ativação física é mais econômica devido ao menor custo dos agentes ativadores [77, 78]. Outra vantagem da ativação física é a não geração de resíduos químicos líquidos, já que a ativação é realizada apenas com gases ou vapores o que não é o caso da ativação química. Outra diferença entre os métodos está na morfologia e distribuição dos poros. Por um lado, a ativação física pode formar uma distribuição de poros mais estreitas, contendo principalmente estruturas microporosas. A ativação química gera uma distribuição de tamanhos mais ampla, apresentando uma maior quantidade de mesoporos [79, 80].

Por último, as cinzas são formadas por um processo de combustão no qual os elementos orgânicos como o C são oxidados ou eliminados, resultando em um material baseado em uma matriz de compostos inorgânicos tais como óxidos metálicos e carbonatos, entre outros [81].

2.6. Uso dos biocarvões e cinzas como catalisadores heterogêneos

Uma aplicação potencial dos biocarvões é no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos a serem usados em reações destinadas a produzir biodiesel a partir de óleos e gorduras. Na maioria dos casos, o biocarvão e outros materiais porosos de carbono são usados como suporte para as fases ativas da catálise, que geralmente correspondem a óxidos ou sais metálicos, como por exemplo CaO, MgO, Na_2CO_3, K_3PO_4, dentre outras fases [10, 82–84]. Catalisadores heterogêneos formados com base em uma matriz rica em carbono podem ser considerados bons candidatos para substituir catalisadores homogêneos na produção de biodiesel em escala industrial [10]. Essa premissa é justificada por algumas propriedades específicas do biocarvão e outros sistemas à base de carbono, como alta reutilização, atividade catalítica semelhante em comparação com as contrapartidas homogêneas, elevada área superficial específica e boa estabilidade térmica [85]. Além disso, há muitos casos em que o biocarvão pode ser usado como catalisador sem carga de fases ativas extrínsecas, seja pela presença de grupos funcionais na superfície do biocarvão ou pela ocorrência de compostos inorgânicos específicos na fração mineral. A este respeito, a literatura tem mostrado a importância do papel desempenhado por materiais à base de biocarvão na produção de biodiesel [86, 87].

Os biocarvões ativados também são muito utilizados para a síntese de biodiesel, devido a sua alta porosidade conduzindo a um incremento da área superficial especifica. Exemplo do anteriormente exposto é o trabalho de Yu *et al.* onde é reportado que o rendimento de biodiesel aumenta duas vezes quando a área superficial especifica incrementa de 1,88 a 640 m^2/g [88, 89].

Por outro lado, as cinzas são muitos utilizadas nas catálises devido a seus constituintes inorgânicos. Nas áreas rurais da Índia se utiliza a madeira como combustível para gerar calor deixando altas quantidades de cinzas [90]. Essas cinzas de madeira são popularmente usadas como adubo porque representam uma fonte de nutrientes para as plantas. Nesse contexto, Sharma *et al*. investigaram a atividade catalítica das cinzas de madeiras tratadas em uma faixa de temperatura de 500 a 1200 °C na transesterificação de óleo de *Jatropha*. Os testes foram feitos com amostras calcinadas sem ativação química e outras ativadas quimicamente pela reação em estado sólido de carbonato duplo com K_2CO_3 e $CaCO_3$. Os resultados de conversão a biodiesel foram acima de 95 % [90]. Outras cinzas provenientes de resíduos de plantas, tais como *Sesamum indicum* e *Brassica nigra,* também foram usadas como catalisadores, mostrando alta atividade catalítica com taxas de conversão em biodiesel maiores que 98 % [91, 92]. Nesses casos, a presença de óxidos de potássio e cálcio junto com carbonatos e outros metais são os responsáveis pela alta performance catalítica. Os parâmetros das catálises foram as seguintes: temperatura de aquecimento de 65 °C, razões molares entre metanol e óleo de 12:1 e 19:1, concentrações do catalisador entre 5 e 7 % e tempos de reação muito baixos, variando de 15 a 40 minutos [91, 93].

Outra fonte de resíduos de biomassa que tem um alto potencial para ser utilizado nas sínteses de biodiesel é a casca de arroz. Países como a China e Índia produzem arroz em grande escala resultando na geração de altas quantidades de resíduos. Uma tonelada de arroz produz aproximadamente 200 kg de casca, gerando em torno de 50 kg de cinzas em combustão completa [94]. Estudos mais recentes investigaram a impregnação de hidróxidos de metais alcalinos ou diferentes metais nas cinzas da casca de arroz, resultando em altos rendimentos de conversão em biodiesel (> 96 %) [95, 96]. Os parâmetros ótimos da reação encontrados foram: tempo do reação de 3 h, concentração do catalisador de 3 %, relação molar de óleo e

metanol de 1:9 e temperatura de reação de 65 °C. Além do mais, o catalisador foi reutilizado em até 6 ciclos consecutivos sem necessidade de ativação adicional [96].

A Tabela 4 mostra um resumo de diferentes estudos que utilizam as cinzas provenientes de diferentes biomassas como catalisadores heterogêneos para a preparação de biodiesel. Na tabela, também são exibidas as diferentes temperaturas de calcinação desses materiais, as quais vão de temperaturas baixas até 1200 °C. Esse dado é muito importante devido a que, dependendo da natureza do precursor, se podem obter cinzas em temperaturas relativamente baixas, reduzindo os custos de produção. Outro dado importante apresentado é a possibilidade de serem usados esses catalisadores para transesterificar óleos de diferentes origens. Por outro lado, os parâmetros das reações reportados na tabela permitem que as catalises sejam implementadas em escala industrial. Além do mais, a tabela mostra a importância e atualidade do assunto na comunidade acadêmica dado que dos 12 trabalhos reportados, 9 são dos últimos 5 anos e 6 foram desenvolvidos a partir do ano 2020.

No caso da palha de café, não há na literatura indicações de que ela seja um possível candidato para uso como catalisador heterogêneo na síntese de biodiesel. Na realidade, são escassos os trabalhos que utilizam a palha de café para tal aplicação. Nesses trabalhos, ela é utilizada como precursor para obtenção de materiais carbonosos que atuam como suporte de compostos que são os responsáveis pela catálise [42, 97–100]. Este trabalho é inédito por explorar o uso da palha de café para produção de biocarvões e cinzas com atividade catalítica razoável, mesmo sem acréscimo de fases ativas de origem externa [101].

Tabela 4. Aplicações de cinzas de diferentes biomassas utilizadas como catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel.

Catalisador/ Método de tratamento	**Óleo**	**R-M/O****	**CC* (% m/m)**	**Tempo (min)**	**T*** (°C)**	**C**** (%)**	**Ref.**
Cinza de Madeira/500-1200 °C	*Jatropha* ou pinho manso		1-3	30-210	65	97-99	[90]
Folha de cana de açúcar	*Calophyllum inophyllum*	19:1	5		64	85-97	[102]
Cinza de palha de arroz	Palma refinado	9:1	7	240	65	91,58	[103]
Casca de noz/800 °C	Girassol	12:1	5	120	60	98	[104]
Sesamum indicum ou gergelim / 800 °C 2 h	Girassol	12:1	7	40	65	98,9	[93]
Resíduo de *Brassica nigra* ou mostarda/ 550°C	Soja	12:1	7	25	65	98,8	[91]
Casca de arroz/ 200-500 °C	Palma	12:1	2,5	30	65	97	[95]
Casca de arroz/900 °C	Soja	24:1	4	180	65	99,5	[105]
Cinza de bagaço de cana de açúcar/ CaO 600 °C	Palma	20:1	6	180	65	93,8	[106]
Cinza de caroço de Açaí/ 800 °C	Soja	18:1	12	60	100	98,5	[107]
Cinza de folhas de Abacaxi	Soja	40:1	4	30	60	>98	[108]
Cinzas de casca da fruta *Tamarindus indica*/ 800 °C	Semente de *Parinari curatellifolia*	9:1	5	120	60	96,2	[109]

*CC: Concentração do catalisador **R-M/O: Razão Metanol/Óleo ***T: Temperatura ****C: Conversão

3. Fundamentos de ressonância magnética nuclear

A ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica muito utilizada para determinar propriedades químicas, físicas e estruturais dos materiais. A interpretação dos espectros de RMN fornece diversas informações que ajudam a caracterizar o material em estudo, tais como as proporções de núcleos que estão presentes no sistema, além dos diferentes ambientes químicos onde se encontram os núcleos [110, 111]. Neste capítulo são discutidos fundamentos físicos básicos do fenômeno da RMN.

3.1. Interação Zeeman

É conhecido da mecânica quântica que partículas como prótons, elétrons e nêutrons apresentam uma propriedade quântica chamada de spin ou momento angular intrínseco [112]. Os núcleos formados por um número ímpar de prótons (Z) ou nêutrons (N) apresentam um número quântico de momento angular total (conhecido como *spin nuclear*) diferente de zero. Por exemplo, o núcleo de hidrogênio ^{1}H (formado por um único próton) apresenta um momento angular intrínseco com número quântico de spin *I* = 1/2. O mesmo também se aplica a outros núcleos importantes em aplicações práticas de RMN, tais como ^{13}C, ^{15}N, ^{19}F, ^{29}Si e ^{31}P, todos com *I* = 1/2.

Os núcleos que possuem um momento angular total resultante não nulo têm concomitantemente um momento de dipolo magnético associado dado por:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \quad (4)$$

Nessa expressão, $\vec{I}$ é o vetor momento angular total do núcleo e γ o fator giromagnético. Quando os núcleos estão submetidos à ação de um campo magnético, $\vec{B} = B_0 \, \hat{z}$, a energia de interação magnética dipolar entre o momento magnético nuclear $\vec{\mu}$ e o campo magnético é dada por:

$$E = -\mu_z \cdot B_0 \quad (5)$$

Na expressão anterior projeções diferentes ao longo do eixo z do momento magnético dão lugar a energias diferentes. Considere um núcleo com energia definida

e que está sob a ação de um campo magnético $\vec{B}$. Devido à Eq. (5), diferentes subníveis de energia vão surgir dependendo dos valores de μ. Isso leva a uma separação da energia do núcleo em um conjunto de subníveis com energias diferentes e que dependem da magnitude do campo. Esse efeito é conhecido como efeito Zeeman nuclear.

Do ponto de vista estatístico / termodinâmico, a probabilidade de um spin do conjunto ocupar um estado onde μ está paralelo ao campo (com menor energia) é maior. Como consequência, surge uma magnetização líquida no sistema físico.

3.2. Frequência de Larmor

Considere, por exemplo, um núcleo com spin I=1/2 (como ^{1}H) na presença de um campo magnético de intensidade B_0 orientado ao longo do eixo z. As projeções do momento magnético ao longo do campo configuram duas orientações relativas entre μ_z e o campo, uma paralela e outra antiparalela. Como consequência da Eq. 5, estas duas orientações possuem valores de energia diferentes, sendo que a diferença de energia entre elas é dada por:

$$\Delta E = \gamma\, \hbar\, B_0 \quad (6)$$

Na expressão anterior γ é a razão giromagnética e ħ=h/2π é a constante reduzida de Planck. Essa configuração sinaliza uma situação em que, para um conjunto de spins, cada membro do conjunto pode ocupar dois estados separados por uma energia ΔE. Considerando a condição de Bohr (ΔE=ħω), a radiação eletromagnética que pode ser envolvida na transição entre dois estados de energia, possui uma frequência característica dada pela expressão 7, que por sua vez é idêntica a frequência de precessão dos momentos de dipolo magnético em torno do campo B_0. Esta frequência, apresentada na expressão 8, é conhecida como frequência de Larmor (ver Figura 10).

$$f_L = \frac{\gamma\, B_0}{2\pi} \quad (7)$$

$$\omega_L = \gamma B_0 \quad (8)$$

Do ponto de vista físico, em uma visão de mecânica clássica, quando um momento magnético $\vec{\mu}$ na presença de um campo magnético $\vec{B}$ não está alinhado na

mesma direção do campo magnético, surge um torque magnético sobre o momento angular. Nessa configuração o momento angular realiza um movimento de precessão entorno de $\vec{B}$ (eixo z) com uma frequência idêntica à frequência de Larmor.

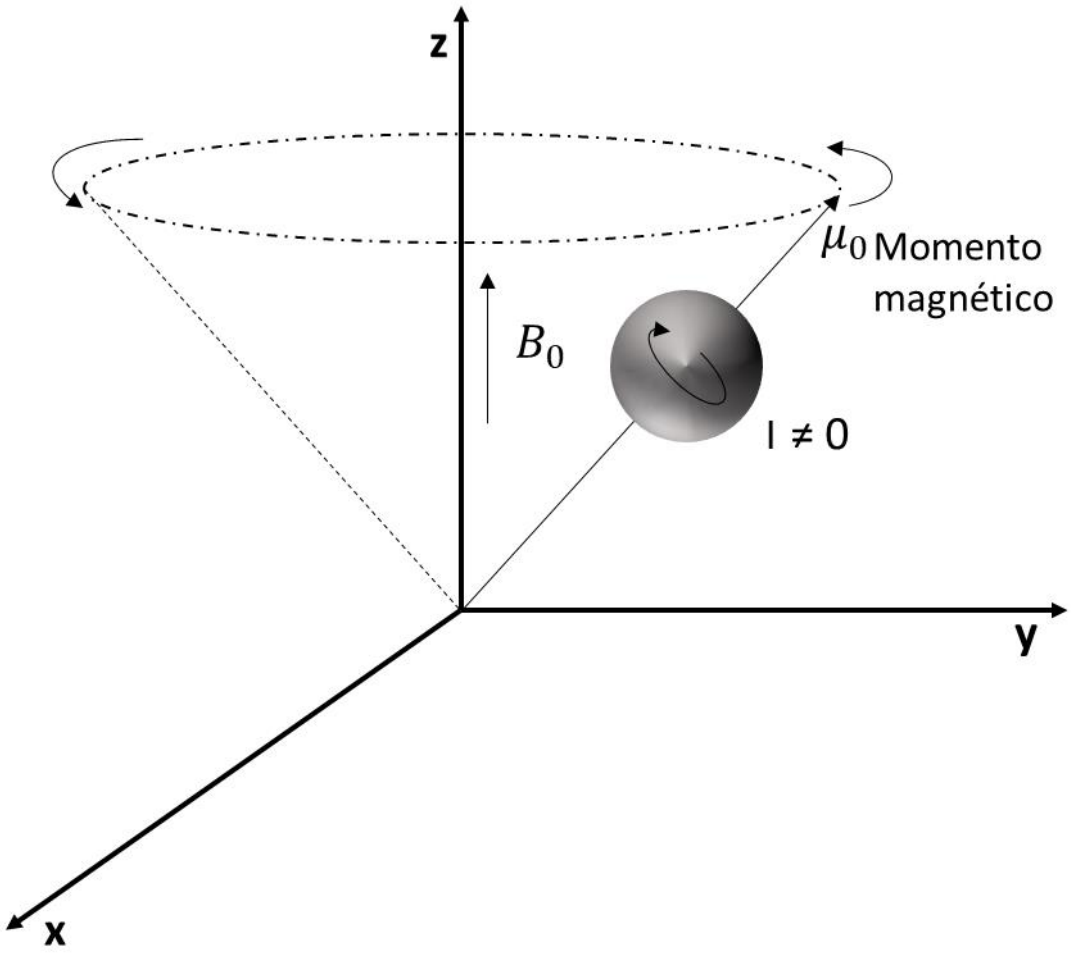

Figura 10. Precessão de Larmor de um núcleo ativo de RMN, onde I é o momento angular (spin) (adaptado) [113].

Nos magnetos usualmente empregados, a frequência angular está tipicamente na ordem de ~10^7rad/s, e B_0 é a magnitude do campo magnético aplicado. Frequências de Larmor são tipicamente da ordem de ~MHz (no espectro de radiofrequência, RF).

Os espectrômetros de RMN são classificados fundamentalmente em dois grupos: espectroscopia de RMN de Baixo Campo e de Alto Campo. Se considera espectroscopia de RMN de Baixo Campo a todos os espectrômetros com campos magnéticos menores a 2 T que corresponde a ω_L para o ^{1}H igual a 85 MHz. Normalmente os espectrômetros de baixo campo são operados no domínio do tempo, portanto, são também conhecidos como espectroscopia de RMN no Domínio do

Tempo (DT-NMR do inglês *Time-Domain Nuclear Magnetic Resonance*). Neles são analisados principalmente as diferenças dos tempos de relaxação longitudinal T_1 e transversal T_2 dos diferentes compostos das amostras [114].

Por outro lado, a espectroscopia de RMN de Alto Campo, também conhecida como RMN de Alta Resolução, é definida para os espectrômetros que apresentam campos magnéticos maiores que 5 T ou expressada em unidades de frequência (ω_L) maiores que 200 MHz para o ^{1}H. Esses espectrômetros são operados no domínio das frequências obtendo como informação os valores dos deslocamentos químicos, acoplamento spin-spin, entre outros parâmetros espectrais [114].

3.3. Interação de blindagem (deslocamentos químicos)

A utilidade de RMN provém do fato que os núcleos experimentam diferentes frequência de ressonância dependendo do ambiente químico em que se encontram. Essa variabilidade é produzida por uma perturbação do movimento orbital dos elétrons em volta do núcleo que provoca um campo magnético induzido sobre o núcleo, modificando o campo no local em que o núcleo se encontra. Numerosos fatores podem causar a blindagem nuclear e seu aumento do campo induzido está associado a um incremento da densidade eletrônica local ao redor do núcleo [111, 113]. Desse modo a frequência de precessão é modificada conforme a seguinte forma:

$$\vec{\omega} = \gamma(1 - \sigma)\overrightarrow{B_0} \quad (9)$$

Nessa expressão, σ é uma constante adimensional, que é identificada como blindagem nuclear isotrópica, e é tipicamente da ordem de 10^{-6}.

Um espectrômetro de RMN pode medir de forma indireta e com muita precisão o parâmetro σ usando a equação (9), porém isto é problemático por requerer uma medida de B_0 igualmente precisa e exata, o que é complicado tendo em conta a suscetibilidade magnética total do sistema e a forma da amostra. Por esse motivo, é mais prático o uso do conceito de *deslocamento químico* (δ) para expressar a frequência de precessão como um deslocamento relativo referido a uma frequência de ressonância (ω_{ref}) correspondente a uma substância padrão [111, 113]. A substancia padrão que é usada em geral é o tetrametilsilano, $(CH_3)_4Si$, que também é conhecido como TMS.

$$\delta = \frac{\omega_{amostra} - \omega_{ref}}{\omega_{ref}} \quad (10)$$

A equação (10) pode ser reescrita em termos de blindagem nuclear:

$$\delta = \frac{\sigma_{referência} - \sigma_{amostra}}{1 - \sigma_{referência}} \quad (11)$$

O deslocamento químico se expressa em *partes por milhão* (ppm), obtido pela multiplicação de δ por 10^6. Em RMN de líquidos, é frequente usar uma referência interna, ou seja, uma mistura homogênea do composto padrão dentro da amostra. Isso é mais favorável do que usar referências externas, pois elimina a correção da diferença da suscetibilidade magnética por todo o volume.

3.5. Coerência e relaxação

Considera-se um conjunto de spins nucleares (com *I*= 1/2) em equilíbrio térmico a uma temperatura T e na presença de um campo magnético externo (B_0) alinhado ao longo do eixo z, então, os spins orientados paralelamente ao campo têm uma energia menor do que aqueles orientados de forma contrária ao campo, mantendo o fator giromagnético positivo (veja Eq. 5). Consequentemente, a probabilidade de um conjunto de spin ocupar um estado orientado paralelamente ao campo é maior do que estar contrário ao campo. Estatisticamente, o número de spins orientados na direção do campo será maior e consequentemente surgira uma magnetização na amostra. Do ponto de vista físico, surge no sistema uma magnetização que pode ser expressa da forma a seguir:

$$M_{equilíbrio} = \frac{N\gamma^2\hbar^2 I(I+1)B_0}{3\,k_b T} \quad (12)$$

Nessa expressão, *N* é o número total de núcleos, *I* é número quântico de spin nuclear, *ħ* é a constante de Planck, k_B é a constante de Boltzmann e *T* é a temperatura. Observe que essa expressão indica que o campo magnético tende a orientar paralelamente os spins (aumentando a magnetização) enquanto a temperatura introduz desordem térmica no sistema (diminuindo a magnetização). No equilíbrio termodinâmico, enquanto a magnetização permanecer ao longo do eixo z não será detectado experimentalmente qualquer sinal. Esta configuração inicial é mostrada na Figura 11 [111, 115].

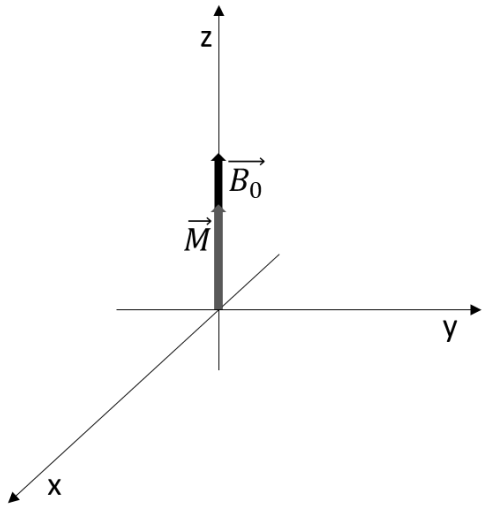

Figura 11. Sistema em equilíbrio térmico onde o vetor da magnetização está orientado na direção do campo magnético.

Para que aconteça uma transição de energia entre os níveis descritos acima será aplicado um campo oscilante de radiofrequência (RF) que excitará o sistema de spins nucleares. Portanto, um segundo campo ($\vec{B}_1$) será aplicado para que esse mecanismo de excitação aconteça.

Como o sistema possui uma frequência intrínseca de ressonância, então um pulso de radiofrequência com frequência $\omega=\omega_L$ pode alterar a população dos diferentes estados de energia no sistema. Dependendo da amplitude do pulso e da duração do mesmo, ao fim do pulso o movimento da magnetização resultante pode ser afastado do campo magnético aplicado $\vec{B} = B_0\,\hat{z}$ por um determinado ângulo. Por exemplo, um pulso identificado como pulso 90° pode levar o conjunto de spins a uma configuração com a magnetização resultante perpendicular ao campo.

Então, o experimento mais simples de RMN pulsado é definido pela aplicação de um pulso 90° de RF a um sistema de núcleos com spin nuclear diferentes de zero sob um campo magnético $\vec{B}_0$ e na detecção, por meio da mesma bobina que gera campo $\vec{B}_1$, de um sinal elétrico provocado pela precessão da magnetização no plano *x-y* (componentes transversais M_x ou M_y) oscilando a uma frequência angular ω_L. o sinal detectado é denominado decaimento livre de indução (em inglês "*free induction decay*, *FID"*). Uma vez adquirido, no sinal detectado pode ser aplicado à transformada de Fourier (TF), o qual transforma o sinal obtido no domínio do tempo em um espectro de frequência. Isso é chamado de espectro de RMN.

Com a aplicação de um pulso 90°, a magnetização resultante encontra-se precessionando em torno do campo magnético $\vec{B}_0$ e, portanto, em um estado de não-equilíbrio. Se esse sistema não tivesse um mecanismo que o faça voltar ao estado de equilíbrio (magnetização ao longo de z ou longitudinal), então, seria detectado na bobina um sinal senoidal. Contudo, experimentalmente se constata que o sinal é atenuado com o tempo devido à perda de coerência dos momentos magnéticos no plano transversal, ao mesmo tempo que o sistema volta a seu estado inicial ou de equilíbrio, na presença de $\vec{B}_0$. Esses processos são conhecidos como relaxação transversal e longitudinal. Eles acontecem de forma simultânea, mas são diferentes fisicamente [111, 115].

O processo de relaxação transversal é dado pela redução das componentes transversais da magnetização, após o término de $\vec{B}_1$. Ela se origina pela perda da coerência dos movimentos dos spins devido a que os núcleos podem precessar em frequências diferentes. Isso é originado pelo surgimento de campos magnéticos locais distintos nas posições de cada núcleo. Esse processo está relacionado com um aumento da entropia do sistema e não uma troca de energia do sistema de núcleos com o meio que o rodeia (chamado de rede) [111, 115].

A relaxação transversal é descrita por uma exponencial:

$$M(t) = M_0 e^{\left(-\frac{t}{T_2}\right)} \quad (13)$$

Nessa expressão, M_0 é o valor inicial da magnetização transversal (no plano x, y) e T_2 é uma constante de decaimento denominada tempo da relaxação transversal ou tempo de relaxação spin-spin.

No caso do processo da relaxação longitudinal, acontece um retorno da magnetização ao eixo z que pode ser descrita como uma função exponencial da seguinte forma:

$$M_z(t) = M_0 + [M_z(0) - M_0] e^{\left(-\frac{t}{T_1}\right)} \quad (14)$$

Nessa expressão, M_0 é o valor inicial ao longo do eixo z, $Mz(0)$ é o valor da magnetização logo após aplicar o pulso de RF, onde terá valor de -M_0 para o caso do pulso 180° e zero para o caso do pulso 90° e T_1 é a constante de tempo do sistema, chamada de tempo de relaxação longitudinal ou spin-rede [110, 111, 115].

3.5. Interações de spin nuclear

As interações que os momentos de cada núcleo experimentam com campos eletromagnéticos são fundamentais para a interpretação dos resultados dos experimentos de RMN. A partir delas é possível obter informações sobre as estruturas e propriedades físicas e químicas dos materiais em estudo. As interações entre os momentos magnéticos dos núcleos e o campo magnético local e gradientes de campos elétricos apresentam diferentes contribuições, as quais podem ser resumidos no Hamiltoniano do sistema, dada por [55, 115]:

$$H_{RMN} = H_z + H_{RF} + H_D + H_{CS} + H_Q \quad (15)$$

Na equação 15, H_Z significa a interação magnética do núcleo com o campo magnético estático B_0 (interação Zeeman) e H_{RF} caracteriza a interação com o campo de radiofrequência dos pulsos aplicados (B1). Esses termos são chamados hamiltonianos externos devido a que são definidos pelas interações com campos externos. Os outros termos são denominados hamiltonianos internos, porque são caracterizados pelas interações internas que estão associadas com propriedades microscópicas da amostra: H_{CS} descreve a interação dos núcleos com os campos magnéticos surgidos pelo movimento orbital da nuvem eletrônica, provocado pela presença do campo externo (interação de blindagem ou deslocamento químico); H_D representa a interação dipolar magnética entre o núcleo e outros núcleos atômicos com spin nuclear diferente de zero existentes na amostra; H_Q identifica a interação quadrupolar entre o momento de quadrupolo elétrico dos núcleos com spin I>1/2 e os gradientes de campo elétrico presentes no material [55, 110, 115].

3.5.1 Interação dos sistemas de spin e RF

O campo magnético oscilante aplicado (B_1) em uma amostra provoca uma excitação dos núcleos e consequentemente transições de spins entre os níveis de energia Zeeman. A expressão do hamiltoniano da interação de rádio frequência H_{RF} após B_1 [116] é dado por:

$$H_{RF} = -\sum_i \mu_i \cdot B_1 \quad (16)$$

O efeito da equação 16 causa transições entre os auto-estados α →β, sendo que sua probabilidade dependente do tempo e é dada por:

$$P_{\alpha\to\beta} = P_{\beta\to\alpha} \cong \gamma^2 B_1^2 |\langle\alpha|I_x|\beta\rangle|^2 \delta(\omega - \omega_0) \quad (17)$$

A equação 17 mostra que a probabilidade de induzir a transições entre os níveis de energia é proporcional ao fator giromagnético ao quadrado e a magnitude do campo de RF ao quadrado. Para que aconteça a absorção de energia pelo sistema de spins é importante que o B_1 oscile na frequência de ressonância associada com o espaçamento dos níveis de Zeeman [116].

3.5.2 Interação dipolar

A interação dipolar de núcleos magnéticos contribuem de forma significativa na largura do sinal ofuscando, sempre que está presente, os efeitos causados pela anisotropia do deslocamento químico [110].

Um campo magnético induzido por um núcleo com momento de dipolo magnético $\vec{\mu}$ em uma posição $\vec{r}$ é dado por [117–119]:

$$\vec{B}(\vec{r}) = \frac{3(\vec{\mu}\cdot\hat{r})\hat{r} - \vec{\mu}}{r^3} \quad (18)$$

Consequentemente, um núcleo sentirá campos magnéticos de outros núcleos vizinhos com uma dependência com a distância entre os núcleos proporcional na ordem de $1/r^3$ [110, 118, 119].

Assim, a descrição clássica da energia de interação dipolar entre dois núcleos, com o momento de um núcleo experimentando o campo dado pela equação 18, é a seguinte:

$$E = \frac{\mu_1\cdot\mu_2 - 3(\mu_1\cdot\hat{r})(\mu_2\cdot\hat{r})}{r^3} \quad (27)$$

Nessa expressão, a origem do sistema de coordenadas é um dos núcleos.

3.6. Técnicas de RMN no estado sólido

Neste trabalho foram utilizadas técnicas de RMN tanto para sólidos quanto para líquidos para caracterização dos catalisadores (sólidos) e o biodiesel (líquidos) por RMN de alto campo; assim, serão descritas de forma sucinta as técnicas usadas aqui, tais como, rotação em torno do ângulo mágico (MAS, do inglês Magic Angle Spinning),

polarização cruzada (CP, do inglês Cross Polarization) e polarização direta (DP, do inglês Direct Polarization). Foram também realizados experimentos de baixa resolução (baixo campo) para analisar as misturas de óleo-biodiesel (líquidos) usando a técnica de Carr-Purcell Meiboom Gill (CPMG).

Os espectros de RMN em estado sólido para materiais policristalinos e amorfos são caraterizados por apresentar um alargamento das linhas. Isso é consequência do caráter anisotrópico das interações do núcleo com sua vizinhança. Outro problema está relacionado com a baixa intensidade do sinal daqueles núcleos que têm uma abundância natural baixa e um pequeno fator giromagnético, requerendo um alto tempo para acumulação de um número elevado de transientes. Outro problema que ocorre em experimentos com esses tipos de núcleos é a presença de longos tempos de relaxação longitudinal devido a sua pouca interação com a rede e pela grande diferença dos tempos de correlação e a frequência de Larmor [55, 115, 119]. Logo, para registrar um espectro de RMN de sólidos com boa resolução e relação sinal/ruído razoável, é necessário usar algumas técnicas que serão descritas nesta seção.

Uma situação diferente acontece para os espectros de RMN de líquidos, que apresentam linhas mais estreitas e, consequentemente, em que os deslocamentos químicos isotrópicos são facilmente determináveis. Isso acontece pelo próprio movimento com natureza isotrópica das moléculas em meios com baixa viscosidade, o qual elimina os efeitos de anisotropia associados às interações de spin nuclear [55, 119].

3.6.1. Rotação em torno do ângulo magico (MAS)

Essa técnica tem como objetivo produzir de forma artificial um mecanismo que anule o caráter anisotrópico das interações como dipolar e quadrupolar. Tais interações dependem de um fator geométrico determinado por $(3\cos^2\theta - 1)$, onde θ representa em cada caso, o ângulo entre o vetor internuclear e o eixo z. [115, 119].

Para o caso da interação dipolar, quando uma amostra sólida é colocada para girar em torno de um eixo que faz com a direção z um ângulo igual ao ângulo mágico, os vetores internucleares não conseguem se alinhar simultaneamente em torno desse ângulo mágico (θ_M =54,74 °) devido a que tal interação se anularia. Contudo, a rotação de uma amostra em torno do eixo inclinado de 54,74 ° em relação ao campo externo

(na Figura 12. **(a).** Alinhamento em média dos vetores internucleares em torno do eixo **R**, que é definido pelo ângulo mágico [110] [102]. **(b).** Rotação de uma amostra em torno do eixo **R**, definido por um ângulo β em relação ao campo magnético B_0 [110]. o ângulo mágico é definido entre o eixo *R* e B_0), orienta em média todos os vetores internucleares segundo o próprio eixo de rotação (Figura 12a) [115, 119]. Portanto, a própria rotação define para cada vetor internuclear uma função geométrica dada por (ver Figura 12b):

$$\langle 3\cos^2\theta - 1\rangle = \frac{1}{2}(3\cos^2\beta - 1)(3\cos^2\chi - 1) \quad (28)$$

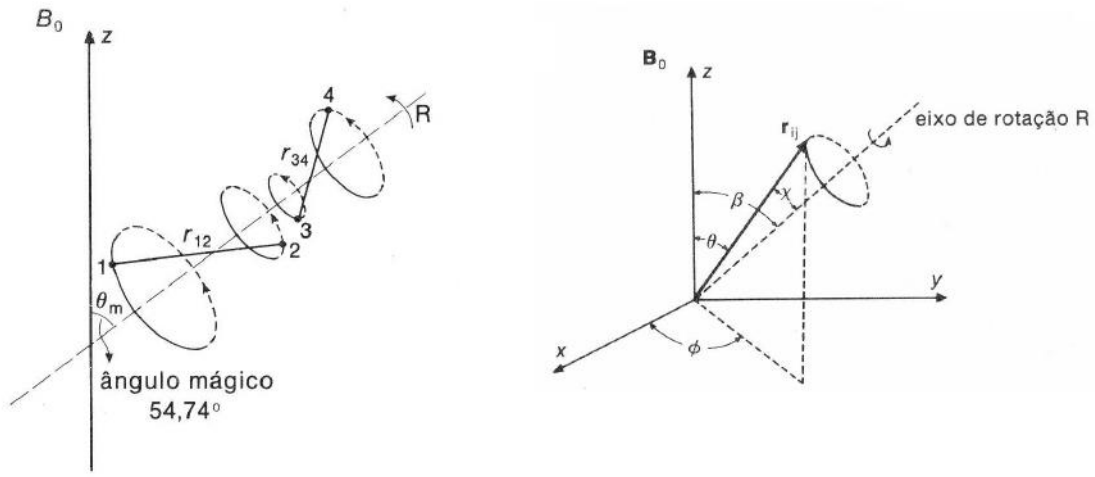

Figura 12. **(a).** Alinhamento em média dos vetores internucleares em torno do eixo **R**, que é definido pelo ângulo mágico [110] [102]. **(b).** Rotação de uma amostra em torno do eixo **R**, definido por um ângulo β em relação ao campo magnético B_0 [110].

