



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
QUÍMICA INDUSTRIAL**

**ANA CARLA SOUZA COSTA**

**VIABILIDADE DA APLICAÇÃO DE CINZA DA CASCA DE ARROZ E DE  
CATALISADORES SUPOSTADO EM CINZA NO CRAQUEAMENTO DE ÓLEO DE  
SOJA RESIDUAL**

**CAMPINA GRANDE -PB  
2017**

**ANA CARLA SOUZA COSTA**

**VIABILIDADE DA APLICAÇÃO DE CINZA DA CASCA DE ARROZ E DE  
CATALISADORES SUPORTADOS EM CINZA NO CRAQUEAMENTO DE ÓLEO  
DE SOJA RESIDUAL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
como exigência para obtenção do Título de  
Bacharel em Química Industrial da  
Universidade Estadual da Paraíba-UEPB.

**Área de concentração:** Biocombustíveis

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dra. Dauci Pinheiro  
Rodrigues

Campina Grande -PB  
2017

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

C837v Costa, Ana Carla Souza.  
Viabilidade da aplicação de cinza da casca de arroz e de catalisadores suportado em cinza no craqueamento de óleo de soja residual [manuscrito] : / Ana Carla Souza Costa. - 2017.  
54 p. : il. colorido.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.

"Orientação : Profa. Dra. Daucí Pinheiro Rodrigues , Departamento de Química - CCT."

1. Óleos vegetais. 2. Bio-óleo. 3. Craqueamento. 4. Catalisador bifuncional.

21. ed. CDD 664.3

ANA CARLA SOUZA COSTA

VIABILIDADE DA APLICAÇÃO DE CINZA DA CASCA DE ARROZ E DE  
CATALISADORES SUPORTADOS EM CINZA NO CRAQUEAMENTO DE ÓLEO DE  
SOJA RESIDUAL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
como exigência para obtenção do Título de  
Bacharel em Química Industrial da  
Universidade Estadual da Paraíba-UEPB.

Orientador: Prof<sup>ª</sup> Dra. Dauci Pinheiro  
Rodrigues.

Aprovada em: 14/12/2017

BANCA EXAMINADORA

Dauci Pinheiro Rodrigues  
Prof<sup>ª</sup>. Dra. Dauci Pinheiro Rodrigues (Orientadora)  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

Maria Roberta de Oliveira Pinto  
Prof<sup>ª</sup> Dra. Maria Roberta de Oliveira Pinto  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

Márcia Ramos Luiz  
Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Márcia Ramos Luiz  
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)





A minha família e amigos, pela dedicação, atenção  
companheirismo e amizade, *DEDICO*.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado força e proteção ao longo desta caminhada.

Aos meus pais, Pedro Luiz da Costa e Nailene de Souza Leite por terem acreditado no meu sonho e se esforçado para a sua realização. Em especial a minha mãe, que mesmo longe esteve sempre presente em cada uma das minhas decisões, sempre me apoiou e deu forças e por todo o esforço para me manter fora de casa.

Aos meus avós João Pereira Leite e Joana Dark de Sousa por todo amor e compreensão a minha ausência. Em especial a minha avó por todas as palavras de conforto nas horas difíceis.

A minha orientadora Dauci Pinheiro Rodrigues por toda a sua dedicação, ensinamentos, amizade e por ter tornado possível a realização desse trabalho.

A minhas tias, Naisete Souza Leite, Elisete Souza Leite, Alisonete de Souza Leite e Edilene de Souza Leite por toda a atenção, disposição, alegria e por estarem sempre dispostas a ajudar.

Aos meus mestres da UEPB, que contribuíram para meu desenvolvimento e aprendizado, em especial a Professora Maria Roberta de Oliveira Pinto por toda ajuda dada na realização da pesquisa.

Aos funcionários da UEPB, em especial aos técnicos do almoxarifado do Departamento de Química, pela ajuda e atendimento quando foi necessário.

Aos colegas de classe pelos momentos de amizade e apoio, a melhor turma de Química Industrial, em especial Renally Barbosa, Anelise Arruda e Ana Carolina Alves por todos os momentos compartilhados, pelo apoio e ajuda.

Aos meus irmãos e meus amigos e demais familiares por terem sempre me apoiado, ajudado nas horas difíceis e me levado do choro ao riso várias vezes nessa caminhada, em especial a Carlos Wesley, Francisco Emerson, Adriano, Lourival, Marcos Moura, Bartolomeu Patricio, Geraldo, Sávio, Márcio, Deilton, Ana Karla e Heleneide.

Aos meus professores do Ensino Médio, em especial, a Socorro Pereira por toda dedicação, ensinamentos e amizade.



*“Não se deve ir atrás de objetivos fáceis, é preciso buscar o que só pode ser alcançado por meio dos maiores esforços”.*

Albert Einsten.

