

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ALIMENTOS
CURSO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

KEILA CRISTINA DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE SUPORTES PARA CATALISADORES A
PARTIR DE CASCA DE ARROZ**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO
2015

KEILA CRISTINA DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE SUPORTES PARA CATALISADORES A
PARTIR DE CASCA DE ARROZ**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Diplomação, do Curso Superior de Engenharia de Alimentos, do Departamento de Alimentos – DALIM – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Angel Aparicio Rodríguez

CAMPO MOURÃO
2015



TERMO DE APROVAÇÃO

DESENVOLVIMENTO DE SUPORTES PARA CATALISADORES A PARTIR DE
CASCA DE ARROZ

POR

KEILA CRISTINA DA SILVA

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado em 25 de Novembro de 2015 às 19:00 horas como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos. A candidata foi argüida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Prof^o. Dr^o. Miguel Angel Aparicio Rodriguez
Orientador

Prof^a. Maresa Custodio Molinari Ferreira
Membro da banca

Prof^a. Dr^a. Karla Silva
Membro da banca

Nota: O documento original e assinado pela Banca Examinadora encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia de Alimentos da UTFPR *Campus* Campo Mourão.

AGRADECIMENTOS

À Deus primeiramente, por me dar forças pra chegar até aqui. Obrigado, Senhor pela chance de concretizar esta etapa na minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Miguel Angel Aparicio Rodriguez pela oportunidade e apoio científico possibilitando elaborar este estudo, e por toda ajuda e conhecimento agregado.

À minha família em especial, aos meus pais Valdir e Dirce, meu irmão Kelder, sempre me dando forças pra continuar quando queria desistir, sempre me apoiando e acreditando em mim, sem o apoio deles não alcançaria este plano da minha vida, obrigada pelos conselhos, confiança e sustento.

Às minhas amigas Carol, Tassia, Vanessa e Glória que estiveram ao meu lado me apoiando desde do início nos momentos ruins e bons, nos altos e baixos da minha vida acadêmica.

Aos técnicos do laboratório da UTFPR - campus Campo Mourão, em especial o Marcos, por me ajudarem quando precisei de auxílio e pela paciência ao me ensinar determinados procedimentos.

Ao meu namorado Bruno pela paciência e compreensão nos momentos de estresse e desesperos, sempre me falando palavras de incentivo pra continuar lutando.

À banca examinadora, pelas sugestões e atenção dedicadas a este estudo.

Agradeço a UTFPR - campus Campo Mourão e aos professores que me acompanharam nessa longa jornada acadêmica.

Enfim, a todos que acreditaram na minha vitória.

RESUMO

SILVA, Keila Cristina da. **Desenvolvimento de suportes para catalisadores a partir de casca de arroz**. 2015. 36f. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso Superior de Engenharia de Alimentos), Departamento de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2015.

A fim de se obter sílica de elevada pureza, a partir da casca de arroz, foram realizados tratamentos químicos e térmicos adequados para eliminar a matéria orgânica e as impurezas presentes neste resíduo. Foi avaliada a sequência de tratamento, alternando a ordem entre o tratamento ácido e a calcinação, bem como a metodologia de calcinação. Para identificar o efeito destas variáveis foi determinada a área superficial das amostras de sílica por meio do equipamento NOVA 1000 Quantachrome. Ancorou-se o catalisador (zircônia sulfatada) na sílica, e com o equipamento Chembet TRP/TPD 3000 Quantachrome, realizou-se a análise de acidez com o absorvato a base de amônia, que identifica a fixação do catalisador no suporte. Os resultados indicam que maior área superficial (acima de $240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) é obtida quando o material foi inicialmente tratado com HCl, indiferente da proporção da diluição aquosa utilizada na acidificação, e depois foi calcinado de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ até $800 \text{ }^\circ\text{C}$ na taxa de 50°C h^{-1} . Sendo que os valores de acidez do catalisador suportado foram superiores a $0,245 \text{ mmol NH}_3 \text{ g}^{-1}$ catalisador. Assim, os estudos indicaram que a sílica produzida a partir de casca de arroz, apresentou características adequadas para sua aplicação como suporte de catalisador heterogêneo, sendo viável ambiental e economicamente.

Palavras chave: Casca de arroz, Sílica, Catalisador Heterogêneo, Biodiesel.

ABSTRACT

SILVA, Keila Cristina da. **Development of supports for catalysts from rice hulls.** 2015. 39f. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso Superior de Engenharia de Alimentos), Departamento de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2015.

In order to obtain high purity silica from rice husk were carried out chemical and thermal treatments suitable to eliminate organic matter and impurities present in the residue. It was assessed following treatment by switching the order of the acid treatment and calcination, and the calcination method. To identify the effect of these variables has been determined the surface area of the silica samples using Quantachrome NOVA 1000 equipment. Anchored the catalyst (sulfated zirconia) on silica, using equipment Chembet TRP / TPD 3000 Quantachrome held acidity analysis with absorbato the basis of ammonia, which identifies the fixation of the catalyst on the support. The results indicate that higher surface area (over 240 m² g⁻¹) is obtained when the material is initially treated with HCl, regardless of the proportion of the aqueous dilution used in the acidification and is then calcined 300 ° C to 800 ° C at the rate of 50 ° C hr⁻¹. Since the acidity of the supported catalyst values higher than 0.245 NH₃ mmol g⁻¹ catalyst. Thus, studies indicated that the silica produced from rice hull, showed characteristics suitable for its application as a heterogeneous catalyst support, being environmentally and economically feasible.

Keywords: Rice hulls, Silica, Heterogeneous catalyst, Biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – TRIACILGLICEROL :TRÊS ÁCIDOS GRAXOS E UM GLICEROL.....	16
FIGURA 2 - REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	17
FIGURA 3 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DAS ETAPAS DA EXTRAÇÃO DE SIO ₂ DA CASCA DE ARROZ, TRATAMENTO PRÉVIO COM HCL.....	19
FIGURA 4 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DAS ETAPAS DA EXTRAÇÃO DE SIO ₂ DA CASCA DE ARROZ, INICIANDO COM CALCINAÇÃO	20
FIGURA 5 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DAS ETAPAS DA EXTRAÇÃO DE SIO ₂ DA CASCA DE ARROZ BASEADO NO TRATAMENTO I, DIFERENCIANDO NA QUEIMA POR FORNO ELETRICO INICIALMENTE E ESCALA DE TEMPERATURA	21
FIGURA 6 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DAS ETAPAS DA EXTRAÇÃO DE SIO ₂ DA CASCA DE ARROZ, TRATAMENTO ÁCIDO SEQUENCIADO DE CALCINAÇÃO A TEMPERATURA CONSTANTE	22
FIGURA 7 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DAS ETAPAS DA EXTRAÇÃO DE SIO ₂ DA CASCA DE ARROZ, TRATAMENTO ÁCIDO SEQUENCIADO DE CALCINAÇÃO EM ESCALA DE TEMPERATURA	22
FIGURA 8 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DAS ETAPAS DE ANCORAGEM DO CATALISADOR NA SIO ₂ DA CASCA DE ARROZ	24
FIGURA 9 - CURVAS DE DESSORÇÃO DE NH ₃ REALIZADA NA FAIXA DE 100°C A 700°C PARA CADA AMOSTRA ANCORADA COM CATALISADOR.....	31

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - ÁREAS SUPERFICIAIS DAS SÍLICAS: ESCOLHA DO TRATAMENTO.....	26
TABELA 2 - TESTE DE TUKEY (NIVEL 5%)	27
TABELA 3 - ÁREAS SUPERFICIAIS DAS SÍLICAS: TRATAMENTO I DIFERENCIADO	28
TABELA 4 - ÁREAS SUPERFICIAIS DAS SÍLICAS: CALCINAÇÃO.....	28
TABELA 5 - TESTE DE TUKEY (NIVEL 5%)	29
TABELA 6 - ÁREAS SUPERFICIAIS DAS SÍLICAS: PRODUÇÃO DO SUPORTE.....	30
TABELA 7 - TESTE DE TUKEY (NIVEL 5%).....	30
TABELA 8 - ATIVIDADE CATALITICA DO CATALISADOR SUPORTADO.....	32
TABELA 9 - TESTE DE TUKEY (NIVEL 5%)	32

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVO GERAL.....	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 SÍLICA A PARTIR DA CASCA DE ARROZ	13
3.2 CATALISADORES.....	14
3.3 BIODIESEL.....	15
4. MATERIAL E MÉTODOS	18
4.1 MATERIAL.....	18
4.2 ESCOLHA DO TRATAMENTO PARA A PRODUÇÃO DA SiO_2 A PARTIR CASCA DE ARROZ	18
4.3 ESCOLHA DO MÉTODO DE CALCINAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE SiO_2 A PARTIR DA CASCA DE ARROZ	21
4.4 PRODUÇÃO DO SUPORTE A PARTIR DA CASCA DE ARROZ	23
4.5 ÁREA SUPERFICIAL DA SiO_2	23
4.6 ANCORAGEM DO CATALISADOR NA SiO_2	23
4.7 ANÁLISE DE ACIDEZ	24
4.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA	24
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.1 ÁREA SUPERFICIAL	26
5.2 ANÁLISE DE ACIDEZ	30
6. CONCLUSÃO	33
ANEXO 1	38

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é considerado um dos maiores produtores de arroz, cerca de 12 milhões de toneladas segundo os dados do acompanhamento de safra da Companhia Nacional do Abastecimento para a safra de 2013. (CONAB, 2013).