O parâmetro χ é fixo para os sólidos, podendo para materiais em pó tomar qualquer valor. Desse modo, a expressão $(3\cos^2\beta - 1)$ age como um fator de escala sobre se a mostra for um pó. O parâmetro β é ajustado pelo operador. No caso em que $\beta=\theta_M$, a média da interação dipolar será anulada causando o efeito desejado, em outras palavras, o estreitamento das linhas dos espectros [119].

3.6.2. Polarização cruzada (CP) e polarização direta (DP)

Essa técnica consiste na transferência de polarização entre núcleos acoplados pela interação dipolar direta, ou seja, núcleos vizinhos que estão suficientemente próximos para que os efeitos da interação não sejam desprezíveis. Em outras palavras, a técnica consiste em aproveitar a magnetização dos ^1H para aumentar a magnetização dos núcleos que apresentam pouca abundância. Portanto, o objetivo dessa técnica é resolver os problemas devidos à da pouca abundância natural e os

longos tempos de relaxação spin-rede que envolvem os núcleos raros, tais como o ^{13}C [119].

Em um experimento de CP, após um pulso de 90° no núcleo de ^{1}H, é aplicado logo em seguida um campo $\vec{B}_{1H}$ ao longo da magnetização no plano transversal. Este segundo pulso tem como finalidade manter a magnetização fixa e na mesma posição tal como foi deixada pelo pulso de 90°. Esse campo de radiofrequência faz “travar” a magnetização no plano transversal (*spin-lock*), tal que a diferença entre os níveis de quantização da energia por interação com $\vec{B}_{1H}$ no referencial girante seja $\Delta E_H = \hbar \gamma_H B_{1H}$.

Se o mesmo procedimento se faz para os núcleos poucos abundantes no sistema referencial é obtido também estados de quantização da energia após a aplicação do campo $\vec{B}_{1X}$ no plano transversal a $\vec{B}_0$. A diferença de energia entre os estados é igual a $\Delta E_X = \hbar \gamma_X B_{1X}$, satisfazendo, se for possível, a condição $\Delta E_H = \Delta E_X$. portanto, haverá transições entre os estados de spin do núcleo ^{1}H que provocarão transições nos núcleos pouco abundantes. Consequentemente, uma magnetização liquida crescerá por toda a direção do campo $\vec{B}_{1X}$ mostrando a transferência da alta polarização dos spins abundantes para os spins pouco abundantes.

Para que aconteça essa transferência de magnetização é necessário que o sistema de spins seja submetido a campos de radiofrequência (RF) satisfazendo a condição de Hartmann-Hahn a qual é escrita segundo a equação (31) [120, 121]:

$$\gamma_H B_{1H} = \gamma_X B_{1X} \quad (29)$$

A Figura 13a mostra a sequência de pulsos em um experimento de CP. Após um pulso de 90° no núcleo ^{1}H, o qual apresenta maior abundância natural, os campos de RF são aplicados por um período de tempo chamado de tempo de contato. É durante esse tempo que acontece a transferência da magnetização dos spins ^{1}H para os núcleos ^{13}C. A figura mostra essa etapa em forma de rampa ou de amplitude variada, permitindo uma maior eficiência na transferência de polarização. Pois essa eficiência é afetada quando se trabalha em altas frequências de rotação. O decaimento livre de indução (FID) relacionado com o ^{13}C é adquirido após a execução de um pulso de desacoplamento de alta potência no canal de frequência do ^{1}H. Esse processo é realizado para minimizar os efeitos das interações dipolares heteronucleares [120, 122].

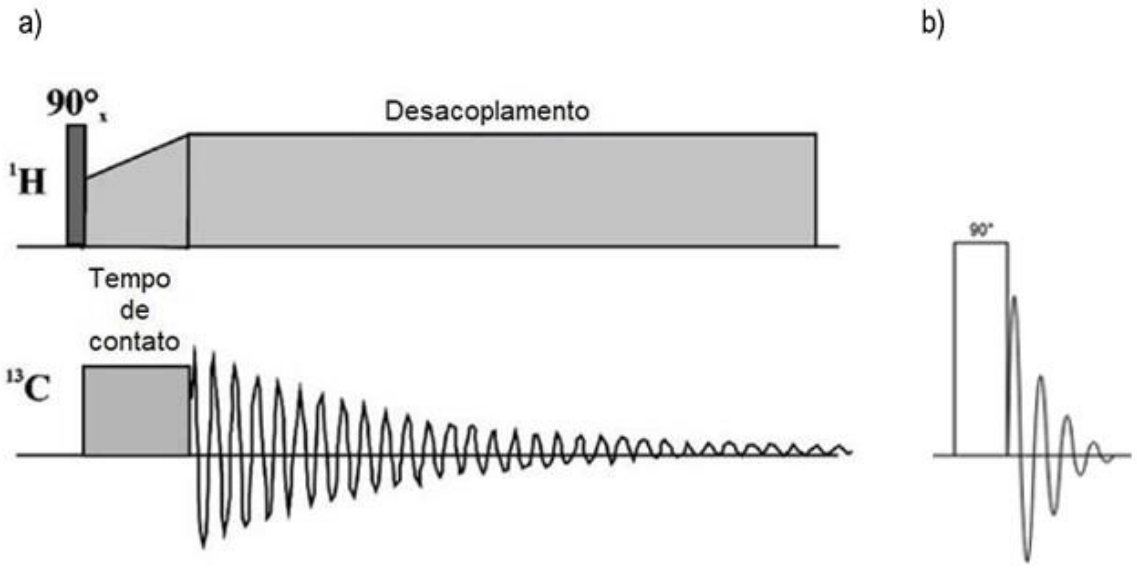

Figura 13. (a). Sequência de pulso em um experimento de CP com amplitude variada (rampa) [120]. **(b).** Sequência de pulso em um experimento de DP sem desacoplamento [123].

A Figura 13b mostra a sequência de pulsos de polarização direta sem desacoplamento. Esta técnica consiste em um pulso de 90° e aquisição do FID após da excitação do núcleo em estudo, neste caso será o núcleo de ^{13}C.

A DP é uma técnica interessante para realizar análises quantitativos. Porém, uma desvantagem do método é a necessidade de utilizar longos tempos de repetição, que varia de dezenas de segundos até minutos. Contudo, existe a possibilidade de núcleos de ^{13}C que estejam mais afastados de qualquer fonte de relaxação spin-rede não se excitem [55].

Portanto, a escolha entre as técnicas de DP e CP depende das características de cada amostra e quais informações se deseja obter. Sendo que aquisição de ambos tipos de espectro é o ideal para estabelecer uma comparação entre os resultados obtido nas diferentes condições experimentais e consequentemente um entendimento detalhado da estrutura do material em estudo [55].

3.6.3 Sequência de pulso Carr-Purcell Meiboom Gill (CPMG)

A não homogeneidade do campo magnético faz com que os núcleos de uma amostra experimentem intensidades de campo local diferentes. Isso conduz a uma perda da coerência de fase do conjunto de spins com relação à magnetização transversal, sem a necessidade de que existam as interações entre os spins. Desse

modo, um tempo de relaxação transversal efetivo (T_2*) menor emerge, o que corresponde a uma aceleração da relaxação transversal [110, 124].

O método CPMG foi implementado com objetivo de medir o T_2 na presença de inomogeneidades de campo e com pouca influência de efeitos de difusão. Esta sequência de pulsos consiste primeiramente em aplicar um pulso de 90° para colocar a magnetização do sistema no plano x-y. Posteriormente a um tempo τ, pulsos de 180 espaçados um tempo 2τ são aplicados n vezes, dando origem a um trem de pulsos (ver Figura 14). Isso permite que o sinal da magnetização transversal se refocalize e surjam ecos de spin entre os pulsos de 180°, os quais estarão espaçados por um tempo 2τ.

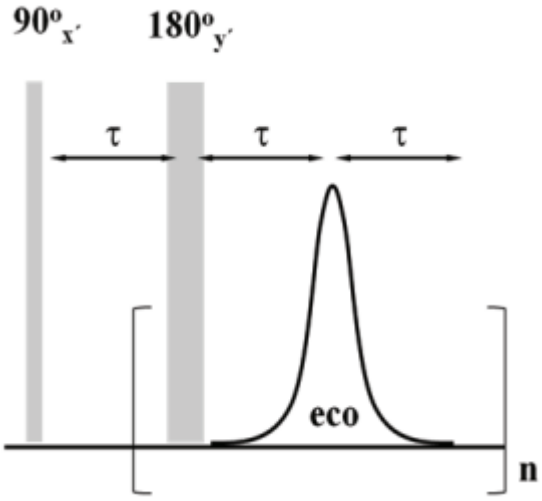

Figura 14. Sequência de pulsos com o ecos de spin numa sequência CPMG [125].

Distribuição de T_2

Devido às inomogeneidades no sistema físico a resposta magnética do conjunto de spins é formada por uma contribuição de sinais com diferentes tempos de relaxação. Para o caso da magnetização transversal, o sinal medido é formado por uma distribuição de T_2 e o conhecimento dessa distribuição fornece informação relevante sobre o sistema físico em questão. Por exemplo, em meios porosos esta distribuição fornece a distribuição de tamanhos de poros no sistema porque a M_0 é proporcional ao volume do fluido no poro.

A distribuição de tempos de relaxação pode ser determinada a partir do decaimento temporal do sinal medido experimentalmente mediante um processo de transformada inversa de Laplace. No caso dos experimentos CPMG, os ecos

adquiridos são usados para formar um sistema linear de equações cujas soluções fornecem as a distribuição de T_2 (ver Figura 15) [126].

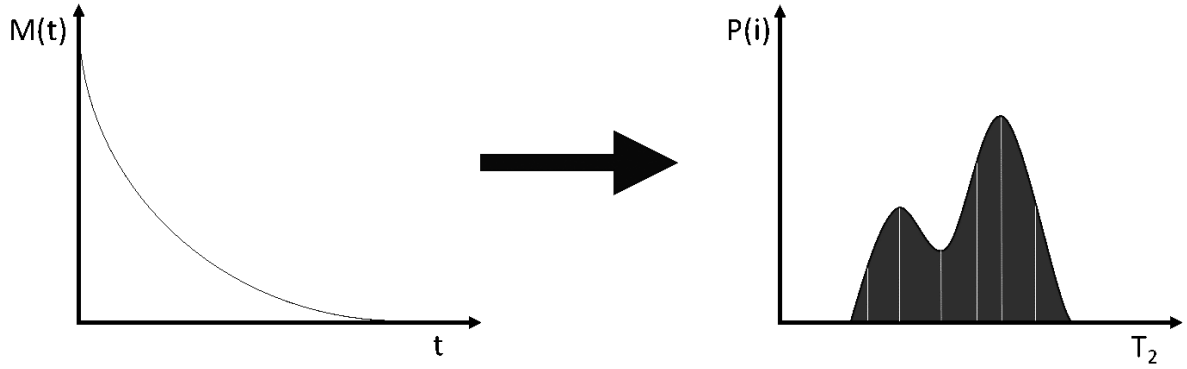

Figura 15. A imagem da esquerda mostra o decaimento das amplitudes dos ecos em um experimento utilizando a sequência CPMG. A imagem da direita mostra a distribuição de T_2 depois da inversão. Adaptado [126].

O sistema de equações é formado considerando que as amplitudes para cada eco são constituídos por uma soma de exponenciais, cada uma com um tempo de relaxação T_{2m} e com diferentes pesos estatísticos (intensidades). A Figura 16 mostra o sistema de equações a ser invertido com o objetivo de determinar a distribuição de tempos de relaxação [126]:

$$eco(1) = M_0(1)e^{-\left[t(1)/T_{2,1}\right]} + M_0(2)e^{-\left[t(1)/T_{2,2}\right]} + M_0(3)e^{-\left[t(1)/T_{2,3}\right]} + \cdots + M_0(m)e^{-\left[t(1)/T_{2,m}\right]} + ruido$$

$$eco(2) = M_0(1)e^{-\left[t(2)/T_{2,1}\right]} + M_0(2)e^{-\left[t(2)/T_{2,2}\right]} + M_0(3)e^{-\left[t(2)/T_{2,3}\right]} + \cdots + M_0(m)e^{-\left[t(2)/T_{2,m}\right]} + ruido$$

$$\vdots$$

$$eco(n) = M_0(1)e^{-\left[t(n)/T_{2,1}\right]} + M_0(2)e^{-\left[t(n)/T_{2,2}\right]} + M_0(3)e^{-\left[t(n)/T_{2,3}\right]} + \cdots + M_0(m)e^{-\left[t(n)/T_{2,m}\right]} + ruido$$

Figura 16. Sistema de equações representando a amplitude de cada eco [126].

Nesse sistema, t é o tempo no qual as amplitudes de ecos foram adquiridas e apresenta uma relação com o tempo entre ecos (τ) dada por:

$$t(i) = n\tau \quad (30)$$

Nessa expressão i=1,2,3...N e n=2, 4...2N. Observe que a amplitude de cada eco é formada por uma contribuição multiexponencial com diferentes tempos de relaxação.

Esse sistema de equações tem como premissa que dentro da resposta magnética de uma amostra podem existir várias curvas de decaimentos com diferentes valores de T_2. Portanto, é utilizado um modelo de contribuição multi-exponencial que assume que a distribuição de T_2 é definida por m tempos de relaxação T_{2m}. Também é assumido que o T_2 é uma variável contínua. O processo de inversão consiste basicamente na determinação dos pesos estatísticos na distribuição de tempos de relaxação assumindo valores de T_{2m} pré-selecionados [126].

Existem vários métodos matemáticos para inverter essas equações e obter os melhores valores de $M_0(m)$ (pesos estatísticos), sendo o método mais recomendado é a transformada inversa de Laplace (ILT). A solução desse sistema de equações é um problema complexo devido a que pode ter várias soluções. Esse problema é chamado na matemática como “mal posto” (no inglês, “*ill posed*”). Isso implica que um parâmetro de regularização deve ser introduzido nas equações. Esse método é conhecido como método de regularização de Tikonov [127, 128].

Portanto, o processo de inversão, como todos os métodos de ajuste, representa um processo de minimização em que, uma função contém a diferença entre os valores teóricos das amplitudes obtidas pelo modelo matemático e aquela dos ecos medidos. Também na inversão entram algoritmo de regularização que permite obter distribuições suaves e contínuas que é dado por um termo de regularização [126]. A contribuição desse parâmetro à solução do problema matemático é determinada pela relação sinal-ruído dos dados adquiridos. Consequentemente, as equações não terão uma única solução, ou seja, existirá diferentes valores de $M_0(m)$ dependendo do parâmetro de regularização. Porém, para a mesma base de dados (mesma relação sinal-ruído) haverá uma solução única, minimizando-se a variação do erro. Desse modo, o pesquisador tem que tomar cuidado na interpretação da distribuição de tempos de relaxação fornecida pela solução do problema matemático [127].

4. Materiais e Métodos experimentais

4.1. Materiais utilizados

A palha de café foi coletada de lavouras de café do tipo conilon na cidade de Alegre, no estado de Espirito Santo. O biodiesel foi sintetizado por meio da reação de transesterificação usando metanol P.A (98% de pureza, Proquimios®) e óleo de soja geneticamente modificado e refinado (marca Soya®, produzida por Bunge Inc.), contendo, em massa, 17,5 % de gorduras saturadas, 27,0 % de gorduras monoinsaturadas e 55,8 % de gorduras poli-insaturadas. Também foi usado óleo de fritura proveniente de óleo de soja geneticamente modificado e refinado (marca Soya®, produzida por Liza Inc), contendo, em massa, 15,8 % de gorduras saturadas, 27,5 % de gorduras monoinsaturadas e 56,7 % de gorduras poli-insaturadas. Os reagentes utilizados para realizar as análises de ICP-OES foram: HNO_3 (Labsynth, Brasil), H_2O_2 (Êxodo Cientifica, Brasil) e água ultrapura (resistividade de 18.2 MΩ/cm, sistema de Elga Purelab ultra). Para a catálise homogênea foi utilizado NaOH micropérolas P.A. ACS, industrializado por Vetec Química FINA LTDA. Para as análises de RMN de ^1H, as amostras de biodiesel foram dissolvidas em clorofórmio deuterado 98 % ($CDCl_3$, Sigma-Aldrich®), contendo 1 % v/v de tetrametilsilano (TMS).

4.2. Preparação dos catalisadores

4.2.1. Preparação dos carvões

As amostras de biocarvão foram obtidas por carbonização da palha de café em um forno tubular sob fluxo (ver Figura 17) de argônio em diferentes temperaturas, a saber, 400, 500, 600, 700 e 800 °C. Estas amostras são aqui identificadas como PC400, PC500, PC600, PC700 e PC800, respectivamente.

Uma amostra de biocarvão com porosidade aumentada foi obtida por ativação física com vapor de água, usando o mesmo forno [67]. Nesse caso, o tratamento térmico foi realizado desde a temperatura ambiente até 700°C sob fluxo de argônio e

então a injeção de água foi realizada por 2 h na mesma temperatura. A amostra de biocarvão ativado produzida dessa maneira foi denominada PC700_CA.

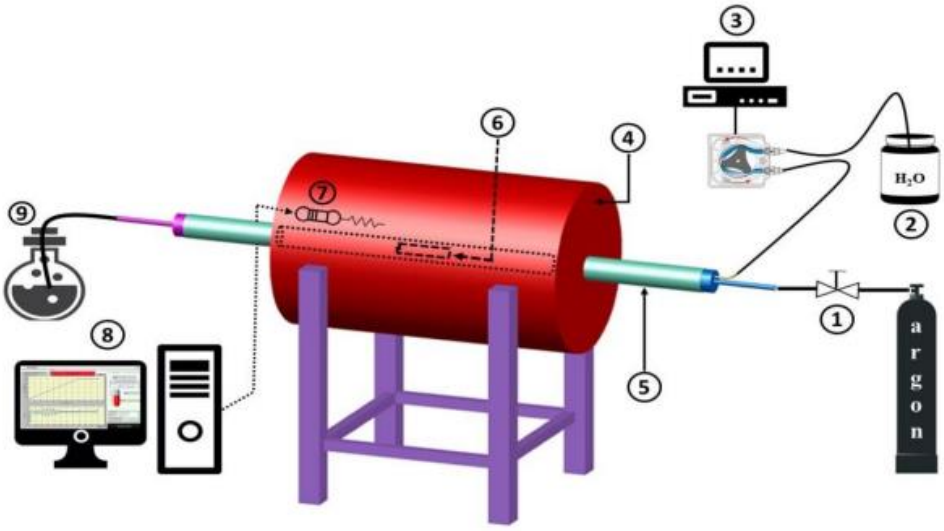

Figura 17. Esquema de um forno tubular horizontal. Legenda: (1) Sistema de injeção do gás inerte (argônio), (2) Reservatório de água destilada, (3) Sistema de injeção de água destilada (bomba peristáltica), (4) Material isolante térmico do forno, (5) Tubo de aço inox do forno, (6) Porta amostra de aço inox para acomodar a amostra de biomassa, (7) termopar, (8) Sistema computacional para controle do programa de aquecimento do forno (9) Reservatório para o descarte dos gases [129].

4.2.2. Preparação das cinzas

As cinzas foram obtidas pela calcinação da palha de café em uma mufla com atmosfera de ar por 4 h. As amostras foram calcinadas em diferentes temperaturas (500, 600, 700 e 800 °C), sendo aqui identificadas como Cz500, Cz600, Cz700 e Cz800, respectivamente.

4.2.3. Preparação do biodiesel usando como catalisadores os carvões e as cinzas da palha de café

A reação de transesterificação foi conduzida à pressão atmosférica sob refluxo, de acordo com as seguintes etapas [82, 130]:

- Primeiro, o óleo de soja foi pré-aquecido a 60 °C. Enquanto isso, o catalisador foi misturado com metanol, dentro de um balão de fundo redondo de duas bocas à temperatura ambiente com o auxílio de um agitador magnético durante 25 min.

- Posteriormente, o óleo pré-aquecido foi transferido para o balão e o sistema foi acoplado a um condensador de refluxo para evitar a liberação de metanol durante a reação.
- Todo o sistema foi imerso em um banho térmico de glicerina para manter uma temperatura constante de 60 °C.

Um diagrama esquemático da configuração experimental usada na reação é mostrado na Figura 18. Outras condições usadas na reação incluíram uma razão em massa de óleo para metanol de 2:1, uma carga de catalisador de 3 % em massa (em relação à massa de óleo de 10 g) e um tempo de reação de 3 h [82, 130, 131]. Ao final da reação, o meio foi centrifugado a 2150 xg visando a separação do catalisador, utilizando-se uma centrífuga Kasvi, modelo K14-4000, com tubos tipo Falcon de 50 ml. O sobrenadante, parte mais leve contendo biodiesel, foi coletado e aquecido por 1 h em um banho a 80 °C para remover o metanol restante. O biodiesel coletado foi então analisado usando espectroscopia de RMN de ^{1}H, em solução, enquanto a parte mais densa contendo glicerol foi descartada.

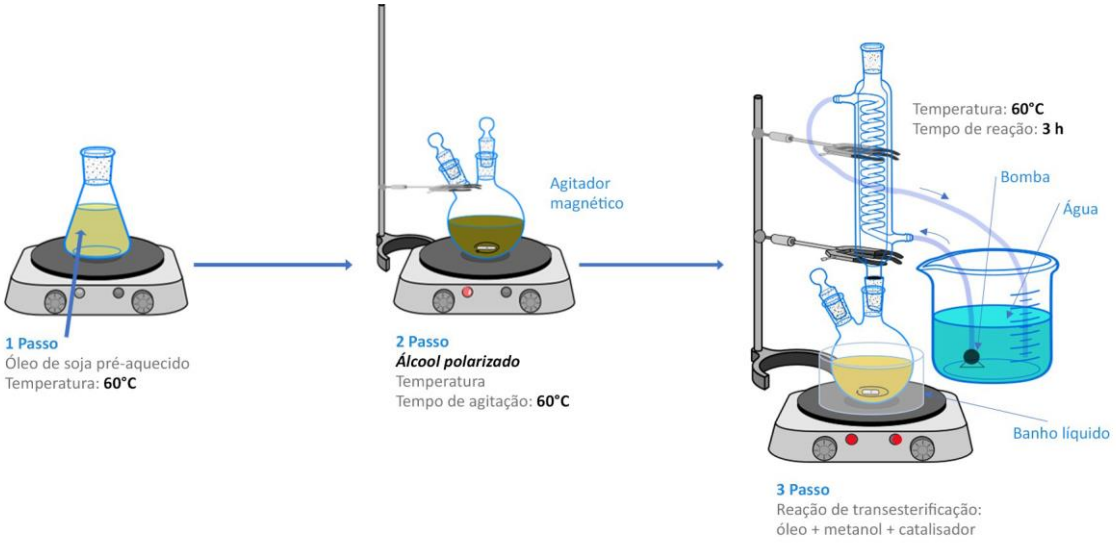

Figura 18. Esquema da reação de transesterificação envolvendo metanol e os óleos de soja ou fritura, utilizando os catalisadores usados neste trabalho.

4.2.4. Preparação do biodiesel usando o catalisador homogêneo NaOH

Para obter as misturas de óleo de soja e biodiesel, foi preparada uma amostra de biodiesel a partir de uma reação de transesterificação usando o hidróxido de sódio

(NaOH) como catalisador, a fim de se obter o máximo rendimento na reação. Os procedimentos de síntese foram similares aos descritos anteriormente:

- Primeiramente 10 g de óleo de soja foram pré-aquecidos até 60 °C. A seguir, o hidróxido de sódio foi misturado com o metanol dentro de um balão de duas bocas, em temperatura ambiente com o auxílio de um agitador magnético durante 25 min. A massa de NaOH foi de 1 % em relação à massa do óleo.
- Depois, o óleo pré-aquecido foi adicionado à mistura metanol-NaOH. Um condensador de refluxo foi conectado ao balão de duas bocas e imerso em um banho térmico de glicerina, a mistura resultante foi agitada com auxílio de um agitador magnético. A razão em massa de óleo para metanol foi de 1:6, a temperatura do sistema foi de 60 °C e o tempo reacional foi de 30 min [132].
- As espécies líquidas da reação foram colocadas em um funil de separação no qual a glicerina foi separada do biodiesel por decantação. Depois o biodiesel foi lavado várias vezes com água destilada para neutralizar o pH proveniente ao hidróxido de sódio dissolvido no biodiesel.

As misturas de óleo de soja com o biodiesel produzido foram preparadas mantendo uma relação pré-definida entre as massas. A nomenclatura utilizada foi estabelecida tendo como referência a porcentagem em massa de biodiesel presente nas misturas, da seguinte forma: BS0 (0 % de biodiesel), BS20 (20 % de biodiesel), BS40 (40 % de biodiesel), BS60 (60 % de biodiesel), BS80 (80 % de biodiesel), BS85 (85 % de biodiesel), BS90 (90 % de biodiesel), BS95 (95 % de biodiesel) e BS100 (100 % de biodiesel).

4.3. Métodos experimentais

4.3.1. Ensaios de reutilização dos catalisadores heterogêneos

Nos testes de reutilização, o catalisador foi removido da solução e armazenado em estufa a 100 °C por 16 h antes de ser reutilizado em um novo ciclo nas mesmas condições experimentais descritas na seção 4.2.3. A remoção dos compostos inorgânicos presentes nos catalisadores durante os ciclos de reutilização foi investigada por meio de medidas de DRX e análises de TG.

4.3.2. Métodos de caracterização

4.3.2.1. Técnica de difração de raios X

A técnica de raios X é utilizada para investigar a estrutura interna dos materiais. Ela pode revelar detalhes como tamanho do cristalito, geometria, orientações dos planos entre outros, para descobrir as propriedades do material em estudo. Ela pode ser utilizada para resolver problemas em vários setores da sociedade como na indústria e medicina [133].

Medidas de difração de raios X foram realizadas para todas as amostras de biocarvão e cinzas, na forma de pó, usando um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000, operando a 40 kV e 30 mA, com radiação Cu-Kα (λ= 1,5418 Å). O ângulo 2θ foi variado entre 10 e 90°, com passo igual a 0,02° e com velocidade de varredura de 2°/min. O difratograma obtido para as cinzas da palha de café foi ajustado pelo método de Rietveld, usando o software *Materials Analysis Using Difraction* (MAUD) [134]. O ajuste dos padrões do DRX das cinzas da palha do café foi realizado pelo método dos mínimos quadrados minimizando a soma dos quadrados das diferenças entre os valores de intensidade experimental e simulada, conforme implementado no software MAUD [134]; a partir do melhor ajuste, foram calculados a fração volumétrica e os tamanhos médios dos cristalitos das fases identificadas, juntamente com as respectivas incertezas de ajuste, fornecidas pelo mesmo software.

4.3.2.2. Espectroscopia de RMN em alto campo em estado sólido e em solução (RMN de ^{13}C, ^{31}P e ^{1}H)

Os espectros de RMN de ^{13}C no estado sólido foram registrados para a amostra de palha de café e para os biocarvões produzidos, enquanto os de ^{31}P foram registrados para amostras de biocarvões e cinzas, utilizando um espectrômetro Variant / Agilent 400 MHz, operando em um campo magnético $B_0 = 9{,}4\ T$. Este campo magnético corresponde às frequências de 100,52 e 161,81 MHz para núcleos ^{13}C e ^{31}P, respectivamente. Todas as amostras foram acondicionadas em rotores de zircônia com diâmetro de 4 mm e os experimentos foram conduzidos com rotação em torno do ângulo mágico (MAS) a 14 kHz. Os experimentos de ^{13}C DP/MAS foram realizados usando um pulso π/2 de 4,3 μs, o tempo de repetição (d_1) foi de 5 s, a janela espectral de 50 kHz, um acúmulo de aproximadamente 6000 transientes e sem desacoplamento de alta potência nos núcleos de ^{1}H (método SPINAL). No caso dos

experimentos de RMN de ^{13}C CP/MAS, foi utilizado um pulso de excitação π/2 ^{1}H de 3,6 μs, com um tempo de repetição (d_1) de 5 s, tempo de contato de 1 ms, janela espectral de 50 kHz, aquisição de 1500 transientes e com desacoplamento de alta potência nos núcleos de ^{1}H (método SPINAL). Os experimentos de RMN de ^{31}P DP/MAS foram realizados usando um pulso π/2 com duração de 4,0 μs, um tempo de repetição (d_1) de 120 s, uma largura espectral de 100 kHz e usando um acúmulo de 360 transientes. Alguns experimentos com tempos de repetições variáveis na faixa de 1 a 300 s também foram realizados para ^{31}P, usando um número reduzido de transientes (24). Os deslocamentos químicos nos espectros de RMN de ^{13}C e ^{31}P, expressos em partes por milhão (ppm), foram referenciados ao TMS ou a uma solução aquosa de H_3PO_4 (85% em massa), usando hexametilbenzeno (HMB) ou $NH_4H_2PO_4$ como referências secundárias, respectivamente.

Os espectros de RMN foram obtidos por meio da transformada de Fourier no programa ACD/NMR Processor Academic Edition [135]. Foi realizado preenchimentos com zeros para se obter um total de 4096 pontos e apodização exponencial com lb de 100, 50 e 50 para os espectros de RMN de ^{31}P DP/MAS, ^{13}C DP/MAS e ^{13}C CP/MAS, respectivamente.

A eficiência de cada catalisador na reação de transesterificação para produção de biodiesel foi quantificada por meio de espectroscopia de RMN de ^{1}H em solução, utilizando o mesmo espectrômetro Variant/Agilent descrito acima, operando em temperatura ambiente a 399,73 MHz. Foram dissolvidos em clorofórmio deuterado 25 mg de amostra de biodiesel e inseridos em um tubo de vidro de 5 mm de diâmetro. O FID foi registrado após a aplicação de um pulso π/4 com duração de 5,4 μs. Os experimentos foram conduzidos usando uma janela espectral de 6410,3 Hz; o tempo de repetição (d_1) foi ajustado para 1,16 s; o tempo de aquisição foi de 3,83 s e 32 transientes foram acumulados. Os deslocamentos químicos nos espectros foram referenciados ao TMS presente no solvente. A conversão de biodiesel foi calculada usando a equação 31**Erro! Fonte de referência não encontrada.**:

$$C_{RMN} = \frac{2I_{CH3}}{3I_{CH2}} \times 100 \quad (31)$$

Nessa expressão, I_{CH2} representa a intensidade integrada do sinal tripleto próximo a 2,3 ppm atribuído ao grupo metileno (αCH2), adjacente à porção éster em

triacilglicerol, enquanto I_{CH3} é a intensidade do sinal atribuído a metoxila (OCH_3) próximo a 3,6 ppm, o que é característico de ésteres metílicos [82, 130]. A Figura 19 mostra como exemplo o ácido Linoleico indicando os grupos de metoxil e o grupo metileno.

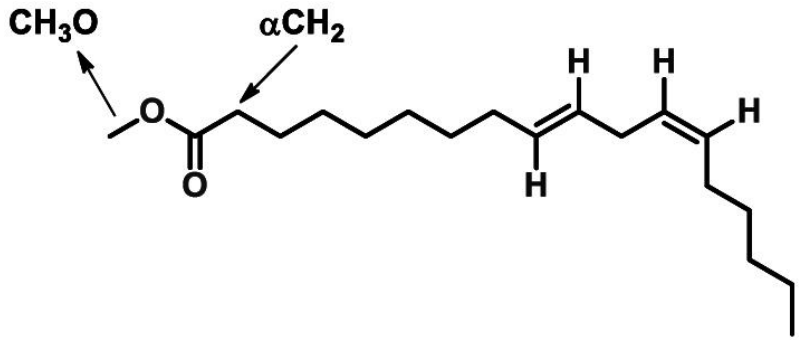

Figura 19. Molécula (9E, 12Z) metil octadeca-9,12-dienoato [136].

