

EMPREGO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS DE CaO E SnO₂ SUPORTADOS EM CINZA DE CASCA DE ARROZ NA OBTENÇÃO DE BIODIESEL

Ana Brígida Soares

Instituto Federal do Espírito Santo, Av. Vitória, 1729, 29040-780 Vitória – ES, Brasil

Paulo Roberto Nagipe da Silva* e **Alexandre Moura Stumbo**

Laboratório de Ciências Químicas, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Av. Alberto Lamego, 2000, 28013-602 Campos dos Goytacazes – RJ, Brasil

Jair C. C. Freitas

Departamento de Física, Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Av. Fernando Ferrari, 514, 29060-900 Vitória – ES, Brasil

Recebido em 14/12/10; aceito em 28/7/11; publicado na web em 30/9/11

USE OF HETEROGENEOUS CaO AND SnO₂ CATALYSTS SUPPORTED ON RICE HUSK ASH TO PRODUCE BIODIESEL. Silica obtained from rice husk after acid leaching and calcination was compared to commercial silica as a catalyst support. CaO and SnO₂ catalysts were prepared by impregnation and tested in the transesterification of soybean oil and the esterification of oleic acid. CaO catalysts showed basic character and were the most active for transesterification, whereas SnO₂ catalysts were acid and the most effective for esterification. In both cases the performances of the catalysts prepared with rice husk ash and commercial silica were similar. These results demonstrate that rice husk is a cost-effective and environmentally-friendly source of silica that can be used as a catalyst support.

Keywords: biodiesel; heterogeneous catalyst; rice husk ash.

INTRODUÇÃO

A busca incessante por uma fonte energética alternativa ao petróleo e a aplicação de regras mais severas em combate à poluição ambiental têm colocado em evidência o emprego de várias fontes renováveis de energia, como a biomassa.

A biomassa vem sendo muito estudada como fonte de energia alternativa, como é o caso do biodiesel, combustível que pode vir a solucionar muitos problemas ambientais e energéticos. O biodiesel é definido como uma mistura de mono-álquil ésteres de ácidos graxos derivados de óleos vegetais ou gordura animal.

Atualmente, o biodiesel é produzido, principalmente, por um processo chamado de transesterificação,^{1,2} cuja realização é relativamente simples, promovendo a obtenção de um combustível com propriedades similares às do óleo diesel. Nesse processo, o óleo reage com um álcool, geralmente metanol ou etanol, na presença de um catalisador. Outros processos são igualmente possíveis, tais como a esterificação de ácidos graxos e o craqueamento de óleos vegetais.^{3,4}

O desenvolvimento de catalisadores que sejam eficientes na transesterificação dos triacilglicerídeos e esterificação dos ácidos graxos livres presentes em óleos vegetais parece ser um dos principais desafios a serem vencidos para se obter um significativo avanço na tecnologia da produção de biodiesel. Assim, esses catalisadores têm atraído a atenção de diversos pesquisadores.⁵

Na transesterificação de óleos vegetais, usa-se geralmente como catalisador o hidróxido de potássio ou o hidróxido de sódio, via catálise homogênea, ou seja, o catalisador está na mesma fase dos reagentes, sendo difícil a recuperação do catalisador depois que ocorre a reação. Quando se trata da catálise heterogênea, na qual o catalisador é um sólido, a recuperação deste é facilitada, podendo dessa forma diminuir os custos do processo, pois o catalisador pode ser utilizado mais de uma vez na obtenção de biodiesel. Uma vantagem adicional

é a obtenção de um produto de melhor qualidade, isento de resíduos de catalisador, que são prejudiciais ao desempenho dos motores.

Cabe ressaltar que muitos catalisadores heterogêneos estão sendo estudados para este fim, porém muitos deles são economicamente inviáveis, devido a seu alto custo de produção. Desta forma, a busca por materiais de baixo custo, ou a reutilização de rejeitos, torna-se de primordial interesse para a produção de catalisadores que sejam eficientes. Um exemplo é a casca de arroz (CA), que apresenta em sua composição a sílica, muito usada como suporte para catalisadores heterogêneos.⁶ Segundo Foletto *et al.*,⁷ na indústria de arroz as cascas são os subprodutos mais volumosos, podendo ser aproveitadas de várias maneiras, sendo uma fonte de energia praticável do ponto de vista tecnológico, pela sua queima, viável do ponto de vista econômico e ético do ponto de vista ecológico.