## RESUMO

A crise global do petróleo junto com o aumento da demanda por combustíveis e à crescente preocupação com o meio ambiente incentivou a busca por fontes alternativas de energia no Brasil e no mundo. A utilização de óleos e gorduras para a produção de biocombustíveis é de grande relevância uma vez que retiraria do meio ambiente um poluente e permitiria a geração de uma fonte alternativa de energias. Diferentes catalisadores vêm sendo testados no processo de craqueamento de óleos no intuito de se obter uma rota com menor consumo de energia e um produto com melhores características físico-químicas e maior estabilidade térmica. O presente trabalho tem como finalidade sintetizar e caracterizar catalisadores do tipo ácido 12-tungstosfosfórico (HPW) suportado em cinza de casca de arroz e testa-los no craqueamento de óleos de soja residuais. Inicialmente casca de arroz foi lavada, lixiviada com ácido e calcinada na temperatura de 600° C para a obtenção da cinza de casca de arroz. A casca de arroz e a cinza foram caracterizadas por fluorescência, difração de raios-X e espectroscopia na região do infravermelho. Em seguida, os catalisadores 10% HPW/CCA e 20% HPW/CCA foram preparados e caracterizados. Por último as cinzas de casca de arroz (CCA), 10%HPW/CCA e 20% HPW/CCA, foram testados na reação de craqueamento. A metodologia utilizada para preparar os catalisadores 10% HPW/CCA, 20% HPW/CCA mostrou ser eficiente na obtenção de catalisadores suportados sobre CCA. Pode-se constatar mediante a análise química e os espectros de absorção no infravermelho que as cinzas de casca de arroz possuem elevados teores de sílica em sua composição (97,35%) e que está apresenta uma estrutura amorfa. Os testes catalíticos forneceram evidências de que o catalisador suportado sobre cinza de casca de arroz pode ser utilizado em reações de craqueamento de óleo de soja residual, com destaque para o catalisador com 20% de HPW HPW que reduziu a acidez do bio-óleo em 69,56%. Os bio-óleos gerados na segunda fração apresentam as propriedades físico-químicas dentro da faixa especificada para o diesel mineral, exceto, a viscosidade do bio-óleo obtido no craqueamento térmico utilizando a cinza de casca de arroz (CTC1).

**Palavras-Chave:** Bio-óleo. Craqueamento. Catalisador bifuncional.

## (ABSTRACT)

The global oil crisis coupled with rising demand for fuel and growing concern for the environment has encouraged the search for alternative sources of energy in Brazil and the world. The use of oils and fats for the production of biofuels is of great relevance since it would remove a pollutant from the environment and allow the generation of an alternative source of energy. Different catalysts have been tested in the process of cracking of oils in order to obtain a route with lower energy consumption and a product with better physicochemical characteristics and greater thermal stability. The purpose of the present work is to synthesize and characterize 12-tungstophosphoric acid (HPW) type catalysts supported on rice hull ash and test them for cracking of residual soybean oils. Initially rice husk was washed, leached with acid and calcined at the temperature of 600 ° C to obtain rice husk ash. Rice husk and ash were characterized by fluorescence, X-ray diffraction and infrared spectroscopy. Then, the 10% HPW / CCA and 20% HPW / CCA catalysts were prepared and characterized. Finally the rice husk ash (CCA), 10% HPW / CCA and 20% HPW / CCA, were tested in the cracking reaction. The methodology used to prepare the 10% HPW / CCA, 20% HPW / CCA catalysts proved to be efficient in obtaining catalysts supported on CCA. It can be seen from the chemical analysis and infrared absorption spectra that the rice husk ash has high silica content in its composition (97.35%) and that it has an amorphous structure. The catalytic tests provided evidence that the catalyst supported on rice hull ash can be used in cracking reactions of residual soybean oil, especially the catalyst with 20% HPW HPW which reduced the acidity of the bio-oil in 69 , 56%. The bio-oils generated in the second fraction have the physicochemical properties within the range specified for mineral diesel, except for the viscosity of the bio-oil obtained in the thermal cracking using the rice husk ash (CTC1).

**Keywords:** Bio-oil. Cracking. Bifunctional catalyst.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Produção de petróleo, segundo regiões geográficas (milhões barris/dia) .....	17
Figura 2- Consumo Doméstico e Produção do óleo de soja no Brasil.....	20
Figura 3- Hierarquia na estrutura do $H_3W_{12}O_{40}$ no estado sólido .....	29
Figura 4- Obtenção da Cinza de Casca de Arroz.....	29
Figura 5 – Casca de arroz, casca lixiviada e casca calcinada.....	30
Figura 6- Fluxograma da preparação dos catalisadores 10%HPW/CCA e 20% HPW/CCA...	30
Figura 7- Sistema contendo o HPW suportado em cinza de casca de arroz .....	31
Figura 8- Pré-tratamento do óleo de soja residual .....	31
Figura 9 - Sistema reacional utilizado nos experimentos de craqueamento térmico e termocatalítico.....	32
Figura 10 - Difratoograma de raios-X de cinza de casca de arroz calcinada a 600°C.....	37
Figura 11- Espectros na região do IV da casca de arroz calcinada a 600°C.....	38
Figura 12 - Difratoogramas de raios-X de CCA, HPW, 10%HPW/CCA e 20%HPW/CCA....	39
Figura 13- Frações líquidas obtidas no craqueamento térmico e termocatalítico .....	40

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
AOCS	American Oil Chemists' Society
ASTM	American Society for Testing and Materials
CA	Casca de Arroz Arroz
CAT	Casca de Arroz Tratada
CCA	Cinca de Casca de Arroz
CCA5	Cinza de Casca de Arroz Calcinada a 500°C
CCA6	Cinza de Casca de Arroz Calcinada a 600°C
CCA7	Cinza de Casca de Arroz Calcinada a 700°C
CT	Craqueamento Térmico
CTC1	Craqueamento Termocatalítico com catalisador CCA
CTC2	Craqueamento Termocatalítico com catalisador 10% HPW/CCA
CTC2	Craqueamento Termocatalítico com catalisador 20% HPW/CCA
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DRX	Difração de Raio- X
EDS	Energy Dispersive de Raio- X
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FRX	Fluorescência de Raio- X
GEE	Gases de Efeito Estufa
HPA	Heteropoliácidos
HPW	Ácido 12-tungstofosfórico
IA	Índice de Acidez
ISO	International Organization for Standardization