Os valores de conversão de biodiesel correspondentes a cada catalisador analisado foram calculados após a realização da reação de transesterificação e as análises de espectroscopia de RMN de ^{1}H em triplicata, com os resultados relatados como valores médios ± S.D. Os valores de conversão de RMN obtidos para amostras selecionadas de biocarvão (PC700, PC700_CA) e as cinzas da palha de café foram comparados usando análise de variância unidirecional (ANOVA) e teste de Tukey; as análises estatísticas foram implementadas usando o software Microsoft Excel e MATLAB, a um nível de significância $p < 0{,}05$ (ou seja, $\alpha = 0{,}05$) [137].

4.3.2.3. Relaxometria de RMN em baixo campo

As amostras de biodiesel produzidas utilizando os catalisadores de biocarvões e cinzas da palha de café e partindo de óleos de soja e de fritura, foram analisadas em um espectrômetro de RMN de baixo campo da *Fine Instrument Technology*, modelo SPECFIT HRC27, operando a 0,47 T com um magneto permanente, observando os núcleos de ^{1}H a 20 MHz. O espectrômetro é equipado com uma sonda de 10 mm, monocanal, sem controle de temperatura. A temperatura do magneto se mantém constante a 40 °C ± 0,01 °C. As curvas de decaimento dos ecos (para medida de T_2) foram adquiridos usando a sequência de pulsos CPMG [132, 138] que consiste de um pulso de 90°_x seguido por um trem de pulsos de refocalização de 180°_y, separados por um intervalo de tempo entre ecos de 1 ms ($\tau = 500\,\mu s$). Foram adquiridos 4 transientes e 6000 ecos, utilizado um tempo de repetição de 5 s. Antes

das análises por RMN-DT, 1 g das misturas foi transferido para o tubo de 10 mm de RMN. As amostras foram colocadas em banho térmico (40 °C) por 2 h, em seguida foi esperado um tempo de 5 min antes de medir cada uma das amostras para alcançarem o equilíbrio térmico com espectrômetro. As medidas foram feitas em triplicata.

Posteriormente, a transformada inversa de Laplace foi calculada partindo das curvas de decaimento dos ecos para obter a distribuição de T_2 e as respectivas áreas de cada componente, utilizando o algoritmo ILT baseado na regularização de Tikhonov [127].

4.3.2.4. Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica é usada para medir a variação da massa da amostra em função do tempo ou temperatura. Por outro lado, análise da termogravimetria derivada é a variação da massa em relação ao tempo (dm/dt) em função do tempo ou temperatura, o seja, a primeira derivada da curva de TG. Ela pode ser aplicada para estudar a estabilidade e decomposição térmica, mudanças estruturais, entre outras [139].

As curvas de (TG) foram registradas para as amostras de biocarvões e cinzas em um instrumento Shimadzu, modelo TGA-50H, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 800 e 1000 °C, respectivamente, sob fluxo de O_2 (50 ml/min). No caso das cinzas da palha de café, seguiu-se um protocolo diferente para analisar as amostras recuperadas após seu uso na reação de produção de biodiesel. Nesse caso, os experimentos foram realizados novamente sob fluxo de O_2 (50 ml/min), variando a temperatura até 1000 °C, porém as amostras foram primeiramente aquecidas a 550°C com taxa de aquecimento de 20 °C/min e permaneceram nesta temperatura por 30 minutos; essa etapa foi realizada para eliminar quaisquer vestígios de óleo, biodiesel e glicerol que poderiam estar retidos nas amostras, permitindo a comparação com base na matéria seca [92, 140–142]. Uma vez que todos os compostos restantes da reação de transesterificação foram eliminados, o aquecimento continuou, mas a uma taxa de 10 °C/min, até uma temperatura máxima de 1000 °C.

4.3.2.5. Determinação do teor de cinzas

Para determinar o teor de cinzas das amostras de biocarvões, uma massa de 1 g de cada amostra foi aquecida em ar até uma temperatura de 800 °C, utilizando uma mufla Zezimaq (modelo 2000-F). As análises foram realizadas em triplicata para cada amostra e os resultados relatados correspondem a valores médios ± desvio padrão.

4.3.2.6. Espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

A determinação de K, Ca, Fe, Mg, Na, P, S e Si foi realizada por ICP-OES utilizando um instrumento Perkin Elmer, modelo Optima 7000DV, equipado com um rotor com capacidade de 12 frascos. Para a decomposição ácida das amostras foi utilizado um forno micro-ondas (Anton Parr), modelo Multiwave GO. E para a decomposição foi inserida uma massa de 0,20 g de amostra diretamente nos frascos do micro-ondas. A seguir, foram adicionados 2,5 ml de HNO_3 concentrado, 1,5 ml de H_2O_2 30% v v^{-1} e 6 ml de água ultrapura. Os frascos foram deixados parcialmente abertos por 20 minutos, para pré-digestão, evitando assim um aumento da pressão interna antes da incidência da radiação micro-ondas. Em seguida, foram devidamente fechados e aquecidos no forno de micro-ondas. A temperatura foi elevada para 180 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min e tempo de permanência de 15 min. [143]

A determinação dos teores elementares (por ICP-OES) das cinzas foi realizada em triplicata e os resultados reportados correspondem a valores médios ± desvio padrão.

4.3.2.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)

As imagens de (MEV) foram registradas usando um instrumento Shimadzu, modelo SSX-550, acoplado a um acessório para análise de EDS para fornecer identificação elementar. As amostras foram revestidas com ouro por meio de um sistema de revestimento por pulverização a vácuo para melhorar sua condutividade elétrica e a qualidade das imagens, as quais foram obtidas com elétrons secundários e com ampliação de 500×.

4.3.2.8. Cromatografia gasosa (CG)

A composição de ácidos graxos de ésteres metílicos proveniente do biodiesel obtido pelo catalisador Cz800 pela reação de transesterificação com óleo de soja e metanol, foi analisada por um espectrômetro de massa da marca Shimadzu, modelo GCMS-QP2010 Ultra e com coluna capilar VB5 (30 m × 0,32 mm × 0,25 µm). Depois do processo de purificação com água destilada, o biodiesel foi diluído em diclorometano na concentração de 5mg/ml; a seguir, uma alíquota de 1 µl dessa solução foi injetada no modo *split*. A programação de temperaturas se iniciou em 80 °C mantendo-se fixa nesse patamar por 1 min, até 200 °C (com uma taxa de aquecimento de 6 °C/min), seguido de 2 min a 200 °C; a seguir, a temperatura continuou aumentando até 320 °C (com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min) mantendo-se por 10 min nessa temperatura. A temperatura do injetor foi mantida em 290 °C com um fluxo de gás de 1,5 ml/min [144, 145].

4.3.2.9. Análise textural

As análises de adsorção/dessorção de N_2 foram realizadas a 77 K, usando um instrumento Quantachrome, modelo Autoabsorb-1. O método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), [146] foi utilizado para determinar as áreas superficiais específicas das amostras, foi selecionadao 11 pontos para uma faixa de pressões relativas de 0,01 a 0,07. As analises foram realizadas usando o software do próprio equipamento. Cada amostra teve uma massa aproximada de 70 mg purgada durante 20 h em uma temperatura de 180 °C.

5. Resultados e Discussão

5.1. Estudos dos catalisadores de biocarvões e cinza de palha de café tratados a 700 °C e 800 °C respectivamente com óleo de soja.

Nesta seção é descrita a caracterização dos catalisadores de biocarvões de palha de café, tratados às temperaturas de 400, 500, 600, 700 e 800 °C e ativados a 700 °C. Para este trabalho também foram usadas como catalisadores as cinzas calcinadas a 800 °C. Todos os catalisadores caraterizados por DRX e analises TG, foram também testados para a síntese do biodiesel a partir de óleo de soja. Com relação às cinzas, testes de reuso são reportados ao final desta seção, com o objetivo de verificar suas potencialidades em ciclos consecutivos de catálises para obtenção de biodiesel.

5.1.1. Caracterização dos catalisadores de biocarvões e das cinzas Cz800

Na

Figura ***20*** se mostram os rendimentos finais das massas obtidas pelos tratamentos térmicos para produzir os biocarvões, biocarvão ativado e as cinzas. O rendimento decresce significativamente com o aumento da temperatura, especialmente de 400 para 500 °C, e a partir dessa temperatura o decréscimo é menor (Figura 20). Esses resultados são próximos aos reportados por Phuong *et al.* e Kiggundu e Sittamukyoto para temperaturas acima de 500 °C [147, 148]. A amostra ativada (PC700_CA) teve um rendimento menor comparado com a amostra tratada na mesma temperatura (PC700), o qual foi devido aos efeitos de ativação física com vapor tais como uma alta área superficial e volume de poro. Por último, o rendimento das cinzas foi de 5 % m/m, o que corresponde ao conteúdo das cinzas da palha de café. O rendimento de produção de cinzas para a palha de café obtido neste trabalho está de acordo com os reportados na literatura. Nesse sentido, Saenger *et al.* publicou um conteúdo de cinzas na faixa de 1 a 4 % e Kabayo *et al.* obteve rendimentos acima de 4,5 % m/m para o mesmo material [13, 149].

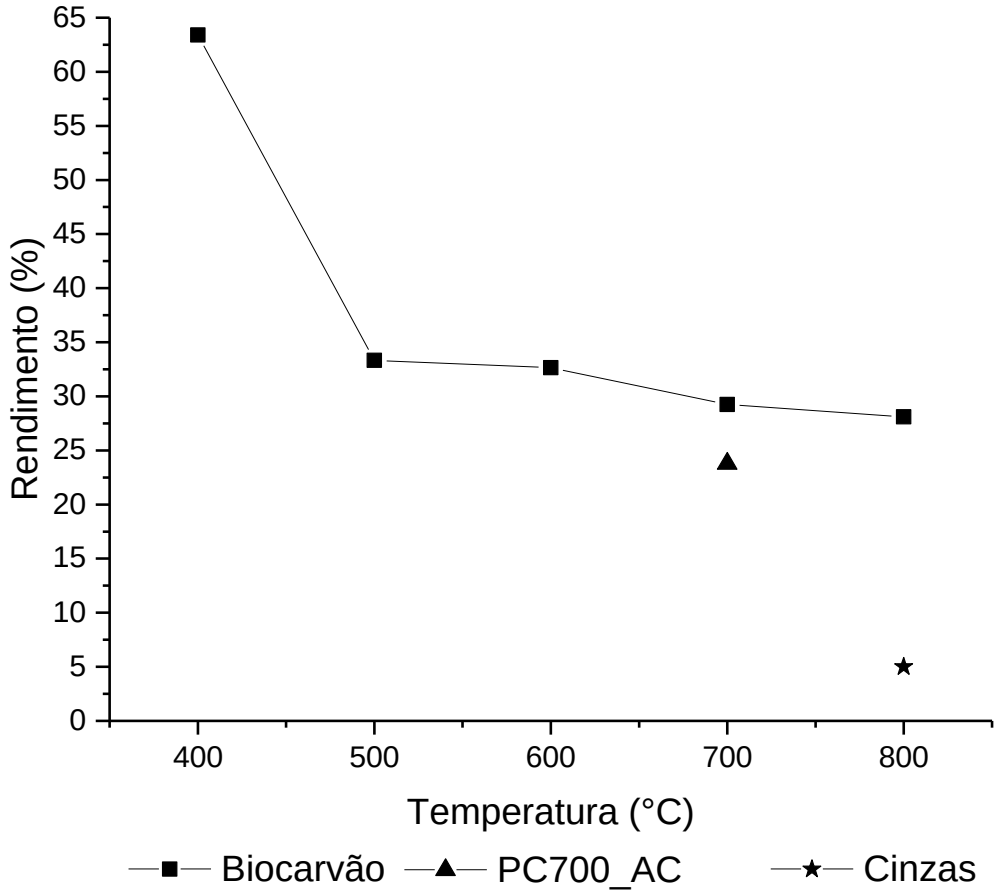

Figura 20. Rendimentos em massa obtidos na produção das amostras de biocarvão, biocarvão ativado (PCC700_AC) e cinzas.

Análises de espectroscopia de RMN no estado sólido foram utilizadas para caracterizar as amostras, inclusive a palha de café em seu estado natural. A Figura 21 mostra os espectros de RMN de ^{13}C no estado sólido da palha de café (natural), onde é apresenta sinais associados aos principais componentes da estrutura lignocelólusica (celulose, hemicelulose e lignina), conforme publicado previamente [68, 150–152]. Esses sinais podem ser identificados com os átomos de carbonos na unidade repetitiva da anidroglicose, comum na celulose e hemicelulose: 105,4 ppm para C1; 73,1 e 74,3 ppm para C2,3,5; sinais em 83,3 e 89,0 ppm para C4 e finalmente 65,1 ppm para C6. Também são observados sinais em 21,5 e 172,8 ppm devido aos grupos metil e carboxil presentes em grupos acetatos na hemicelulose. Para a lignina, os sinais estão em 56,6 ppm (grupos metóxi) e no intervalo de 115,5 a 153,8 ppm (carbonos aromáticos) [153, 154].

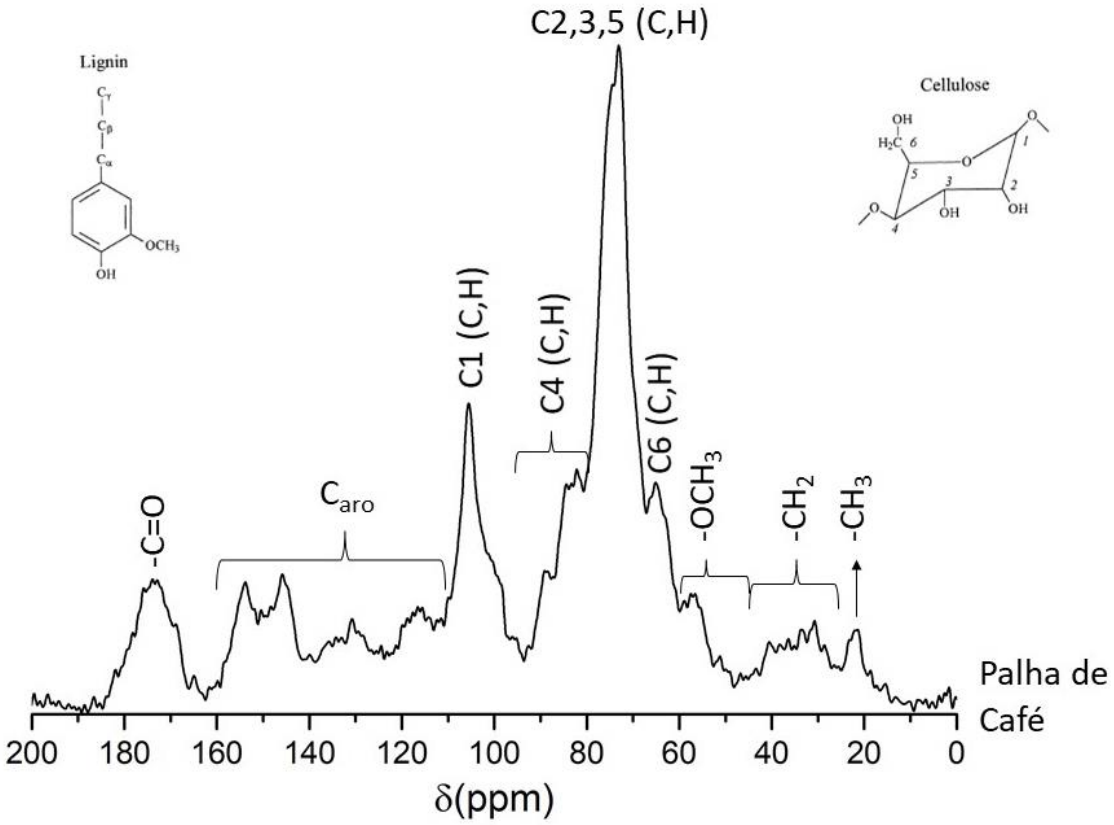

Figura 21. Espectro da palha de café natural obtido por CP/MAS. Os símbolos C e H indicam os sinais associados com grupos específicos, que são parte das estruturas de celulose (C) e hemicelulose (H), juntamente com os números convencionalmente usados para identificar átomos de *c*.

A Figura 22a mostra os espectros de RMN de ^{13}C no estado sólido dos biocarvões tratados em diferentes temperaturas. Os espectros são identificados ao lado com nomes que sinalizam as temperaturas de tratamentos. Os espectros das amostras de biocarvões são dominados por um sinal bem definido e largo, com deslocamentos químicos na faixa de 130 e 120 ppm, os quais provêm dos átomos de carbonos nos domínios aromáticos [152, 155, 156]. Esse resultado evidencia que os tratamentos térmicos foram eficazes na quebra da estrutura lignocelulósica da matéria-prima, apontando para um rearranjo dos átomos de carbono nos planos tipo grafeno que constituem a estrutura turbostrática do biocarvão [67, 157]. À medida que a temperatura de tratamento térmico é aumentada, os sinais de C_{aro} são progressivamente deslocados para deslocamentos químicos menores. Esse efeito é consequência do campo magnético local produzido pelos elétrons deslocalizados nos planos tipo grafeno, cujos tamanhos laterais crescem progressivamente com o aumento da temperatura de tratamento [158].

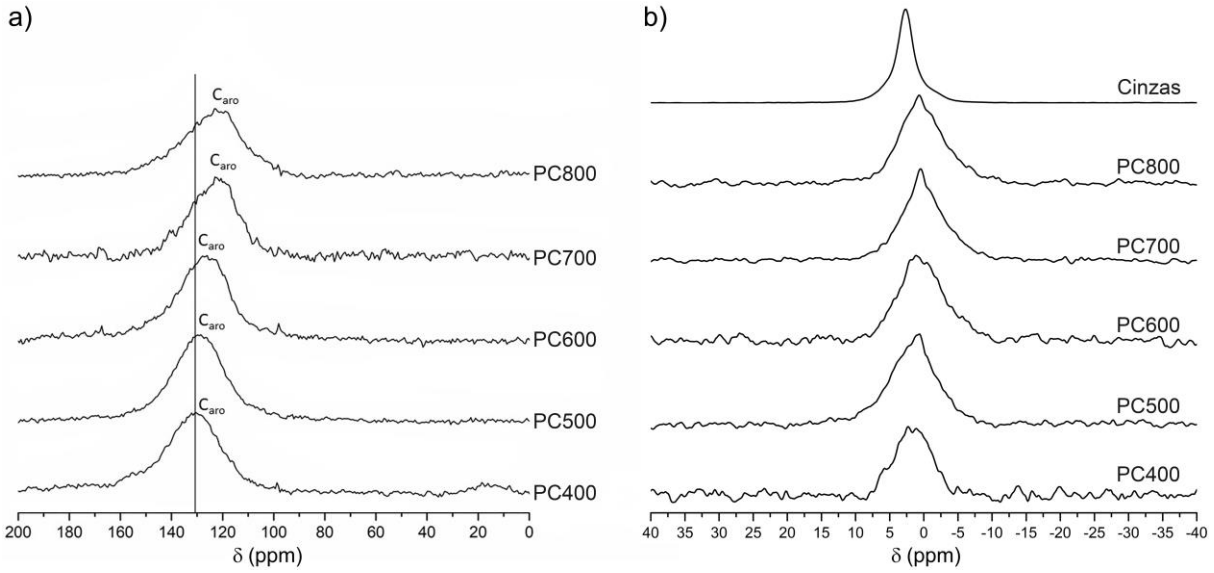

Figura 22.a) Espectros de RMN de ^{13}C registrado com CP/MAS (palha de café natural) ou DP/MAS (biocarvões) para as amostras indicadas. **b)** Espectros de RMN de ^{31}P DP/MAS registrados para as amostras de biocarvões e cinzas.

A presença de compostos contendo fósforo nas amostras de biocarvões foi investigada por RMN de ^{31}P em estado sólido, tal como se mostra na Figura 22b. Todos os espectros são dominados por sinais largos cobrindo a faixa entre 10 e -10 ppm aproximadamente. Esse intervalo de deslocamento químico é típico para diferentes grupos de fosfato presentes na palha de café carbonizada [68], além de outros materiais como biocarvões, lodo de esgoto, cama de frango, fertilizantes e amostras de solos [159, 160]. Espectros similares foram obtidos para as cinzas de palha de café, sugerindo que esse sinal pode ser associado a fosfatos inorgânicos. Esses espectros indicam que os ambientes químicos dos grupos que contêm fosforo não mudam significativamente para as amostras de biocarvões preparadas a diferentes temperaturas, sendo também similares aos encontrados no caso das cinzas.

É interessante observar que a maioria dos espectros de RMN de ^{31}P obtidos para as amostras de biocarvões exibem um ombro em torno de 7,8 ppm, correspondendo a um deslocamento químico típico de ortofosfato inorgânico encontrado em extratos de solos e também em amostras sólidas [161]. Esse sinal é mais claramente observado (como um pico bastante estreito) quando são usados tempos curtos de repetição, como pode ser notado na série de espectros mostrados

na Figura 23, os quais foram registrados para a amostra PC500 com diferentes tempos de repetição. Esse resultado sugere que o ortofosfato inorgânico apresenta um tempo de relaxação spin-rede T_1 curto em comparação com a contribuição dominante de grupos fosfatos, provavelmente orgânicos no material (com deslocamentos químicos entre 2,5 e 0 ppm).

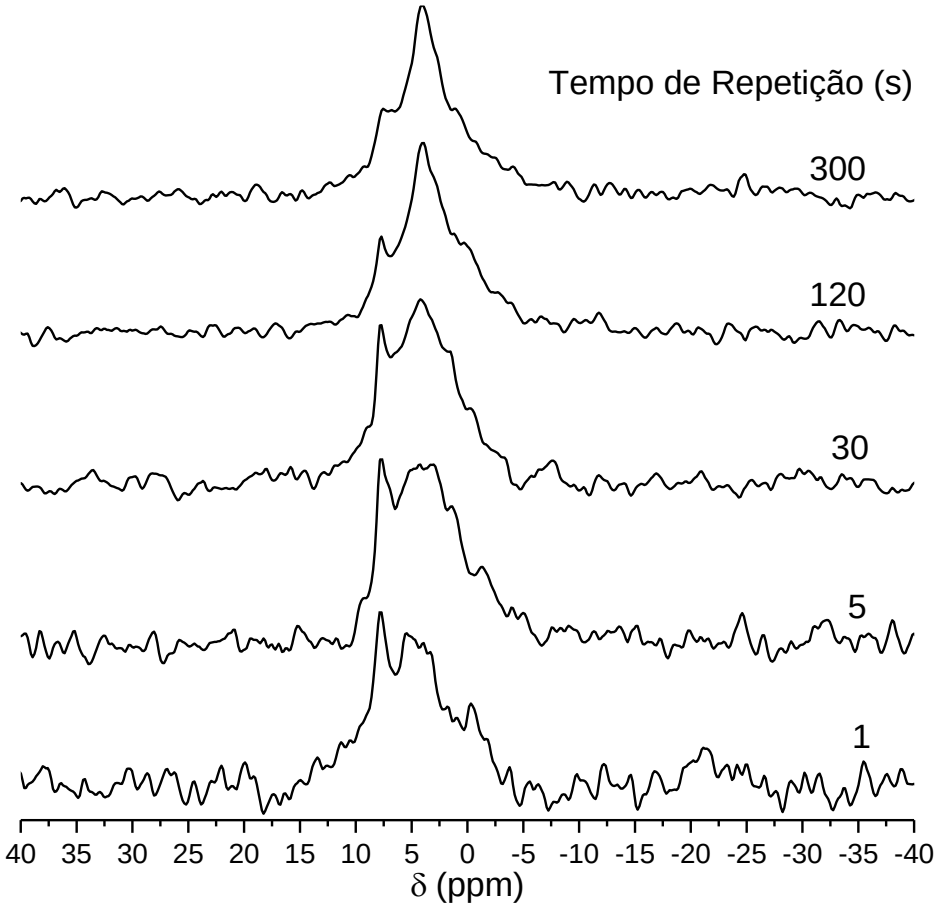

Figura 23. Espectros de RMN de ^{31}P DP/MAS registrados com diferentes tempos de repetição para a amostra de biocarvão PC500.

Esse resultado também indica que a observação desse sinal é principalmente dependente do grau de hidratação do material. Por esse motivo, o espectro mostrado na Figura 23 para a amostra PC500 com um tempo de repetição de 120 s não é idêntico ao espectro obtido para a mesma amostra, e mostrado na Figura 22b, o qual foi adquirido após a amostra permanecer durante um tempo significativamente mais longo girando no rotor e, assim, liberando continuamente a água adsorvida. Deve se ressaltar que Hunger *et al.* atribuíram um sinal similarmente estreito (em 6,4 ppm) em espectros de RMN de ^{31}P em amostras de cama de frango à ocorrência de grupos HPO_4^{-2} interagindo com água adsorvida fisicamente [159]. Nesse mesmo estudo, contribuições mais largas próximas a 0 ppm foram associadas a ortofosfatos

inorgânicos interagindo com diferentes tipos de cátions [161]. Uma interpretação semelhante pode ser dada aos sinais presentes nos espectros mostrados na Figura 22b e na Figura 23, os quais podem ser atribuídos a uma distribuição heterogênea de grupos fosfatos inorgânicos interagindo com água adsorvida (especialmente no caso das amostras de biocarvões) e com cátions metálicos (como K^+ e Ca^{2+}) presentes no material.

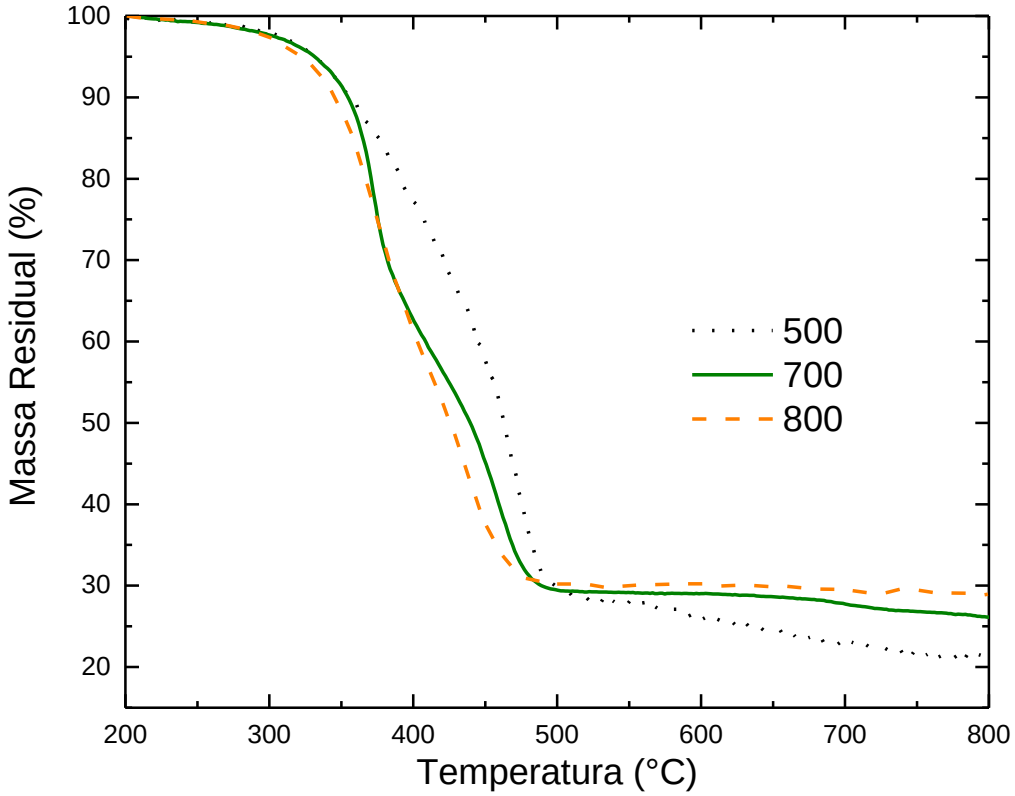

Figura 24. Curvas de TG registradas para as amostras de biocarvões em atmosfera oxidante.

Curvas de TG registradas sob atmosfera oxidante para amostras de biocarvões são mostradas na Figura 24. Perda de massa até 200 °C, faixa que não é mostrada na figura, está associada à liberação de água absorvida. A principal queda de massa se verifica na faixa de temperaturas entre 300 e 550 °C, devida à combustão da matriz carbonosa, previamente identificada nos espectros de RMN de ^{13}C (Figura 22a) como composta por planos tipo grafeno. A massa residual após a combustão desses materiais (relacionada com seus teores de cinzas em base seca) apresenta valores no intervalo de 28-30 % m/m para as amostras de biocarvões termicamente tratadas em diferentes temperaturas. A pequena perda de massa em temperaturas mais altas (acima de ~550 °C) é devida à decomposição de carbonatos (por exemplo, $CaCO_3$) presentes nas cinzas [130].

A análise química (por ICP-OES) realizada nas cinzas derivadas da palha de café identificou a presença de K (30 ± 1 % m/m) e também de Ca (7,9 ± 0,3 % m/m) como elementos dominantes. Outros metais, em particular, Mg, Na e Fe, apresentaram menores teores (2,20 ± 0,09; 0,57 ± 0,03 e 0,21 ± 0,01 % m/m, respectivamente). Por fim, a análise também permitiu identificar a presença de outros elementos como P, S e Si, com suas respectivas concentrações de 1,68 ± 0,04; 1,22 ± 0,05 e 1,12 ± 0,06 % m/m, respectivamente. Assim, os elementos dominantes detectados nas cinzas foram K e Ca, seguidos por pequenas quantidades de Mg, P, S e Si. Essa composição química das cinzas está de acordo com os resultados de estudos anteriores realizados em outras amostras de palha de café [161].

Os padrões de DRX registrados para as amostras de biocarvões preparadas a diferentes temperaturas são mostrados na Figura 25. As principais fases detectadas nessas amostras correspondem aos carbonatos de Ca e K, conforme indicado na figura, e estão em concordância com a composição química das cinzas identificada por ICP-OES. Existem pequenas alterações na cristalinidade e quantidades dessas fases em função da temperatura de tratamento térmico, como a diminuição da intensidade relativa dos picos de difração associados ao $CaCO_3$ conforme a temperatura aumenta. Fases semelhantes também são detectadas no difratograma de raios-X correspondente às cinzas, conforme mostrado na Figura 26. Esse difratograma foi ajustado pelo método Rietveld considerando as contribuições das seguintes fases dominantes: $K_2Ca(CO_3)_2$ e $K_2CO_3.1{,}5H_2O$, com percentuais de fases de 32 ± 1 e 68 ± 1 % e tamanhos médios de cristalito de 123 ± 5 e 24 ± 1 nm, respectivamente.

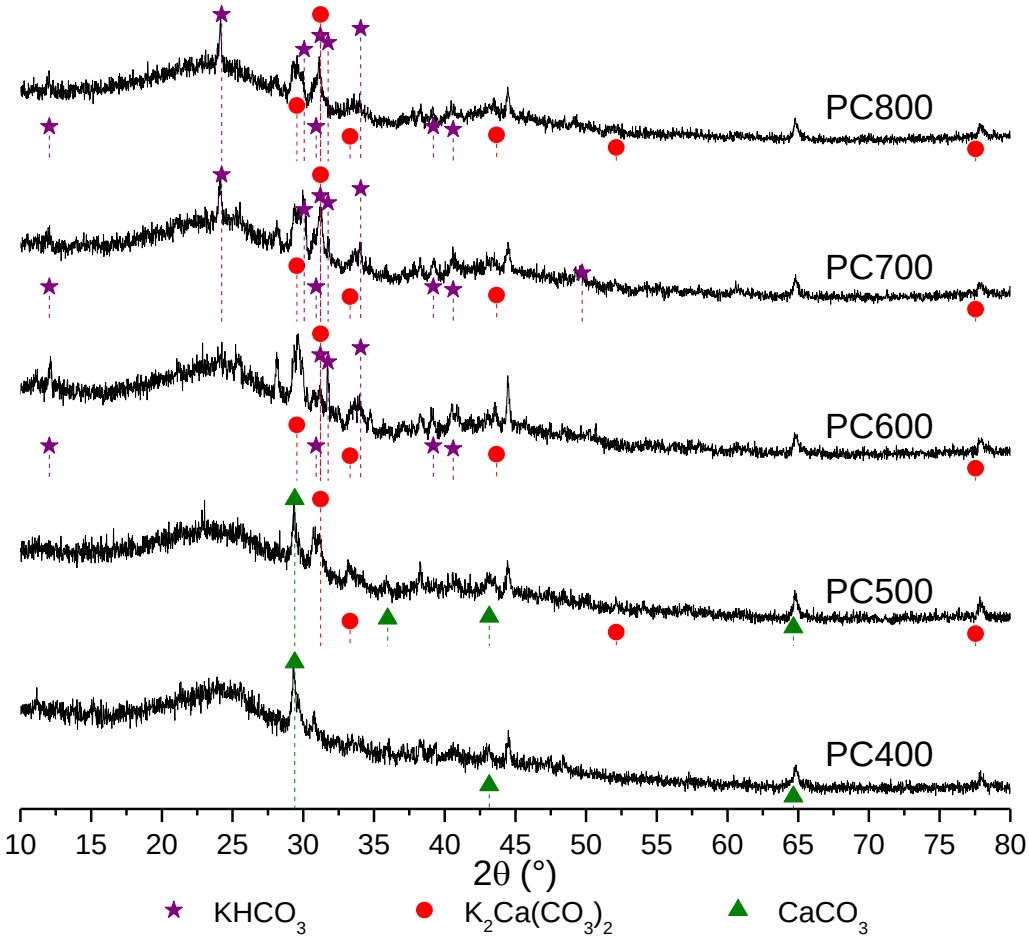

Figura 25. Padrões de DRX registrados para as amostras de biocarvões preparadas em diferentes temperaturas. As principais contribuições decorrem das fases: $K_2Ca(CO_3)_2$, com ficha cristalográfica JCPDS-PDF # 21-1287; $KHCO_3$ com ficha cristalográfica JCPDS-PDF # 12-0292;$CaCO_3$, com ficha cristalográfica JCPDS-PDF # 47-1743 [162].