O arroz (*Oryza sativa* L) para ser consumido, precisa ser beneficiado. O beneficiamento consiste principalmente na remoção da casca e no polimento dos grãos. Pode-se afirmar que do arroz tudo se pode aproveitar, como grãos limpos para alimentação e as cascas para produção de energia e extração da sílica, obtida a partir dos resíduos sólidos do processo de combustão das cascas (CHAVES, 2008).

A casca de arroz é um resíduo atraente devido à sua capacidade calorífica, possibilitando a geração de energia, e por conter elevada quantidade de sílica em sua estrutura vegetal, que pode se tornar uma fonte mais barata da mesma (SiO_2) (CHAVES, 2008).

A casca de arroz modificada também tem sido reportada como materiais adsorventes de diversos metais em meio aquoso e sua utilização tanto como adsorvente, bem como fonte de sílica constitui em importante destinação final do resíduo originado no beneficiamento de arroz (TARLEY & ARRUDA, 2004).

Neste caso a casca de arroz pode ser considerado um adsorvente de “baixo custo”, pois se requerer pouco processamento, é um subproduto do beneficiamento do grão deste cereal. Além disso, o material deve apresentar capacidade de adsorção que compense o custo adicional de processamento (BAILEY, 1999).

A sílica é o principal suporte inorgânico utilizado para aplicações como adsorvente, sendo comercialmente obtida através de processo sol-gel, por hidrólise de alcoxissilanos ou de silicato de sódio utilizando a areia como fonte da sílica (SADASIVAN, 1998).

A sílica é um material inorgânico muito versátil, podendo ser trabalhada para que apresente características químicas e físicas adequadas ao uso desejado, mediante variação nos parâmetros de processo de obtenção (CASTRO, 2005).

Fontes biológicas de sílica tais como as cascas de arroz e bagaço da cana-de-açúcar, foram reportadas na obtenção de sílica amorfa por processamento térmico da biomassa (SUN & GONG, 2001).

As pesquisas citadas são o embrião da proposta de trabalho apresentada. Assim, este trabalho teve como foco o desenvolvimento de suportes para catalisadores, extraindo sílica pura da casca de arroz. Determinando o efeito da sequência dos tratamentos (acidificação e calcinação), bem como da técnica de calcinação sobre o valor da área superficial e a pureza da sílica produzida. O zircônia sulfatada foi escolhida como o catalisador ativo, a ser fixado na sílica produzida a partir da casca de arroz, pois pode ser usada no processo de produção de Biodiesel.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de suportes para catalisadores a partir de casca de arroz.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar os tratamentos satisfatórios de produção de sílica;
- Produzir sílica como suporte a partir de casca de arroz;
- Caracterizar a área superficial de cada amostra de suporte obtida;
- Produzir um catalisador ácido ancorado no suporte;
- Caracterizar a acidez do catalisador produzido utilizando como suporte a sílica de casca de arroz.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 SÍLICA A PARTIR DA CASCA DE ARROZ

Sílica, é um composto químico - dióxido de silício, em todas as suas formas (cristalina, amorfa, hidratada ou hidroxilada). É o composto químico mais abundante na crosta terrestre (aproximadamente 60% em peso). A unidade estrutural da sílica e silicatos é o tetraedro (SiO_4), em que átomo de silício, em posição central, coordena com quatro átomos de oxigênio (CHAVES, 2008).

A sílica é bioacumulada principalmente nos caules, folhas e cascas. Assim, plantas como o arroz, chegam a apresentar 18% em peso de sílica nas cascas. Ela pode ser obtida a partir da combustão da casca de arroz ou através de extração por substâncias químicas em meio aquoso (CHAVES, 2008).

Liou, Chang e Lo (1997) investigaram a cinética de pirólise e os efeitos do tratamento das cascas de arroz com diferentes ácidos sobre a pureza da sílica obtida. Foram avaliados: O ácido clorídrico (HCl), o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o ácido fosfórico (H_3PO_4), sendo observado que HCl promove maior remoção dos metais presentes como impurezas.

Yalçın e Sevinç (2001) obtiveram sílica amorfa com 99,66% de pureza, utilizando tratamento ácido com solução de HCl antes e depois carbonização, seguida de 1 hora em atmosfera de oxigênio.

Segundo Chandrasekhar (2003) a sílica ultrafina essencialmente amorfa e com elevada pureza química pode ser obtida a partir de tratamento ácido e combustão controlada das cascas de arroz.

Sílica proveniente de cinzas de casca de arroz apresenta uma área superficial alta, ponto de fusão elevado e porosidade alta. Estas propriedades fazem da cinza uma matéria-prima valiosa para muitas indústrias. Além disso, exibe propriedades atrativas no que diz respeito ao preparo de novos catalisadores. Em comparação aos catalisadores suportados em sílica gel, investigações sobre os sistemas contendo níquel suportado em cinza de casca de arroz, detectou alta atividade catalítica no processo de hidrogenação de CO_2 e desidrogenação de etanol,

associado à eficiência catalítica a dispersão dos cristais na superfície da matriz. Catalisadores contendo cobre suportado em cinza de casca de arroz recebeu atenção, em especial na desidrogenação de álcool e/ ou desidratação (PRASETYOKO *et al.*, 2006)

Jauberthie, (2000) demonstraram que a sílica é distribuída principalmente na epiderme externa da casca de arroz, no entanto em outras partes da planta, onde perdas de água são elevadas, também contém sílica.

Kalapathy (2000) e Real (1996), investigaram extensivamente a extração de sílica pura a partir da casca de arroz. A sílica gel, ou pó de sílica, pode ser obtida a partir de cinza de casca de arroz por um método simples que consiste, basicamente, em submeter cascas de arroz a um tratamento químico, geralmente utilizando ácido clorídrico, ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio, seguida por aquecimento que varia de 600 a 800 °C, dependendo do processo. A partir destes processos pode-se obter uma sílica de alta pureza, variando de 99,5 a 99,66% de SiO₂ e com superfície específica elevada, caracterizando uma boa reatividade.

3.2 CATALISADORES

A catálise é o fenômeno em que uma quantidade relativamente pequena de um material estranho à estequiometria – o catalisador – aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumido no processo (IUPAC,1985).

Na catálise homogênea, o catalisador e os reagentes estão dispersos na mesma fase, enquanto que na catálise heterogênea, o catalisador constitui uma fase separada. Em catálise heterogênea, a reação química ocorre na interface entre duas fases e a velocidade será, em princípio, proporcional à área superficial do material catalisador sólido em relação às fases fluidas. Entretanto, é necessário que os reagentes se distribuam por toda a superfície disponível do catalisador (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989).

A catálise heterogênea oferece vantagens técnicas e ambientais em relação à catálise homogênea, pois facilita a purificação dos monoésteres alquílicos, permite a reciclagem do catalisador sólido ao longo de sua vida útil e minimiza a geração de

efluentes. Além disso, facilita consideravelmente a recuperação e a purificação da glicerina. Vários sólidos têm sido propostos como catalisadores em potencial para a síntese do biodiesel. O desempenho destes materiais como catalisadores está naturalmente relacionado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrados nestes materiais (SERIO, *et al.*, 2008).