O objetivo principal deste trabalho foi o desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos de baixo custo para a obtenção de biodiesel através da transesterificação de óleos vegetais ou da esterificação de ácidos graxos. Para isto, foram testados catalisadores tendo como fase ativa o CaO, de forte caráter básico, já reconhecido como eficiente na transesterificação.⁸ Outras vantagens são o baixo custo e a facilidade de obtenção, pois o CaO pode ser produzido pela calcinação de alguns materiais de baixo valor agregado, como, por exemplo, a casca de ovo. Também foi testado como fase ativa o SnO₂, de caráter ácido, bem menos estudado, embora promissor para a obtenção de biodiesel a partir da esterificação de ácidos graxos.⁹ Foram empregados suportes à base de sílica obtida a partir da casca de arroz, resíduo da agroindústria relativamente abundante e barato.

PARTE EXPERIMENTAL

Tratamento da casca de arroz (CA)

Inicialmente, cerca de 100 g de CA foram lavadas com cerca de 4 L de água destilada, visando à remoção de impurezas das mesmas.

*e-mail: nagipe@uenf.br

Em seguida, foram secas a temperatura ambiente, por 24 h. As amostras obtidas foram calcinadas em diferentes temperaturas, 500, 600 e 700 °C, por 3 h, visando à obtenção de áreas específicas elevadas. As cascas de arroz calcinadas foram denominadas de cinzas de casca de arroz (CCA).

Outro procedimento utilizado empregou o processo de lixívia ácida para a remoção de contaminantes derivados de metais alcalinos e alcalinos terrosos presentes na casca. Assim, uma massa previamente lavada e seca de CA foi lixiviada com uma solução de ácido clorídrico 20% em volume. Após fervura, manteve-se o aquecimento por 2 h, a 100 °C. Posteriormente, a amostra foi lavada com água destilada, até atingir pH entre 5 e 6. Em seguida, foi seca por 12 h em estufa, a 60 °C. Logo após, as amostras previamente lavadas e secas foram calcinadas em diferentes temperaturas, por 3 h, nas mesmas condições definidas anteriormente. As amostras lixiviadas com ácido e calcinadas foram denominadas de cinza de casca de arroz lixiviada (CCALX).

Preparações dos catalisadores suportados em CCALX

As amostras de CCALX foram impregnadas com soluções de Ca(NO₃)₂·4H₂O e SnCl₂·2H₂O, de forma a se obter teores de cálcio e estanho de 10, 15 e 20% em peso. Os suportes e as respectivas soluções foram colocados em um evaporador rotativo por 3 h, a 50 °C. Em seguida, o material foi filtrado sob vácuo e levado à estufa por 12 h, a 60 °C, e finalmente calcinado a 500 °C, por 2 h. Os catalisadores obtidos, por questão de simplificação, foram denominados de CCaCa10, CCASn10, CCaCa15, CCASn15, CCaCa20, CCASn20 representando, respectivamente, a impregnação com 10, 15 e 20% de cálcio ou estanho, sobre a cinza de casca de arroz lixiviada. Para efeito de comparação, prepararam-se catalisadores à base de sílica comercial (Degussa; 140 m² g⁻¹), impregnada com os mesmos teores das sínteses anteriores: SiCa10, SiSn10, SiCa15, SiSn15, SiCa20, SiSn20.

Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores obtidos foram caracterizados para a determinação de sua composição química, identificação das fases presentes, propriedades texturais e propriedades catalíticas. As técnicas empregadas foram: espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), difratometria de raios X (DRX), termogravimetria (TG-DTG), fisissorção de N₂, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃).

A composição elementar dos suportes e catalisadores foi determinada por FRX, empregando um aparelho Shimadzu, modelo EDX-700. As amostras foram analisadas na forma de pó.

Os catalisadores e suportes obtidos, após secagem em estufa por 12 h, a 60 °C, foram analisados por termogravimetria (TG-DTG) em um equipamento TGA-50H da Shimadzu, variando-se a temperatura desde a ambiente até 700 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de ar comprimido purificado, com vazão de 1,2 L h⁻¹.

O difratômetro de raios X usado para análise foi do tipo URD 65-Rich Seifert & Co. As condições foram: radiação CuKα (λ = 1,542 Å), filtro Ni, 30 kV, 40 mA, varredura 0,05°(2θ)/5 s na faixa de 5 a 75°.

Os experimentos de fisissorção de N₂ para determinação de área específica total e volume de poros foram conduzidos em um equipamento Quantachrome Instruments, modelo Autosorb - 1C. As amostras foram pré-tratadas por aquecimento sob vácuo, a 300 °C, por 1 h.