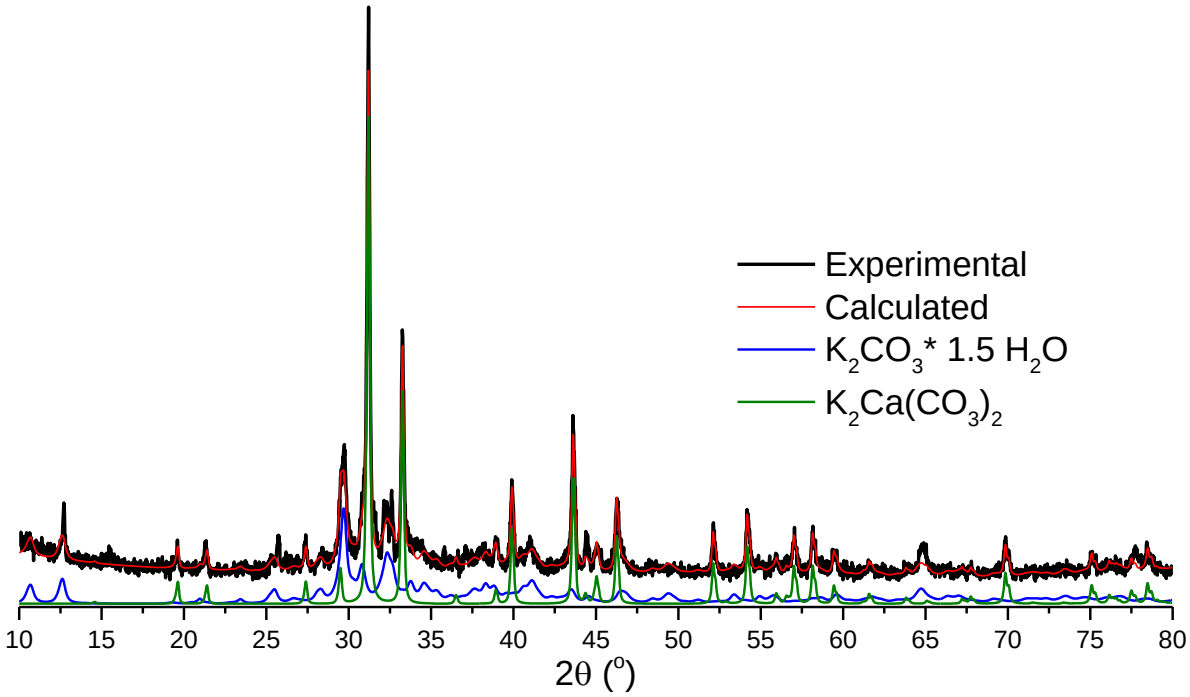

Figura 26. Padrão de DRX registrado para a amostra de cinzas de palha de café. O ajuste do difratograma mediante o método Rietveld considerou as contribuições das fases indicadas. $K_2Ca(CO_3)_2$, ficha cristalográfica JCPDS-PDF # 21-1287 e $K_2CO_3.1{,}5H_2O$, ficha cristalográfica JCPDS-PDF # 11-0655 [162].

O espectro EDS completo obtido para essa amostra é mostrado na Figura 27. A Figura 28 mostra a imagem obtida por MEV e os correspondentes mapas elementares obtidos por EDS obtidos para a amostra PC700. A imagem de MEV mostra as características comumente observadas para biocarvões e outros materiais carbonosos tratados termicamente. Observa-se a presença de canais e espaços vazios originados da estrutura da parede celular, juntamente com rachaduras e cavidades produzidas durante o processo de carbonização [51,104]. O mapa elementar C Kα obtido por EDS confirma que a maior parte dessa matriz é composta por carbono. Várias partículas dispersas irregularmente por toda a superfície da amostra também são observadas na imagem de MEV. Os mapas de EDS mostram que essas partículas são ricas em Ca e/ou K, estando o oxigênio presente também em quantidades significativas nas mesmas regiões. Esses resultados estão de acordo com estudos anteriores realizados em biocarvões de palha de café e com os resultado de DRX discutidos anteriormente que mostraram uma presença significativa de carbonatos de K e Ca nas amostras de biocarvões [164].

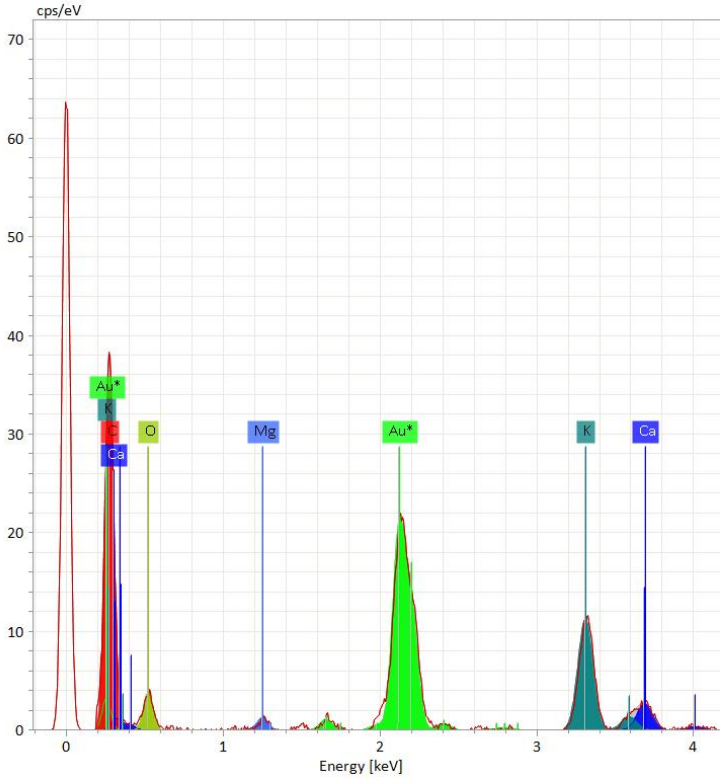

Figura 27. Mapa dos elementos obtidos por EDS para o catalisador de biocarvão PC700.

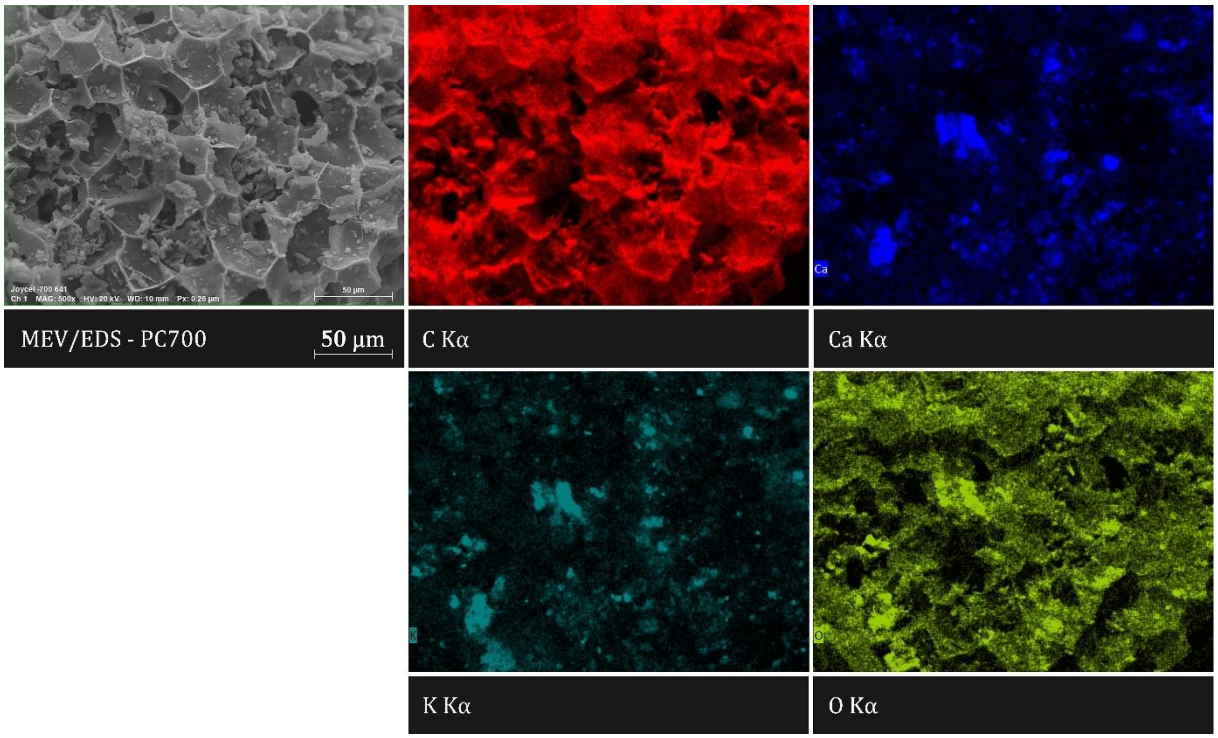

Figura 28. Imagem de MEV obtida para a amostra PC700 (acima/esquerda) e os mapas elementares obtidos por EDS para os elementos C, Ca, K e O.

Resultados semelhantes são observados no espectro de EDS mostrado na Figura 29 e nas análises de MEV/EDS obtidos para as cinzas de palha de café que

são mostrados na Figura 30. Verifica-se que K, Ca e O são os elementos dominantes, também com a observação de uma quantidade significativa de P. Esses elementos encontram-se distribuídos homogeneamente por toda a superfície, dentro da escala de comprimento das imagens registradas. A observação de K e Ca como elementos dominantes nas imagens de MEV/EDS das cinzas concorda com os resultados de ICP-OES e DRX, como esperado. A identificação de regiões ricas em P é consistente com a existência de grupos fosfatos, conforme detectado por espectroscopia de RMN de ^{31}P no estado sólido obtidas nessa amostra.

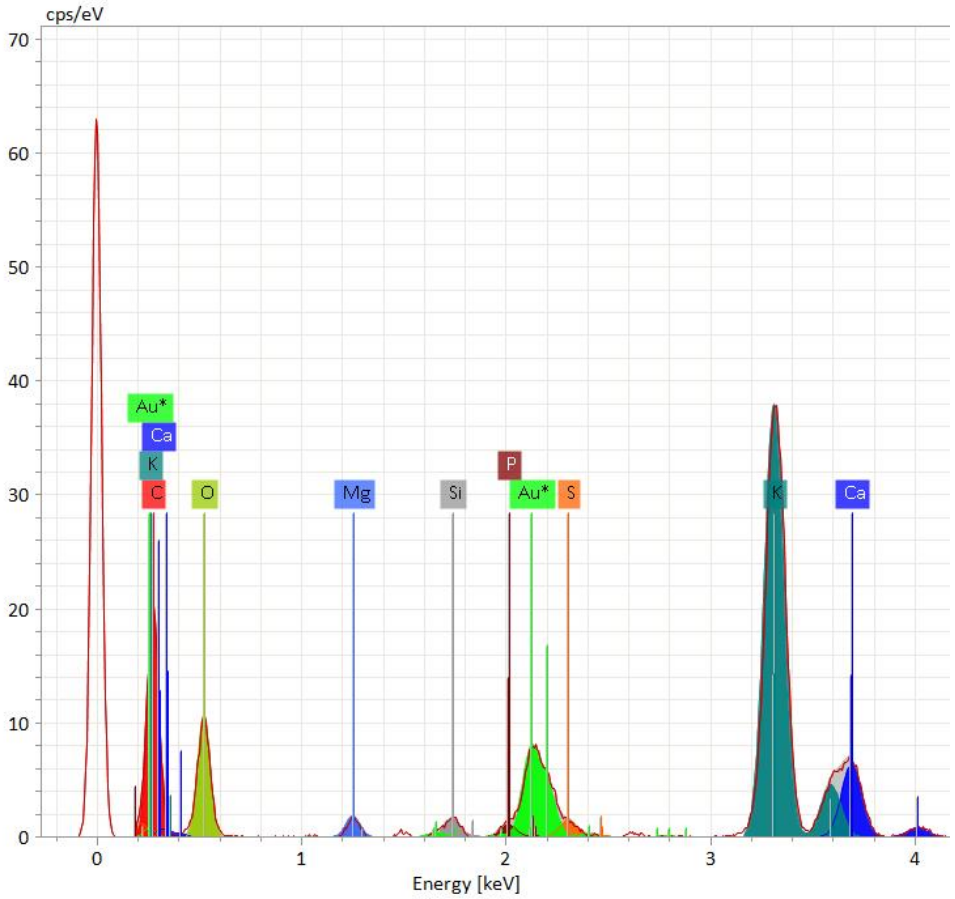

Figura 29. Mapa dos elementos obtidos por EDS para o catalisador de Cinzas

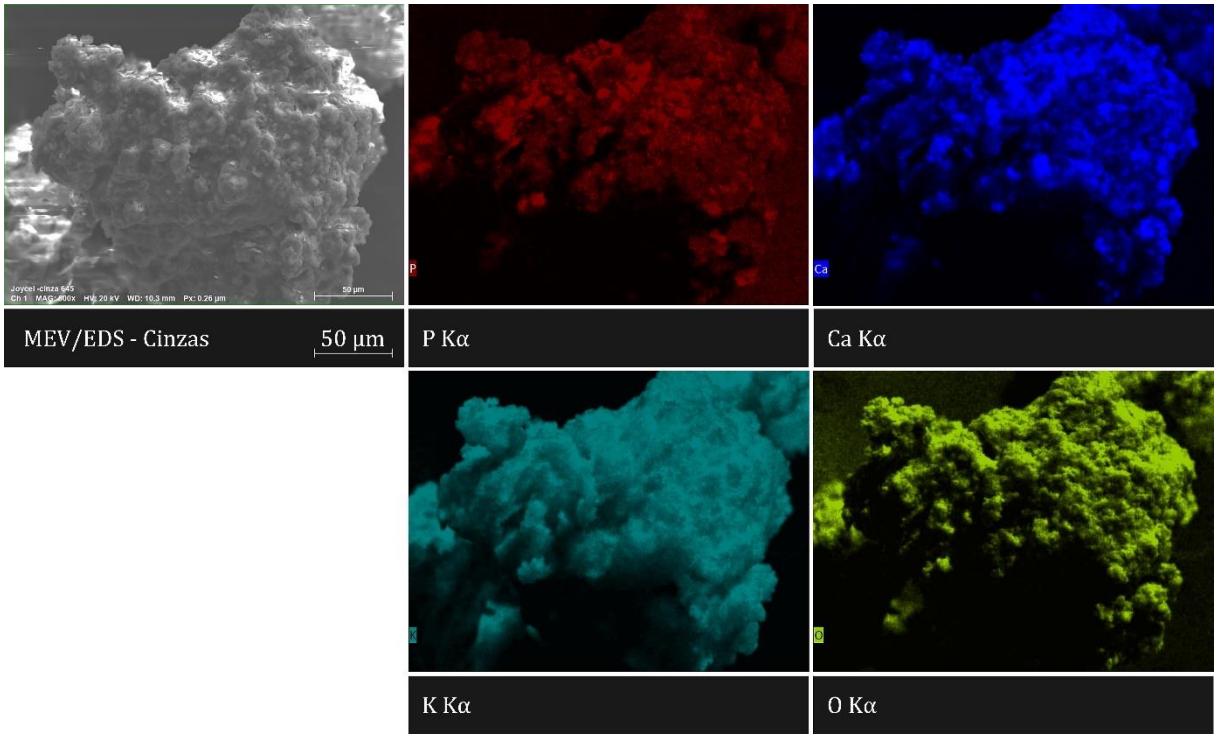

Figura 30. Imagem MEV obtida para a amostra de cinzas de palha de café (acima/esquerda) e os mapas elementares obtidos por EDS para os elementos P, Ca, K e O.

5.1.2. Testes catalíticos

Conforme descrito na seção experimental 4.2.3, as amostras de biocarvões e cinzas foram utilizadas como catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol para obtenção do biodiesel. A conversão em biodiesel em cada caso foi calculada usando RMN de ^{1}H do produto líquido da reação, conforme descrito na seção 4.3.2.2 e indicado na Equação 31. Os valores de conversão mostraram-se dispersos para as diferentes amostras de biocarvões. As taxas de conversão tiveram valores acima de 66% na maioria dos casos, sem uma dependência clara com relação à temperatura de tratamento térmico de cada amostra. Os resultados obtidos para um conjunto selecionado de amostras (com o melhor desempenho catalítico) são mostrados na Tabela 5. Para fins de comparação, a tabela inclui os resultados obtidos para as cinzas de palha de café, a amostra de biocarvão preparada a 700 °C, e a amostra de biocarvão preparada à mesma temperatura, porém ativado com vapor de água.

Tabela 5. Valores de conversão em biodiesel (determinada por RMN de ^{1}H) das reações de transesterificação realizadas usando catalisadores de biocarvões e cinzas de palha de café, juntamente com valores de área superficial específica e teores de cinzas dos catalisadores. †

Amostra	C_{RMN} (%)*	Área superficial especifica (m^2/g)	Teor de cinza (%)
PC700	66(5)[a]	29(3)	28.8(0.7)
PC700_CA	74(1)[b]	204(20)	26(2)
Cz800	93(1)[c]	-	-

†Os números entre parênteses indicam as incertezas que afetam os algarismos menos significativos.

*Letras minúsculas sobrescritas indicam diferenças significativas entre as médias com um nível de significância de $p < 0{,}05$.

A maior conversão em biodiesel foi alcançada para a amostra de cinzas, o que é explicado por seus altos teores de sais de Ca e K (ou seja, $K_2CO_3.1{,}5H_2O$ e $K_2Ca(CO_3)_2$), conforme identificado pelos resultados de ICP-OES e DRX. Estudos anteriores mostraram que o sal K_2CO_3 exibe alta atividade catalítica na produção de biodiesel, embora a recuperação do catalisador seja bastante baixa devido à grande solubilidade desse sal no meio reacional [83]. Espera-se, assim, que a presença desses sais nas cinzas da palha de café contribua positivamente para facilitar a reação entre o metanol e o óleo de soja, aumentando a produção de biodiesel. Essa alta taxa de conversão para a amostra de cinzas de palha de café também concorda com trabalhos anteriores na literatura que tratam de cinzas derivadas de outros precursores (como casca de coco e casca de arroz), onde foram relatadas taxas de conversão acima de 90% [165].

Foi realizada uma análise estatística dos valores de conversão em biodiesel obtidos para as amostras indicadas na Tabela 5 (amostras de biocarvões PC700 e PC700_CA, além das cinzas de palha de café). Os resultados do teste ANOVA unilateral (realizado com α=0,05) forneceram um valor da variável F=64,11 que é dez vezes maior que o valor crítico (F_c=5,64) derivado da distribuição F com α=0,05 e incluindo os respectivos graus de liberdade. Além disso, o valor de p correspondente

foi consideravelmente menor do que o nível de significância ($p=8,98\times10^{-5}<0,05$). Isso indica a rejeição da hipótese nula (ou seja, médias iguais), apontando assim para a existência de pelo menos um catalisador com uma conversão em biodiesel diferente. O teste de Tukey foi então realizado e confirmou a existência de diferenças significativas entre os valores de conversão de biodiesel para os três catalisadores analisados, conforme indicado na Tabela 5.

No caso das amostras de biocarvões, os valores reduzidos de conversão em biodiesel são consistentes com a menor quantidade de sais inorgânicos por unidade de massa do material. A Tabela 5 confirma tal tendência. Dentre as amostras de biocarvões analisadas neste trabalho, o melhor desempenho foi obtido para o catalisador de biocarvão ativado, que apresenta maior área superficial específica (o que leva a uma alta dispersão dos compostos inorgânicos por toda a superfície do material). Apesar dos valores menores de conversão no caso dos biocarvões, seu uso como catalisadores heterogêneos (em vez das cinzas) pode ser considerado benéfico do ponto de vista ambiental. O uso de biocarvões evita a emissão de CO_2 que acontece durante a obtenção das cinzas a partir do precursor orgânico. Assim, mesmo apresentando uma conversão moderada em biodiesel (em comparação com as cinzas), pode ser preferível escolher uma amostra de biocarvão derivada da palha de café como uma alternativa ambientalmente favorável aos catalisadores heterogêneos convencionais usados na produção de biodiesel.

Mecanismo de transesterificação

Em uma catálise heterogênea o mecanismo de reação ocorre na superfície do catalisador, em contraste com o caso homogêneo. A Figura 31 mostra o mecanismo de reação usando as fases identificadas nas análises de DRX (por exemplo, $K_2Ca(CO_3)_2$. É possível explicar a atividade catalítica deste composto considerando o mecanismo para um catalisador heterogêneo de base sólida [39]. Na primeira etapa, o metanol interage com a superfície do catalisador, polarizando a ligação entre o alcóxido e o hidrogênio ($RO^{\delta-}$----$H^{\delta+}$). Isso acontece porque a superfície do catalisador contém K^+ e (CO_3^{2-}), então (RO^-) interage com K^+ e H^+ interage com (CO_3^{2-}). É importante ressaltar que se espera que a fase ativa esteja relacionada ao K_2CO_3 e não ao $CaCO_3$, uma vez que este último composto não é um catalisador eficiente nas

condições de síntese utilizadas neste trabalho [166]. Após essa etapa, a carbonila do éster triglicerídeo reage com o metóxido através de uma reação de superfície, gerando um intermediário tetraédrico. Isso subsequentemente resulta na formação do éster metílico devido à quebra da ligação entre o carbono e o oxigênio do grupo carbonila. Na última etapa, o oxigênio do intermediário tetraédrico remove o hidrogênio encontrado na região de alta densidade eletrônica do catalisador (CO_3^{2-}). Isso gera o diglicerídeo, que será inserido novamente no meio reacional úmido junto com o catalisador livre, a fim de repetir o mecanismo catalítico. No caso da fase $K_2CO_3.1{,}5H_2O$, a reação não pode ser explicada pelo mecanismo acima, pois este sal desprotona o metanol formando o alcóxido no meio da reação [167]. Portanto, neste caso particular, espera-se que o mecanismo de síntese do biodiesel ocorra principalmente de forma homogênea devido ao (CO_3^{2-}) ser uma base.

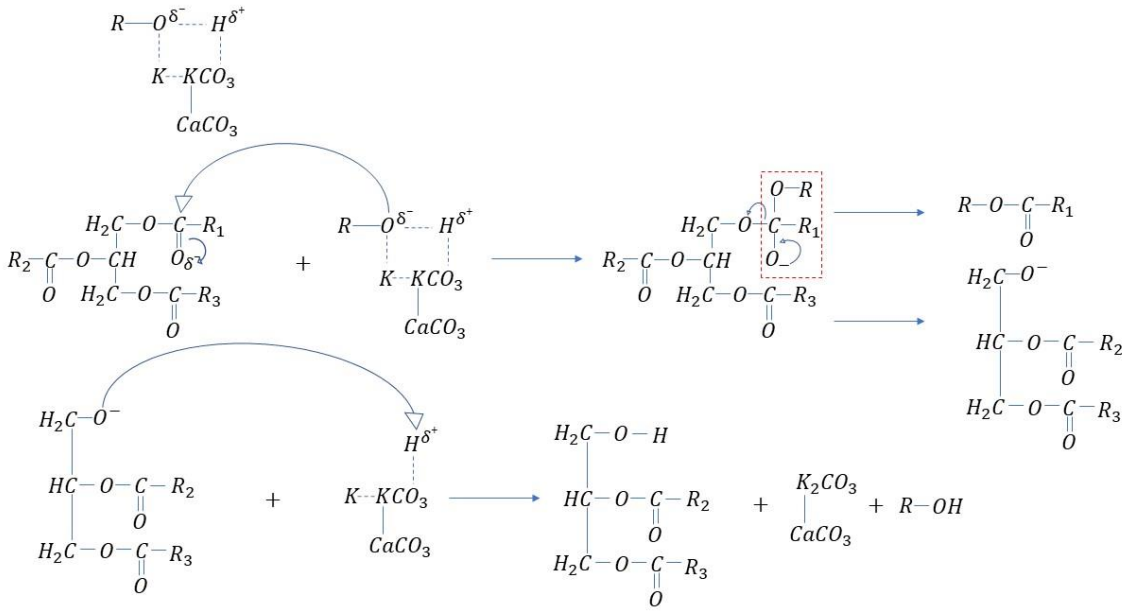

Figura 31. Proposta do mecanismo de reação utilizando o sal $K_2Ca(CO_3)_2$

Teste de reuso

Na sequência do estudo, foi investigada a reutilização dos catalisadores preparados em sequências ou ciclos sucessivos de síntese de biodiesel. Como as cinzas da palha de café contêm os sais inorgânicos responsáveis pela atividade catalítica desses materiais, os testes de reutilização foram realizados com essa amostra. Conforme descrito anteriormente, após cada ciclo de reutilização, o

catalisador foi removido da solução e armazenado a 100 °C por 16 h antes de ser reutilizado em um novo ciclo. É importante ressaltar que não foi feita nenhuma tentativa de recuperar as frações de catalisador que foram dissolvidas na camada glicerol/metanol produzida após a reação, como foi feito em investigações anteriores [83]. Portanto, os resultados aqui relatados correspondem exclusivamente ao reaproveitamento da fração sólida que foi separada desses produtos por um procedimento simples de secagem.

Os resultados obtidos em três testes consecutivos de reutilização realizados com a amostra de cinzas da palha de café como catalisador mostraram uma queda pequena na taxa de conversão de biodiesel após o primeiro uso (de 94 para 88 % no segundo uso). No entanto, no terceiro uso, houve uma perda significativa de desempenho do catalisador, com a conversão de biodiesel caindo para apenas 8%. Esses resultados indicam que as fases previamente identificadas como responsáveis pela atividade catalítica (principalmente sais de potássio) foram removidas do catalisador sólido para o meio reacional, indicando uma remoção quase completa após o terceiro uso.

Como mencionado acima, esse comportamento é consistente com a alta solubilidade dos sais de potássio em metanol e glicerol. Malins [83] relatou um estudo abrangente com quatro sais, incluindo carbonato e fosfato de potássio. Foi avaliado o desempenho desses sais como catalisadores na produção de biodiesel por transesterificação de óleo de canola, bem como a recuperação, reutilização e estabilidade de cada catalisador em ar e álcoois polares (metanol e glicerol). Os resultados obtidos indicaram que, apesar de apresentarem bons desempenhos catalíticos, os sais de potássio são altamente solúveis em misturas metanol/glicerol, o que dificulta os processos de recuperação e reutilização. A taxa de recuperação do catalisador foi bastante baixa, atingindo um valor de 6,7% da quantidade inicial de K_2CO_3 [83]. Resultados semelhantes também foram mencionados em outros estudos que tratam de materiais (por exemplo, cinzas ou biocarvões) derivados de precursores naturais, com relatos de quedas de eficiência de cerca de 60% entre o segundo e o quinto ciclo de reutilização [168, 169].

A fim de esclarecer as mudanças químicas que ocorrem nos catalisadores durante os ciclos de reutilização, análises de TG foram realizadas nas cinzas da palha de café após cada ciclo de reutilização. As curvas de TG obtidas após cada ciclo foram

comparadas com a curva de TG registrada para a amostra antes da primeira reação. Esses resultados são mostrados na Figura 32. As amostras recuperadas após cada ciclo de reação são rotuladas como Cinzas_R1, Cinzas_R2 e Cinzas_R3, onde os números indicam o número de ciclos de reação, enquanto a amostra original de cinzas de palha de café é identificada como Cinzas na Figura 32. Conforme mencionado na seção 4.3.1, as massas relativas de todas as amostras indicadas na Figura 32 foram normalizadas a 550 °C, após a remoção dos resíduos da reação de transesterificação (vestígios de óleo, biodiesel e glicerol), permitindo uma comparação do comportamento térmico dessas amostras com base na matéria seca.

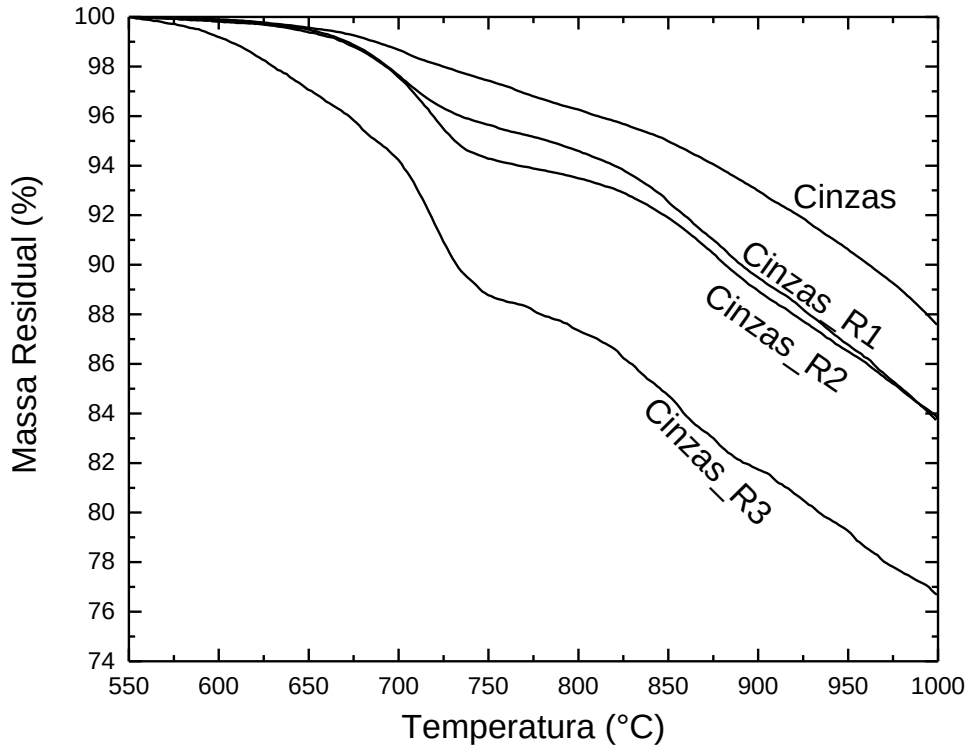

Figura 32. Curvas de TG registradas baixo em atmosfera oxidante para o catalisador das cinzas da palha de café antes da reação de transesterificação e após cada ciclo de reuso.

Essas curvas de TG mostram que há um aumento progressivo na perda de massa na faixa entre aproximadamente em 650 e 800 °C para as amostras de cinzas de palha de café utilizadas em cada ciclo consecutivo. Esta perda de massa está associada à decomposição do $CaCO_3$ (calcita) [130]. As diferenças no comportamento térmico dessas amostras são especialmente acentuadas a partir do terceiro ciclo de reação, correspondendo assim à queda mais significativa na conversão de biodiesel. Isso indica que os catalisadores recuperados são mais ricos em $CaCO_3$, pois espera-se que os sais de potássio se dissolvam no meio reacional líquido (contendo uma mistura de metanol e glicerol) [83]. Esse resultado está de acordo com os reportados

na ref. [170], onde os autores compararam cinzas de madeira de oliveira, antes e depois da remoção com água, observando uma perda de massa na faixa entre 600 e 780 °C. Nesse estudo, o principal efeito da remoção foi então o enriquecimento dos materiais removidos em minerais carbonáticos (especialmente calcita), após a remoção dos compostos de K, Na, P e Cl. Espera-se que um efeito semelhante ocorra quando as cinzas da palha de café são usadas como catalisadores em ciclos consecutivos de reação de transesterificação. Como os catalisadores recuperados são mais ricos em $CaCO_3$ e considerando que este composto apresenta baixa atividade catalítica na reação de transesterificação [166], é de se esperar uma queda significativa na conversão em biodiesel em ciclos consecutivos de reutilização.