Com a finalidade de superar os gargalos relacionados à catálise homogênea, vários trabalhos propondo o uso de catalisadores heterogêneos vêm sendo apresentados como uma opção tecnológica interessante e promissora. Os catalisadores heterogêneos simplificam a separação e purificação do biodiesel, uma vez que são facilmente separados e possibilitam a sua reciclagem e reutilização em novas etapas reacionais. Conseqüentemente, os catalisadores heterogêneos minimizam a geração de efluentes, além de facilitar consideravelmente a separação do co-produto glicerina (CORDEIRO, 2011).

Deste modo, os sólidos ácidos apresentam a possibilidade de aplicação tanto na esterificação de ácidos graxos livres, quanto na transesterificação de triacilgliceróis. Estes apresentam ainda a vantagem de ser muito menos corrosivos que o ácido sulfúrico, comumente empregado como catalisador na esterificação homogênea dos ácidos graxos livres (BORGES e DÍAZ, 2012).

De acordo com Brum *et al.* (2011) diversos estudos tem mostrado que a zircônia sulfatada, um sólido ácido, apresenta características denominadas superácidas, sendo capaz de catalisar inúmeras reações de interesse industrial tais como: isomerização de hidrocarbonetos, alquilação, transesterificação, entre outras.

Entretanto, os metais e a maioria do óxidos, neste caso se inclui a zircônia sulfatada possuem áreas superficiais de pequeno valor, e desde que a atividade do catalisador é diretamente proporcional à magnitude da superfície ativa é necessário encontrar uma alternativa para otimizar esta propriedade. A solução mais utilizada é cobrir uma substância inerte de grande área específica com uma película fina, geralmente não contínua, do agente ativo. Um dos suportes mais utilizados é a sílica (OLIVEIRA, 2013).

3.3 BIODIESEL

O biodiesel é um biocombustível em ascensão e é definido pela Lei nº 11.097 (BRASIL, 2005), como um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão (motores a diesel) ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil, oferecendo vantagens socioambientais.

O biodiesel se tornou um atrativo substituto ao óleo diesel mineral, devido aos seus benefícios ambientais, bem como, por ser obtido a partir de fontes renováveis (CARMO *et al.*, 2009)

Destacam-se, entre as matérias-primas empregadas na obtenção desse combustível, os óleos vegetais, que se constituem principalmente de triacilgliceróis (Fig. 1) com pequena quantidade de compostos minoritários (2-5%) (CERT *et al.*, 2000).

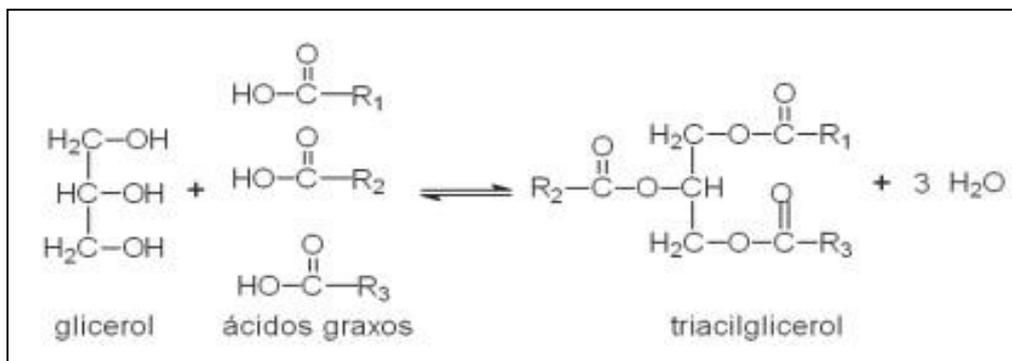


Figura 1 – Triacilglicerol :Três ácidos graxos e um glicerol.

O biodiesel é sintetizado principalmente pelo processo de transesterificação (Fig. 2), catalisado por ácidos ou bases ou sob condições alcoólicas supercríticas (SERIO *et al.*, 2008).

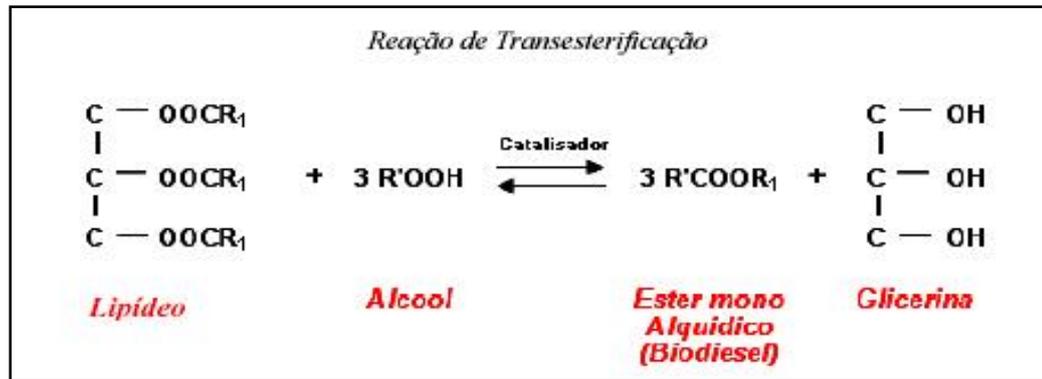


Figura 2 - Reação de Transesterificação

Industrialmente, biodiesel é produzido por catálise homogênea na presença de espécies básicas (NaOH, KOH, metilato e etilato de sódio), uma vez que estas são muito mais ativas e menos corrosivas que as ácidas (H₂SO₄ e HCl). Entretanto, com a remoção da base após a reação é um grande problema desde que a purificação da fase éster é subsequentemente necessária, havendo a formação de sabão, aumentando a emulsificação do biodiesel e dificultando sua purificação (FARIA *et al.*, 2008).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

Foram utilizadas cascas de arroz doadas pelo comércio local da cidade, reagentes como Tolueno, APTES e o catalisador Oxidoreto de Zircônia adquiridos no comércio. As vidrarias, chapas e mantas aquecedoras, mufla, estufa, condensador em espiral e capela da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e os equipamentos de área superficial Quantachrome nova 1000 e análise de acidez Quantachrome Chembet 3000 TPD do laboratório de catálise do departamento de Engenharia Química da UEM.

4.2 ESCOLHA DO TRATAMENTO PARA A PRODUÇÃO DA SiO_2 A PARTIR CASCA DE ARROZ

Para a extração da sílica testou-se dois procedimentos:

I. O primeiro foi o tratamento prévio da casca de arroz em ácido clorídrico concentrado, e também diluído em água com proporção 3:1 e 1:1 sob aquecimento a 80°C por três horas na chapa aquecedora, foram lavadas as amostras com água destilada e secas na estufa a 100°C por 12 horas e posterior calcinação em forno mufla pré- aquecida à 200° C até atingir 700°C numa taxa de 50°C.h⁻¹, conforme apresentado na Figura 3.

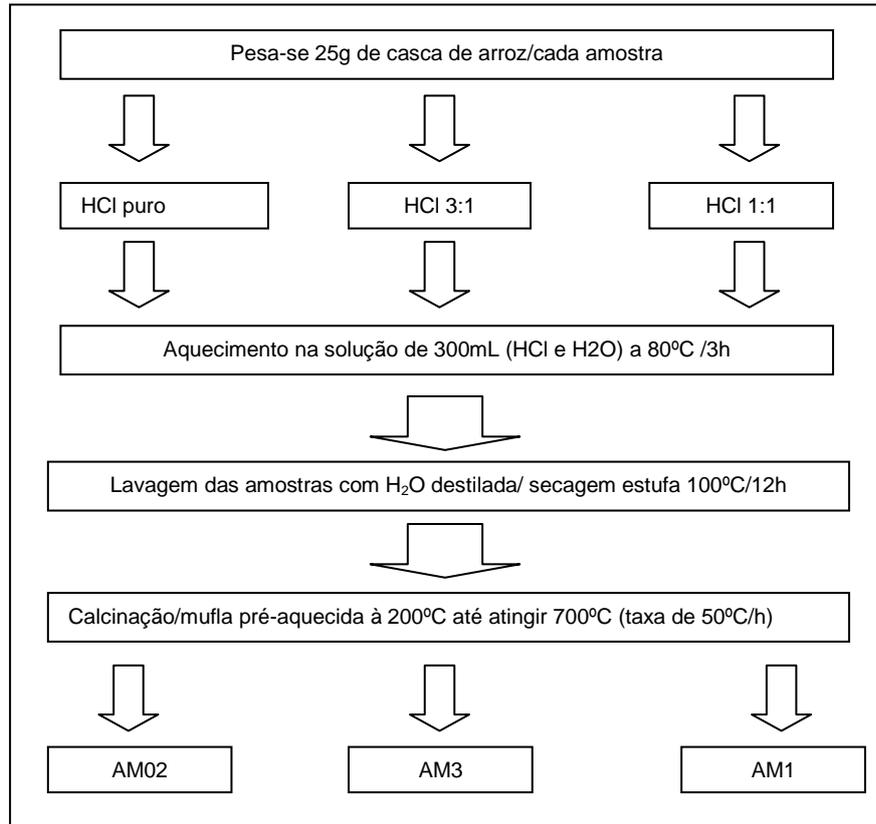


Figura 3- Esquema representativo das etapas da extração de SiO₂ da casca de arroz, tratamento prévio com HCl.