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OPEP	Organização dos Países Exportadores de Petróleo
PET	Politereftalato de Etileno
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
POMs	Polioxometalatos
PROALCOOL	Programa Nacional do Álcool

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
1.1 OBJETIVOS .....	16
<b>1.1.2 Específicos .....</b>	<b>16</b>
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>17</b>
2.1 CENÁRIO DOS BIOCOMBUSTÍVEIS NO MUNDO .....	17
2.2 ÓLEOS VEGETAIS COMO FONTE DE ENERGIA RENOVÁVEL .....	19
2.3 CRAQUEAMENTO TÉRMICO.....	21
2.4 CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO.....	23
2.5 CATALISADORES SUPORTADOS .....	25
2.6 CASCA DE ARROZ.....	26
2.7 ÁCIDO 12-TURGSTOFOSFÓRICO.....	27
<b>3 METODOLOGIA.....</b>	<b>28</b>
3.1 MATÉRIA-PRIMA UTILIZADA .....	28
3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	29
<b>3.2.1 Tratamento e calcinação da casca de arroz .....</b>	<b>29</b>
<b>3.2.2 Catalisadores HPW Suportado em Cinza de casca de arroz.....</b>	<b>30</b>
3.3 TRATAMENTO DO ÓLEO DE SOJA RESIDUAL .....	31
3.4 CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE SOJA RESIDUAL .....	31
3.5 CARACTERIZAÇÕES.....	33
<b>3.5.1 Casca de arroz e Cinzas .....</b>	<b>33</b>
3.5.1.1 Fluorescência de Raios X (FRX).....	33
3.5.1.2 Difração de Raios X (DRX).....	33
3.5.1.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	33

<b>3.5.2 Catalisadores 10%HPW/CCA e 20% HPW/CCA .....</b>	<b>34</b>
3.5.2.1 Difração de Raios X (DRX).....	34
<b>3.5.3 Caracterização das Propriedades Físico-Químicas do Óleo Residual e dos Bio-Óleos Obtidos na Segunda Fração Líquida.....</b>	<b>34</b>
3.5.3.1 Índice de Acidez .....	34
3.5.3.2 Massa Específica .....	34
3.5.3.3 Viscosidade .....	35
3.5.3.4 Índice de Refração.....	35
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>36</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CASCA E CINZA DE ARROZ.....	36
4.1.1 Análise Química.....	36
4.1.2 Difratomia de Raios-X.....	37
4.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho .....	37
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	38
4.2.1 Difratomia de Raios- X.....	39
4.3 TESTES CATALITICOS.....	40
4.4 ANÁLISES DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS BIO-ÓLEOS OBTIDOS NA REAÇÃO DE CRAQUEAMENTO .....	42
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>43</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>44</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Após a Revolução Industrial no século XIX a demanda energética mundial vem crescendo exponencialmente e cada vez maior é a necessidade de se obter fontes de energia renováveis.

A crise global do petróleo, que vem se agravando nas últimas três décadas, aliada ao aumento da demanda por combustíveis e à crescente preocupação com o meio ambiente, preconizou a busca por fontes alternativas de energia no Brasil e no mundo (POUSA; SANTOS ; SUAREZ, 2007).

A grande preocupação que atinge o mundo inteiro é a poluição, e o descarte inadequado de óleos residuais, responsáveis por enorme impacto no ecossistema pois cada litro de óleo despejado no esgoto tem potencial para poluir cerca de um milhão de litros de água (HOCEVAR, 2005). O óleo descartado causa mau cheiro, diminui a área de contato entre a superfície da água e o ar atmosférico, impedindo a transferência do oxigênio da atmosfera para a água e, os óleos e graxas em seu processo de decomposição, reduzem o oxigênio dissolvido elevando a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), causando alterações no ecossistema aquático (DABDOUB, 2006).

A reciclagem de óleo residual para a produção de biocombustível apresenta várias vantagens, a primeira, de cunho tecnológico, uma vez que dispensa o processo de extração do óleo, a segunda, de cunho econômico pelo baixo custo desta matéria-prima e por último de cunho ambiental.

Dentre as diversas rotas tecnológicas, o craqueamento térmico de óleo e gorduras apresenta-se como uma ótima alternativa, uma vez que a reação modifica as características do material, possibilitando transformar em uma mistura de compostos, com propriedades físico-químicas semelhantes aos combustíveis líquidos derivados do petróleo (SANTOS, 2007).

A reação de craqueamento na presença de catalisador fornece uma rota reacional com uma menor quantidade de energia térmica para romper as ligações químicas, como também diminui o tempo total de reação induzindo a formação de maiores frações de certos produtos, além de aumentar o rendimento total da reação em relação ao processo realizado na ausência de catalisador (QUIRINO, et al.,2009 e RIBEIRO, 2006).