Para as análises de dessorção à temperatura programada utilizou-se amônia como molécula a ser adsorvida. A técnica consistiu na adsorção de amônia em 200 mg do catalisador, a temperatura ambiente, por 30 min, com posterior retirada da amônia fisissorvida por fluxo de 1,8 L s⁻¹ de He. Para a dessorção, foi feita uma programação de

aquecimento, de 10 °C min⁻¹, até 500 °C. A dessorção da amônia foi acompanhada por um detector de condutividade térmica.

Para as análises por microscopia eletrônica de varredura, as amostras foram preparadas em um porta-amostra de aço revestido com cobre, que foi previamente limpo com acetona e metanol, sendo posteriormente afixada uma fita de carbono, onde a amostra na forma de pó foi depositada e metalizada com ouro, em um metalizador IC-50m *ion-coater* da Shimadzu, com corrente de ionização de 6 mA por 5 min. Posteriormente, a amostra foi analisada no MEV da Shimadzu SSX-550 Superscan, obtendo-se imagens de elétrons secundários.

Obtenção e quantificação do biodiesel

Nas reações de transesterificação, utilizou-se um sistema encamisado com refluxo e agitação. O óleo de soja (Liza, tipo 1, lote 02C) e o metanol (F. Maia Ind. e Com. Ltda.), na proporção molar de 1:6, foram misturados, juntamente com a quantidade apropriada do catalisador, 1% em peso do óleo. O sistema foi mantido sob agitação magnética contínua, a 60 °C, por 8 h, em refluxo. Posteriormente, o catalisador foi filtrado e o produto da reação foi lavado com solução saturada de cloreto de sódio, com auxílio de um funil de separação. Adicionou-se à fase orgânica sulfato de sódio anidro e depois se filtrou para retirar o excesso de agente secante. A fase orgânica então foi analisada por RMN ¹H em um espectrômetro da marca Jeol, utilizando TMS (tetrametilsilano) como referência interna e clorofórmio deuterado (CDCl₃, Cambridge Isotope Laboratories) como solvente. Todas as medidas foram realizadas a 25 °C, com campo de 9,39 T, na frequência de 400 MHz.

O cálculo da conversão do triglicerídeo em ésteres alquílicos se baseia no fato de que o grupo metileno (CH₂), que está presente tanto na cadeia derivada do ácido graxo do triglicerídeo quanto no éster metílico final, produz um sinal característico em 2,3 ppm (triplete), enquanto que o grupo metila (CH₃) apresenta sinal característico em 3,65 ppm (singleto) e está presente somente no éster metílico. Portanto, a razão entre as áreas correspondentes a esses dois tipos de prótons no espectro de RMN, multiplicados pelos fatores que contrabalançam as quantidades de átomos de hidrogênio ligados ao metileno e ao metila (2 e 3 prótons, respectivamente) será igual à conversão,¹⁰ ou seja:

$$\text{Conversão} = \left(\frac{2 \times \text{sinal CH}_3 \text{ em } 3,65 \text{ ppm}}{3 \times \text{sinal CH}_2 \text{ em } 2,3 \text{ ppm}} \right) \times 100$$

Nas reações de esterificação utilizou-se o mesmo reator, onde foram misturados ácido oleico (Dinâmica Química Contemporânea Ltda) e metanol (F. Maia Ind. Com. Ltda), na proporção molar de 1:2, e o catalisador (1% em peso do ácido). A mistura foi mantida sob agitação constante, por 8 h, a 60 °C, em refluxo. Após a reação, o meio reacional foi filtrado e lavado seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente.

Os índices de acidez do ácido oleico (a_{oleico}) e das amostras obtidas (a_{amostra}) foram determinados segundo o método Cd 3a-63 da AOCSS¹¹ e usados para calcular a conversão, a partir da seguinte expressão:

$$\text{Conversão} = \left(\frac{a_{\text{oleico}} - a_{\text{amostra}}}{a_{\text{oleico}}} \right) \times 100$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por questões econômicas e ambientais, optou-se por testar a cinza de casca de arroz como suporte para as fases ativas pré-selecionadas. Desta forma, estudou-se a influência das condições de preparação dos suportes a partir da casca de arroz, visando à obtenção de melhores

propriedades texturais: lixívia em meio ácido ou sem lixívia, seguida de calcinação a 500, 600 ou 700 °C. Análises de FRX mostraram que as amostras resultantes, de cinza de casca de arroz, são ricas em sílica, com teor de 96,4% (p/p) no material não lixiviado e 98,8% no lixiviado.