II. O segundo testado foi o tratamento iniciando com calcinação da casca de arroz em forno mufla a 700°C por dezoito horas e tratamento posterior em ácido clorídrico concentrado e diluído nas seguintes proporções 3:1 e 1:1 sem aquecimento, em repouso por 48 horas, foram lavadas as amostras com água destilada e assim levadas a estufa para secagem a 100°C por doze horas, apresentado na Figura 4.

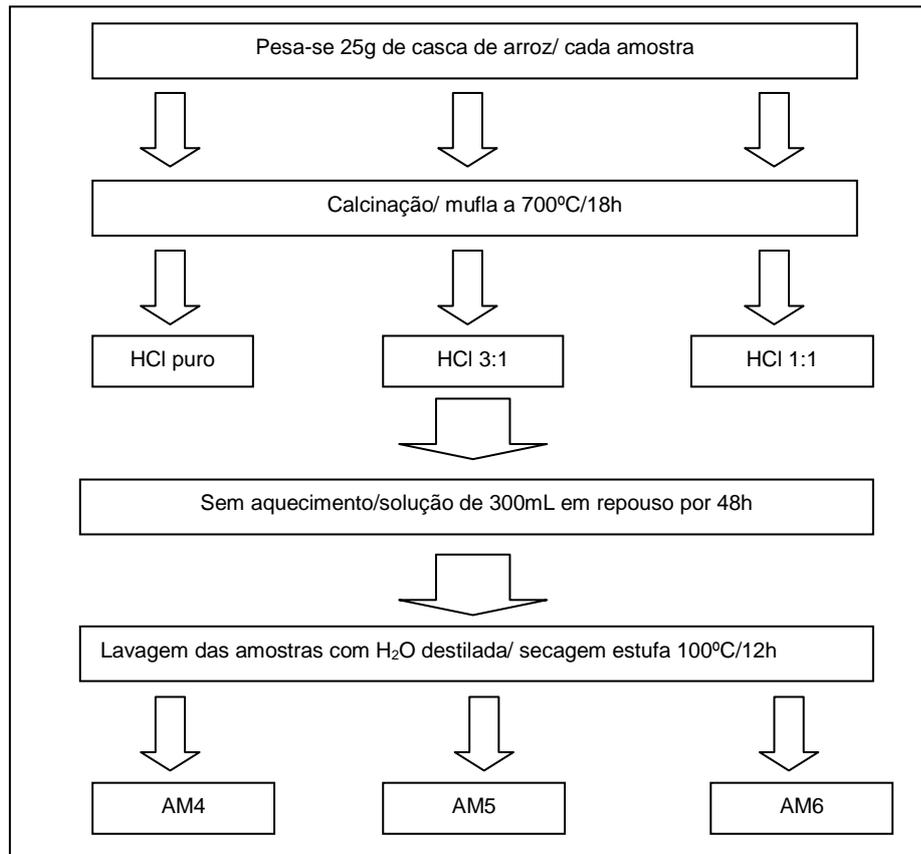


Figura 4- Esquema representativo das etapas da extração de SiO_2 da casca de arroz, iniciando com calcinação.

III. No decorrer dos tratamentos anteriores, foram feitas duas amostras adicionais baseando-se no tratamento I, apresentado na Figura 5.

Em uma amostra variou-se a taxa de aquecimento na mufla a 200°C por três horas, logo depois 300°C por três horas e finalizada com 400°C por seis horas.

Na outra amostra usou-se casca de arroz previamente queimada em forno elétrico à 200°C .

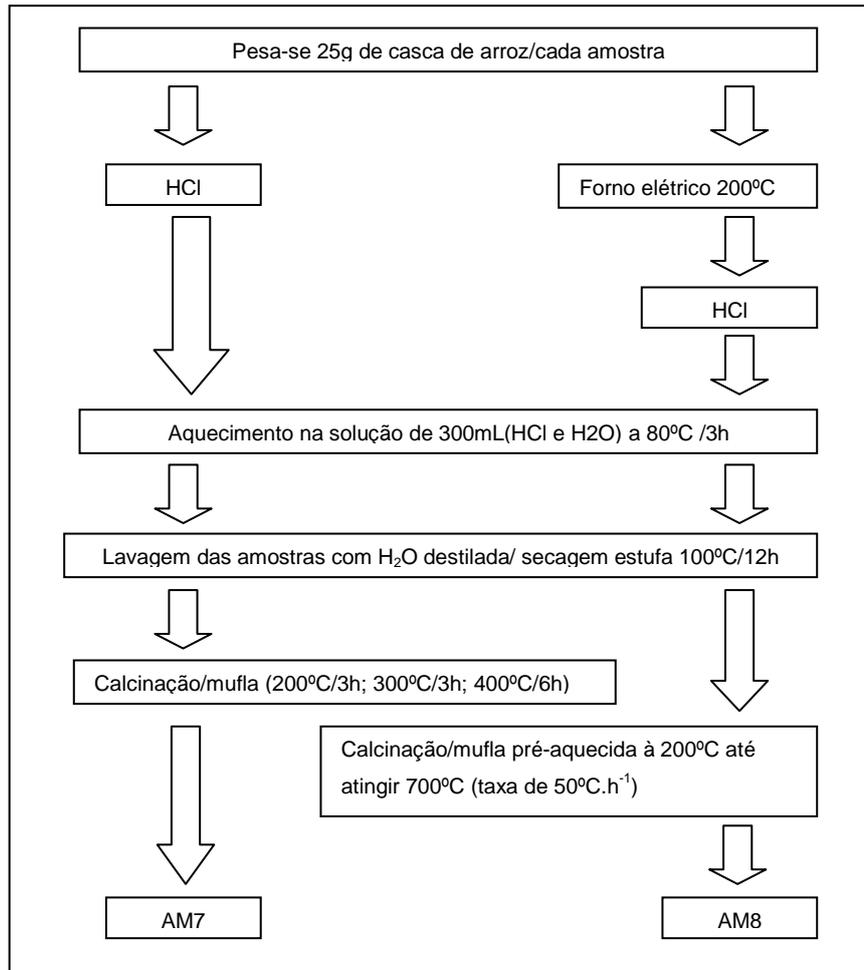


Figura 5- Esquema representativo das etapas da extração de SiO_2 da casca de arroz, baseado no tratamento I, diferenciando na queima por forno elétrico inicial e escala de temperatura na calcinação.

4.3 ESCOLHA DO MÉTODO DE CALCINAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE SiO_2 A PARTIR DA CASCA DE ARROZ

Analisaram-se dois métodos de calcinação a partir do tratamento I em duplicata: forno mufla pré-aquecido para 800°C por 12 horas, apresentado na Figura 6, e calcinação em forno mufla pré-aquecido à 300°C até atingir 800°C , a uma taxa de aquecimento de $50^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$, apresentado na Figura 7.