Esses aspectos também podem ser verificados observando os padrões de DRX dos mesmos catalisadores recuperados, que são mostrados na figura 33. As mudanças mais aparentes observadas nos catalisadores recuperados após cada ciclo de reação correspondem a uma redução nas intensidades absolutas dos difratogramas (correspondendo a uma diminuição na quantidade de fases cristalinas), além do alargamento dos picos de difração, indicando uma redução na cristalinidade das fases restantes. Essas mudanças são mais perceptíveis na comparação entre os padrões de DRX da amostra recuperada após o terceiro ciclo de reação, correspondendo a uma queda significativa na conversão em biodiesel. Esses resultados corroboram a discussão anterior, pois, a partir do terceiro ciclo, os sais de potássio (solubilizados no meio reacional) são removidos dos catalisadores e a fase principal corresponde ao $CaCO_3$ (ainda que com baixa cristalinidade) e que apresenta atividade catalítica reduzida na reação de transesterificação.

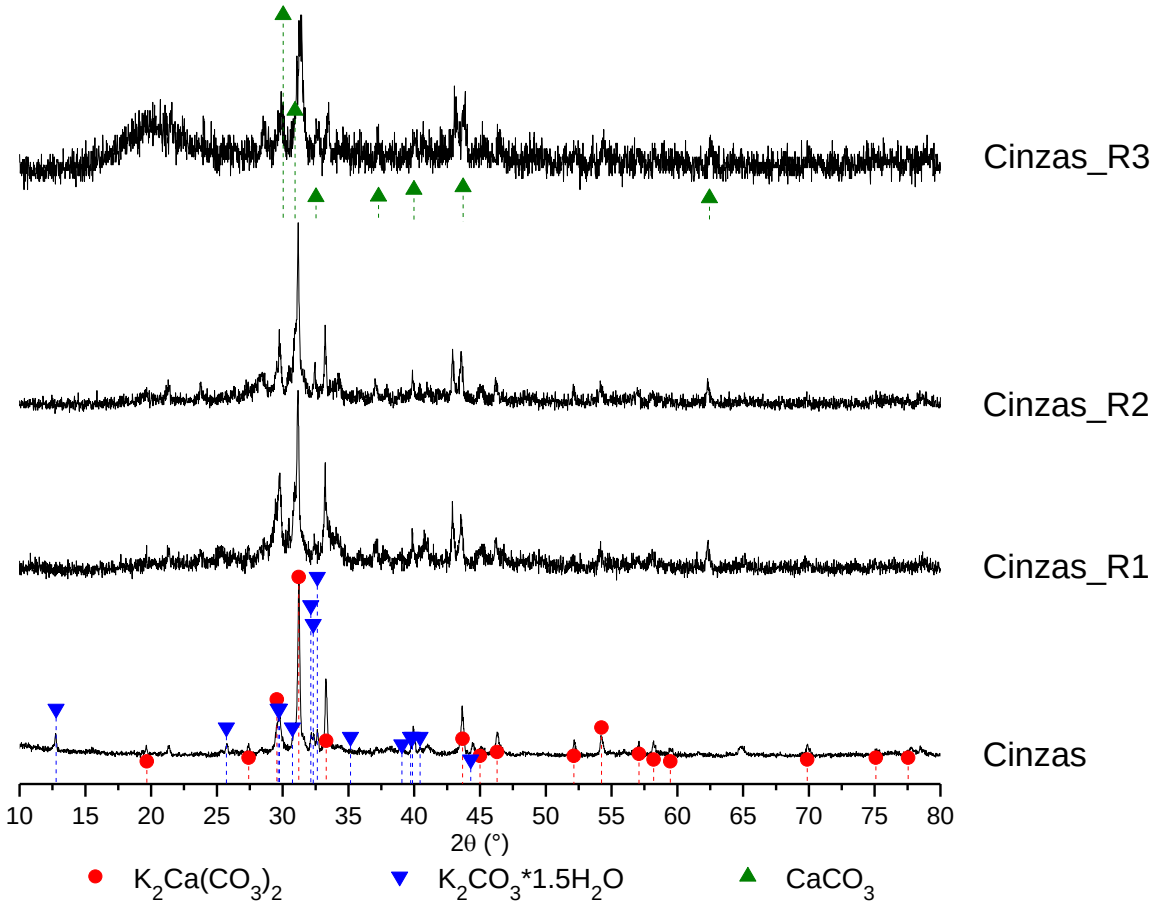

Figura 33. Padrões de DRX registrados para amostra de cinzas da palha de café antes da reação de transesterificação e após cada um dos três ciclos de reuso. $K_2Ca(CO_3)_2$, ficha cristalográfica JCPDS-PDF # 21-1287; $K_2CO_3.1,5H_2O$, ficha cristalográfica JCPDS-PDF # 11-0655; $CaCO_3$, ficha cristalográfica JCPDS PDF # 87-1863 [162].

5.1.3. Avaliação do biodiesel obtido pelo catalisador Cz800

A Figura 34 mostra o cromatograma gasoso dos ésteres metílicos do biodiesel obtido, utilizando como catalisador a amostra de Cz800 da palha de café. Na imagem são observados 10 picos, sendo que os picos 2, 4, 5 e 7 são os mais intensos. Os resultados dos constituintes químicos dos ácidos graxos com seus respectivos tempos de retenção e concentrações relativas são mostrados na Tabela 6 [144, 171, 172]. As concentrações relativas foram calculadas integrando as áreas de cada pico identificado no Cromatograma.

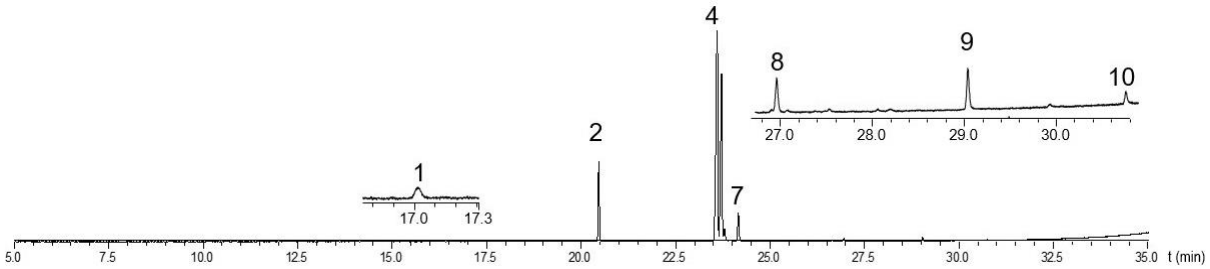

Figura 34. Cromatograma gasoso do biodiesel produzido utilizado como catalisador a amostra de cinzas da palha de café.

Os picos mais intensos correspondem ao hexadecanoato de metila, Octadeca-9,12-dienoato de metila, Octadeca-9-enoato de metila, Octadeca-12-enoato de metila e Octadecanoato de metila que somando suas respectivas concentrações relativas representam 98,89 % do total. Outros ésteres metílicos foram também detectados em diferentes valores de tempo de retenção, porém com concentrações relativas mais baixas.

Tabela 6. Composição dos ésteres metílicos (%) do biodiesel produzido utilizando como catalisador a amostra de cinzas da palha de café durante o processo de ionização da análise de GC-MS.

Picos	Constituintes	Fórmula molecular	Tempo de retenção (min)	R_C (%)
1	Tetradecanoato de metila	$C_{15}H_{30}O_2$	17,02	<1
2	Hexadecanoato de metila	$C_{17}H_{34}O_2$	20,47	12
3	Heptadecanoato de metila	$C_{18}H_{36}O_2$	22,20	<1
4	Octadeca-9,12-dienoato de metila	$C_{19}H_{34}O_2$	23,60	50
5	Octadeca-9-enoato de metila (Z)	$C_{19}H_{36}O_2$	23,72	31
6	Octadeca-12-enoato de metila (*Z*)	$C_{19}H_{36}O_2$	23,79	1
7	Octadecanoato de metila	$C_{19}H_{38}O_2$	24,16	5
8	Eicosanoato de metila	$C_{21}H_{42}O_2$	26,95	<1
9	Docosanoato de metila	$C_{23}H_{46}O_2$	29,03	<1
10	Tetracosanoato de metila	$C_{25}H_{50}O_2$	30,76	<1

O biodiesel produzido apresenta 82,35 % de ácidos graxos insaturados e 17,61 % de ácidos graxos saturados. Esses valores estão de acordo com a literatura tendo como padrão o biodiesel de soja (B100), o que mostra que o biocombustível produzido nesse trabalho apresenta os mesmos ésteres a partir das mesmas matérias primas [173]. O fato de que os compostos insaturados estiverem em maior proporção no

biodiesel, com destaque para o Octadeca-9,12-dienoato de metila (49,71 %), leva a uma diminuição da estabilidade oxidativa do biocombustível, que, consequentemente, perde sua qualidade devido às reações com o oxigênio quando em contato com a atmosfera. Apesar dessa desvantagem, a presença das insaturacões favorece a sua utilização em lugares de temperaturas mais baixas devido a um ponto de fusão baixo, o que dificulta a cristalização dos ésteres [172, 174].

5.2. Ensaios catalíticos dos catalisadores de cinzas de palha de café tratados a diferentes temperaturas para obtenção de biodiesel com óleo de fritura

Os resultados obtidos do biodiesel produzido pelo catalisador Cz800 foram satisfatórios levando-se em conta os indicadores como alta conversão e boa qualidade. Porém, a obtenção do catalisador resultou ser laboriosa porque a palha de café nessa temperatura se funde no cadinho provocando problemas na coleta do catalisador. Como consequência, se produziram outros catalisadores de cinzas a temperaturas menores. Nesta seção serão caraterizados os catalisadores de cinzas produzidos a 500, 600, 700 e 800 °C. Também serão comparados os resultados das catálises de cada uma delas utilizando óleo de fritura.

Os difratogramas de DRX dos catalisadores (cinzas) preparados pela combustão da palha de café nas temperaturas de 500, 600, 700 e 800 °C são mostrados na Figura 35. As amostras preparadas em 500 e 600 °C não apresentam variações significativas nas posições e intensidades relativas dos picos mais intensos, observando-se a presença das mesmas fases majoritárias, como *buetschliite* e $K_2CO_3.1,5H_2O$. A hidratação do K_2CO_3 acontece devido à natureza higroscópica do composto que à simples exposição com o meio ambiente é capaz de reagir com H_2O, formando a espécie química hidratada $K_2CO_3.1,5H_2O$ [175].

A *fairchildite* e a *buetschliite* foram documentadas pela primeira vez em 1947, sendo identificados em cinzas de madeiras após queimas florestais. Em 1966, Mrose *et al.* mostrou que a fórmula $K_2Ca(CO_3)_2$ apresenta um dimorfismo, sendo encontrado a fase *fairchildite* acima de 704°C e a fase *buetschliite* abaixo de 704°C. Outro estudo baseado no anterior encontrou a faixa de transição onde é formado a *buetschliite*. Portanto, ambas fases são as duas modificações polimórficas do composto $K_2Ca(CO_3)_2$ que a alta temperatura corresponde a *fairchildite* e baixa temperatura

corresponde *buetschliite.* Para diferenciar ambas fase se tomará o termo utilizado por Pabst para se referir a *buetschliite* que foi "baixo-$K_2Ca(CO_3)_2$". Alguns estudos também apontam que a formação da *buetschliite* acontece de forma lenta e pela hidratação da *fairchildite* a qual absorve água do meio ambiente [176–179].

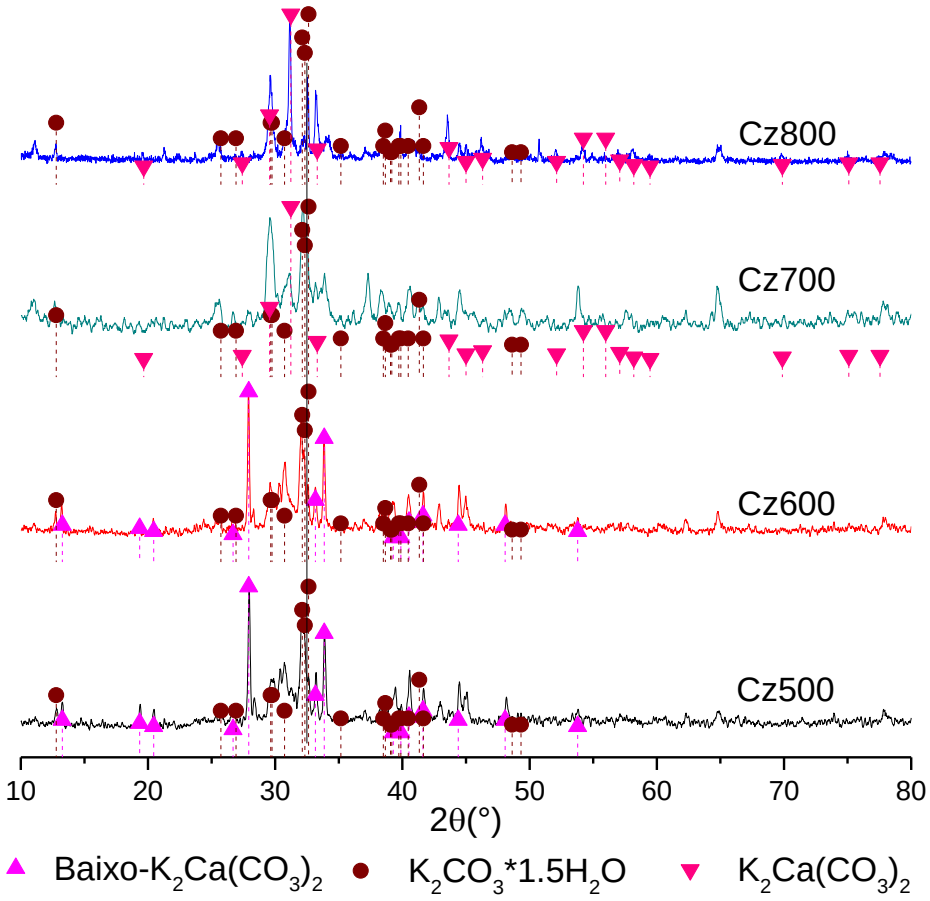

Figura 35. DRX obtidos dos catalisadores de cinzas a 500, 600, 700 e 800 °C. $K_2Ca(CO_3)_2$, ficha cristalográfica JCPDS PDF # 21-1287; $K_2CO_3.1{,}5H_2O$, ficha cristalográfica JCPDS PDF # 11-0655; baixo-$K_2Ca(CO_3)_2$, ficha cristalográfica JCPDS PDF # 25-0626.

A partir da temperatura de combustão de 700 °C, observam-se mudanças entre os picos mais intensos, tais como: o deslocamento do pico principal da posição em 27,94° para 29,58°; um crescimento na intensidade do pico que fica na posição de 32,22° e a formação de um pico novo em 31,02°. Por último, as cinzas a 800 °C apresentam um difratograma de raios X com picos mais estreitos e bem definidos; observam-se também mudanças nas intensidades relativas de alguns dos picos mais significativos, como por exemplo, o acréscimo da intensidade do pico na posição de 31,02° e o decréscimo da intensidade do pico em 29,58°.

As curvas termogravimétricas dos catalisadores (cinzas) tratados às temperaturas de combustão de 500, 600, 700 e 800 °C são observadas na Figura 36. Na imagem mostra-se que à medida que aumenta a temperatura de obtenção dos catalisadores, o teor de cinzas aumenta, como consequência da perda da matriz carbonosa e da água retida nos compostos identificados nos difratogramas de raios-X mostrados na Figura 35. As perdas mais acentuadas de massa nas amostras acontecem a partir de 600 °C**,** devido à decomposição dos carbonatos, em particular os carbonatos de cálcio e de potássio que estão presentes nos compostos identificados nos DRX [130]. Isto sinaliza que os compostos formados de carbonatos são os predominantes em todos os catalisadores de cinzas.

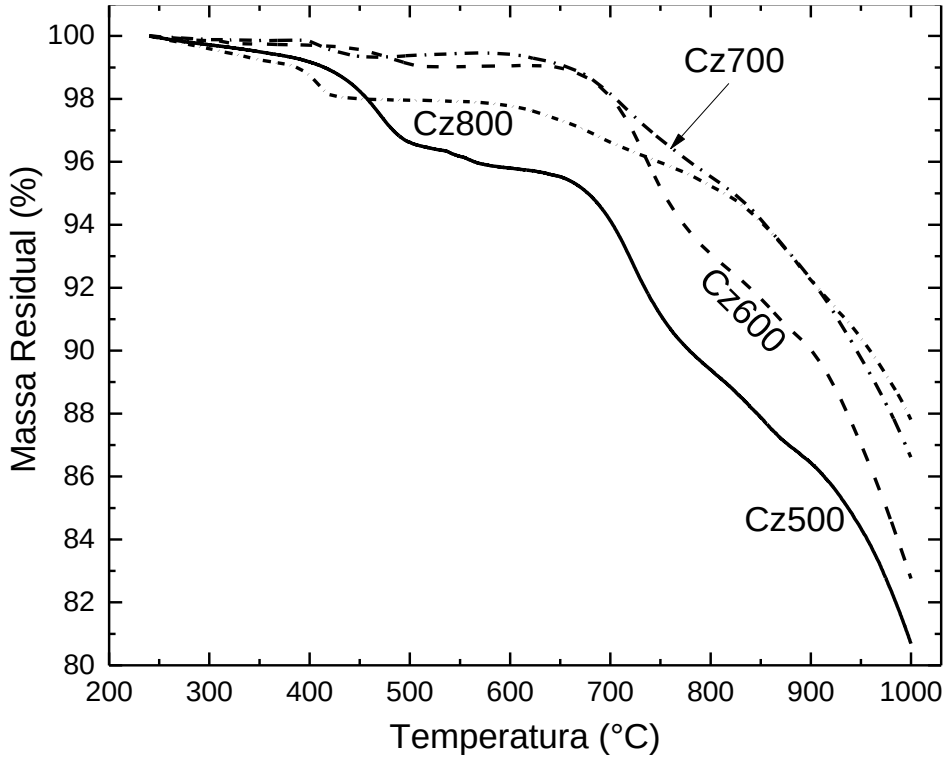

Figura 36. Curvas de TG obtidas para as cinzas de palha de café produzidas a 500, 600, 700 e 800 °C

A figura também mostra uma perda de massa na faixa de 250 e 450 °C para todos os catalisadores. Este fato pode ser explicado pela desidratação da fase $K_2CO_3.1,5H_2O$. Deshpande *et al.* estudou o comportamento relacionado com a perda de água deste composto usando técnicas termogravimétricas [180]. A análise mostra que a desidratação acontece em dois patamares, a 235 ± 4 e 273 ± 10 °C, correspondendo a 0,5 e 1 mol do composto respectivamente, somando em total 1,5 mol. Nesse trabalho também é reportado a existência de mudanças na inclinação da curva de decomposição térmica no intervalo de temperatura onde acontece a perda

de massa, para uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. Como neste estudo a taxa de aquecimento foi de 10 °C/min, é de se esperar que as temperaturas de queda podem também estar deslocadas para valores maiores.

Os valores de conversão em biodiesel correspondentes aos ensaios catalíticos usando as cinzas preparadas em diferentes temperaturas como catalisadores para sintetizar biodiesel a partir de óleo de fritura são reportados na Tabela 7. Todos os catalisadores tiveram altos rendimentos de conversão de biodiesel, com valores acima de 90 %, conforme observado na tabela.

Esses resultados mostram que as cinzas provenientes da palha do café, preparadas em diferentes temperaturas de combustão, são ótimos catalisadores heterogêneos, sem necessidade da introdução de modificações químicas. Outro resultado de interesse é que foi possível obter altos valores de conversão em biodiesel (tabela 7) para catalisadores heterogêneos de cinzas obtidas a temperaturas de combustão mais baixas em comparação com o catalisador Cz800, o que implica em um custo menor de energia na cadeia produtiva do biodiesel.

Tabela 7. Valores de conversão em biodiesel (determinada por RMN de ^{1}H) das reações de transesterificação realizadas usando catalisadores de cinzas obtidas em diferentes temperaturas de combustão.

Catalisador	C_{RMN} (%)
Cz500	91
Cz600	95
Cz700	93
Cz800	95

5.3. Comparação dos resultados obtidos nas caracterizações dos diferentes tipos de óleos

Ao longo deste trabalho o espectrômetro de RMN de ^{1}H de alto campo quebrou várias vezes, impedindo a obtenção com antecedência dos resultados sobre a conversão em biodiesel. Para evitar atrasos por esse motivo, outras formas para estimar a conversão em biodiesel foram encontradas, dentre elas estão as análises

térmicas (TG) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-DT). Nesta seção serão analisados os biodieseis produzidos pelos catalisadores de biocarvão (PC700 e PC700_AC) e cinzas (Cinzas 500, 600, 700, 800) que foram descritos nas seções anteriores.

As curvas de TG e DTG obtidas para o óleo de soja comercial e o óleo de fritura são mostradas na figura 37. As curvas de TG do óleo de soja e fritura mostram três decomposições térmicas na faixa de temperaturas de 300 até 600°C, as quais são mais evidentes pela observação de três picos nas curvas de DTG. Esses três eventos estão associados com a decomposição dos ácidos graxos livres [181]. As derivadas das curvas dos óleos mostram três etapas de perda de massa. A primeira queda acontece entre 300 e 410 °C, e está associada com a decomposição dos ácidos graxos poli-insaturados. A segunda perda de massa corresponde a decomposição dos ácidos graxos monoinsaturados (410 até 506 °C). Durante esse processo as ligações duplas são quebradas levando à saturação nas moléculas de triglicerídeos. O terceiro evento corresponde à decomposição dos ácidos graxos saturados (496 até 600 °C) [182, 183] . Como foi mostrado na seção 4.1 de materiais e métodos, o óleo de soja utilizado apresenta três grupos: 55,8 % de poli-insaturado, 27,0 % monoinsaturada e 17,5 % saturado. Portanto, estes grupos podem ser identificados com as três perdas de massa do óleo de soja comercial utilizado, como foi dito anteriormente.

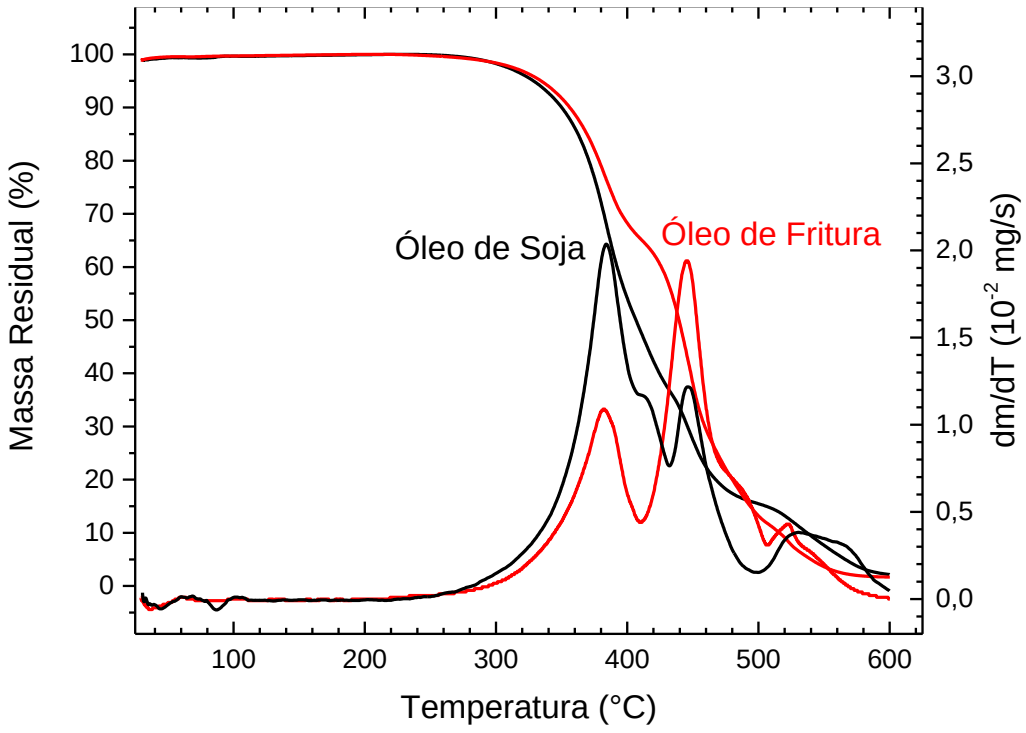

Figura 37. Curvas de TG/DTG obtidas para os óleos de soja e fritura.

É importante destacar que, embora se desconheça a procedência do óleo de fritura, é muito provável que este óleo seja comercial e talvez de soja já que esse é um tipo de óleo de baixo custo e muito utilizado comercialmente. Para o óleo de fritura observa-se uma redução da área dos poli-insaturados e um aumento na área dos monoinsaturados, o que provavelmente aconteceu devido ao processo térmico a que foi exposto o óleo durante a sua utilização. Os intervalos de temperaturas correspondentes às variações significativas nas perdas de massa observadas nas curvas de TG são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8. Intervalos de temperaturas das decomposições térmicas identificadas a partir das curvas de TG/DTG correspondentes aos óleos de soja e de fritura. T* é a temperatura do centro do pico.

Óleos	Primeira Etapa		Segunda Etapa		Terceira Etapa	
	Faixa de Temperatura (°C)	T* (°C)	Faixa de Temperatura (°C)	T* (°C)	Faixa de Temperatura (°C)	T* (°C)
Soja	300-408	385	408-499	444	499-600	513
Fritura	300-410	382	410-506	445	506-600	522

T* é a temperatura do centro do pico.

5.4. Métodos de quantificação do biodiesel

Na literatura**,** as técnicas analíticas que são amplamente utilizadas para monitorar a produção, sínteses e a qualidade do biodiesel incluem os métodos cromatográficos e espectroscópicos. A espectroscopia de RMN ^{1}H em solução é o método analítico mais usado devido a que permite uma determinação rápida das informações quantitativas sobre o biodiesel [184]. Os métodos termogravimétricos não são usados com frequência para quantificar o teor de biodiesel, embora alguns trabalhos os tenham usado. Portanto, quando a técnica de TG é usada, deve fazer uma calibração antes e corroborada pela espectroscopia de RMN ^{1}H em solução [185]. Por outro lado, a técnica de RMN-DT é usada para estudar as propriedades físico-químicas do biodiesel, mas é pouco utilizada para quantificar o conteúdo deste biocombustível, sobretudo depois da reação de transesterificação [186]. Nesta seção, discute-se o uso dessas técnicas (TG e RMN de ^{1}H em baixo campo) para quantificação de biodiesel presente em misturas com óleos vegetais.

5.4.1. Teste da TG com as misturas de óleo de soja e biodiesel

As análises térmicas das misturas de óleo de soja e biodiesel nas concentrações de 0, 20, 40, 60, 80, 85, 90, 95 e 100 % de biodiesel são mostradas na Figura 38. As curvas das concentrações extremas correspondem ao óleo de soja puro (amostra identificada como BS0) e 100% de biodiesel (BS100). Na curva de óleo puro (BS0) observam-se três quedas associadas com grupos de ácidos graxos poli-insaturados, monoinsaturados e saturados [181]. para o biodiesel puro se observa uma queda só que está associada ao ésteres metílicos [187]. Já nas amostras desde BS20 até BS60 se observam quatro quedas; onde a primeira delas pode ser identificada com o biodiesel**,** o qual tem um peso molecular menor que o óleo, portanto, a temperatura de queima dele é menor. As três últimas quedas em temperaturas maiores são identificadas com as diferentes ácidos graxos existentes na composição do óleo.

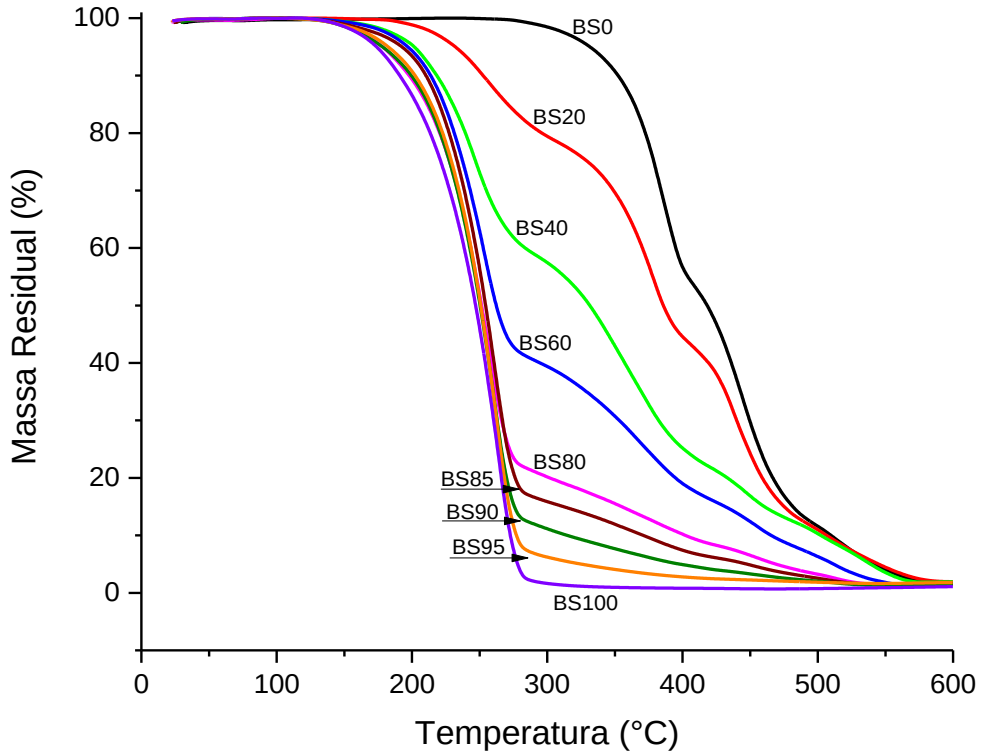

Figura 38. Análises termogravimétricas das misturas de óleo de soja e biodiesel.

À medida em que a concentração de biodiesel aumenta, as quedas iniciais associadas ao biodiesel são cada vez maiores. A partir de BS80, as transições associadas com os grupos identificados na amostra que pertencem ao óleo (as quedas que acontecem acima de 300 °C) vão perdendo intensidade nas curvas de TG

devido à baixa concentração de óleo. Já na curva da amostra BS100 as indicações da presença desses grupos não são mais visíveis.

Na Figura 39 observa-se a dependência com a temperatura das derivadas das curvas de TG mostradas na Figura 38 para as diferentes misturas de óleo de soja e biodiesel. Na amostra BS0 observam-se os três picos associados com as três quedas significativas de massa identificadas com óleo na Figura 38. Nas amostras de BS20, BS40 e BS60 notam-se os quatro picos bem definidos, os quais foram identificados anteriormente. Conforme esperado, o primeiro pico dessas amostras cresce segundo aumenta a concentração de biodiesel, enquanto as intensidades dos três últimos picos vão decrescendo com o aumento na concentração de biodiesel. A partir da amostra BS80 observa-se um declínio acentuado dos três picos identificados com a fase óleo. Para essas concentrações de biodiesel as áreas dos picos associados ao óleo (mostrados na Figura 39) são muito pequenas, o que praticamente impede sua quantificação.

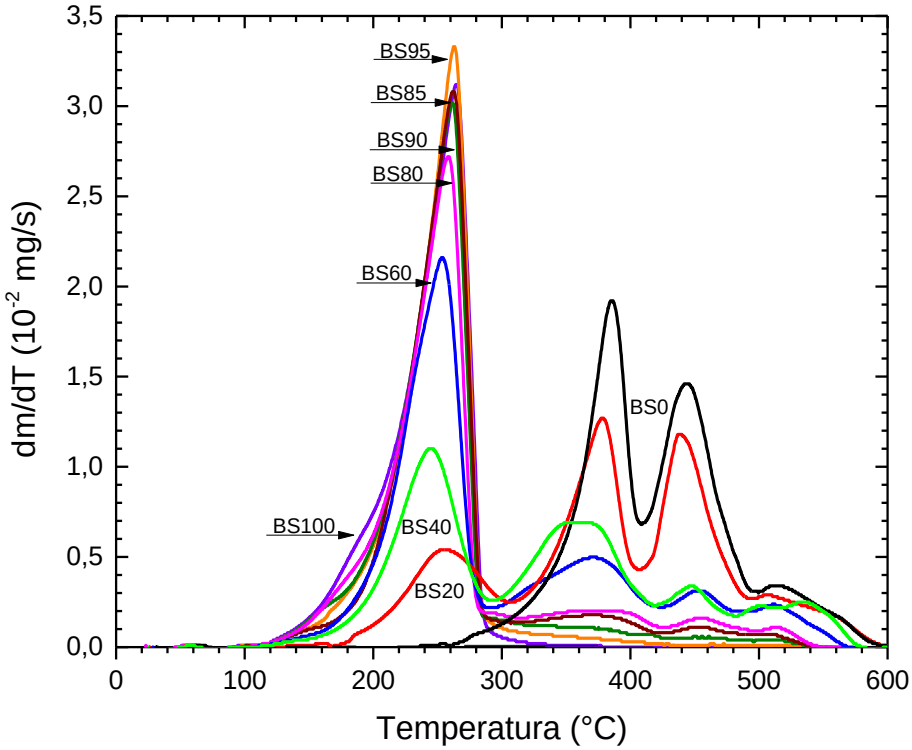

Figura 39. Curvas de DTG das misturas de óleo de soja e biodiesel.