A Tabela 1 mostra os resultados de área específica e volume de poros referentes a estes materiais. Observa-se que as amostras lixiviadas apresentam área específica e volume de poros mais elevados, quando comparadas com as não lixiviadas, em todas as temperaturas de calcinação, o que está de acordo com a literatura.¹² Também se nota um decréscimo no valor destas propriedades com o aumento da temperatura de calcinação, principalmente no caso das amostras não lixiviadas. Os melhores resultados foram obtidos com a casca de arroz lixiviada e calcinada a 500 °C.

Tabela 1. Resultados de caracterização textural das cinzas obtidas das cascas de arroz, lixiviadas (LX) e não lixiviadas, e calcinadas a diferentes temperaturas

Temperatura de calcinação (°C)	Área específica (m ² g ⁻¹)	Vol. de poros (cm ³ g ⁻¹)
500	134	0,25
600	78	0,22
700	15	0,14
500LX	256	0,37
600LX	214	0,32
700LX	207	0,32

A Figura 1 apresenta os termogramas referentes às amostras de casca de arroz, sem lixívia (CA) e com lixívia (CALX). Observa-se que as amostras com e sem lixívia apresentam um comportamento semelhante, pois inicialmente, até 100 °C, tem-se a primeira perda de massa, em torno de 8,5%, para a CA, e 5,5%, para a CALX, devido à perda da água fisissorvida na superfície das amostras. Posteriormente, na DTG, verificam-se dois picos, um devido à decomposição dos produtos voláteis, que ocorre até 350 °C em ambos os casos, e, em seguida, outro pico referente à degradação do restante da matéria orgânica, que, de acordo com Mansaray e Ghaly,¹³ se deve à decomposição de hemicelulose e celulose a temperaturas mais baixas e, logo após, à queima da lignina em temperaturas mais elevadas.

Percebe-se ainda que, na amostra CALX, a segunda perda de massa foi menor que na amostra sem lixívia, provavelmente devido ao ataque da amostra com ácido clorídrico, que aumentou tanto a área específica total, como o volume de poros. Além disso, verifica-se também, uma temperatura de oxidação final da matéria orgânica em uma temperatura menor para a CA, de 470 °C. Para a CALX, percebe-se o final da queima da matéria orgânica em 550 °C, possivelmente por haver uma queima mais lenta, em virtude do aumento de volume de poros. Em relação à quantidade de sílica existente na casca de arroz, obteve-se aproximadamente 20% em peso, consistente com o que é encontrado normalmente na casca de arroz de outras regiões.⁸

Os resultados da caracterização textural e das análises termogravimétricas levaram à opção pela cinza de casca de arroz lixiviada e calcinada a 500 °C (área específica de 256 m² g⁻¹ e volume de poros de 0,37 cm³ g⁻¹) como suporte para a síntese dos catalisadores. Estes foram preparados por impregnação, obtendo-se teores de Sn ou Ca de 10, 15 e 20%. Análises de FRX confirmaram que os teores desejados de fase ativa foram alcançados.

Nas análises termogravimétricas da sílica comercial e da CCALX impregnadas com estanho, Figura 2, percebe-se uma perda de massa de 20% nas amostras. Na amostra SiSn20, verifica-se um pico na DTG, referente à perda de água e à decomposição do SnCl₂.2H₂O, que ocorreu em temperaturas abaixo de 100 °C. No caso da amostra

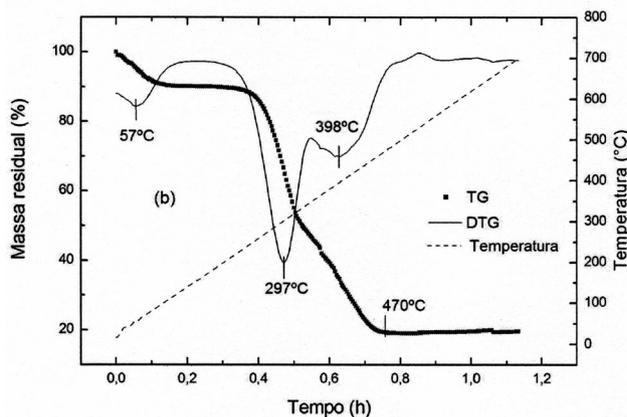
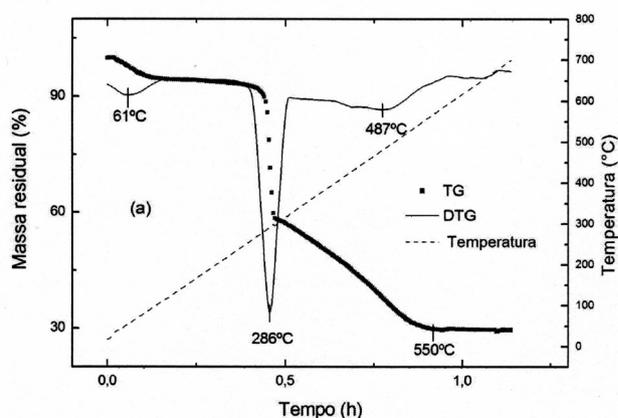
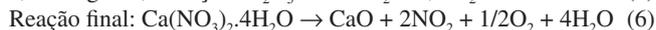
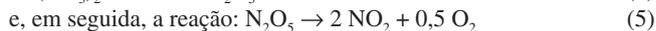
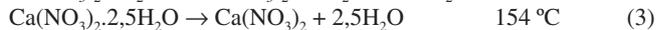
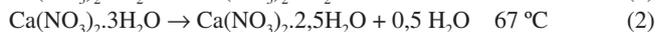