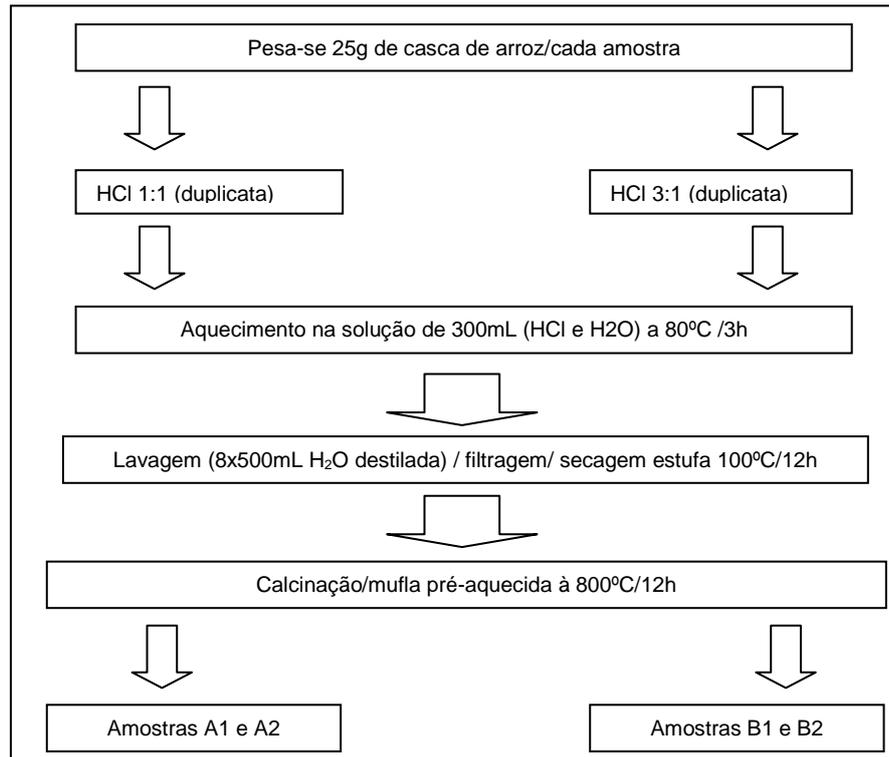


Figura 6- Esquema representativo das etapas da extração de SiO_2 da casca de arroz com tratamento ácido sequenciado de calcinação com temperatura constante.

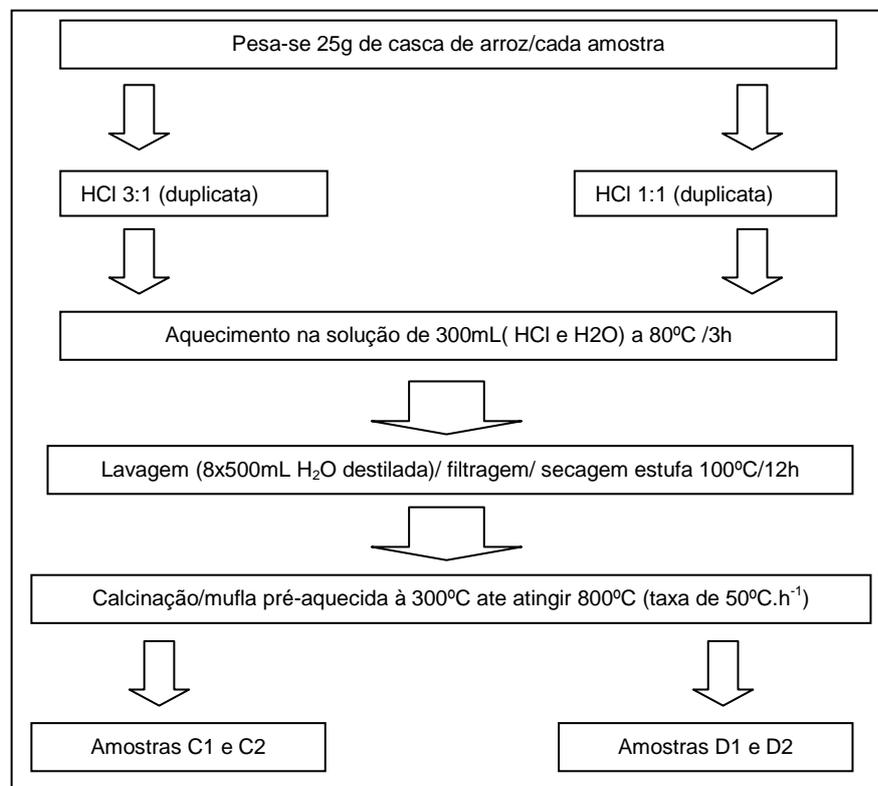


Figura 7- Esquema representativo das etapas da extração de SiO_2 da casca de arroz com tratamento ácido sequenciado de calcinação com escala de temperatura.

4.4 PRODUÇÃO DO SUPORTE A PARTIR DA CASCA DE ARROZ

Utilizou-se o tratamento prévio da casca de arroz na solução de ácido clorídrico e água sob aquecimento e posterior calcinação em forno mufla, com escala de temperatura na calcinação, apresentado na Figura 7. Assim, produziu-se SiO_2 novamente, nomeando-se as amostras conforme percentual de HCl, Si75 com tratamento com ácido clorídrico diluído na proporção de 3:1 e Si50 na proporção de 1:1, ambas em duplicata.

4.5 ÁREA SUPERFICIAL DA SiO_2

As sílicas foram submetidas à adsorção-dessorção de N_2 a 77 K pelo equipamento Quantachrome Nova 1000. As isotermas de adsorção obtidas foram utilizadas para determinação de área superficial segundo o método BET (Brunauer, Emmett e Teller, 1938).

4.6 ANCORAGEM DO CATALISADOR NA SiO_2

Os suportes de sílica a partir de casca de arroz Si75 e Si50 ambas em duplicata foram utilizadas para ancoragem do catalisador Oxidocloreto de Zircônia. Pesou 4g de cada amostra de sílica, adicionou tolueno e agitou por 1 hora no agitador magnético, adicionou 1g de APTES e deixou em refluxo e agitação por 24 horas, esfriou e adicionou a solução de oxidocloreto de zircônia com ácido sulfúrico e deixou em refluxo por 24 horas, foi filtrado, lavado com tolueno e água destilada, na sequência seco a vácuo e depois estufa a 70°C por três horas e finalizando com calcinação a 500°C por 24 horas, que é apresentado na Figura 8.

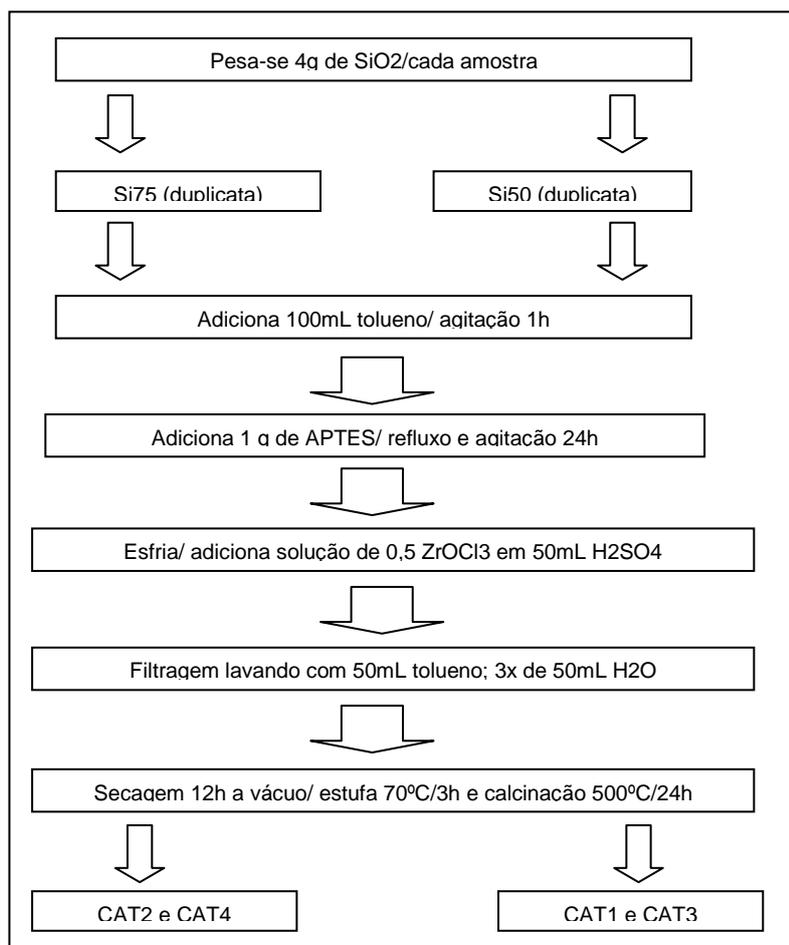


Figura 8- Esquema representativo das etapas da ancoragem do catalisador na SiO_2 da casca de arroz.