As tecnologias atuais necessitam de materiais com combinação de propriedades que não encontradas nos catalisadores convencionais. Desta forma, surge como alternativa aos catalisadores bifuncionais, os quais possuem dois tipos de sítios ativos: sítios ácidos e

metálicos, geralmente eles consistem de um metal de transição d, suportados em matrizes de elevada área superficial. Dentre as diversas superfícies inorgânicas que podem servir de suporte para obtenção destes materiais, destacar-se os óxidos derivados de metais e sílica cuja química de modificação vem sendo bastante explorada (WEN et al, 2008)

O intuito da pesquisa foi aplicar cinza da casca de arroz e catalisadores heteropoliácido suportados em cinza, no craqueamento de óleo de soja residual, na obtenção do bio-óleo.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Geral

Avaliar a viabilidade da aplicação de cinza de casca de arroz e de catalisadores suportados em cinza na reação de craqueamento de óleo de soja residual.

### 1.1.2 Específicos

- Lixiviar com ácido a casca de arroz e tratar termicamente.
- Caracterizar a casca, cinza de casca de arroz através da difração de raios-X (DRX), espectrometria de fluorescência de raios-X e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).
- Preparar e caracterizar catalisadores contendo 10, 20% de HPW impregnado sobre cinza de casca de arroz.
- Testar a atividade catalítica dos catalisadores 10%HPW/CCA, 20% HPW/CCA e CCA na reação de craqueamento de óleo de soja residual.
- Caracterizar os bio-óleos obtidos no craqueamento térmico e termocatalítico dos óleos residuais por índice de acidez, massa específica e viscosidade cinemática.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

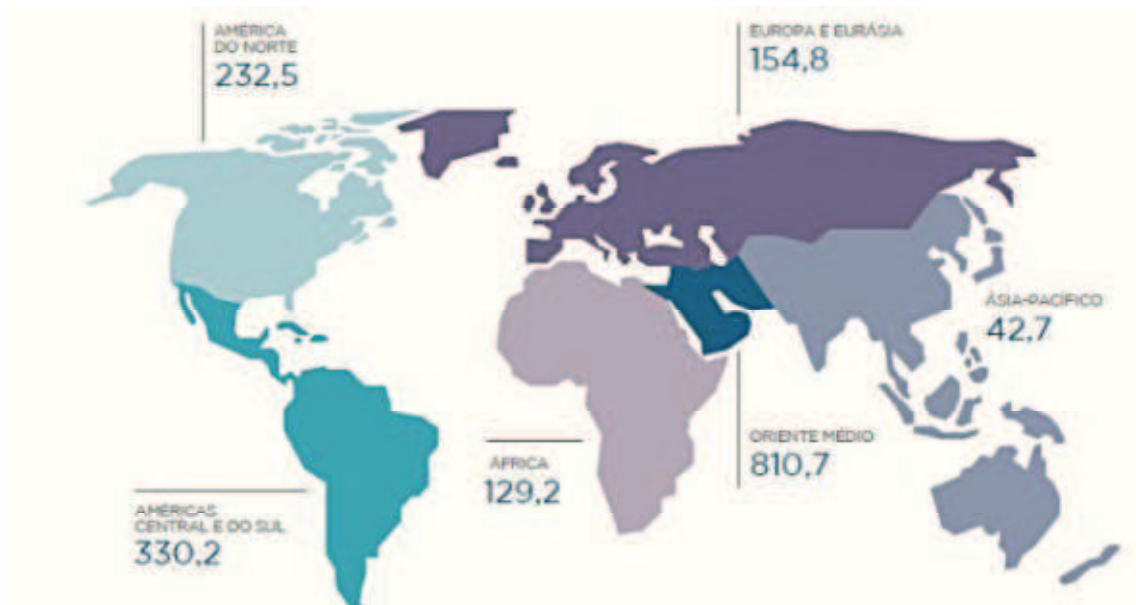
### 2.1 CENÁRIO DOS BIOCOMBUSTÍVEIS NO MUNDO

O Brasil é um país de dimensões intercontinentais detentor de um enorme potencial energético. No que tange ao potencial petrolífero, o país possui 28 bacias sedimentares distribuídas pelo território brasileiro e cujo potencial de extração e de produção de petróleo é de cerca 2,3 milhões barris/dia. (GIAMBIAGI et. al., 2013).

As reservas de petróleo estão distribuídas ao longo do globo de forma bastante irregular em virtude de algumas áreas geográficas possuírem características geológicas propícias à formação e acumulação de quantidades significativas de petróleo (ALMEIDA, 2015).

No ano de 2014, as reservas mundiais de petróleo atingiram a marca de 1,7 trilhões de barril, onde se pode observar por regiões geográficas na Figura 1. Desse total, 71,6% são provenientes de países membros da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP), alcançando a cifra de 1,2 trilhões de barris (ANP, 2015).

**Figura 1-** Produção de petróleo, segundo regiões geográficas (milhões barris/dia)



Fonte: ANP, 2015.

De acordo os dados da Agencia Internacional de Energia (2009), entre os anos de 2007 e 2030, a demanda mundial de energia deverá aumentar 1,5% ao ano, o que representa um aumento global de 40%. Para atender o elevado aumento na demanda energética do globo, tem-se buscado incansavelmente fontes alternativas de energia que possam manter as necessidades

do desenvolvimento econômico equilibradas com um conjunto de medidas que satisfaçam as necessidades da população.

Os governos ao redor do mundo se voltam em busca de combustíveis renováveis. Os biocombustíveis oferecem várias vantagens sobre os combustíveis de origem fósseis, especialmente no que diz respeito à redução da dependência do petróleo, minimizando gases de efeito estufa (GEE) e assegurando a continuidade financeira e o estilo de vida para agricultores e comunidades agrícolas dependentes (CHARLES; RYAN, 2007).