Figura 1. Análise termogravimétrica da casca de arroz: a) com lixívia ácida (CALX) e b) sem lixívia ácida (CA), em ar comprimido

tendo como suporte a CCALX, porém, existe uma diferença entre a temperatura de decomposição do SnCl₂ e posterior evaporação da água adsorvida, pois se observam dois picos na DTG.

Um estudo termogravimétrico da decomposição térmica do SnCl₂.2H₂O¹⁴ mostrou que, nas temperaturas entre 28-214 °C, ocorre a desidratação do sal, e que as moléculas de água se encontram em diferentes tipos de coordenação; uma está coordenada ao cátion, e a outra é água de hidratação, que está localizada nas vacâncias da rede cristalina, ligada por ligação de hidrogênio à água que está coordenada ao átomo de estanho. Após a perda das moléculas de água, o SnCl₂ sublima, formando o oxiclreto de estanho. No caso da CCALX, a desidratação é visivelmente bem definida de acordo com a DTG, provavelmente pelo tipo de interação do sal com a CCALX, ou pela pequena quantidade de íons presentes, que pode ter favorecido este comportamento.

Já no caso dos catalisadores impregnados com cálcio (Figura 3), não se percebe um comportamento muito diferente com ambos os suportes. Inicialmente, observa-se a perda de umidade em temperaturas abaixo de 200 °C e, posteriormente, acima de 500 °C, inicia-se a decomposição do nitrato de cálcio. De acordo com Brockner *et al.*,¹⁵ a decomposição do Ca(NO₃)₂.4H₂O em atmosfera de H₂/N₂ ocorre em quatro etapas, que podem ser observadas:



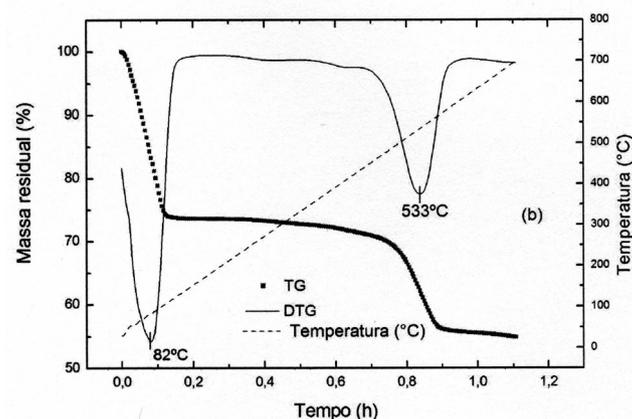
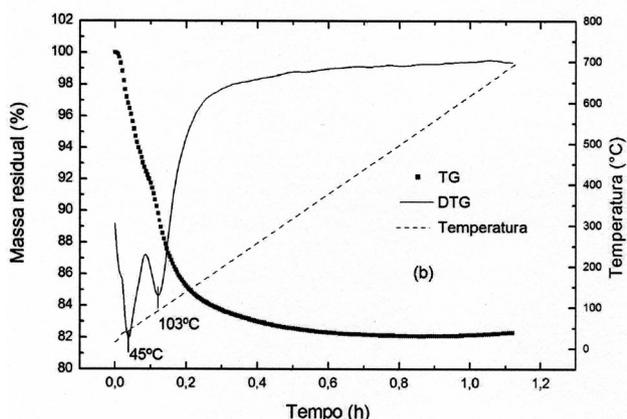
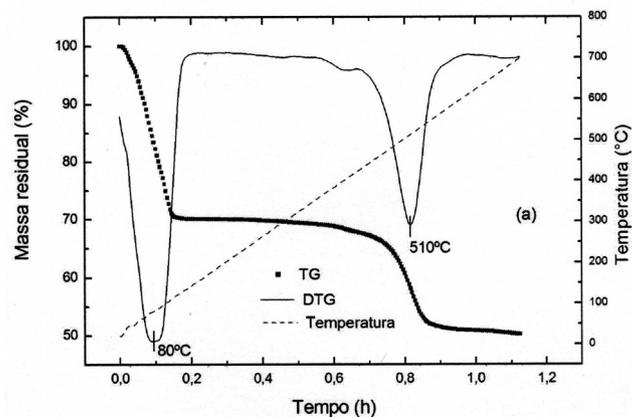
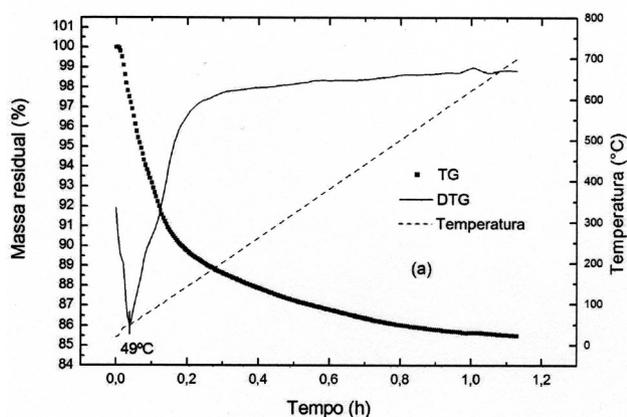