4.7 ANÁLISE DE ACIDEZ

As análises foram realizadas pelo equipamento CHEMBET 3000 TPD da QuantaChrome Instruments com detector de condutividade térmica, usando cerca de 200 mg de amostra. Segue Anexo 1 a metodologia detalhada.

4.8 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todas as análises e procedimentos descritos anteriormente foram realizados em duplicata, com exceção do procedimento inicial, que somente serviu para escolher o melhor tratamento. Assim os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e a diferença estatística das médias ao teste de Tukey

(nível de 5% de significância), utilizando-se o programa computacional de assistência estatística Assistat 7.7 beta[®].

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ÁREA SUPERFICIAL

Com o fim do experimento verificou-se que as amostras AM01, AM02 e AM03 apresentaram cor branca e as amostras restantes coloração cinza. Segundo Houston (1972), que classificou a cor da cinza da casca de arroz em função do teor de carbono presente. Assim, as cinzas de coloração preta possuem alto conteúdo de carbono, as de coloração cinza claro baixo conteúdo de carbono, e as de coloração branca ou levemente rosadas são isentas de carbono.

Os resultados das áreas superficiais obtidos a partir das análises de adsorção de N₂ são mostrados na Tabela 1.

TABELA 1- AREAS SUPERFICIAIS DAS SILICAS I: ESCOLHA DE TRATAMENTO

AMOSTRAS	ÁREAS SUPERFICIAIS (m².g⁻¹)
AM01	226,290
AM02	263,299
AM03	233,790
AM04	10,072
AM05	33,331
AM06	0,624
AM07	191,201
AM08	123,398

AM01- Tratamento prévio da casca de arroz em ácido clorídrico 1:1 sob aquecimento e posterior calcinação em forno mufla.

AM02 - Tratamento prévio da casca de arroz em ácido clorídrico concentrado sob aquecimento e posterior calcinação em forno mufla.

AM03 - Tratamento prévio da casca de arroz em ácido clorídrico 3:1 sob aquecimento e posterior calcinação em forno mufla.

AM04 - Iniciando a calcinação da casca de arroz em forno mufla e tratamento posterior em ácido clorídrico concentrado sem aquecimento.

AM05 - Iniciando a calcinação da casca de arroz em forno mufla e tratamento posterior em ácido clorídrico 3:1 sem aquecimento.

AM06 - Iniciando a calcinação da casca de arroz em forno mufla e tratamento posterior em ácido clorídrico 1:1 sem aquecimento.

AM07 - Baseado no tratamento I, diferenciando na queima por forno elétrico inicial e escala de temperatura na calcinação.

AM08 - Baseado no tratamento I, diferenciando na escala de temperatura na calcinação sendo 200°C por 3h, 300°C por mais 3 h e finalizando com 400°C por 6h.

A Tabela 2 compara as médias entre os tratamentos para a extração da sílica. Observando as médias de acordo com teste de Tukey, indica como o tratamento I, sendo o tratamento prévio com ácido clorídrico satisfatório, a escolha para prosseguir com as análises. Como já visto na literatura (FERNANDES *et al.*,2014), para extrair a sílica da casca de arroz com elevado nível de pureza é necessário primeiramente realizar a lavagem ácida da casca, e deve apresentar área superficial próxima a $180 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e/ou até maior.

Segundo Fernandes et al. (2014), a área superficial específica de amostras que passaram por lavagem ácida apresenta valor cerca de três vezes superior às amostras calcinadas inicialmente, pelo fato de grande parte dos elementos sódio, potássio, ferro, manganês, cálcio, e alumínio serem solubilizados no tratamento e assim serem extraídos na etapa de lavagem.

TABELA 2- TESTE DE TUKEY (NIVEL 5%)

TRATAMENTO	MEDIAS
I	241,193 ± 19,565 ^a
II	21,702 ± 16,832 ^b

Médias com letras distintas indicam diferença significativa ($p \leq 0,05$) pelo teste Tukey dos tratamentos realizados.

I - Tratamento prévio da casca de arroz em ácido clorídrico sob aquecimento e posterior calcinação em forno mufla.

II - Iniciando a calcinação da casca de arroz em forno mufla e tratamento posterior em ácido clorídrico sem aquecimento.

Na Tabela 3, se comparam as áreas superficiais obtidas com o mesmo tratamento, com algumas variações na metodologia de processo. Sendo rejeitadas a partir de um análise qualitativa, a amostra AM7 queimada no forno elétrico previamente e a AM8 que teve mudança na calcinação.

**TABELA 3 – AREAS SUPERFICIAIS DAS SILICAS:
TRATAMENTO I DIFERENCIADO**

METODOLOGIAS	AREAS SUPERFICIAIS (m².g⁻¹)
AM01	226,290
AM02	263,299
AM03	233,790
AM07	191,201
AM08	123,398

AM01 - Tratamento prévio da casca de arroz em ácido clorídrico 1:1 sob aquecimento e posterior calcinação em forno mufla.

AM02 - Tratamento prévio da casca de arroz em ácido clorídrico concentrado sob aquecimento e posterior calcinação em forno mufla.

AM03 - Tratamento prévio da casca de arroz em ácido clorídrico 3:1 sob aquecimento e posterior calcinação em forno mufla.

AM07 - Baseado no tratamento I, diferenciando na queima por forno elétrico inicial e escala de temperatura na calcinação.

AM08 - Baseado no tratamento I, diferenciando na escala de temperatura na calcinação sendo 200°C por 3h, 300°C por mais 3 h e finalizando com 400°C por 6h.

Os resultados da determinação da área superficial do tratamentos ácido sequenciado de calcinação, que se diferenciam em, um procedimento com taxa de aquecimento e o outro com temperatura constante (procedimentos descritos nas Figuras 6 e 7), ambas em duplicatas. Exibidos na Tabela 4 a seguir.

TABELA 4 – AREAS SUPERFICIAIS DAS SILICAS: CALCINAÇÃO

AMOSTRAS	ÁREAS SUPERFICIAIS (m².g⁻¹)
A1	47,80
A2	25,90
B1	86,50
B2	95,90
C1	257,20
C2	278,50
D1	233,60
D2	236,30

A1 e A2 - Tratamento ácido 1:1 sequenciado de calcinação com temperatura constante em duplicata.

B1 e B2 - Tratamento ácido 3:1 sequenciado de calcinação com temperatura constante em duplicata.

C1 e C2 - Tratamento ácido 3:1 sequenciado de calcinação com escala de temperatura em duplicata.

D1 e D2 - Tratamento ácido 1:1 sequenciado de calcinação com escala de temperatura em duplicata.

A Tabela 5 compara as médias entre os tratamentos para a extração da sílica. Observando as médias de acordo com teste de Tukey, indica que o tratamento com calcinação em escala de temperatura, na taxa de $50^{\circ}\text{C h}^{-1}$, satisfatória, pois os valores foram maiores que indicados por Fernandes et al. (2014).

Segundo Rahman (1997), o ácido clorídrico pode ser usado em concentração menor, obtendo pureza relativa, como observado na Tabela 5 que a quantidade de ácido não interfere significativamente na área superficial da sílica obtida sob as condições experimentais utilizadas.

Entretanto, o método de calcinação teve forte efeito sobre o valor da área superficial final da sílica, conforme se pode concluir a partir da análise dos dados experimentais. Assim, se observou que o uso de uma calcinação com escala de temperatura crescente tem efeito positivo sobre o resultado da área superficial produzindo material com área superficial até quatro vezes superior àquela obtida no caso da calcinação direta a 800°C .

TABELA 5 – TESTE DE TUKEY (NÍVEL 5%)

TRATAMENTO	MÉDIAS
D	$246,75 \pm 1,91^a$
C	$267,85 \pm 15,06^a$
A	$36,85 \pm 15,49^b$
B	$91,20 \pm 6,65^b$

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

A- Tratamento em solução ácida 1:1 sequenciado de calcinação com temperatura constante em duplicata.

B - Tratamento em solução ácida 3:1 sequenciado de calcinação com temperatura constante em duplicata.

C - Tratamento em solução ácida 3:1 sequenciado de calcinação com escala de temperatura em duplicata.

D - Tratamento em solução ácida 1:1 sequenciado de calcinação com escala de temperatura em duplicata.

Pelo fato do descarte das amostras na instituição logo após a análise de área superficial, antes da ancoragem do catalisador na mesma. Usando mesmo tratamento da Figura 7, produzimos sílica somente com o tratamento satisfatório em

duplicata, tratamento com solução ácida sequenciado de calcinação com escala de temperatura. Na Tabela 6, os resultados são demonstrados.