A utilização de combustíveis derivados da biomassa vem sendo apontada como uma alternativa capaz de minimizar estes problemas. Programas incentivando a produção e uso de biocombustíveis foram implantados em vários países nas últimas décadas, como o etanol e o biodiesel no Brasil e nos Estados Unidos (CORDEIRO; RAMOS, 2010).

De acordo com o art. 6º, inciso XXIV da Lei n. 9.478/97 biocombustíveis são substância derivada de biomassa renovável, tal como biodiesel, etanol e outras substâncias estabelecidas em regulamento da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustível (ANP), que pode ser empregada diretamente ou mediante alterações em motores a combustão interna ou para outro tipo de geração de energia, podendo substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.

Os choques do petróleo ocorridos nas décadas de 70 e 80, conduziram o Governo a criar um programa de produção de etanol para substituir o uso de gasolina. O programa Pró-Álcool durou três décadas e conseguiu criar um mercado economicamente competitivo entre o etanol e a gasolina. No entanto, o final de 1980 marcou um período de crise para o Pro-Álcool devido ao aumento excessivo no preço do açúcar, matéria-prima utilizada na produção de etanol (RAELE et al., 2014).

Atualmente diversos tipos de biocombustíveis renováveis vêm sendo produzidos e o bio-óleo vem ganhando espaço no cenário nacional e internacional por ser um líquido renovável originado do processo de craqueamento de biomassas.

Estudos vêm sendo realizados sobre a estabilidade do bio-óleo ao longo de sua estocagem, assim como a avaliação do seu desempenho e possibilidade de mistura com combustíveis de origem fóssil estão sendo realizados (GUEDES et al., 2010).

Estudos apontam que a utilização de biocombustíveis reduz a emissão de gases poluentes na atmosfera, o biodiesel derivado de oleaginosas pode reduzir o efeito estufa a partir da diminuição de dióxido de carbono na atmosfera, uma vez que, o biodiesel etílico pode apresentar 100% de CO<sub>2</sub> reabsorvido ou 78% de reabsorção de CO<sub>2</sub> por biodiesel metílico,

sendo estas taxas de absorção relacionadas à fase de crescimento das oleaginosas (PACHECO, 2003).

## 2.2 ÓLEOS VEGETAIS COMO FONTE DE ENERGIA RENOVÁVEL

Devido à crise de fornecimento de petróleo e de seus derivados causada pela Segunda Guerra Mundial entre 1930 e 1945, o óleo vegetal in natura foi utilizado nos motores como combustível alternativo em situações emergenciais. Nesta mesma época diferentes países, como a China, utilizaram o óleo de tunge modificado, pelo processo de pirólise de diferentes triglicerídeos, para substituir a gasolina e o diesel fóssil (SUAREZ, 2005; SUAREZ MENEGHETTI, 2007). No Brasil foi na década de 1940, que ocorreu às primeiras tentativas de aproveitamento energético dos óleos e gorduras, em motores à combustão interna.

Os óleos e gorduras animais e vegetais por se tratar de uma fonte de energia renovável e, por seu uso sustentável não provocar danos ao meio ambiente, vem sendo largamente investigados (RAMOS et al., 2003; MEHER; SAGAR; NAIK, 2006; MARCHETTI, MIGUEL; ERRAZU, 2005; MAHER; BRESSLER, 2007)

No entanto, o uso direto de óleos vegetais como combustível para motores é problemático, devido às suas elevadas viscosidades e densidades. Por isso, vem sendo utilizadas novas tecnologias, para transformar os óleos vegetais em combustíveis, com propriedades físico-químicas semelhantes a dos combustíveis líquidos derivados do petróleo.

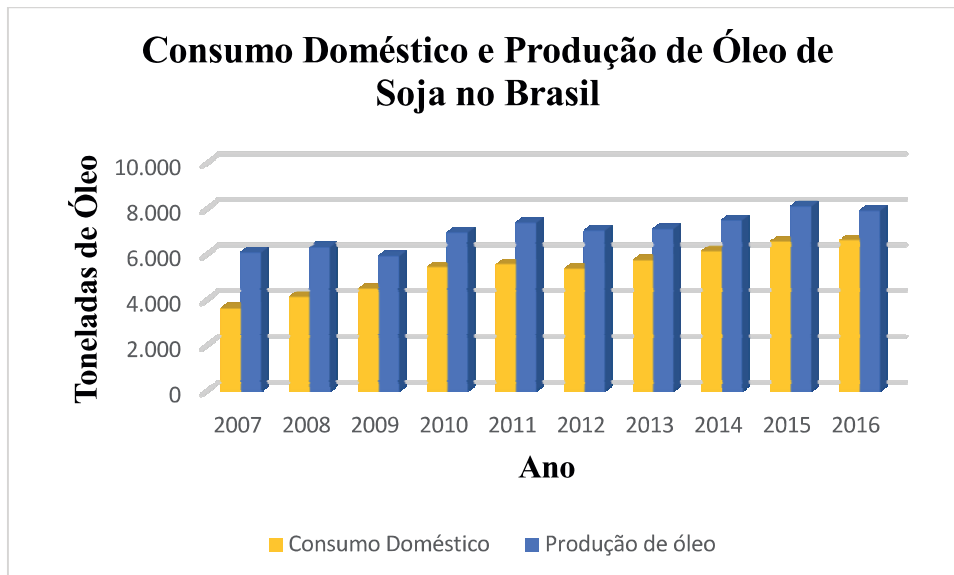
De acordo com o Ministério do Meio Ambiente (2014) o Brasil possui uma posição estratégica no cenário internacional de produção e consumo de biomassa para fins energéticos. Isso é possível devido à situação geográfica privilegiada do país, que recebe intensa radiação solar ao longo de todo o ano. Outro ponto importante é a grande disponibilidade de terra disponível para agricultura, com solos que apresentam boas características e condições climáticas favoráveis. Por isso destaca-se como um país de grande potencial na produção de biocombustível (SCHUCHARDT, SERCHELI; VARGAS, 1998). No Brasil, existem diversas oleaginosas cujas sementes possuem óleo com alto potencial para serem empregadas na produção de biocombustível (ALMEIDA, 2015).