A Tabela 9 mostra as faixas de temperaturas correspondentes às decomposições térmicas (variações significativas da perda de massa) observadas nas misturas óleo-biodiesel. Cada etapa de decomposição térmica tem sua faixa de

temperatura bem definida. A tabela mostra quantitativamente que, à medida em que se aumenta a concentração de biodiesel, a temperatura de queima vai diminuindo gradualmente.

Tabela 9. Intervalos de temperaturas das etapas de queima observadas nas curvas de TG correspondentes às misturas de biodiesel e o óleo de soja.

Misturas de óleo de soja e biodiesel	Primeira etapa (°C)	Segunda etapa (°C)	Terceira etapa (°C)	Quarta etapa (°C)
BS0		263-408	409-494	503-600
BS20	170-302	311-405	408-490	499-600
BS40	113-283	297-417	421-480	498-584
BS60	111-287	297-422	427-477	498-574
BS80	106-290	320-421	431-492	503-560
BS85	101-290	326-416	433-484	514-565
BS90	100-290	290-419	423-520	520-549
BS95	97-290	290-426	-	-
BS100	95-336	-	-	-

Sousa et al. mostrou resultados similares aos reportados na Tabela 9. Nesse estudo foi observado quedas associadas ao biodiesel na faixa de temperatura de 200 a 350 °C para as misturas de óleo e biodiesel e os ésteres metílicos e etílicos utilizados. Embora, esse estudo ter utilizado óleo comercial de soja para preparar as misturas não se observa as quatro quedas nas curvas de TG [140, 187]. Isso se deve a composição do óleo vegetal segundo o estudo de Santos *et al.*, no qual queimou diferentes óleos comerciais, em particular o óleo de soja [181]. Também esse trabalho mostra que a temperatura de decomposição total dos óleos foi de 600 °C. Nesse estudo foram usadas diferentes taxas de aquecimentos (2, 5, 10 e 20 °C/min). As três primeiras taxas de aquecimento tiveram resultados similares, mostrando três quedas acentuadas nas perdas de massa. Enquanto que para uma taxa de 20 °C/min só duas variações significativas das curvas termogravimétricas foram observadas, provavelmente devido a uma superposição de perdas de massas nas curvas termogravimétricas. Já no caso deste estudo, em que a taxa de aquecimento foi de 20 °C/min, as três variações nas curvas foram resolvidas experimentalmente [181].

A partir dos dados da Figura 39, foram calculadas as áreas dos picos nas curvas de DTG associados com a decomposição e biodiesel para as diferentes misturas biodiesel-óleo. As áreas dos picos foram correlacionadas com as concentrações de biodiesel conforme mostrado na Figura 40. A figura sinaliza uma correlação linear com um coeficiente de determinação $R^2 = 0{,}9931$. A relação linear entre a área do pico (variável y) e a concentração de biodiesel (variável x) é explicitada pela equação (32).

$$y = 0{,}0175(5)x \quad (32)$$

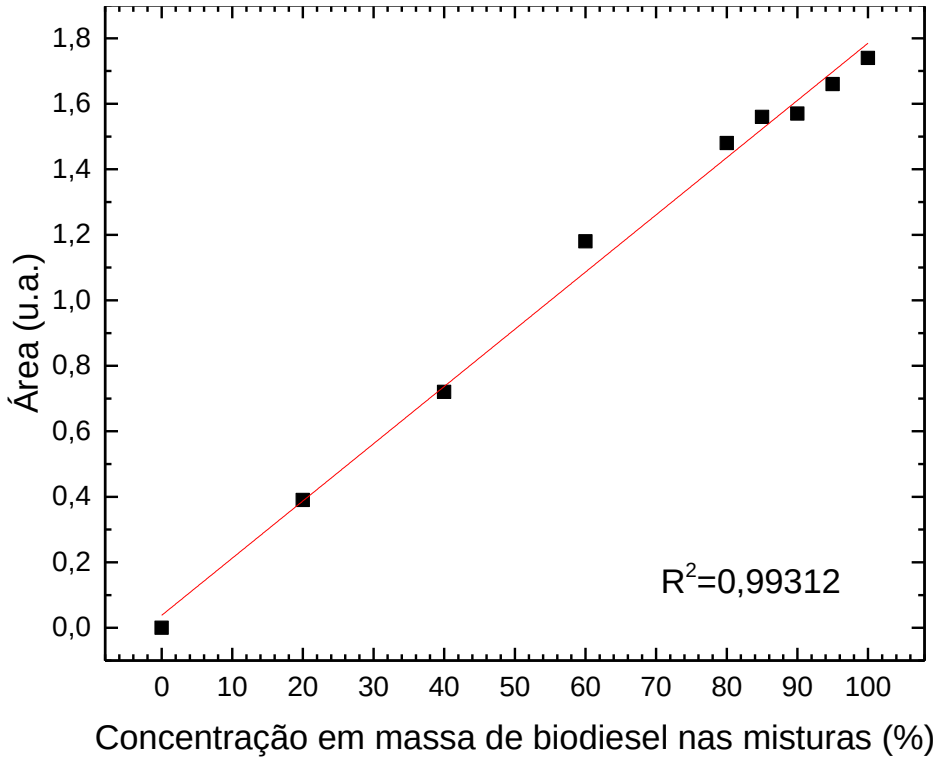

Figura 40. Ajuste linear entre as áreas dos picos nas curvas de DTG associados com a decomposição do biodiesel e as concentrações de biodiesel nas misturas com óleo de soja.

Essa relação matemática permite construir um modelo de calibração, a partir do qual a concentração de biodiesel pode ser obtida a partir de curvas de TG**,** interpolando a concentração de biodiesel a partir da equação 32. Esse resultado está em concordância com aqueles obtido por Chand *et al.* e Sousa *et al*., que usaram análises de TG como uma metodologia alternativa para calcular a concentração de biodiesel ou ésteres metílicos pela reação de transesterificação com o metanol [187, 188].

5.4.2. Experimentos de RMN-DT com as misturas de óleo de soja e biodiesel

É conhecido em estudos de RMN de ^1H em fluidos que o tempo de relaxação transversal (T_2) é a perda de coerência, relaxação spin-spin no qual os mecanismos podem ser escalares ou dipolares. Esse parâmetro é relacionado principalmente com a viscosidade do meio no caso de líquidos como o óleo [110, 126, 189]. Em meios viscosos (assim como em sólidos), as interações dipolares entre os núcleos ^1H não são totalmente anuladas pelos movimentos moleculares, o que leva à existência de uma larga distribuição de campos locais (incluindo contribuições estáticas e flutuantes no tempo) e, consequentemente, a baixos valores de T_2 [190].

Na Figura 41 são mostrados os decaimentos exponenciais do sinal de RMN produzidos utilizando a sequência CPMG nas amostras de óleo, biodiesel e suas misturas. Observa-se na figura que a amostra BS0 tem um decaimento mais rápido que as demais amostras, enquanto nas demais curvas são observados decaimentos mais lentos conforme a concentração de biodiesel vai aumentando. Isto é explicado porque o biodiesel tem uma viscosidade menor que o óleo e, consequentemente, terá um T_2 maior que o óleo [132, 189, 190].

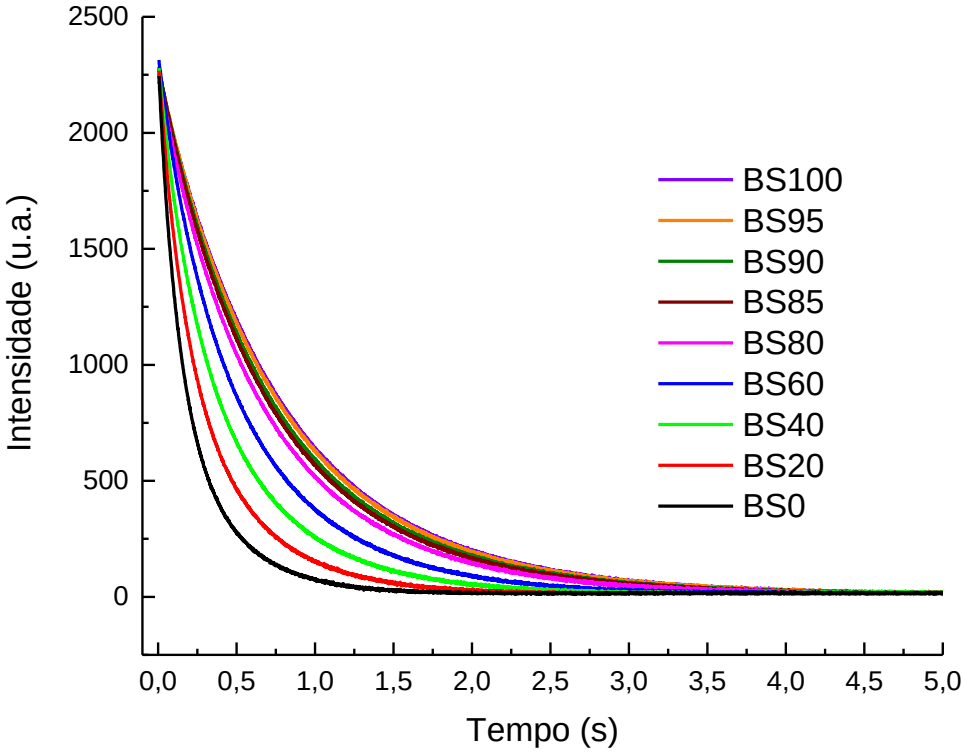

Figura 41. Curvas de CPMG obtidas em experimentos de RMN-DT para as misturas de óleo de soja e biodiesel.

Esse resultado também mostra que o óleo, o qual é formado principalmente de triglicerídeos, ou seja, três ácidos graxos esterificados a uma estrutura de glicerol, apresenta uma baixa mobilidade molecular em comparação com o biodiesel, o que é causado pela própria estrutura ser mais rígida. Por outro lado, Dantas *et al.* mostrou que a viscosidade do biodiesel é afetada com pequenas quantidades de glicerídeos e é reduzida quando incrementa a insaturação [191]. Isto explica as variações de T_2 dentro das misturas de óleo-biodiesel.

Para determinar o T_2, por meio das análises dos dados de RMN-DT, em muitos casos não é suficiente a utilização de ajustes mono-exponencial, bi-exponencial ou tri-exponencial, fazendo-se necessários outros ajustes para caracterizar com mais precisão o sistema em estudo. Essa situação ocorre frequentemente em amostras mais complexas devido a uma larga distribuição de valores de tempos de relaxação, quando esses métodos de ajustes com poucas funções exponenciais são ineficazes para separar as diferentes contribuições [127, 138, 190, 192].

Portanto, como nesta tese se trabalha com dois compostos diferentes, que por sua vez apresentam outras estruturas tais como os ácidos graxos de cadeias longas, os dados obtidos nos experimentos de CPMG foram também analisados utilizando o método da transformada inversa de Laplace para interpretar os resultados.

A Figura 42 mostra as distribuições de T_2 obtidas para as misturas de óleo de soja e biodiesel. Na amostra BS0 observa-se uma distribuição bimodal [193]. Este comportamento bi-modal do óleo está de acordo com alguns estudos que relatam esta mesma distribuição para materiais que contêm óleos de origem vegetal [194–197]. Adam-Berret *et al.* assumiram que este comportamento é devido que os prótons apresentam diferentes taxas de relaxação ao longo das cadeias laterais. Aliás, outros trabalhos têm demostrado que o grupo metil dos ácidos graxos têm uma taxa de relaxação mais rápida que os outros carbonos na cadeia [198]. No estudo anterior, os triglicerídeos foram diluídos em um solvente, portanto, é provável que os deslocamentos sejam diferentes que em um sistema a granel, devido a organização do líquido. Outra possibilidade que foi atribuído a este comportamento é a organização não homogênea dos triglicerídeos no líquido. Alguns trabalhos mostram que a organização dos triglicerídeos no estado líquido é desconhecido [199, 200]. Isto poderia explicar que diferentes tipos de organização teriam largas distribuições de T_2.

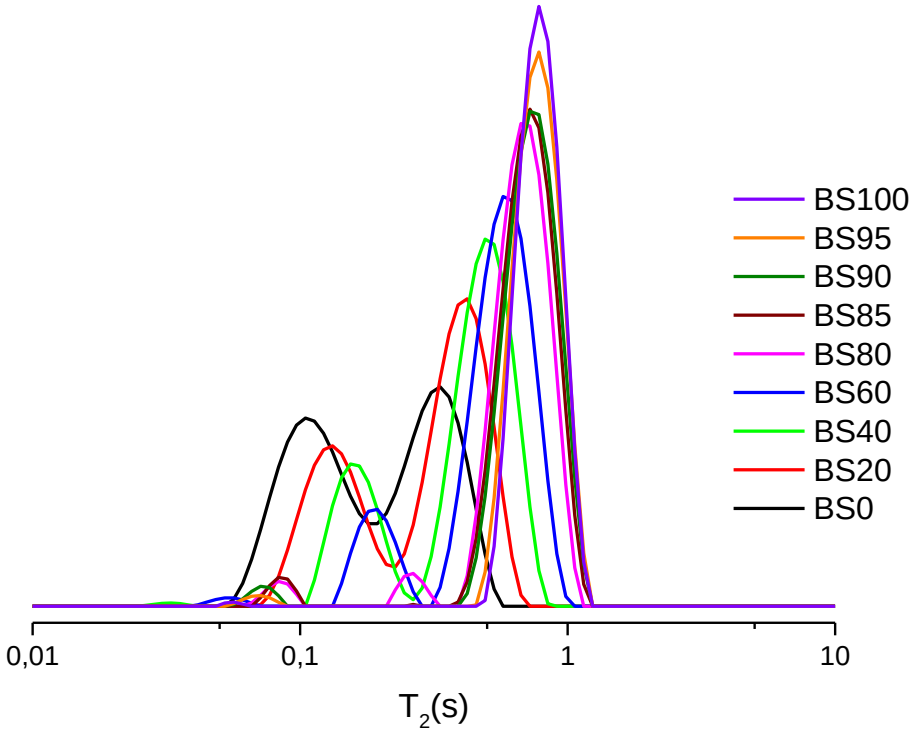

Figura 42. Distribuições de T_2 obtidas por ILT a partir das curvas de CPMG das misturas de óleo de soja e biodiesel.

Como é esperado, observa-se um incremento da componente associada ao biodiesel enquanto a concentração dele aumenta nas amostras e, por sua vez, a contribuição devida ao óleo diminui. Outro ponto de interesse que acontece com o aumento da concentração de biodiesel é que para as amostras de BS20 até BS80 observam-se deslocamentos dos picos associados ao óleo conjuntamente com os picos identificados com o biodiesel para valores maiores de T_2. Isso acontece devido ao biodiesel ter uma viscosidade menor que o óleo, resultando numa menor viscosidade para toda a mistura. A partir da amostra BS85, as contribuições devidas ao óleo e ao biodiesel se encontram mais afastadas. Esse resultado mostra a vantagem do método ILT com respeito ao ajuste simples dos dados de CPMG utilizando funções exponenciais. Quando se usam poucas exponenciais para ajustar as curvas de CPMG (mostradas na Figura 41) é difícil distinguir que a intensidade da contribuição devida ao do óleo está diminuindo porque na realidade se observa que o valor médio de T_2 aumenta enquanto aumenta a concentração de biodiesel.

Paula Berman *et al*, monitorando os produtos da reação de transesterificação e misturas de óleo e biodiesel usando a espectroscopia de RMN-DT, encontraram

resultados similares aos reportados neste trabalho. Eles usaram o programa WinDXP ILT proveniente da Oxford para construir as distribuições de T_2. O estudo mostrou que os picos das misturas óleo e biodiesel mostraram relaxações diferentes embora sejam difíceis de resolver devido a uma sobreposição de componentes e alargamentos imposto em parte pelo próprio algoritmo do programa WinDXP ILT [194]. Com os objetivos de melhorar a resolução e sensibilidade do método anterior, os autores desenvolveram e recomendaram um novo método. A nova abordagem aplica a regularização da norma L1 para encontrar soluções esparsas, usando uma formulação adequada para o solucionador PDCO (Primal-Dual interior method for Convex Objectives).

Embora os picos nas distribuições de T_2 sejam largos, alguns estudos utilizam os ácidos graxos e os FAMEs como referências para quantificar o teor de biodiesel em misturas, construindo modelos envolvendo regressão linear para correlacionar a distribuição de T_2 com propriedades físicas ou químicas [132, 186, 194, 201–204].

Para elaborar a curva de calibração com vistas a quantificar o teor de biodiesel nas misturas por RMN-TD, foram utilizados dois métodos. Um primeiro procedimento consistiu na deconvolução dos picos associadas ao biodiesel nas distribuições de T_2 (ver Figura 43) e a determinação separada das suas áreas. Um segundo método foi desenvolvido por meio dos ajustes das curvas de CPMG com uma função bi-exponencial (tomando em conta que são dois sistemas que estão relaxando com diferentes tempos de relaxação), determinando assim um valor único de T_2 correspondente ao biodiesel (ver Figura 44). As áreas obtidas por deconvolução e os ajustes das curvas de decaimento (usando modelo bi-exponencial) foram tratados em triplicata.

A partir dos dados da Figura 42 foram obtidas por deconvolução as áreas associadas ao biodiesel para as diferentes misturas biodiesel-óleo. Para a amostra de óleo (BS0) foi tomada a área de maior T_2 porque segundo foi explicado esse tempo de relaxação deve estar associado ao grupo metil. Esse mesmo grupo também está associado ao biodiesel. Portanto, como nesta curva de calibração é feita para quantificar biodiesel foi considerado essa área do óleo. Por outro lado, a distribuição de menor T_2 não tem relação com o biodiesel devido que ela vai diminuindo à medida que aumenta a concentração de biodiesel. Os valores dessas áreas foram correlacionados com as concentrações de biodiesel**,** conforme mostrado na Figura 43.

A relação linear entre as variáveis identificadas no gráfico é dada na equação 3**Erro! Fonte de referência não encontrada.**3:

$$y = 12{,}0(2)x \quad (33)$$

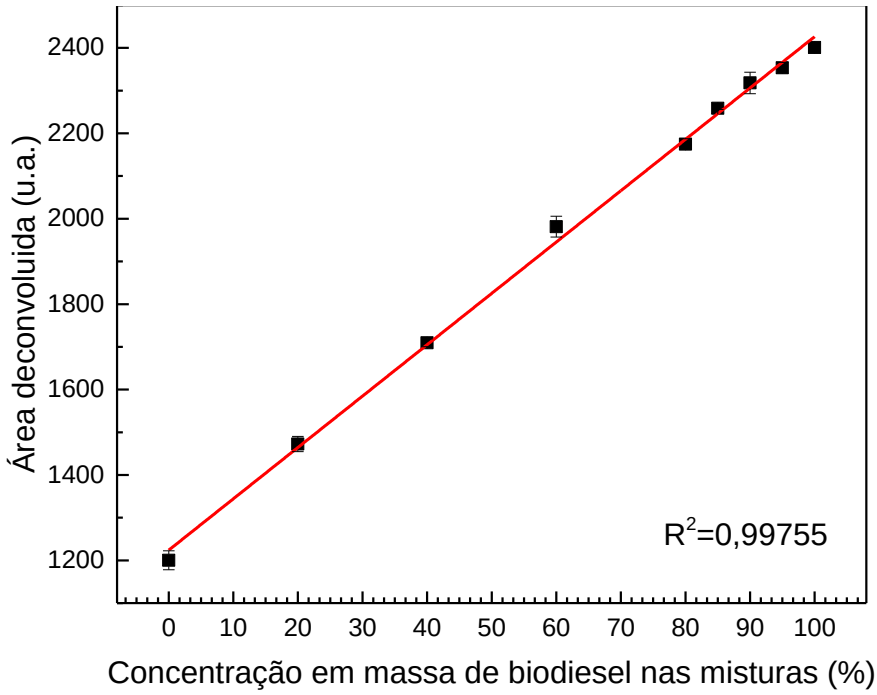

Figura 43. Ajuste linear das áreas das componentes associadas ao biodiesel, obtidas por deconvolução das distribuições de T_2, em função das concentrações de biodiesel nas misturas óleo-biodiesel.

Para o segundo método utilizado neste trabalho, a partir dos dados da Figura 41 foram calculados os tempos de relaxação T_2 associados à componente devida ao biodiesel para as diferentes concentrações de biodiesel nas misturas biodiesel-óleo. Os valores de T_2 das curvas de decaimento obtidos de um ajuste bi-exponencial foram correlacionados com as concentrações de biodiesel, conforme mostrado na Figura 44. A relação linear entre o valor de T_2 (variável y) e a concentração de biodiesel (variável x) é explicitado pela equação 34:

$$y = 5{,}1(2)x \quad (34)$$

Essa relação matemática proporciona a construção de um modelo de calibração em que a concentração de biodiesel pode ser calculada a partir dos ajustes das curvas de CPMG e por funções bi-exponenciais e a posterior determinação da concentração de biodiesel usando a equação 34.

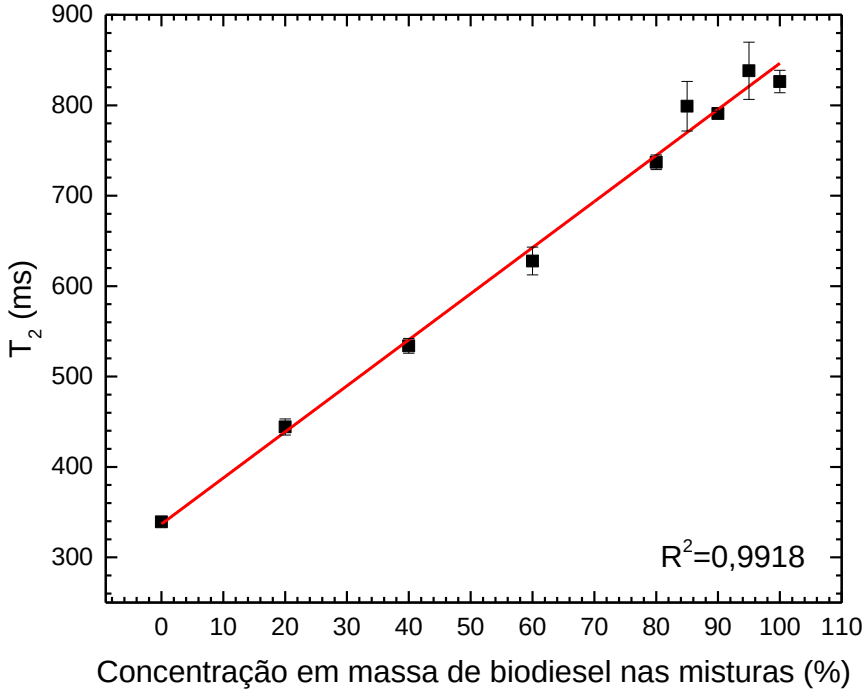

Figura 44. Ajuste linear dos valores de T_2 correspondentes à componente associada ao biodiesel, obtidos por ajuste bi-exponencial das curvas de CPMG, em função das concentrações de biodiesel nas misturas óleo-biodiesel.

5.4.3. Ensaios usando a TG para avaliar a conversão em biodiesel os biodieseis com óleo de soja e fritura

As curvas de TG obtidas para os biodieseis produzidos utilizando como catalisadores heterogêneos as cinzas produzidas nas temperaturas de 500, 600, 700, 800 °C e os biocarvões produzidos a 700 °C, na reação de transesterificação realizada com óleos de fritura e óleo de soja são mostradas na Figura 45. Como foi discutido na Seção 5.4.1, a primeira queima ou queda nas curvas de TG é relacionada com a decomposição do biodiesel. A figura mostra que as curvas termogravimétricas dos biodieséis obtidos pelos catalisadores de cinzas tiveram uma queda maior para o primeiro patamar quando comparado com os biodieséis obtidos pelos catalisadores de biocarvões. Esse resultado demostra que os catalisadores de cinzas levaram a uma maior conversão em biodiesel. Outro resultado de interesse é que os biodieseis obtidos pelos catalisadores Cz600 e Cz700 começaram a queimar em temperaturas menores. Isso pode ser atribuído a uma maior produção de compostos com menores pesos moleculares, ou seja, uma maior conversão em biodiesel [187, 188]. Por outro

lado, as curvas de TG correspondentes aos biodieseis obtidos pelos catalisadores Cz500 e Cz800 tiveram quedas semelhantes.

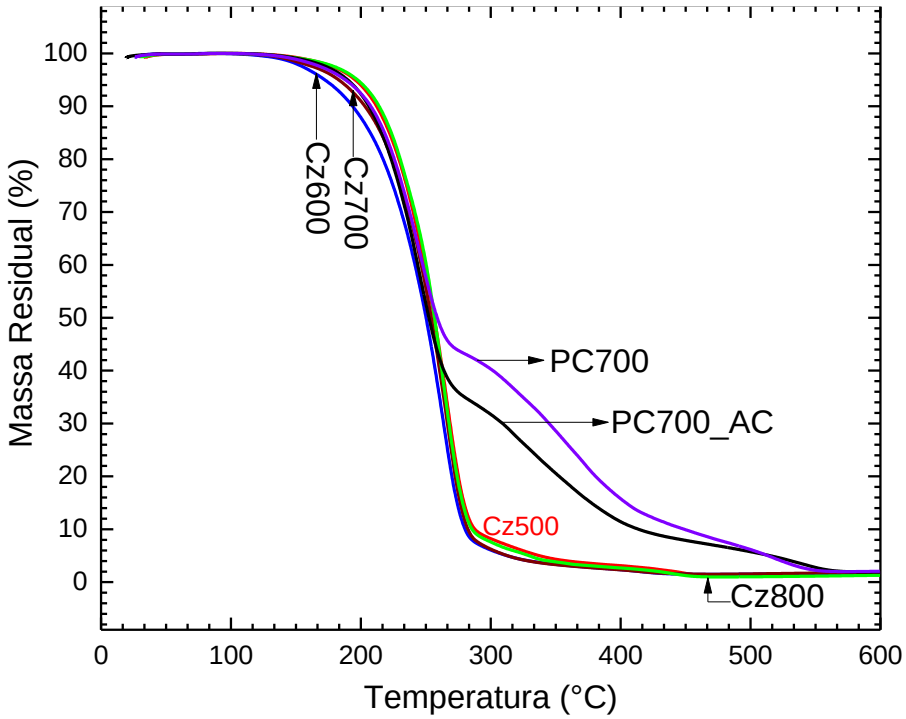

Figura 45. Curvas de TG obtidas para os biodieseis produzidos utilizando como catalisadores heterogêneos as cinzas de palha de café preparadas em diferentes temperaturas e também os biocarvões tratados a 700 °C.

Também entre os biocarvões, os resultados foram diferentes. Por um lado, o biodiesel obtido pelo catalisador PC700 apresentou a menor queima na faixa de temperatura de 100 até 300 °C comparado com o catalisador PC700_CA. Portanto, a conversão em biodiesel também foi a menor comparada com a conversão do biodiesel obtido pelo catalisador ativado.

Na Figura 46 mostram-se as curvas de DTG obtidas para os biodieseis produzidos utilizando como catalisadores heterogêneos as cinzas produzidas nas temperaturas de 500, 600, 700, 800 °C e os biocarvões produzidos a 700 °C, na reação de transesterificação realizada com óleo de fritura e óleo de soja. Todas as amostras apresentaram um pico de maior área na faixa de temperatura entre 100 e 300 °C (tendo em conta os resultados da Tabela 9). Isso demostra que todas as reações de transesterificação produziram biodiesel. Também, segundo as áreas, os catalisadores de cinzas levaram os maiores valores de conversão em biodiesel e o catalisador PC700_CA levou a uma conversão em biodiesel maior que o catalisador PC700.

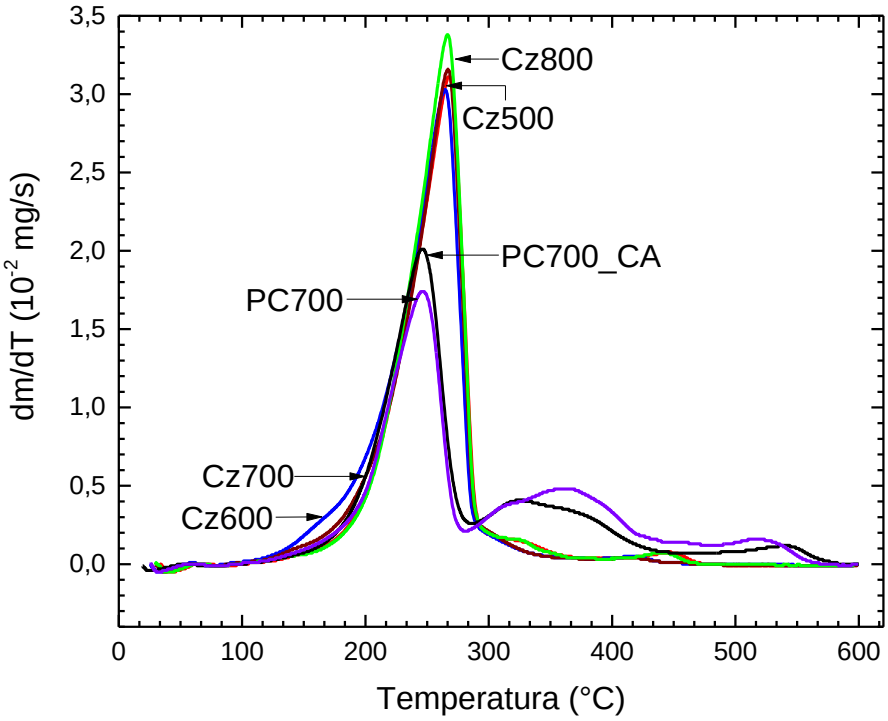

Figura 46. Curvas de DTG obtidas para os biodieseis produzidos utilizando como catalisadores heterogêneos as cinzas de palha de café preparadas em diferentes temperaturas e também os biocarvões tratados a 700 °C

Para uma melhor compreensão dos dados da Figura 46, foi construída a Tabela 10. Essa tabela mostra o teor de biodiesel presente nas amostras produzidas utilizando os diferentes catalisadores, calculados a partir da equação 32, além das áreas dos picos das curvas de TG associados com o biodiesel.

Tabela 10. Teores de biodiesel nas amostras produzidas utilizando os catalisadores de cinzas e biocarvões determinados usando a regressão linear dada na equação (32), na página 98.

Amostras	Área DTG (u.a.)	Teor de biodiesel pela equação (32) (%)
PC700	0,97	55
PC700_CA	1,12	64
Cz500	1,6	92
Cz600	1,7	97
Cz700	1,7	97
Cz800	1,7	97

5.4.4. Ensaios usando a RMN-DT para avaliar o teor de conversão dos biodieseis com óleo de soja e fritura

As curvas de CPMG (normalizada por $M(0)$) para os biodieseis que foram obtidos pela reação de transesterificação entre os óleos de fritura e soja com os catalisadores de cinzas e biocarvões, respectivamente, são mostradas na Figura 47. Na figura observa-se que as curvas de relaxação dos catalisadores Cz500, 600, 700 e 800 apresentam uma taxa de relaxação mais lenta, enquanto as curvas de decaimento dos catalisadores PC700_AC e PC700 apresentam uma taxa de relaxação mais rápida. A causa das diferenças nas taxas de relaxação indica que nas reações de transesterificação usando os catalisadores de cinzas são obtidas maiores conversões em biodiesel. Também é possível observar diferenças entre as curvas de relaxação associadas aos biodieseis obtidos pelos catalisadores de cinzas. A curva de relaxação identificada como Cz500 apresentou a mais lenta taxa de relaxação dentre todas, enquanto as curvas representadas pelas Cz600, 700 e 800 tiveram taxas de relaxação semelhantes. Por outro lado, é possível observar uma diferença entre as curvas de decaimento associadas aos catalisadores de biocarvões. A curva de CPMG obtida para o biodiesel produzido com o catalisador PC700_CA apresentou uma relaxação mais lenta do que o biodiesel produzido como o catalisador PC700. Isso indica que o catalisador PC700_CA levou a uma maior conversão em biodiesel que o catalisador PC700.