TABELA 6 - AREAS SUPERFICIAIS DAS SILICAS: PRODUÇÃO DE SÍLICA

AMOSTRA	AREAS SUPERFICIAIS (m ² .g ⁻¹)
SI50	157,40
SI75	184,80
SI50	165,20
SI75	177,80

SI50 – tratamento em solução ácida 1:1 com escala de temperatura em duplicata

SI75 – tratamento em solução ácida 3:1 com escala de temperatura em duplicata

Na Tabela 7 se observa que o tratamento ácido prévio é satisfatório, com calcinação com taxa de aquecimento, sendo que não há diferença significativa na quantidade de HCl.

TABELA 7 – TESTE DE TUKEY (NIVEL 5%)

TRATAMENTO	MEDIAS
SI50	161,30 ± 5,52 ^a
SI75	181,30 ± 4,95 ^a

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

SI50 – tratamento em solução ácida 1:1 HCl em duplicata

SI75 – tratamento em solução ácida 3:1 HCl em duplicata

5.2 ANÁLISE DE ACIDEZ

As curvas obtidas podem ser visualizadas a seguir na Figura 9 e o valor calculado de acidez total, para cada catalisador, na Tabela 8.

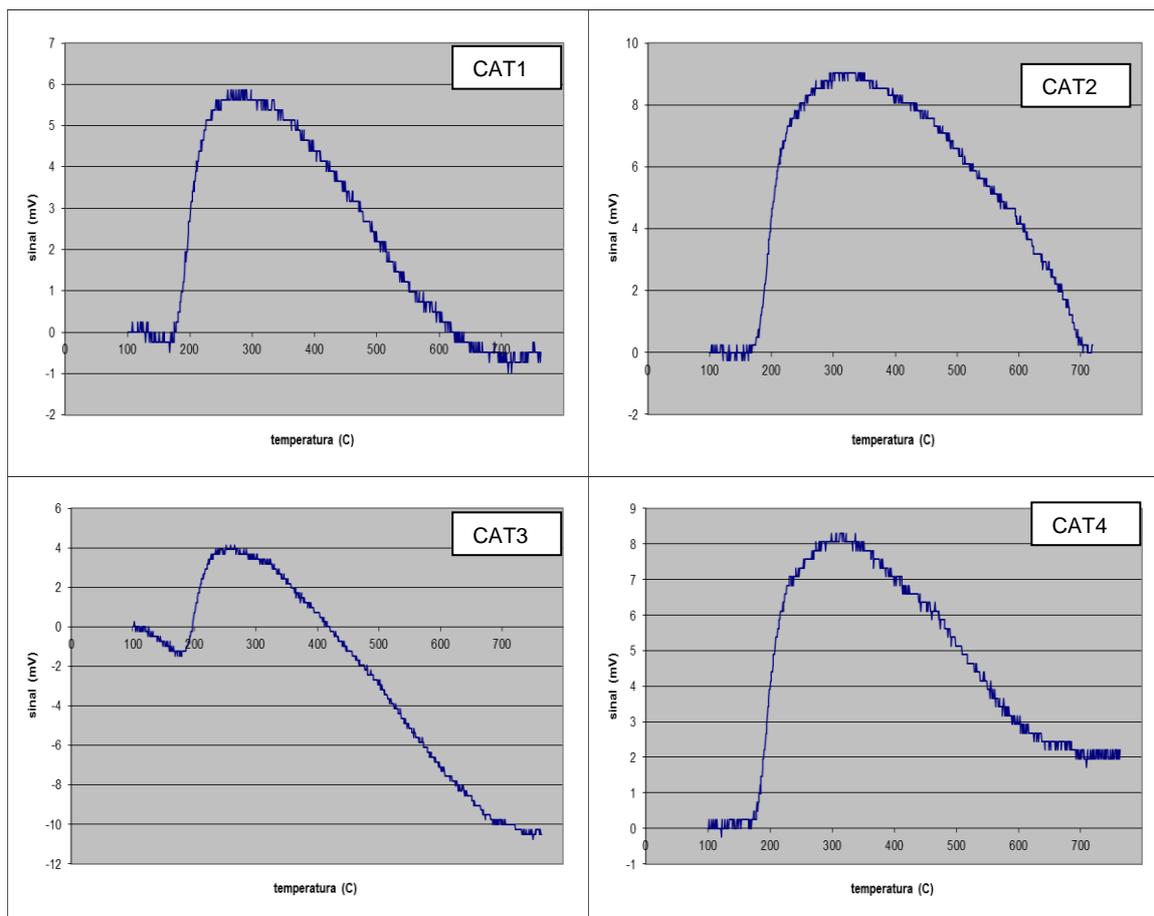


Figura 9 - curvas de dessorção de NH₃ realizada na faixa de 100°C a 700°C para cada amostra ancorada com catalisador.

De acordo com os resultados das curvas, verifica-se que a existência de uma larga banda de dessorção, realizada entre aproximadamente 190°C e 700°C, estas que podem identificar a força ácida do sítio ao qual a molécula dessorvida está ligada.

Segundo Chen et al. (2006), podem ser classificados em sítios fracos, com dessorção até 180°C, médios, entre 200 e 400°C e fortes, acima de 530°C. As amostras em geral foram classificadas como sítios ácidos de força média e fortes, sendo que sítios ácidos médios aparecem em maior quantidade (área abaixo da curva).

A seguir na Tabela 8, são demonstrados os resultados de acidez total do catalisador ancorado no suporte de sílica, extraída da casca de arroz no item 4.4 e ancorado no item 4.6.

TABELA 8 – ATIVIDADE CATALITICA DO CATALISADOR SUPORTADO

AMOSTRA	ACIDEZ TOTAL (mmol NH ₃ ·g ⁻¹ catalisador)
CAT1	0,220
CAT2	0,430
CAT3	0,270
CAT4	0,310

CAT1 e CAT3- suportes de sílica de casca de arroz (1:1 HCl) com catalisador ancorado.

CAT2 e CAT4- suportes de sílica de casca de arroz (3:1 HCl) com catalisador ancorado.

Na Tabela 9, os resultados apontam forte potencial dos catalisadores suportados para promover as reações químicas de conversão de biomassa em biodiesel, observa-se também que todos foram ativos, mostrando desempenho aproximado encontrado em estudos da literatura (RAIA et al., 2014). Como esperado não há diferença significativa entre os dois tratamentos, pois a fixação do catalisador sobre o suporte é diretamente proporcional à área superficial deste (OLIVEIRA, 2013).

TABELA 9- TESTE DE TUKEY (NIVEL 5%)

TRATAMENTO	MEDIAS (mmol NH ₃ ·g ⁻¹ catalisador)
CAT13	0,245 ± 0,035 ^a
CAT24	0,370 ± 0,085 ^a

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pelo Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

CAT13- suportes de sílica de casca de arroz (1:1 HCl) com catalisador ancorado.

CAT24- suportes de sílica de casca de arroz (3:1 HCl) com catalisador ancorado.

6. CONCLUSÃO

Os dados indicam que o pré-tratamento ácido seguido da calcinação com escala de temperatura fornece sílica com área superficial acima de $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ de suporte.

O catalisador suportado apresenta valores de acidez como aqueles já obtidos na literatura. Sendo que os valores de acidez são diretamente proporcionais à área superficial do suporte.

A partir dos dados da literatura pode se concluir que o catalisador produzido possui potencial (acidez) suficiente para seu uso na produção de biodiesel.

Como proposta de continuidade é interessante pesquisar o efeito da metodologia de produção *in situ* ou não do catalisador sobre a acidez deste. Bem como a capacidade de reuso do catalisador (grau de conversão, lixiviação etc).

REFERÊNCIAS

BAILEY, S. E. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, v. 33, n. 11, 2469 - 2479, 1999.

BORGES, M. E.; DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.16, n. 5, 2839– 2849, 2012.

BRASIL. **Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira.** LEI Nº 11.097, de 13 de Janeiro de 2005.

BRUM, S. S. et al., Esterificação de ácidos graxos utilizando zircônia sulfatada e compósitos carvão ativado/zircônia sulfatada como catalisadores. **Química Nova**, v. 34, n. 9, 1511 – 1516, 2011.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TAYLOR, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, 309-319, 1938.

CARMO, A. C. et al. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate. **FUEL**, v. 88, n. 3, 461-468, 2009.