Os óleos vegetais representam um dos principais produtos extraídos de plantas, sendo que aproximadamente dois terços são usados em produtos alimentícios, fazendo assim parte integrante da dieta humana. O óleo de soja é o mais utilizado no mundo, apresenta cor levemente amarelada, límpida, com odor e sabor suave característico. É bastante utilizado no

ramo alimentício, tanto domiciliar quanto na indústria. Apresenta alto teor de ácido linoleico, além de ácido oleico e ácido linolênico (Revista Food Ingredientes Brasil, 2014).

O Brasil está entre os maiores produtores de óleo de soja do mundo e é o segundo maior produtor do grão, atrás apenas dos Estados Unidos (EMBRAPA, 2017). Na Figura 2 está representada a produção e consumo do óleo de soja no Brasil no período de 2007 a 2016. É possível observar que o consumo de óleo de soja é bem elevado, o que gera uma carga de triglicerol residual bastante elevada e o descarte inadequado desse em esgotos e aterros sanitários provoca vários danos ao meio ambiente. Cada litro de óleo despejado no esgoto tem potencial para poluir cerca de um milhão de litros de água, o que equivale à quantidade que uma pessoa consome ao longo de quatorze anos de vida (HOCEVAR, 2005).

**Figura 2-** Consumo doméstico e produção do óleo de soja no Brasil



Fonte: ABIOVE, 2017.

O óleo, depois de usado, torna-se um resíduo indesejado e sua reciclagem como biomassa não só retiraria do meio ambiente um poluente, mas também permitiria a geração de uma fonte alternativa de energia. Entre as vantagens da reutilização dos óleos residuais estão a diminuição do preço da matéria prima em cerca de duas a três vezes em relação ao valor dos óleos virgens (UZUN et al., 2012), o aumento de energia renovável produzida e a não interferência na produção de alimentos (ZHANG et al., 2014). As tecnologias de conversão termoquímica têm sido usadas para reduzir o impacto ambiental de restos orgânicos e extrair energia e produtos químicos desses resíduos (XIU et al., 2010).

É importante ressaltar que durante o processo de fritura ocorrem alterações físico-químicas no óleo como: aumento da viscosidade; aumento do calor específico; diminuição do número de iodo (número proporcional ao teor de insaturação do composto); mudança na tensão superficial; mudança no aspecto; aumento da acidez devido à formação de ácidos graxos livres; odor desagradável e aumento da tendência do óleo em formar espuma (COSTA et al., 2000).

O teor de acidez é uma das principais características que confere qualidade aos óleos vegetais, essa propriedade está diretamente relacionada com a qualidade da matéria-prima, com o processamento e, principalmente, com as condições de conservação dos óleos vegetais. Outra propriedade importante é índice de refração que é característico para cada tipo de óleo, e está relacionado com o grau de saturação das ligações, mas é afetado por outros fatores tais como: teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamentos térmicos (ALMENIDA et al., 2011). A Tabela 1 exibe valores de algumas propriedades do óleo de soja antes do processo de degradação.

**Tabela 1-** Propriedades físico-química do óleo de soja

Propriedades	Valor padrão
Índice de saponificação	180- 220 mg KOH/g
Densidade	0,910 – 0,922 g/ml
Índice de acidez	110-150 mg KOH/g
Índice de refração	1,466 -1,470
Viscosidade cinemática	36,8 cSt.

**Fonte:** ANVISA, 1999.

### 2.3 CRAQUEAMENTO TÉRMICO

O processo de craqueamento de triglicérides consiste na transformação, a elevadas temperaturas (300 a 700°C), dos constituintes destes em diversos tipos de hidrocarbonetos e compostos oxigenados.

O processo de craqueamento térmico, ou pirólise, constitui um processo alternativo para produção de biocombustíveis a partir de fontes renováveis (MOTA *et al.*, 2014). Ao longo do craqueamento a degradação do composto é realizada em atmosfera ausente de oxigênio ou de quaisquer outros compostos oxigenados (FRÉTY *et al.*, 2014).

As reações que formam o processo pirolítico poderão ocorrer de forma lenta ou rápida, a depender da taxa de aquecimento, do tempo de permanência da amostra e da velocidade de

condensação dos produtos obtidos (ALSBOU; HELLEUR, 2013). A partir do craqueamento é possível obter quatro diferentes frações: gasosa, aquosa (água ácida, correspondente ao vapor d'água condensável), orgânica (voláteis que quando condensados geram o bio-óleo) e sólida. (ALSBOU; HELLEUR, 2013; WILLIAMS; HORNE. 1995; ADJAYE, KATIKANENI; BAKHSHI, 1996; DANDIK et al., 1998). A fase gasosa é constituída geralmente por CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> e hidrocarbonetos leves, enquanto que o líquido orgânico, por hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos e compostos oxigenados como aldeídos e ácidos carboxílicos.