Figura 2. TG-DTG das amostras de sílica e CCA impregnadas com estanho: a) SiSn20; b) CCASn20

Figura 3. TG-DTG das amostras de sílica e CCA impregnadas com estanho: a) SiCa20; b) CCACa20

Desta forma, de acordo com as reações explicitadas acima e com a Figura 3, é possível confirmar que a decomposição do Ca(NO₃)₂·4H₂O só ocorrerá a temperaturas superiores a 500 °C, havendo, até esta temperatura, somente a perda de moléculas de água de hidratação.

Os difratogramas das amostras de CCALX impregnadas com 20% (p/p) de cálcio e estanho são apresentados nas Figuras 1S e 2S, material suplementar, onde são comparados com as amostras correspondentes preparadas com sílica comercial, SiCa20 e SiSn20.

As amostras impregnadas com cálcio, em ambos os suportes, apresentam alguns picos, que são mais pronunciados em SiCa20, indicando a presença de fases cristalinas. Quando se analisa a Figura 1S, material suplementar, nota-se a ausência de picos característicos do CaO, tanto no caso da sílica comercial quanto da CCALX, que seriam em $2\theta = 32^\circ$, 37° e 54° . Cabe ressaltar que a temperatura de calcinação foi abaixo da necessária para a formação de tal óxido, como verificado pela TG-DTG. Não se pode descartar, entretanto, a possibilidade da formação de pequenas quantidades de CaO altamente disperso, em forte interação com o suporte, que não seriam detectáveis por DRX. De acordo com o arquivo padrão PCPDFWIN, ficha 47-0642, o pico observado de maior intensidade, em $2\theta = 25^\circ$, indica a presença de nitrato de cálcio residual. Porém, também é possível a existência de silicatos de cálcio amorfos, que não podem ser detectados pela difração de raios X.

Já na Figura 2S, material suplementar, os difratogramas das amostras preparadas com ambos os tipos de suporte são semelhantes. Há picos característicos de SnO₂ em $2\theta = 26,6^\circ$, $33,9^\circ$, $37,9^\circ$, e $51,8^\circ$ (110, 101, 200 e 211, respectivamente), que estão de acordo com o arquivo padrão PCPDFWIN, ficha 88-0287. A presença desta fase é

corroborada pelos termogramas das amostras, nos quais se verifica a decomposição total do SnCl₂, formando posteriormente o SnO₂.

Os resultados de área específica e de volume dos poros dos catalisadores são mostrados na Tabela 2. Verificou-se que, com a impregnação, o material apresentou um decréscimo em sua área específica, principalmente no caso da impregnação com cálcio, em virtude da formação sobre a superfície do catalisador de materiais com baixa área específica, que é o caso dos óxidos e silicatos, que

Tabela 2. Resultados de caracterização textural e de conversão dos catalisadores nas reações de transesterificação e esterificação

Amostra	Área específica (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	% de Trans-esterificação	% de Esterificação
CCACa10	49	0,20	2,0	9,0
CCACa15	34	0,17	17,0	10,0
CCACa20	29	0,16	20,0	14,0
CCASn10	175	0,26	1,0	14,0
CCASn15	159	0,25	3,0	21,0
CCASn20	161	0,13	5,0	22,0
SiCa10	84	1,14	5,0	13,0
SiCa15	77	1,10	24,0	14,0
SiCa20	29	0,16	26,0	15,0
SiSn10	130	1,31	1,0	14,0
SiSn15	118	1,19	5,0	16,0
SiSn20	117	1,20	10,0	25,0

podem ser responsáveis por um bloqueio parcial do sistema de poros do suporte. No caso dos catalisadores com cálcio, os decréscimos de área específica e volume de poros possivelmente devem-se à formação de silicato de cálcio a baixas temperaturas.