CASTRO, W. C. **Transformações estruturais em xerogéis de sílica tratados termicamente.** 2005. 47 f, Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2005.

CERT, A.; MOREDA, W.; PERES, C. M. C; Chromatographic analysis of minor constituents in vegetable oils. **Journal of Chromatography A**, v. 881, n. 1, 131-148, 2000.

CHANDRASEKHAR, S. Review: Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk - an overview. **Journal of Materials Science**, v. 38, n. 15, 3159-3168, 2003.

CHAVES, M. R. M, **Preparação de sílica organofuncionalizada a partir de casca de arroz, com capacidade adsorvente de íons metálicos.** 2008. 105 f. Tese – doutorado, Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

CHEN, W. et al. A solid state NMR, FT-IR and TPD study on acid properties of

sulfated and metal-promoted zirconia: Influence of promoter and sulfation treatment. **Catalysis Today**, v. 116, n. 2, 111-120, 2006.

CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento. **Sexto Levantamento da Safra 2012/2013**.

CORDEIRO, C. S. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel), **Química Nova**, v. 34, n. 3, 477-486, 2011.

FARIA, E. A. et al. Tetramethylguanidine covalently bonded onto silica gel surface as an efficient and reusable catalyst for transesterification of vegetable oil. **Applied catalysis A: General**, v. 338, n. 1-2, 72-78, 2008.

FERREIRA, P. Ecomateriais: desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental. **Química Nova**, v. 30, n. 2, 464-467, 2007.

FERNANDES, L.; SABINO, M. G.; ROSSETTO, H. L. **Método de extração de sílica da casca do arroz**. Inovamat - Inovação em Materiais Ltda., S. Carlos, SP, Brasil, 2014.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R.; **Catálise Heterogênea**. Fundação Calouste Gulbenkian Publishing, 1989, cap 3.

HOUSTON, D. F.; **Rice: Chemistry and Technology**. 3^a Ed. American Association of Cereal Chemists: St. Paul, MN, 2004, cap 21, 631-640.

IUPAC - Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis. Reporting physisorption data for Gas/Solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, 603-619, 1985.

JAUBERTHIE, R. Origin of the pozzolanic effect of rice husks. **Construction and Building Materials**, v. 14, n. 8, 419-423, 2000.

KALAPATHY, U. A simple method for production of pure silica from rice hull ash. **Bioresource Technology**, v. 73, n. 3, 257-262, 2000.

LIOU, T.H.; CHANG, F.W.; LO, J.J. Pyrolysis kinetics of acid – leached rice rusk. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 3, 568-573, 1997.

OLIVEIRA, N. A. **Síntese e caracterização de catalisadores Co-Mo e Ni-Mo para hidrodesulfurização suportados em sílica mesoporosa ordenada (SBA-15 e FDU-1)**. 2013. 147 f. Tese de Doutorado. Instituto de Química – Universidade de São Paulo, 2013.

PRASETYOKO D. et al. Conversion of rice husk ash to zeolite beta. **Waste Management**, v. 26, n.10, 1173-1179, 2006.

RAHMAN, A.; ISMAIL, J.; OSMAN, H.; Effect of nitric acid digestion on organic materials and silica in rice husk. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 8, 1505-1509, 1997.

RAIA, R. Z. et al. **Atividade do catalisador Zircônia sulfatada na reação de produção de ésteres etílicos utilizando óleo de *Jatropha curcas L.*** In: II Simpósio de Bioenergia e Biocombustíveis do Mercosul. Disponível em: <http://cac.php.unioeste.br/eventos/simbiomercosul/anais/arquivos/135.pdf>. Acesso em: 14/10/2015.

REAL, C. Preparation of silica from rice husks. **Journal of American Ceramics Society**, v. 79, n. 8, 2012-16, 1996.

SADASIVAN, S. Preparation and characterization of ultrafine silica. **Colloids and Surfaces A**, v. 132, n. 1, 45-52, 1998.

SCHUCHARDT, U.; VARGAS, R.M.; GELBARD, G.; Transesterification of soybean oil catalyzed by alkylguanidines heterogenized on different substituted polystyrenes. **Journal of Molecular Catalysis A**, v. 109, n. 1, 37-44, 1996.

SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; SANTACESARIA, E.; Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. **Energy Fuels**, v. 22, n.1, 207-217, 2008.

SUN, L.; GONG, K. Silicon-based materials from rice husks and their applications. **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 40, n. 25, 5861-5870, 2001.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. **Chemosphere**, v. 54, n. 7, 987-995, 2004.

YALÇIN, N.; SEVINÇ, V. Studies on Silica obtained from rice husk. **Ceramic**

International, v. 27, n. 2, 219-224, 2001.

ANEXO 1

PROCEDIMENTO PARA ANÁLISE DE TPD DE AMÔNIA NO CHEMBET

1. Verificar se o no-break está ligado.
2. Pesar no reator de quartzo cerca de 100 mg de amostra seca e de preferência granulada (200 mg para materiais com pouca acidez).
3. Colocar um plug de lã de quartzo no mesmo ramo do reator onde foi despejada a amostra, usando o termopar para empurrar a lã até embaixo.
4. Encaixar o reator no engate rápido, deixando o termopar no ramo contrário ao que recebeu a amostra.
5. Adaptar o reator na lateral do equipamento (seção outgas) com a manta de aquecimento. Cuidado com o termopar da manta, que está colocado por cima, e cuja ponta deve ficar no fundo da parte interna da manta.
6. Abrir o cilindro de nitrogênio (entre 15 e 20 psi).
7. Abrir as válvulas na lateral do controlador de fluxo e ajustar flow control I = 73 e flow control II = 948.
8. Passar a válvula de quatro vias na lateral direita do Chembet para a posição 2 e V1 para by-pass.
9. Abrir V2 e V3 e deixar V4 bem aberta.
10. Ligar o controlador de fluxo, observando se o rotâmetro indica em torno de 90. O controlador deve indicar $Q_{II} = 19,00$.
11. Verificar se está passando nitrogênio no ramo Calibration (espigão na lateral esquerda do Chembet), borbulhando com uma mangueira dentro de um recipiente com água.
12. Verificar se a mangueira de exaustão de gases está conectada no outro espigão (ramo Adsorbate) na lateral esquerda do Chembet.
13. Ligar o Chembet (Power).
14. Ajustar a temperatura da manta para 300°C.
15. Após 1 hora a 300°C, zerar a temperatura e fechar V3.
16. Baixar a manta e esperar que o reator esfrie um pouco.
17. Retirar o reator com o engate rápido e instalá-lo no forno. Muito cuidado para que o reator não enrosque nas pontas dos termopares que sobem do fundo do forno.
18. Passar V1 para sample cell.

19. Ao atingir 100°C, colocar lã de rocha na boca do forno, pressionar ADS com atenuação 8 e zerar o sinal do detector.
20. Abrir o cilindro de amônia e regular para 20 psi.
21. Passar V1 para by-pass.
22. Fechar V4 praticamente toda, mudar a válvula de quatro vias para a posição 4 e com V4 ajustar o rotâmetro para cerca de 75.
23. Passar V1 para sample cell, iniciar a contagem de 30 minutos regulando V4 até estabilizar o rotâmetro em cerca de 75.
24. Após os 30 minutos, fechar o cilindro de amônia (e a válvula do cilindro).
25. Passar V1 para by-pass e voltar a válvula de 4 vias para a posição 2.
26. Abrir bastante V4, passar V1 para sample cell e começar a marcar o tempo.
27. Após 2 minutos, passar V1 para by-pass e assim que o sinal estiver abaixo de 50, iniciar um pulse titration no software (menu data acquisition).
28. Decorridos de 30 a 35 minutos, passar V1 para sample cell.
29. Após a estabilização do sinal (pelo menos duas horas após o passo 36), zerar o sinal do detector, terminar (ou abortar) o pulse titration e abrir a tela do TPD no menu data acquisition.
30. Ajustar o set point do controlador para 700°C e pressionar start analysis no software.
31. No final da análise, salvar, ajustar o set point do controlador para zero e a rampa para qualquer valor acima de 40°C/min.
32. Quando a temperatura estiver abaixo de 500°C, fechar o cilindro de nitrogênio (e a válvula reguladora).
33. Desligar o Chembet, o controlador de temperatura e o controlador de fluxo.
34. Fechar V2 e passar V1 para by-pass.
35. Esperar o forno esfriar antes de retirar o reator.