As reações de craqueamento são extremamente complexas e envolvem muitas reações paralelas e consecutivas. Desse modo, vários produtos podem ser obtidos, desde parafinas, olefinas cíclicas e lineares, até compostos oxigenados como ácidos carboxílicos, cetonas, ésteres e aldeídos (DEMIRBAS, 2009).

Diversas reações orgânicas estão envolvidas ao longo do craqueamento térmico de óleos vegetais, dificultando a descrição de todas as etapas presentes no decorrer do processo. Alguns autores tentaram descrever as reações de craqueamento por meio de esquemas e mecanismos de reações, inclusive radicalare (ALMEIDA, 2015).

O processo de craqueamento pode ser realizado utilizando apenas elevadas temperaturas para provocar o rompimento das ligações químicas (craqueamento térmico) ou com a adição de catalisadores (craqueamento termocatalítico) que pode favorecer determinadas rotas reacionais e conseqüentemente alterar a composição final dos produtos (MAHER e BRESSLER 2007). Segundo Benedito et al. (2000) a conversão de óleos vegetais a hidrocarbonetos, pelo processo de craqueamento é uma possibilidade promissora para a obtenção de combustíveis líquidos alternativos, uma vez que, a composição química das misturas de hidrocarbonetos obtidas é próxima daquela dos derivados do petróleo.

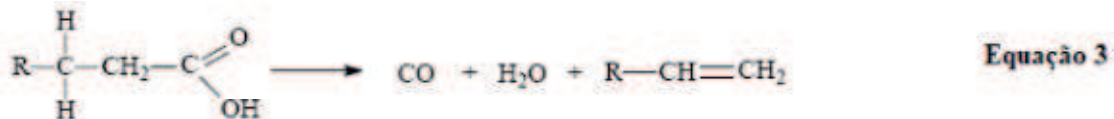
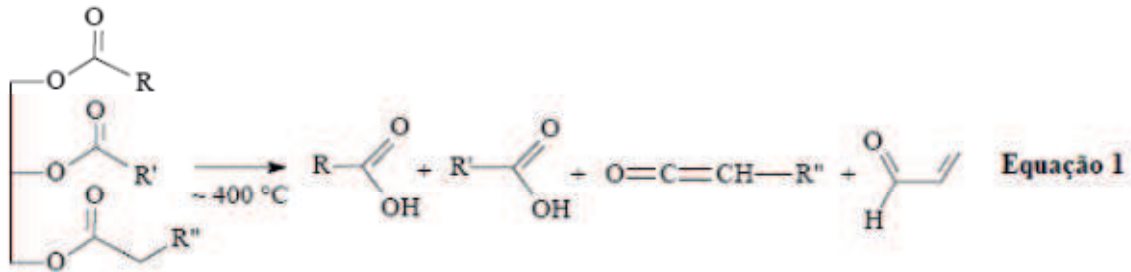
No craqueamento de óleos vegetais Prado e Filho (2009) observaram a presença de duas etapas sucessivas e distintas.

A primeira etapa corresponde à formação de ácidos carboxílicos a partir do rompimento de ligações C-O entre a parte glicéridica e o restante da cadeia do óleo ou gordura (Equação 1). Nesta etapa ocorre a reação global para o craqueamento primário. Na segunda etapa, também conhecida como craqueamento secundário, ocorre a desoxigenação dos ácidos carboxílicos produzidos durante o craqueamento primário, conduzindo à formação de hidrocarbonetos com características semelhantes aquelas dos produtos de origem fóssil (ALMEIDA, 2015).

As principais reações que ocorrem no craqueamento secundários para a transformação dos ácidos carboxílicos são a descarboxilação e a descarbonilação. Na descarbonilação são formados alcenos, água e monóxido de carbono. Na descarboxilação são formados alcanos e



dióxido de carbono. Nas Equações 2 e 3 são apresentadas as reações de descarbonilação e descarboxilação, respectivamente.



Fonte: AGEITEC, 2017.

A decomposição de óleos e gordura pelo craqueamento leva a formação de ácidos carboxílicos, acroleína e cetenos. Os cetenos e acroleína são menos estáveis que os ácidos carboxílicos e se degradam formando os hidrocarbonetos oxigenados pesados, tais como ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos e ésteres, sendo este o passo dominante na primeira etapa da reação. Em seguida, ocorre a descarbonilação, que dá origem ao CO e à água e a descarboxilação, a qual origina o CO<sub>2</sub>. Esse processo é comum nos triacilglicerídeos saturados e insaturados, porém, a natureza do triacilglicerol interfere no caminho reacional (DANDIK; AKSOY, 1998; MAHER; BRESSLER, 2007; SUAREZ et al., 2007a).

## 2.4 CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO

A presença do elevado teor de compostos oxigenados na composição do bio-óleo obtido no processo de craqueamento térmico eleva sua acidez, impossibilitando seu uso como combustível. Por isso a necessidade da eliminação do oxigênio para transformar o bio-óleo em um combustível líquido. Desta forma podendo se tornar uma opção viável para substituir os combustíveis fósseis (FRENCH; CZERNIK, 2010).

O craqueamento termocatalítico surge como alternativa para remoção do oxigênio presente no bio-óleo. Essa desoxigenação ocorre com o auxílio de catalisadores que atuam de forma seletiva através de reações de desidratação, descarboxilação e descarbonilação (ALMEIDA, 2015).