Através da microscopia eletrônica de varredura, observam-se, na sílica obtida a partir da casca de arroz sem lixívia ácida, partículas com formato alongado e contorcido. Também são visíveis detalhes da ondulação da epiderme interna, que apresenta uma estrutura celular porosa, conhecida como esqueleto da sílica, resultante da remoção de lignina e celulose durante a queima.¹⁶

Pelas micrografias, também foi possível visualizar que o tamanho das partículas da sílica obtida a partir da casca de arroz é bem maior que as da sílica comercial.

Pela análise das micrografias das amostras preparadas com CCALX e sílica comercial, nas Figuras 3S e 4S, material suplementar, verifica-se claramente que as amostras impregnadas com nitrato de cálcio apresentaram agregados menores formados sobre as partículas de sílica. Este comportamento foi observado em ambos os suportes, tendo sido, porém, mais pronunciado na amostra SiCa20, preparada com sílica comercial. No caso das amostras impregnadas com estanho, este tipo de estrutura não é observado.

A acidez dos suportes e catalisadores foi avaliada e comparada, de forma qualitativa, através dos perfis de dessorção de amônia obtidos nos experimentos de TPD-NH₃, mostrados nas Figuras 5S e 6S, material suplementar. Constatou-se que ambos os suportes, CCALX e sílica comercial, não apresentaram acidez. As amostras impregnadas com cálcio, independente do tipo de suporte, mostraram uma acidez muito reduzida, o que está de acordo com o descrito na literatura para este tipo de material, que é reconhecidamente de caráter básico.⁸ Por sua vez, os catalisadores com estanho demonstraram acidez bem mais elevada, em ambos os tipos de suporte, como se pode constatar pela maior quantidade de amônia dessorvida.

Os catalisadores foram testados na esterificação do ácido oleico e na transesterificação do óleo de soja, via rota metilica. Os resultados de conversão são mostrados na Tabela 2.

Verificou-se que as condições empregadas neste trabalho na transesterificação, tais como pressão atmosférica, relação metanol:óleo de 6:1, 1% (p/p) de catalisador e temperatura de 60 °C, não foram suficientemente severas para que se pudesse alcançar as mesmas conversões observadas em alguns trabalhos. Nestas condições, a conversão do CaO mássico foi de 20%, enquanto que, na literatura, há resultados como os de Reddy *et al.*,⁸ por exemplo, que chegam a 99%, mas com relação metanol:óleo extremamente elevada, de 27:1, e tempo de contato mais longo, de 24 h. Excessos de álcool desta ordem tornam o teste pouco representativo de um processo real, pois são economicamente inviáveis.

Observa-se também na Tabela 2 que, considerando o tipo de reação em que cada fase ativa é mais eficiente, a diferença de desempenho entre ambos os suportes é reduzida. Os catalisadores impregnados com cálcio foram mais eficientes na transesterificação, chegando, no caso do mais ativo suportado em sílica comercial (SiCa20), a 26% de conversão, enquanto que o melhor catalisador preparado com CCALX alcança conversão de 20% (CCaCa20). Na esterificação, os catalisadores mais ativos foram aqueles impregnados com estanho, sendo que as maiores conversões foram alcançadas para CCASn20 e SiSn20, de 22 e 25%, respectivamente.

Esses dados estão de acordo com os resultados de acidez obtidos pela dessorção de amônia e com as observações da literatura. Os catalisadores contendo cálcio, devido à sua maior basicidade, são mais ativos na transesterificação que na esterificação, uma vez que esta última requer sítios de maior acidez.¹⁷ Assim, os catalisadores mais eficientes na esterificação são aqueles contendo estanho, pois são os de caráter predominantemente ácido.

CONCLUSÕES

Constatou-se que a sílica obtida a partir do tratamento da casca de arroz por lixívia ácida, seguida de calcinação a 500 °C, apresenta textura semelhante à de uma sílica comercial.