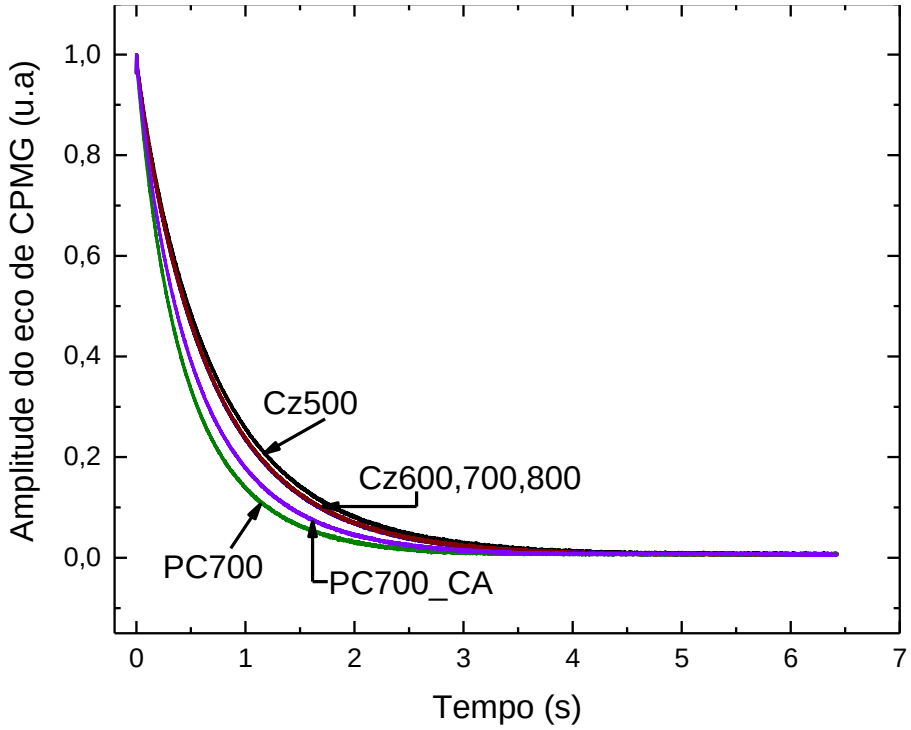

Figura 47. Curvas de CPMG obtidas para as amostras de biodieseis produzidas usando os catalisadores de cinzas e biocarvões, a partir dos óleos de fritura e de soja.

As distribuições de T_2 obtidas pelo método ILT aplicado às curvas de CPMG correspondentes aos biodieseis produzidos utilizando os catalisadores de cinzas preparadas a diferentes temperaturas e os catalisadores de biocarvões a 700 °C são mostradas na Figura 48. Das distribuições de T_2 mostradas na figura é possível inferir que as reações conduzidas com os catalisadores de cinzas apresentaram uma maior conversão em biodiesel, devido ao aumento das intensidades dos picos associados ao biodiesel, assim como seu deslocamento para maiores valores de T_2. Por outro lado, os picos relacionados com o biodiesel nas distribuições obtidas para os biodieseis produzidos utilizando os catalisadores de biocarvões indicaram menores conversões em biodiesel.

Além disso, com relação aos biodieseis produzidos utilizando os catalisadores de biocarvões, observam-se rendimentos diferentes, sendo o maior aquele obtido com o catalisador PC700_CA. Outro ponto de interesse que é observado na Figura 48, é o fato de que o pico associado com o biodiesel produzido com o catalisador Cz500 teve uma diminuição da intensidade quando comparado com os picos correspondentes aos demais biodieseis produzidos com os outros catalisadores de cinzas, entretanto, esse pico é mais largo e levemente deslocado para um T_2 maior. Os resultados mostrados

na Figura 48 corroboram as discussões qualitativas inferidas a partir dos dados da Figura 47.

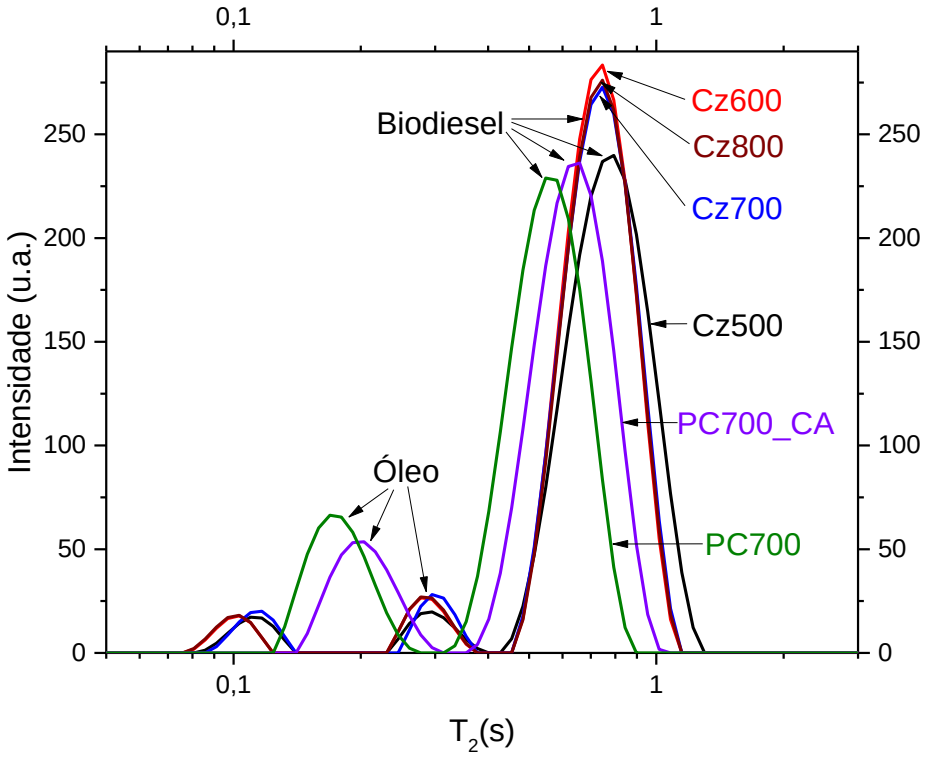

Figura 48. Distribuição de T_2 obtidas por ILT a partir das curvas de CPMG correspondentes aos biodieseis produzidos utilizando os diferentes catalisadores de cinzas e biocarvões.

A Tabela 11 mostra os resultados obtidos para a conversão em biodiesel utilizando os dois métodos de calibração utilizando o espectrômetro de baixo campo. Os valores não mostram aparentemente diferenças significativas entre eles, embora a amostra Cz500 tenha mostrado a maior discrepância entre os modelos.

Os modelos de calibração construídos para o biodiesel proveniente do óleo de soja foram usados para determinar a conversão em biodiesel de biodieséis proveniente de outros óleos, em particular usando-se óleo de fritura. Esse resultado é relevante para outros grupos de pesquisas ou para plantas industriais que estudam ou processam o biodiesel provenientes de outras variedades de matérias-primas. Outra relevância dos métodos construídos, é que o método possibilita a detecção de contaminação ou adulteração com óleo vegetal em amostras de biodiesel. Também esse método permite calcular ou estimar a concentração de biodiesel sem a necessidade de usar a análise de RMN ^{1}H em solução, que é uma técnica experimental de um custo de manutenção alto e de mais difícil acesso devido que existem poucos aparelhos no pais. Portanto, ao usar esses métodos mais simples

baseados em TG ou RMN de baixo campo, o pesquisador economiza tempo e recursos gastos em preparar as amostras com solventes ou com a própria análise.

Tabela 11. Teores dos biodieseis produzidos pelos catalisadores Cz500, 600, 700, 800, PC700_AC e PC700 usando as equações 33 e 34.

Amostras	Área deconvoluída do pico de biodiesel (u.a.)	T_2 (ms)	Taxa de conversão em biodiesel pela equação 33 (%)	Taxa de conversão em biodiesel pela equação 34 (%)
PC700	1884	593	55	50
PC700_CA	2036	676	68	66
Cz500	2306	830	90	97
Cz600	2276	772	88	85
Cz700	2243	761	85	83
Cz800	2267	779	87	87

5.5. Comparação das técnicas de TG e RMN-DT com a RMN de ^{1}H em solução para determinação do teor de biodiesel

Para avaliar os resultados dos procedimentos anteriores (usando as técnicas de TG e RMN-DT) na determinação do teor de biodiesel é necessário comparar ambos os métodos com as técnicas de referências reportadas na literatura. A técnica de referência escolhida é a espectroscopia de RMN de ^{1}H em líquidos. Para realizar este estudo foram escolhidas as misturas de BS0, BS20, BS40, BS60, BS80 e BS100.

A partir dos resultados da Figura 39 e da Figura 42 foram calculadas as áreas dos picos correspondentes ao biodiesel obtidos a partir das medidas de DTG e das distribuições de T_2. Essa mesma análise foi desenvolvida, também usando o valor de T_2 associado ao biodiesel e calculado na equação 34 (Figura 41). Com isso, temos três procedimentos que fornecem diferentes parâmetros para a calibração, os quais podem ser correlacionados com as concentrações nominais de biodiesel nas misturas.

Posteriormente, a conversão em biodiesel das misturas de óleo e biodiesel nos experimentos citados foram obtidas a partir de RMN de ^{1}H (alto campo) de líquidos. Com isso, os parâmetros escolhidos para construir esses métodos quantitativos

podem ser correlacionados com as conversões em biodiesel nas misturas estudadas, a fim de verificar a precisão dos métodos de calibração propostos para determinar concentrações de biodiesel em misturas biodiesel-óleo. As Figura 49,Figura 50 e Figura 51 mostram as correlações com as conversões em biodiesel determinadas por RMN ^{1}H em solução com as áreas dos picos de biodiesel calculadas pelas equações 32, 33 e 34, respetivamente.

Em todos os casos observam-se coeficientes de determinação R^2 superiores a 0,99, indicando a existência de uma correlação linear entre os quantificadores definidos neste trabalho e as conversões em biodiesel nas misturas biodiesel-óleo. Esses dados sugerem que os modelos de calibração construídos a partir da derivada das curvas de DTG, determinação do T_2 por meio dos ajustes das curvas de decaimento da magnetização transversal no tempo $M_{\perp}(t)$, e por último das áreas dos picos do biodiesel na distribuição de T_2 quantificam com exatidão o teor de biodiesel presente nas amostras.

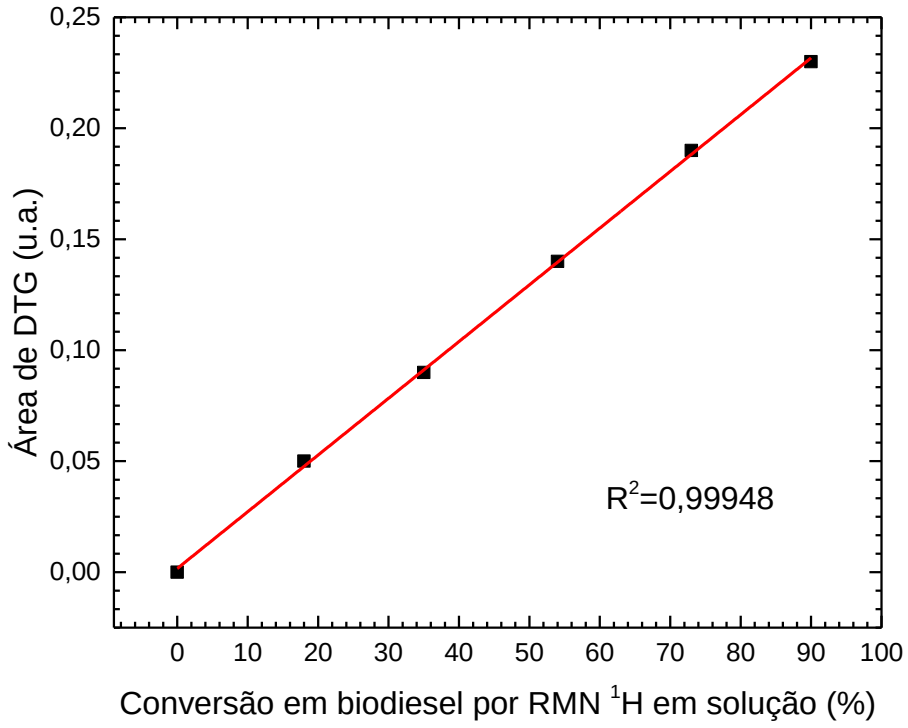

Figura 49. Ajuste entre as áreas dos picos nas curvas de DTG associados com a decomposição de biodiesel e as conversões em biodiesel obtidos por RMN de ^{1}H em solução nas misturas óleo-biodiesel.

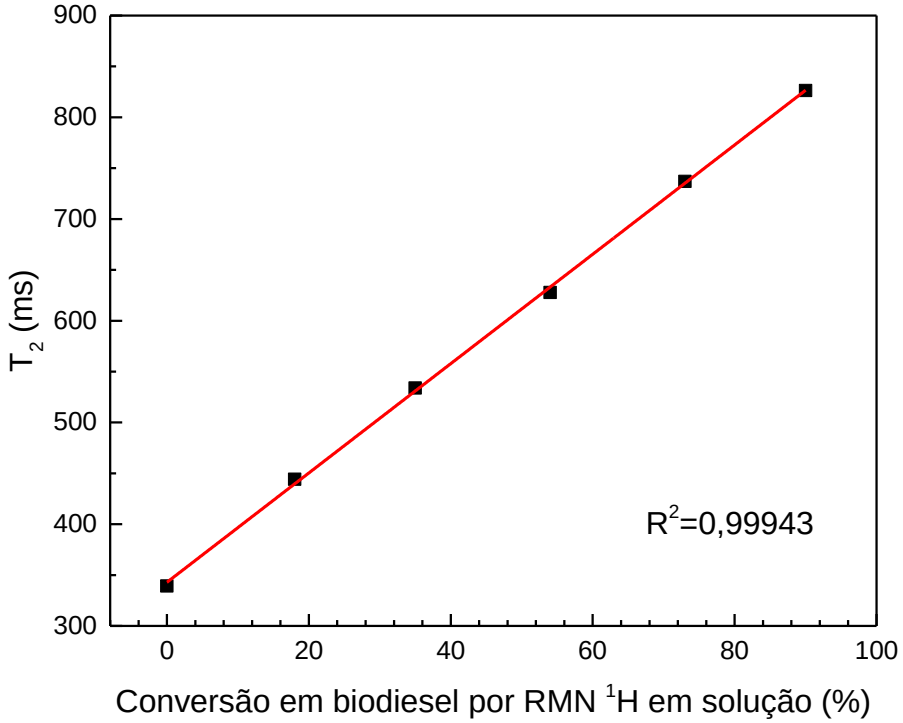

Figura 50. Correlação entre os valores de T_2 correspondentes à componente associada ao biodiesel, obtidos por ajuste bi-exponencial das curvas de CPMG, com as conversões em biodiesel obtidos por RMN de ^1H em solução nas misturas óleo-biodiesel.

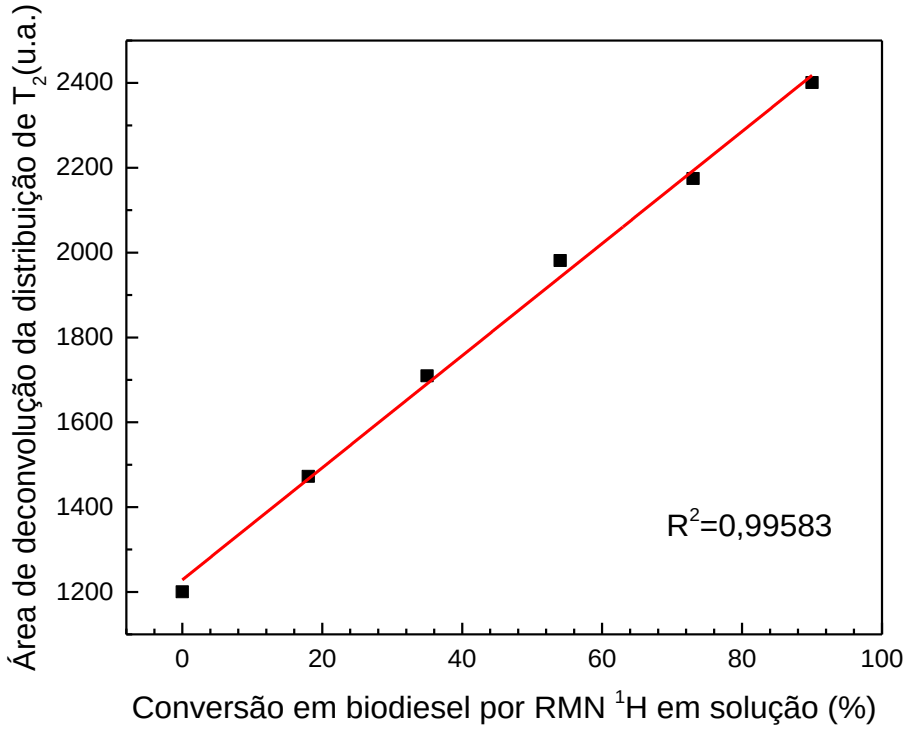

Figura 51. Correlação entre a deconvolução das áreas dos picos nas distribuições deT_2 associados ao biodiesel com os teores de conversão a biodiesel obtidos por RMN de ^1H em solução.

Com base no que foi discutido anteriormente (análises a partir das Figura 49, Figura 50 e Figura 51), os diferentes métodos de calibração discutidos neste capítulo foram usados para quantificar as concentrações de biodiesel nos produtos das reações conduzidas com os diferentes catalisadores descrito ao longo desta tese. Os resultados obtidos a partir da aplicação das equações 31, 32, 33, 34 são mostrados na Tabela 12.

A tabela mostra os valores obtidos usando as equações 32, 33, 34 e 31 para os biodieseis sintetizados pelos catalisadores heterogêneos Cz500, 600, 700, 800, PC700_AC e PC700. Os valores obtidos pelas técnicas de RMN-DT e DTG sempre apresentaram em geral valores abaixo dos encontrados pelas técnicas de RMN de ^{1}H em solução. Esse efeito é explicado porque nesta técnica é determinada na base das massas molares médias entre uma unidade do éster do óleo e dos ésteres metílicos (biodiesel) [205]. Por outro lado, os valores obtidos pelas outras técnicas (DTG e RMN-DT) são expressados por uma relação entre a massa do óleo e a massa do biodiesel. Portanto, é evidente que os valores obtidos por RMN de ^{1}H em solução e os demais métodos sejam diferentes embora exista uma margem de erro que não foi determinada neste trabalho.

Tabela 12. Comparação da quantificação do biodiesel obtidos pelas técnicas de DTG, RMN-DT e RMN de ^{1}H em solução, usando as equações 32, 33, 34 e 31 respectivamente.

Amostras	Taxa de conversão em biodiesel por DTG usando a equação (32)	Taxa de conversão em biodiesel por RMN-DT usando a equação (33)	Taxa de conversão em biodiesel por RMN-DT usando a equação (34)	Taxa de conversão em biodiesel por RMN ^{1}H de líquidos (%)
PC700	55	55	50	66
PC700_CA	64	68	66	74
Cz500	92	90	97	91
Cz600	97	88	85	95
Cz700	97	85	83	93
Cz800	97	87	87	95

Em contraposição as diferenças de grandezas, se pode observar valores próximos para os biodieseis obtidos pelos catalisadores Cz500, 600, 700 e 800

determinados através das técnicas de DTG e RMN de ^{1}H em solução. Isso pode ser em primeira instancia pela incerteza dos métodos quando os biodieseis apresentam altas taxas de conversões em biodieseis. Outra justificativa pode ser a forma como se determina os valores das taxas de conversão em biodiesel. Devido a que a DTG queima os ésteres metílicos produzidos na reação. A RMN de ^{1}H em solução calcula a taxa de conversão em biodiesel por meio de uma relação de área, na qual essa área representa a intensidade do sinal (FID) dos prótons excitados no biodiesel. Em outras palavras, essa área representa quantidade de prótons excitados na amostra de biodiesel. Por outro lado, as taxas de conversão em biodiesel calculado pelas equações 33 e 34 dos biodieseis obtidos pelos catalisadores de cinzas apresentaram valores menores comparados com as outras técnicas pelos mesmos catalisadores. Isso pode ser explicado porque biodieseis provenientes do óleo de fritura apresentam uma maior viscosidade que os biodieseis de óleo de soja. Portanto, o T_2 que é determinado pelo método de RMN-DT tem uma relação direta com a viscosidade. Ou seja, quanto maior a viscosidade menor são os valores de T_2, e consequentemente, menores são as intensidades nas áreas construídas pela ILT.

6. Conclusões

Ao longo desta tese diferentes conclusões foram consolidadas em função dos resultados alcançados e das discussões relacionadas. Destacamos a seguir as principais conclusões e considerações obtidas deste trabalho.

1) Com relação ao objetivo principal da tese, se pode concluir que todos os catalisadores heterogêneos desenvolvidos neste trabalho produziram biodiesel via reação de transesterificação com metanol, partindo de óleos de soja e de fritura. Analisando a taxa de conversão em biodiesel determinados nas várias reações conclui-se que:

a) Os catalisadores de biocarvões tiveram taxa de conversão em biodiesel acima de 60 %. As diferentes temperaturas de tratamento não influenciaram nas taxas de conversão em biodiesel. O catalisador de biocarvão ativado (PC700_CA) mostrou uma atividade catalítica maior que o catalisador de biocarvão (PC700).

b) As taxas de conversões em biodiesel das cinzas sempre foram superiores aos obtidos com catalisadores de biocarvões, atingindo valores superiores a 90 %.

c) Os catalisadores de cinzas foram testados com óleo de fritura, indicando que, apesar de serem catalisadores alcalinos, a taxa de conversão em biodiesel continuou acima de 90 %. Isso mostra a eficiência desses catalisadores em ambientes com um índice de acidez maior, que poderia comprometer a atividade catalítica.

Essas conclusões validam nossa hipótese central que consiste no uso da atividade catalítica da palha de café, em particular das fases cataliticamente ativas na sua composição, para a produção de catalisadores heterogêneos úteis para produção de biodiesel a partir de óleos vegetais, sem necessidade de modificações químicas na palha de café.

2) Os catalisadores heterogêneos de biocarvões e cinzas foram caracterizados por meio de diferentes técnicas experimentais: ICP, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, análises de TG/DTG, RMN de ^{13}C e ^{31}P no estado sólido e RMN de ^{1}H em solução. Esses estudos permitiram concluir alguns aspectos essenciais com relação à estrutura dos catalisadores fabricados, tais como:

a) Tanto as cinzas como os biocarvões apresentam compostos à base de potássio e cálcio. As cinzas apresentaram altos teores de potássio (30 % em massa) e cálcio (7,9 % em massa) conforme verificado pela técnica de ICP. Carbonatos ($K_2Ca(CO_3)_2$) foram detectados em todos os catalisadores, assim como também foram detectados compostos a base de potássio, especificamente $KHCO_3$ nos biocarvões e $K_2CO_3.1,5H_2O$ para as cinzas. Mapas EDS sugerem uma distribuição homogênea de K e Ca por toda a amostra.

b) Espectros de RMN de ^{13}C no estado sólido obtidos para a palha de café natural indicaram a presença de sinais pertencentes às estruturas lignocelulósicas. Os espectros dos biocarvões, indicam um rearranjo dos átomos de carbono em planos tipo grafeno na estrutura turbostrática desses materiais. Espectros de RMN de ^{31}P no estado sólido para catalisadores de biocarvões e cinzas indicaram a presença de fosfatos inorgânicos.

c) Dentre as fases identificadas destaca-se o composto $K_2Ca(CO_3)_2$, o qual foi identificado em todos os catalisadores. Embora esse composto não esteja reportado na literatura como um possível agente catalisador para a produção de biodiesel, este trabalho sugere que o mesmo pode ter um papel fundamental na reação de catálise da reação de transesterificação, o que representa uma novidade para esse campo de pesquisa.

3) Testes de reuso foram avaliados e conduzidos para catalisadores de cinzas por apresentarem uma maior atividade catalítica. Os resultados mostraram que os catalisadores de cinzas podem ser usados em até dois ciclos. A queda no rendimento a partir do terceiro ciclo está associada à remoção das fases responsáveis pela atividade catalítica, principalmente sais de potássio e, em particular a fase do carbonato duplo.

4) Modelos de calibração desenvolvidos a partir de técnicas de TG/DTG e RMN-DT permitiram o cálculo da conversão em biodiesel produzidos com o uso de diferentes catalisadores em reações de transesterificação com o metanol. Salvando as diferenças das grandezas, os métodos de calibração tiveram resultados similares comparado com os de RMN de ^{1}H em solução para os biodieseis obtidos pelos catalisadores de Cz500, 600, 700 e 800 que tiveram uma alta conversão em biodiesel. Cálculos da conversão em biodiesel para a reação de transesterificação a partir de

óleo de fritura foram também realizados. Esse ponto representa uma novidade deste trabalho e em trabalhos futuros os métodos desenvolvidos deverão ser explorados / aprofundados com o objetivo de generalizar a metodologia proposta para diferentes reações usando óleos de outras fontes. Esta metodologia é ainda promissora para detecção e quantificação de contaminações ou adulterações com óleos vegetais em amostras de biodiesel.

Pode-se assim concluir que a tese deste trabalho foi verificada, dado que diferentes catalisadores heterogêneos foram desenvolvidos para a produção de biodiesel via reação de transesterificação usando como matéria-prima a palha de café natural, sem a introdução de qualquer modificação química na sua estrutura. A caracterização estrutural dos catalisadores identificou sais à base de potássio e cálcio como os agentes catalíticos principais. Em paralelo, e como uma necessidade identificada na execução deste trabalho, diferentes métodos de calibração para determinação de concentrações de biodiesel em misturas com óleos foram desenvolvidos. Este trabalho tem assim uma importância na questão da preservação do meio ambiente, dado que a metodologia proposta fornece uma alternativa viável para o tratamento de resíduos agroindustriais e para a produção de biocombustíveis a partir de recursos renováveis.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Almeida Nasciment F, Pimentel Cavalcanti LA (2018) Produção de biodiesel a partir de misturas de óleos biodiesel. Rev CIATEC-UPF 10:43–52
2. Soares AB, Da Silva PRN, Stumbo AM, Freitas JCC (2012) Emprego de catalisadores heterogêneos de CaO e SnO2 suportados em cinza de casca de arroz na obtenção de biodiesel. Quim Nova 35:268–273. https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000200007
3. Rico JAP, Sauer IL (2015) A review of Brazilian biodiesel experiences. Renew Sustain Energy Rev 45:513–529. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.028
4. Sia CB, Kansedo J, Tan YH, Lee KT (2020) Evaluation on biodiesel cold flow properties, oxidative stability and enhancement strategies: A review. Biocatal Agric Biotechnol 24:101514. https://doi.org/10.1016/j.bcab.2020.101514

5. Panahi HKS, Dehhaghi M, Kinder JE, Ezeji TC (2019) A review on green liquid fuels for the transportation sector: a prospect of microbial solutions to climate change. Biofuel Res J 6:995–1024. https://doi.org/10.18331/brj2019.6.3.2
6. Kirubakaran M, Arul Mozhi Selvan V (2018) A comprehensive review of low cost biodiesel production from waste chicken fat. Renew Sustain Energy Rev 82:390–401. https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.039
7. Hredzak TL, Le Q (2012) Challenges to Achieving Food Security in APEC. 57
8. Mohiddin MN Bin, Tan YH, Seow YX, et al (2021) Evaluation on feedstock, technologies, catalyst and reactor for sustainable biodiesel production: A review. J Ind Eng Chem 98:60–81. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.03.036
9. Verziu M, Coman SM, Richards R, Parvulescu VI (2011) Transesterification of vegetable oils over CaO catalysts. Catal Today 167:64–70. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.12.031
10. Chua SY, Periasamy LA, Goh CMH, et al (2020) Biodiesel synthesis using natural solid catalyst derived from biomass waste — A review. J Ind Eng Chem 81:41–60. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.09.022
11. Mardhiah HH, Ong HC, Masjuki HH, et al (2017) A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. Renew Sustain Energy Rev 67:1225–1236. https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.036
12. Abdullah SHYS, Hanapi NHM, Azid A, et al (2017) A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. Renew Sustain Energy Rev 70:1040–1051. https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.008
13. Kabayo SM, Kindala JT, Nkanga CI, et al (2019) Preparation and characterization of solid acid catalysts derived from coffee husks. Int J Chem Sci 3:5–13
14. Nguyen HC, Nguyen ML, Su CH, et al (2021) Bio-derived catalysts: A current trend of catalysts used in biodiesel production. Catalysts 11:1–28. https://doi.org/10.3390/catal11070812

15. Chi NTL, Anto S, Ahamed TS, et al (2021) A review on biochar production techniques and biochar based catalyst for biofuel production from algae. Fuel 287:119411. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119411
16. Nguyen HC, Nguyen ML, Wang FM, et al (2020) Biodiesel production by direct transesterification of wet spent coffee grounds using switchable solvent as a catalyst and solvent. Bioresour Technol 296:122334. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122334
17. Parida S, Singh M, Pradhan S (2022) Biomass wastes: A potential catalyst source for biodiesel production. Bioresour Technol Reports 18:101081. https://doi.org/10.1016/j.biteb.2022.101081
18. Janeiro R De, Janeiro R De (2020) Primeiro e segundo congressos nacionais de óleos , gorduras , ceras e resinas , e seus derivados : os primeiros congressos temáticos de química do Brasil
19. Holanda A (2004) Biodiesel e Inclusão Social
20. B.P. Statistical Review (2021) Statistical Review of World Energy globally consistent data on world energy markets . and authoritative publications in the field of energy. BP Energy Outlook 2021 70:8–20
21. Jambulingam R, Srinivasan GR, Palani S, et al (2020) Process optimization of biodiesel production from waste beef tallow using ethanol as co-solvent. SN Appl Sci 2:1–18. https://doi.org/10.1007/s42452-020-03243-7
22. Hossain MN, Bhuyan MSUS, Alam AHMA, Seo YC (2019) Optimization of biodiesel production from waste cooking oil using S–TiO2/SBA-15 heterogeneous acid catalyst. Catalysts 9:. https://doi.org/10.3390/catal9010067
23. Agência Nacional do Petróleo GN e B (2022) Biodiesel_ANP. https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel. Accessed 12 Jan 2023
24. Athar M, Zaidi S (2020) A review of the feedstocks, catalysts, and intensification techniques for sustainable biodiesel production. J Environ Chem Eng 8:104523.

https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104523

25. Abomohra AEF, Elsayed M, Esakkimuthu S, et al (2020) Potential of fat, oil and grease (FOG) for biodiesel production: A critical review on the recent progress and future perspectives. Prog Energy Combust Sci 81:100868. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100868
26. Singh R, Arora A, Singh V (2021) Biodiesel from oil produced in vegetative tissues of biomass – A review. Bioresour Technol 326:124772. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124772
27. Chen CY, Lee MH, Leong YK, et al (2020) Biodiesel production from heterotrophic oleaginous microalga Thraustochytrium sp. BM2 with enhanced lipid accumulation using crude glycerol as alternative carbon source. Bioresour Technol 306:123113. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123113
28. CREMER (2014) Matéria-Prima para Biodiesel. https://www.biodieselbr.com/plantas/oleaginosas/index. Accessed 24 Oct 2020
29. Petróleo AN do, Tayane F (2021) Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocumbustíveis: 2014. Anp/Mme 33:1–12
30. Helwani Z, Othman MR, Aziz N, et al (2009) Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. Appl Catal A Gen 363:1–10. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.05.021
31. Ghosh N, Halder G (2022) Current progress and perspective of heterogeneous nanocatalytic transesterification towards biodiesel production from edible and inedible feedstock: A review. Energy Convers Manag 270:116292. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116292
32. Ambat I, Srivastava V, Sillanpää M (2018) Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. Renew Sustain Energy Rev 90:356–369. https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.069
33. Jayakumar M, Karmegam N, Gundupalli MP, et al (2021) Heterogeneous base catalysts: Synthesis and application for biodiesel production – A review. Bioresour

Technol 331:125054. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125054

34. Aarthy M, Saravanan P, Gowthaman MK, et al (2014) Enzymatic transesterification for production of biodiesel using yeast lipases: An overview. Chem Eng Res Des 92:1591–1601. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.04.008
35. Mandari V, Devarai SK (2022) Biodiesel Production Using Homogeneous, Heterogeneous, and Enzyme Catalysts via Transesterification and Esterification Reactions: a Critical Review. Bioenergy Res 15:935–961. https://doi.org/10.1007/s12155-021-10333-w
36. Lam MK, Lee KT, Mohamed AR (2010) Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. Biotechnol Adv 28:500–518. https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.03.002
37. Santacesaria E, Vicente GM, Di Serio M, Tesser R (2012) Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges. Catal Today 195:2–13. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.057
38. Geris R, Dos Santos NAC, Amaral BA, et al (2007) Biodiesel from soybean oil - Experimental procedure of transesterification for organic chemistry laboratories. Quim Nova 30:1369–1373. https://doi.org/10.1590/s0100-40422007000500053
39. Kouzu M, Kasuno T, Tajika M, et al (2008) Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. Fuel 87:2798–2806. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.10.019
40. Lee DW, Park YM, Lee KY (2009) Heterogeneous base catalysts for transesterification in biodiesel synthesis. Catal Surv from Asia 13:63–77. https://doi.org/10.1007/s10563-009-9068-6
41. Semwal S, Arora AK, Badoni RP, Tuli DK (2011) Biodiesel production using heterogeneous catalysts. Bioresour Technol 102:2151–2161. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.080
42. Shan R, Han J, Gu J, et al (2020) A review of recent developments in catalytic

applications of biochar-based materials. Resour Conserv Recycl 162:105036. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105036

43. Gouvea BM, Torres C, Franca AS, et al (2009) Feasibility of ethanol production from coffee husks. Biotechnol Lett 31:1315–1319. https://doi.org/10.1007/s10529-009-0023-4
44. Murthy PS, Naidu MM (2012) Sustainable management of coffee industry by-products and value addition—A review. Resour Conserv Recycl 66:45–58. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2012.06.005
45. Oliveira F de C, Srinivas K, Helms GL, et al (2018) Characterization of coffee (Coffea arabica) husk lignin and degradation products obtained after oxygen and alkali addition. Bioresour Technol 257:172–180. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.041
46. International Coffee Organization (2021) Exports of All Forms of Coffee By Exporting Countries To All Destinations. In: Int. Coffee Organ. https://www.ico.org/prices/m1-exports.pdf. Accessed 1 Feb 2022
47. CONAB (2021) Acompanhamento da Safra Brasileira De Café. In: Bol. da Safra. https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cafe. Accessed 5 Jan 2022
48. Incaper (2022) Cafeicultura. https://incaper.es.gov.br/cafeicultura. Accessed 24 Oct 2022
49. Neves JVG das (2016) CASCAS RESIDUAIS DE CAFÉ ORGÂNICO : COMPOSIÇÃO QUÍMICA , POTENCIAL ANTIOXIDANTE , FATORES ANTINUTRICIONAIS E APLICAÇÃO TECNOLÓGICA. UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA – UESB
50. FREITAS WLDC (2016) Estudo da casca de café como matéria prima em processos fermentativos. Universidade de São Paulo
51. Halal SLM El (2008) Composição , Processamento E Qualidade Do Café. Universidade Federal de Pelotas
52. Conte B (2022) Potencialize a adubação do cafezal com palha de café (+ planilha

grátis). https://blog.aegro.com.br/palha-de-cafe/. Accessed 24 Oct 2022

53. do Vale AT, Gentil LV, Gonçalez JC, Costa AF da (2007) Caracterização energética e rendimento da carbonização de resíduos de grãos de café (Coffea arabica, l) e de madeira (Cedrelinga catenaeformis), Duke. CERNE 13:416–420
54. Martinez CLM, Saari J, Melo Y, et al (2021) Evaluation of thermochemical routes for the valorization of solid coffee residues to produce biofuels: A Brazilian case. Renew Sustain Energy Rev 137:110595. https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110585
55. Carlos J, Freitas C De (2000) Estudo de materiais carbonosos obtidos por decomposição térmica de precursores orgânicos através de ressonância magnética nuclear de alta resolução em conjunção com outras técnicas experimentais. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
56. Emmerich FG (1987) Modelo granular, percolação-resistividade, SER e módulo de elasticidade de materiais carbonosos: aplicação ao endocarpo de babaçu tratado termicamente até 2200 °C. Universidade Estadual de Campinas
57. Li ZQ, Lu CJ, Xia ZP, et al (2007) X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. Carbon N Y 45:1686–1695. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.03.038
58. Dobiášová L, Starý V, Glogar P, Valvoda V (2002) X-ray structure analysis and elastic properties of a fabric reinforced carbon/carbon composite. Carbon N Y 40:1419–1426. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00309-8
59. Clauß B (2008) Fibers for Ceramic Matrix Composites. Ceram Matrix Compos Fiber Reinf Ceram their Appl 1–20. https://doi.org/10.1002/9783527622412.ch1
60. Walker PL (1986) Coal derived carbons. Carbon N. Y. 24:379–386
61. Iwashita N, Park CR, Fujimoto H, et al (2004) Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials. Carbon N Y 42:701–714. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.02.008
62. Ouzilleau P, Gheribi AE, Chartrand P, et al (2019) Why some carbons may or may not graphitize? The point of view of thermodynamics. Carbon N Y 149:419–435. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.04.018

63. Burchell TD (1999) Carbon Materials for Advanced Technologies

64. Invitado PC (2013) Rosalind Franklin, más allá de la foto 51 - Naukas. 07:1–10

65. Zhou C, Wang Y (2020) Recent progress in the conversion of biomass wastes into functional materials for value-added applications. Sci Technol Adv Mater 21:787–804. https://doi.org/10.1080/14686996.2020.1848213

66. Cha JS, Park SH, Jung S-C, et al (2016) Production and utilization of biochar: A review. J Ind Eng Chem 40:1–15. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.06.002

67. Brito GM, Cipriano DF, Schettino Jr. MÂ, et al (2019) One-step methodology for preparing physically activated biocarbons from agricultural biomass waste. J Environ Chem Eng 7:103113. https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103113

68. Piccoli V, Gonçalves GDR, Cipriano DFF;, et al (2020) Production of phosphorus-containing activated carbons from coffee husk and application in adsorption processes. Rev Virtual Quim 12:75–88. https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200008

69. Yaashikaa PR, Kumar PS, Varjani S, Saravanan A (2020) A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy. Biotechnol Reports 28:e00570. https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00570

70. Manocha SM (2003) Porous carbons. Sadhana - Acad Proc Eng Sci 28:335–348. https://doi.org/10.1007/BF02717142

71. Gürses A, Doğar Ç, Karaca S, et al (2006) Production of granular activated carbon from waste Rosa canina sp. seeds and its adsorption characteristics for dye. J Hazard Mater 131:254–259. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.014

72. Menéndez-Díaz JA, Martín-Gullón I (2006) Types of carbon adsorbents and their production. Actived carbon surfaces in environmental remediation.

73. Schettino Junior MÂ (2004) Ativação Química do Carvão de Casca de Arroz Utilizando NaOH Miguel Angelo Schettino Junior Ativação Química do Carvão de Casca de Arroz. UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO (UFES)

74. Honorato H de A (2012) Estudo por RMN no estado sólido sobre a ocorrência de

fósforo em materiais carbonosos obtidos por tratamentos térmicos na presença de ácido fosfórico

75. Química PDEPEM (2020) Gustavo dos Reis Gonçalves Tese de doutorado em Química Vitória 2020
76. Anton Paar (2023) Pore size measurement. https://wiki.anton-paar.com/en/pore-size-measurement/. Accessed 14 Jan 2023
77. Härmas M, Thomberg T, Kurig H, et al (2016) Microporous–mesoporous carbons for energy storage synthesized by activation of carbonaceous material by zinc chloride, potassium hydroxide or mixture of them. J Power Sources 326:624–634. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.038
78. Tang ZE, Lim S, Pang YL, et al (2018) Synthesis of biomass as heterogeneous catalyst for application in biodiesel production: State of the art and fundamental review. Renew Sustain Energy Rev 92:235–253. https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.056
79. Prauchner MJ, Rodríguez-Reinoso F (2012) Chemical versus physical activation of coconut shell: A comparative study. Microporous Mesoporous Mater 152:163–171. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.11.040
80. Olivares-Marín M, Fernández-González C, MacÍas-García A, Gómez-Serrano V (2012) Preparation of activated carbon from cherry stones by physical activation in air. Influence of the chemical carbonisation with H2SO4. J Anal Appl Pyrolysis 94:131–137. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.11.019
81. INTERAMINENSE PPB (2019) INFLUÊNCIA DA TAXA DE AQUECIMENTO NA PRODUÇÃO DO CARVÃO DA MADEIRA DE EUCALYPTUS spp. UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA FLORESTAL CURSO
82. Faria DN, Cipriano DF, Schettino Jr. MA, et al (2020) Study of thermal transformations in Na,Ca-based catalysts supported on activated carbon and their application in the synthesis of biodiesel from soybean oil. J Environ Chem Eng 8:104208.

https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104208

83. Malins K (2018) The potential of K3PO4, K2CO3, Na3PO4 and Na2CO3 as reusable alkaline catalysts for practical application in biodiesel production. Fuel Process Technol 179:302–312. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.07.017
84. Zhao G, Shi J, Liu G, et al (2010) Efficient porous carbon-supported MgO catalysts for the transesterification of dimethyl carbonate with diethyl carbonate. J Mol Catal A Chem 327:32–37. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.05.007
85. Konwar LJ, Boro J, Deka D (2014) Review on latest developments in biodiesel production using carbon-based catalysts. Renew Sustain Energy Rev 29:546–564. https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.09.003
86. Gohain M, Laskar K, Paul AK, et al (2020) Carica papaya stem: A source of versatile heterogeneous catalyst for biodiesel production and C–C bond formation. Renew Energy 147:541–555. https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.09.016
87. Aleman-Ramirez JL, Moreira J, Torres-Arellano S, et al (2021) Preparation of a heterogeneous catalyst from moringa leaves as a sustainable precursor for biodiesel production. Fuel 284:118983. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118983
88. Xie Y, Wang L, Li H, et al (2022) A critical review on production, modification and utilization of biochar. J Anal Appl Pyrolysis 161:. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105405
89. Yu JT, Dehkhoda AM, Ellis N (2011) Development of biochar-based catalyst for transesterification of canola oil. Energy and Fuels 25:337–344. https://doi.org/10.1021/ef100977d
90. Sharma M, Khan AA, Puri SK, Tuli DK (2012) Wood ash as a potential heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis. Biomass and Bioenergy 41:94–106. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.02.017
91. Nath B, Das B, Kalita P, Basumatary S (2019) Waste to value addition: Utilization of waste Brassica nigra plant derived novel green heterogeneous base catalyst for effective synthesis of biodiesel. J Clean Prod 239:118112.

https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118112

92. Arruda TBMG, Rodrigues FEA, Arruda DTD, et al (2016) Chromatography, spectroscopy and thermal analysis of oil and biodiesel of sesame (Sesamum indicum) − An alternative for the Brazilian Northeast. Ind Crops Prod 91:264–271. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.07.029
93. Nath B, Kalita P, Das B, Basumatary S (2020) Highly efficient renewable heterogeneous base catalyst derived from waste Sesamum indicum plant for synthesis of biodiesel. Renew Energy 151:295–310. https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.11.029
94. Siddique R (2008) Rice Husk Ash. In: Waste Materials and By-Products in Concrete. Springer, Berlin, Heidelberg, pp 235–264
95. Roschat W, Siritanon T, Yoosuk B, Promarak V (2016) Rice husk-derived sodium silicate as a highly efficient and low-cost basic heterogeneous catalyst for biodiesel production. Energy Convers Manag 119:453–462. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.04.071
96. Hindryawati N, Maniam GP, Karim MR, Chong KF (2014) Transesterification of used cooking oil over alkali metal (Li, Na, K) supported rice husk silica as potential solid base catalyst. Eng Sci Technol an Int J 17:95–103. https://doi.org/10.1016/j.jestch.2014.04.002
97. Balajii M, Niju S (2019) Biochar-derived heterogeneous catalysts for biodiesel production. Environ Chem Lett 17:1447–1469. https://doi.org/10.1007/s10311-019-00885-x
98. Cao X, Sun S, Sun R (2017) Application of biochar-based catalysts in biomass upgrading: A review. RSC Adv 7:48793–48805. https://doi.org/10.1039/c7ra09307a
99. Seo JY, Tokmurzin D, Lee D, et al (2022) Production of biochar from crop residues and its application for biofuel production processes – An overview. Bioresour Technol 361:127740. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127740
100. Tobío-Pérez I, Domínguez YD, Machín LR, et al (2022) Biomass-based

heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. Int J Energy Res 46:3782–3809. https://doi.org/10.1002/er.7436

101. Fernández J V., Faria DN, Santoro MC, et al (2022) Use of Unmodified Coffee Husk Biochar and Ashes as Heterogeneous Catalysts in Biodiesel Synthesis. Bioenergy Res. https://doi.org/10.1007/s12155-022-10516-z
102. Arumugam A, Sankaranarayanan P (2020) Biodiesel production and parameter optimization: An approach to utilize residual ash from sugarcane leaf, a novel heterogeneous catalyst, from Calophyllum inophyllum oil. Renew Energy 153:1272–1282. https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.02.101
103. Chen G-Y, Shan R, Shi J-F, et al (2015) Transesterification of palm oil to biodiesel using rice husk ash-based catalysts. Fuel Process Technol 133:8–13. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.01.005
104. Miladinović MR, Zdujić M V., Veljović DN, et al (2020) Valorization of walnut shell ash as a catalyst for biodiesel production. Renew Energy 147:1033–1043. https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.09.056
105. Chen KT, Wang JX, Dai YM, et al (2013) Rice husk ash as a catalyst precursor for biodiesel production. J Taiwan Inst Chem Eng 44:622–629. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.01.006
106. Abdul Mutalib AA, Ibrahim ML, Matmin J, et al (2020) SiO2-Rich Sugar Cane Bagasse Ash Catalyst for Transesterification of Palm Oil. Bioenergy Res 13:986–997. https://doi.org/10.1007/s12155-020-10119-6
107. Mares EKL, Gonçalves MA, da Luz PTS, et al (2021) Acai seed ash as a novel basic heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis: Optimization of the biodiesel production process. Fuel 299:. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120887
108. de S. Barros S, Pessoa Junior WAG, Sá ISC, et al (2020) Pineapple (Ananás comosus) leaves ash as a solid base catalyst for biodiesel synthesis. Bioresour Technol 312:123569. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123569
109. Nabora CS, Kingondu CK, Kivevele TT (2019) Tamarindus Indica fruit shell ash: a low

cost and effective catalyst for biodiesel production from Parinari curatellifolia seeds oil. SN Appl Sci 1:1–9. https://doi.org/10.1007/s42452-019-0256-3

110. Gil, V. M. S.;Geraldes CFGC (1987) Ressonância magnética nuclear: fundamentos, métodos e aplicações. Lisboa
111. Grandinetti PJ (2011) Nuclear Magnetic Resonance for the People
112. Eisberg, R.; Resnick R (1979) Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas. Rio de Janeiro
113. Oliveira IS, Bonagamba TJ, Sarthour RS, et al (2007) NMR Quantum Information Processing
114. Ribeiro FZ (2008) Avaliação da qualidade de frutas por Ressonância Magnética Nuclear em baixa resolução. Universidade de São Paulo. Instituto de química de São Carlos
115. Lopes TR (2017) Utilização de RMN no estado sólido em uma abordagem multinuclear para estudo de materiais carbonosos porosos. Universidade Federal do Espírito Santo
116. Silva ALBB e (2005) Princípios Básicos de Ressonância Magnética Nuclear do Estado Sólido. Grup Ressonancia Magnética Nucl - Inst Fis São Carlos 2005:52
117. Jackson JD (1962) Classical_Electrodynamics_Jackson_1a_Edicion.pdf
118. Lopes TR (2013) Ressonância magnética nuclear aplicada ao estudo de óxidos de alumínio nanoestruturados dispersos em materiais carbonosos porosos. 109
119. Freitas JCC (1994) Espectroscopia de Alta Resolução por Ressonância Magnética Multinuclear aplicada ao estudo de Zeólitas. Universidade de São Cralos
120. Cipriano DF (2019) Investigação de Materiais Carbonosos e Lignocelulósicos por Ressonância Magnética Nuclear de 13C no Estado Sólido. Universidade Federal do Espírito Santo
121. Hartmann SR, Hahn EL (1962) Nuclear double resonance in the rotating frame. Phys Rev 128:2042–2053. https://doi.org/10.1103/PhysRev.128.2042
122. Bryce DL, Bernard GM, Gee M, et al (2005) Practical Aspects of Modern Routine

Solid-State Multinuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: One-Dimensional Experiments. 1–40

123. Mcgill D (2020) Development of novel untargeted SPE-NMR protocols for metabolite annotation Daniel George McGill Thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy at Imperial College London , December 2019. Imperial College London
124. Gomes Morgan V (2014) Determinação do Tamanho de Gota de Emulsões de Petróleo por RMN de Baixo Campo. Universidade Federal do Espírito Santo
125. Colnago LA, Andrade FD De (2010) Rmn no domínio do tempo: fundamentos e aplicações. Biotecnol Apl à Agro&Indústria cap. 12, 439-469
126. Coates GR, Xiao L, Prammer MG (1999) NMR logging. Ebooks 253
127. Moraes T (2021) Transformada Inversa De Laplace Para Análise De Sinais De Ressonância Magnética Nuclear De Baixo Campo. Quim Nova 44:1020–1027. https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170751
128. Bortolotti V, Brizi L, Fantazzini P, et al (2019) Upen2DTool: A Uniform PENalty Matlab tool for inversion of 2D NMR relaxation data. SoftwareX 10:100302. https://doi.org/10.1016/j.softx.2019.100302
129. Brito GM de (2018) Síntese E Caracterização De Biocarvões Ativados a Partir De Resíduos De Biomassas Agrícolas Aplicados Na Remoção Do Herbicida 2,4-D Em Amostra De Água Contaminada. UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO (UFES)
130. Faria DN, Cipriano DF, Schettino Jr. MA, et al (2020) Na,Ca-based catalysts supported on activated carbon for synthesis of biodiesel from soybean oil. Mater Chem Phys 249:123173. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123173
131. Faria DN (2020) Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos suportados em carvões ativados e aplicações na síntese de biodiesel. Universidade Federal do Espírito Santo
132. Constantino AF, Cubides-Román DC, dos Santos RB, et al (2019) Determination of physicochemical properties of biodiesel and blends using low-field NMR and

multivariate calibration. Fuel 237:745–752. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.045

133. B.D C (1978) Elements of X-Ray Diffraction, Second Edi. Addison-Wesley Series in Metallurgy and Materials
134. Lutterotti L, Matthies S, Wenk H-R (1999) MAUD: A friendly Java program for Material Analysis Using Diffraction. IUCr Newsl CPD 21:14–15
135. ACD/NMR Processor Academic Edition. https://www.acdlabs.com. Accessed 13 Jan 2023
136. Composto R metil (9E,12Z)-octadeca-9,12-dienoato. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/methyl-_9E_12Z_-octadeca-9_12-dienoate. Accessed 13 Jan 2023
137. Anova O, Data P, Anova O One-Way ANOVA Matlab. https://www.mathworks.com/help/stats/one-way-anova.html. Accessed 13 Jan 2023
138. Silva RC, Carneiro GF, Barbosa LL, et al (2012) Studies on crude oil-water biphasic mixtures by low-field NMR. Magn. Reson. Chem. 50:85–88
139. Denari GB (2013) Contribuições ao Ensino de Análise Térmica. Instituto de Química de São Carlos
140. Çayli G, Küsefoğlu S, Çaylı G, et al (2008) Increased yields in biodiesel production from used cooking oils by a two step process: Comparison with one step process by using TGA. Fuel Process Technol 89:118–122. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.06.020
141. Dantas MB, Conceição MM, Fernandes Jr. VJ, et al (2007) Thermal and kinetic study of corn biodiesel obtained by the methanol and ethanol routes. J Therm Anal Calorim 87:835–839. https://doi.org/10.1007/s10973-006-7780-2
142. Almazrouei M, Samad T El, Janajreh I (2017) Thermogravimetric Kinetics and High Fidelity Analysis of Crude Glycerol. Energy Procedia 142:1699–1705. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.12.552
143. Corazza G (2015) DECOMPOSIÇÃO DE CARVÃO COM ELEVADO TEOR DE CINZAS PARA DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE As, Cd, Hg, Pb E S POR ICP-

OES. 115

144. Brito GM, Chicon MB, Coelho ERC, et al (2020) Eco-green biodiesel production from domestic waste cooking oil by transesterification using LiOH into basic catalysts mixtures. J Renew Sustain Energy 12:. https://doi.org/10.1063/5.0005625

145. Grande M Del Biodiesel. Metodologias de Análise

146. Brunauer S, Emmett PH, Teller E (1938) Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. J AmChemSoc 60:309–319

147. Phuong N Van, Hoang NK, Luan L Van, Tan L V. (2021) Evaluation of NH4+ Adsorption Capacity in Water of Coffee Husk-Derived Biochar at Different Pyrolysis Temperatures. Int J Agron 2021:. https://doi.org/10.1155/2021/1463814

148. Kiggundu N, Sittamukyoto J (2019) Pryloysis of Coffee Husks for Biochar Production. J Environ Prot (Irvine, Calif) 10:1553–1564. https://doi.org/10.4236/jep.2019.1012092

149. Saenger M, Hartge EU, Werther J, et al (2001) Combustion of coffee husks. Renew Energy 23:103–121. https://doi.org/10.1016/S0960-1481(00)00106-3

150. Habets S, de Wild PJ, Huijgen WJJ, Van Eck ERH (2013) The influence of thermochemical treatments on the lignocellulosic structure of wheat straw as studied by natural abundance 13C NMR. Bioresour Technol 146:585–590. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.104

151. Perras FA, Luo H, Zhang X, et al (2017) Atomic-level structure characterization of biomass pre- and post-lignin treatment by dynamic nuclear polarization-enhanced solid-state NMR. J Phys Chem A 121:623–630. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b11121

152. Jair C.C.Freitas, Tito J.Bonagamba FGE (2001) Investigation of biomass- and polymer-based carbon materials using 13C high-resolution solid-state NMR. Carbon N Y 39:535–545

153. Haw JF, Maciel GE, Schroeder HA (1984) Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectrometric Study of Wood and Wood Pulping with Cross Polarization and Magic-Angle Spinning. Anal Chem 56:1323–1329. https://doi.org/10.1021/ac00272a028

154. Cipriano DF, Chinelatto Jr. LS, Nascimento SA, et al (2020) Potential and limitations of 13C CP/MAS NMR spectroscopy to determine the lignin content of lignocellulosic feedstock. Biomass and Bioenergy 142:105792. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105792

155. Huang R, Tang Y (2015) Speciation Dynamics of Phosphorus during (Hydro)Thermal Treatments of Sewage Sludge. Environ Sci Technol 49:14466–14474. https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04140

156. Mao J, Olk DC, Fang X, et al (2008) Influence of animal manure application on the chemical structures of soil organic matter as investigated by advanced solid-state NMR and FT-IR spectroscopy. Geoderma 146:353–362. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.06.003

157. Rathnayake D, Ehidiamhen PO, Egene CE, et al (2021) Investigation of biomass and agricultural plastic co-pyrolysis: Effect on biochar yield and properties. J Anal Appl Pyrolysis 155:. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105029

158. Freitas JCC, Emmerich FG, Cernicchiaro GRC, et al (2001) Magnetic Susceptibility Effects on 13C MAS NMR Spectra of Carbon Materials and Graphite. Solid State Nucl Magn Reson 20:61–73. https://doi.org/10.1006/snmr.2001.0030

159. Hunger S, Cho H, Sims JT, Sparks DL (2004) Direct Speciation of Phosphorus in Alum-Amended Poultry Litter: Solid-State 31P NMR Investigation. Environ Sci Technol 38:674–681. https://doi.org/10.1021/es034755s

160. Lopes TR, Cipriano DF, Gonçalves GR, et al (2017) Multinuclear magnetic resonance study on the occurrence of phosphorus in activated carbons prepared by chemical activation of lignocellulosic residues from the babassu production. J Environ Chem Eng 5:6016–6029. https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.11.028

161. Setter C, Silva FTMTM, Assis MR, et al (2020) Slow pyrolysis of coffee husk briquettes: Characterization of the solid and liquid fractions. Fuel 261:116420. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116420

162. Kabekkodu SN, Faber J, Fawcett T (2002) New Powder Diffraction File (PDF-4) in

relational database format: Advantages and data-mining capabilities. Acta Crystallogr Sect B Struct Sci 58:333–337. https://doi.org/10.1107/S0108768102002458

163. Vu NT, Do KU (2021) Insights into adsorption of ammonium by biochar derived from low temperature pyrolysis of coffee husk. Biomass Convers Biorefinery. https://doi.org/10.1007/s13399-021-01337-9
164. Guimarães T, De Oliveira AF, Lopes RP, De Carvalho Teixeira AP (2020) Biochars obtained from arabica coffee husks by a pyrolysis process: Characterization and application in Fe(ii) removal in aqueous systems. New J Chem 44:3310–3322. https://doi.org/10.1039/c9nj04144c
165. Guan-Yi Chen; Rui Shan; Jia-Fu Shi; Bei-Bei Yan. (2015) Transesterification of palm oil to biodiesel using rice husk ash-based catalysts. Fuel Process Technol 133:8–13
166. Serio M Di, Tesser R, Pengmei L, Santacesaria E (2008) Heterogeneous catalysts for biodiesel production. Energy Fuels 22:207–217. https://doi.org/10.1021/ef700250g
167. Platonov, Andrew Yu.; Evdokimov Evdokimov, Andrey N.; Kurzin, Alexander V.; Maiyorova HD (2002) Solubility of Potassium Carbonate and Potassium Hydrocarbonate in Methanol. J Chem Eng Data 47:1175–1176. https://doi.org/10.1021/je020012v
168. Chouhan APS, Sarma AK (2013) Biodiesel production from Jatropha curcas L. oil using Lemna perpusilla Torrey ash as heterogeneous catalyst. Biomass and Bioenergy 55:386–389. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.02.009
169. Mendonça IM, Paes OARL, Maia PJS, et al (2019) New heterogeneous catalyst for biodiesel production from waste tucumã peels (Astrocaryum aculeatum Meyer): Parameters optimization study. Renew Energy 130:103–110. https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.06.059
170. D. Vamvuka DZ, D. Vamvuka; D. Zografos. (2004) Predicting the behaviour of ash from agricultural wastes during combustion. Fuel 83:2051–2057
171. de Souza Rodrigues H (2007) Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira latino americana macaúba –

Acrocomia aculeata. 236

172. De Assis FGC, Cavalcanti LAP (2022) Influência da composição dos ésteres nos parâmetros de qualidade do biodiesel / Influence of the composition of the esters on the quality parameters of biodiesel. Brazilian J. Dev. 8:7161–7179
173. Ramírez-Verduzco LF, Rodríguez-Rodríguez JE, Jaramillo-Jacob ADR (2012) Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition. Fuel 91:102–111. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.06.070
174. Oliveira DC da S, Sousa GCM, Cavalcanti LAP (2021) Estudo da melhoria de propriedades de escoamento a frio e estabilidade oxidativa do biodiesel a partir da mistura de óleo vegetal e gordura animal. Brazilian J. Dev. 7:63226–63240
175. Handbook PC Potassium Carbonate Handbook ARMAND PRODUCTS COMPANY
176. Milton C, Axelrod J (1947) Fused Wood Ash Stones: Fairchildite, Buetschliite and Calcite, Their Essential Components. Am Mineral 32:607–624
177. Mrose M.E; Rose H.J.J; Marinenko J.W. (1966) Synthesis and properties of fairchildite and buetschliite: Their relationship in wood-ash stone formation. Geol Soc Am 101:146
178. Lipin VA (2001) Specific features of the composition of solid phases in the Na+K+Ca2+ ‖ CO32-OH--H2O system. Russ J Appl Chem 74:1781–1785. https://doi.org/10.1023/A:1014854601342
179. Pabst A (1974) Synthesis, Properties, and Structure of K2Ca(CO2)2, Buetschliite. Am Mineral 59:353–358
180. Deshpande DA, Ghormare KR, Deshpande ND, Tankhiwale A V (1983) Dehydration of Cristalline K2CO3.1,5H2O. Thermochim Acta 66:255–265
181. Santos JCO, Dos Santos IMG, De Souza AG, et al (2002) Thermal stability and kinetic study on thermal decomposition of commercial edible oils by thermogravimetry. J Food Sci 67:1393–1398. https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2002.tb10296.x
182. Torquato AS, Bittencourt PRS, Scremin FR, et al (2020) Kinetic parameters of the

thermal oxidation and degradation reactions in soybean oil and palm olein. J Braz Chem Soc 31:1971–1978. https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200087

183. Santos JCO, Santos IMG, Conceição MM, et al (2004) Thermoanalytical, kinetic and rheological parameters of commercial edible vegetable oils. J Therm Anal Calorim 75:419–428. https://doi.org/10.1023/B:JTAN.0000027128.62480.db
184. Kumar R, Bansal V, Tiwari AK, et al (2011) Estimation of glycerides and free fatty acid in oils extracted from various seeds from the Indian region by NMR spectroscopy. JAOCS, J Am Oil Chem Soc 88:1675–1685. https://doi.org/10.1007/s11746-011-1846-4
185. Díaz-Ballote L, García-Cruz NU, Hernández-Nuñez E, et al (2018) Measuring the light crude oil (lco) content in standard biodiesel/lco blends by thermal analysis. Quim Nova 41:969–973. https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170268
186. Da Rocha G, Colnago LA, Moraes TB, et al (2017) Determination of Biodiesel Content in Diesel Fuel by Time-Domain Nuclear Magnetic Resonance (TD-NMR) Spectroscopy. Energy and Fuels 31:5120–5125. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03508
187. Sousa FP, Luciano MA, Pasa VMD (2013) Thermogravimetry and Viscometry for Assessing the Ester Content (FAME and FAEE). Fuel Process Technol 109:133–140. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.049
188. Chand P, Reddy CV, Venkat JG, et al (2009) Thermogravimetric quantification of biodiesel produced via alkali catalyzed transesterification of soybean oil. Energy and Fuels 23:989–992. https://doi.org/10.1021/ef800668u
189. Morgan VG, Bastos TM, Sad CMS, et al (2020) Application of low-field nuclear magnetic resonance to assess the onset of asphaltene precipitation in petroleum. Fuel 265:116955. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116955
190. Bryan J, Kantzas A, Bellehumeur C (2002) Using Low Field NMR To Predict Viscosities of Crude Oils and Crude Oil Emulsions. Sca 39:1–12
191. Dantas MB, Almeida AAF, Conceição MM, et al (2007) Characterization and kinetic

compensation effect of corn biodiesel. J Therm Anal Calorim 87:847–851. https://doi.org/10.1007/s10973-006-7786-9

192. Förster E, Nirschl H, Guthausen G (2017) NMR Diffusion and Relaxation for Monitoring of Degradation in Motor Oils. Appl Magn Reson 48:51–65. https://doi.org/10.1007/s00723-016-0842-0
193. Adam-Berret M, Boulard M, Riaublanc A, Mariette F (2011) Evolution of fat crystal network microstructure followed by NMR. J Agric Food Chem 59:1767–1773. https://doi.org/10.1021/jf102734d
194. Berman P, Leshem A, Etziony O, et al (2013) Novel 1H low field nuclear magnetic resonance applications for the field of biodiesel. Biotechnol Biofuels 6:1–20. https://doi.org/10.1186/1754-6834-6-55
195. Pedersen HT, Munck L, Engelsen SB (2000) Low-field 1H nuclear magnetic resonance and chemometrics combined for simultaneous determination of water, oil, and protein contents in oilseeds. JAOCS, J Am Oil Chem Soc 77:1069–1077. https://doi.org/10.1007/s11746-000-0168-4
196. Hickey H, MacMillan B, Newling B, et al (2006) Magnetic resonance relaxation measurements to determine oil and water content in fried foods. Food Res Int 39:612–618. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2005.12.007
197. Marigheto N, Duarte S, Hills BP (2005) NMR relaxation study of avocado quality. Appl Magn Reson 29:687–701. https://doi.org/10.1007/BF03166344
198. Iwahashi M, Kasahara Y, Matsuzawa H, et al (2000) Self-diffusion, dynamical molecular conformation, and liquid structures of n-saturated and unsaturated fatty acids. J Phys Chem B 104:6186–6194. https://doi.org/10.1021/jp000610l
199. Callaghan PT (1977) The use of 13C spin relaxation to investigate molecular motion in liquid tristearin. Chem Phys Lipids 19:56–73. https://doi.org/10.1016/0009-3084(77)90081-0
200. Callaghan PT, Jolley KW (1977) An irreversible liquid-liquid phase transition in tristearin. J Chem Phys 67:4773–4774. https://doi.org/10.1063/1.434607

201. Nikolskaya E, Hiltunen Y (2018) Determination of Carbon Chain Lengths of Fatty Acid Mixtures by Time Domain NMR. Appl Magn Reson 49:185–193. https://doi.org/10.1007/s00723-017-0953-2

202. Nikolskaya E, Hiltunen Y (2019) Molecular Properties of Fatty Acid Mixtures Estimated by Online Time-Domain NMR. Appl Magn Reson 50:159–170. https://doi.org/10.1007/s00723-018-1046-6

203. Meiri N, Berman P, Colnago LA, et al (2015) Liquid-phase characterization of molecular interactions in polyunsaturated and n-fatty acid methyl esters by 1H low-field nuclear magnetic resonance. Biotechnol Biofuels 8:1–12. https://doi.org/10.1186/s13068-015-0280-5

204. Berman P, Meiri N, Colnago LA, et al (2015) Study of liquid-phase molecular packing interactions and morphology of fatty acid methyl esters (biodiesel). Biotechnol Biofuels 8:1–16. https://doi.org/10.1186/s13068-014-0194-7

205. Gelbard G, Brès O, Vargas RM, et al (1995) 1H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol. J Am Oil Chem Soc 72:1239–1241. https://doi.org/10.1007/BF02540998