Nos catalisadores preparados com estanho em ambos os suportes, cinza de casca de arroz lixiviada e sílica comercial, observou-se, por DRX, a formação de SnO₂, pela decomposição do SnCl₂.2H₂O, o que foi comprovado por TG-DTG. No caso dos catalisadores impregnados com cálcio, não se verificou a formação de cristaltos de CaO detectáveis por DRX, em ambos os suportes, provavelmente devido à baixa temperatura usada na calcinação do material, que foi de 500 °C, para preservar as propriedades texturais do material. Presume-se que, nesta temperatura, a fase ativa esteja na forma de silicato de cálcio ou de CaO fortemente disperso sobre o suporte.

Os catalisadores contendo cálcio, de caráter básico, mostraram-se mais efetivos na transesterificação. Os catalisadores contendo estanho, de caráter ácido, como verificado pelo TPD-NH₃, foram mais ativos na esterificação. O desempenho dos catalisadores mais ativos preparados com cinza de casca de arroz lixiviada foi semelhante, em cada uma destas reações, ao dos catalisadores preparados com uma sílica comercial.

Estes resultados comprovam que a casca de arroz, resíduo da agroindústria barato e abundante, constitui uma fonte promissora de sílica de baixo custo, que pode ser utilizada como suporte no preparo de catalisadores empregados na síntese de produtos de alto valor agregado, como o biodiesel.

MATERIAL SUPLEMENTAR

No material suplementar, disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre, encontram-se os difratogramas de raios X das amostras de cinza de casca de arroz e sílica comercial impregnadas com 20% cálcio (Figura 1S), assim como os dos catalisadores correspondentes preparados com estanho (Figura 2S). Também estão disponíveis as micrografias dos catalisadores CCaCa20 (Figura 3S) e CCASn20 (Figura 4S), bem como os perfis de dessorção de amônia da sílica comercial e dos catalisadores SiSn20 e SiCa20 (Figura 5S), além dos perfis da cinza de casca de arroz lixiviada e dos catalisadores CCASn20 e CCaCa20 (Figura 6S).

REFERÊNCIAS

- Pinto, A. C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A. de P.; de Andrade, J. B.; *Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 1313.
- Ramadhans, A. S.; Jayara, S.; Muraleedharan, C.; *Fuel* **2005**, *84*, 335.
- Gonzalez, W. A.; Nunes, P. P.; Ferreira, M. S.; Martins, E. P.; Reguera, F. M.; Pastura, N. M. R.; *Anais do 3º Encontro de Energia no Meio Rural*, Campinas, Brasil, 2000.
- Prado, C. R. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Goiás, Brasil, 2009.
- Kawashima, A.; Matsubara, K.; Honda, K.; *Bioresour. Technol.* **2009**, *99*, 3439.
- Chang, F. W.; Kuo, M. S.; Tsay, M. T.; Hsieh, M. C.; *Appl. Catal., A* **2003**, *247*, 309.
- Foletto, E. L.; Hoffmann, R.; Hoffmann, R. S.; Portugal Jr., U. L.; Jahn, S. L.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 1055.
- Kouzu, M.; Kasuno, T.; Tajika, M.; Sugimoto, Y. L.; Yamanaka, S.; Hidaka, J.; *Fuel* **2008**, *87*, 2798; Granados, M. L.; Poves, M. D. Z.; Alonso, D. M.; Mariscal, R.; Galisteo, F. C.; Tost, R. M.; *Appl. Catal., B* **2007**, *73*, 146; Reddy, C. R. V.; Oshel, R.; Verkade, J. K.; *Energy Fuels* **2006**, *20*, 1310.

9. Jiputti, J.; Kitiyanan, B.; Rangsunvigit, P.; Bunyakiat, K.; Attanatho, L.; Jenvanitpanjakul, P.; *Chem. Eng. J.* **2006**, *116*, 61.
10. Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2006**, *10*, 248.
11. AOCS Method Tl 1a-64 Em *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society*, 5th ed.; Firestone, D., ed.; AOCS: Champaign, 1998.
12. Della, V. P.; Hotza, D.; Junkes, J. A.; Oliveira, A. P. N.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 1175.
13. Mansaray, K. G.; Ghaly, A. E.; *Biomass & bioenergy* **1999**, *17*, 19.
14. Nirsha, B. M.; Velikodnyi, Y. A.; Zhadanov, B. V.; Allakhverdov, G. R.; Olikova, V. A.; *Russ. J. Inorg. Chem.* **1986**, *31*, 1941.
15. Brockner, W.; Ehrhardt, C.; Gjikaj, M.; *Thermochim. Acta* **2007**, *426*, 64.
16. James, J.; Rao, M. S.; *Thermochim. Acta* **1985**, *97*, 329.
17. Liu, X.; Piao, X.; Wang, Y.; Zhu, S.; He, H.; *Fuel* **2007**, *87*, 1076.