O craqueamento termocatalítico é caracterizado pelo o uso de catalisadores na reação, a fim de favorecer determinadas rotas reacionais. A utilização dos catalisadores não altera significativamente a composição dos produtos porem, afeta a distribuição dos mesmos, uma vez que facilita ou dificulta determinadas etapas do craqueamento secundário (WILLIAMS; HORNE, 1995; IDEM et al., 1997; CHEW; BHATIA, 2009; KUBICKA; KALUZA, 2010). Enfim a incorporação de catalisadores ao processo de craqueamento térmico de óleos vegetais poderá alterar significativamente a composição final dos produtos, facilitando ou dificultando determinadas rotas do processo (KUBICKA; KALUZA, 2010).

No craqueamento de óleos e gorduras o catalisador é responsável por fornece uma rota reacional com uma menor quantidade de energia térmica para romper as ligações químicas; diminui o teor dos compostos oxigenados da fração orgânica obtida, que dão maior acidez e viscosidade ao biocombustível; diminui o tempo total de reação; induz a formação de maiores frações de certos produtos; aumentar o rendimento total da reação em relação ao processo realizado na ausência de catalisador (QUIRINO, 2006; RIBEIRO, 2006; SUAREZ; et al., 2007; BENSON et al., 2009).

Pesquisas sobre craqueamento termocatalítico de óleos vegetais, apontam que o rendimento e a distribuição dos produtos são dependentes das condições operacionais empregadas e das características do catalisador utilizado, como densidade, força e distribuição dos sítios ácidos, tamanho e estrutura de poros e área superficial (BRIDGWATER, 2003; BELLAVER; ZANOTTO, 2004; MORCELIN; ASSIS, 2007; SUAREZ et al., 2009; PRADO, 2009).

Diversos trabalhos sobre craqueamento térmico e termocatalítico foram realizados utilizando diferentes matérias-primas como; óleo de babaçu e palma (ALENCAR; CRAVEIRO, 1983) óleo de canola (IDEM, KATIKANENI; BAKHSHI, 1996, óleo de soja (SCHWAB et al., 1988; RODRIGUES, 2007), óleo de macaúba, mamona e dendê (SOARES et al., 2004), e banha de porco (ADEBANJO, DALAI; BAKHSHI, 2005). Santos (2007) estudou o craqueamento térmico, da borra de óleo de soja, da gordura de franco e do sebo de boi e concluiu que a amostras apresentaram taxa de conversão de até 56% em combustíveis líquidos (craqueado) semelhante ao diesel. Dentre as amostras estudadas a gordura de frango

foi a que apresentou menor rendimento em fração líquida, indicando, portanto, que o rendimento depende da natureza da amostra.

Diferentes tipos de catalisadores sólidos vêm sendo pesquisados, no intuito de converter óleos vegetais e gorduras animais em biocombustíveis capazes de substituir os combustíveis líquidos derivados do petróleo. Dentre os principais catalisadores ativos para o craqueamento, destacam-se as peneiras moleculares micro e mesoporosas, metais de transição, argilas pilarizadas, sílica, alumina, óxidos metálicos (VONGHIA et al., 1995; SANTOS et al., 1998; LIMA et al., 2004; BENSON et al., 2009; LUZ JÚNIOR. 2010; OLIVEIRA, 2010).

## 2.5 CATALISADORES SUPORTADOS

Os catalisadores são substâncias que em pequenas quantidades, aumentam a velocidade de uma reação para se atingir o equilíbrio químico, sem serem consumidos no processo (CARREÑO et al., 2004).

Os catalisadores suportados são aqueles onde a natureza da superfície das partículas, contendo a fase ativa é quimicamente diferente do interior; esse interior ou suporte é geralmente um composto que sozinho não pode fazer a transformação química desejada. Os catalisadores suportados possuem maior utilização industrial. O suporte confere ao catalisador porosidade e resistência mecânica. Se for inativo do ponto de vista catalítico o catalisador será dito monofuncional e, se ativo, o catalisador será bifuncional (LEMCOFF; SING, 1977).

### 2.5.1 Catalisadores bifuncionais

Os catalisadores bifuncionais são sólidos complexos, apresentando dois ou mais tipos de sítios de natureza diferentes, cada um permitindo a obtenção de um dos intermediários (carbocátion e carboânion) da reação. Por isso, em alguns casos, a utilização de catalisadores bifuncionais, onde ambas as funções são bem balanceadas, pode apresentar seletividades nunca alcançadas em reações catalisadas por catalisadores monofuncionais.

Os catalisadores bifuncionais apresentam dois tipos de sítios ativos: sítios ácidos e metálicos. Geralmente eles consistem de um metal de transição d, especialmente os do grupo VIII suportados em suporte ácido, como alumina, zeólita ou óxidos mistos.

Dentre as suas inúmeras aplicações destacam-se os processos industriais de refino do petróleo e processos usados na indústria petroquímica. Esses catalisadores têm sido

preferencialmente utilizados, em detrimento dos catalisadores sólidos puramente ácidos em função do balanço favorável entre a eficiência e custo.

Catalisadores bifuncionais contendo metais ativos como platina, molibdênio, Ácido 12-tungstosfosfórico, níquel ou cobalto suportado em zeólitas ou em sílica, podem ser usados em diversas reações de interesse industrial, como nas reações de craqueamento de óleos vegetais e animais obtenção de combustíveis (TANABE; HOLDERICH, 1999).

## 2.6 CASCA DE ARROZ

A casca de arroz é um resíduo abundante proveniente do beneficiamento do arroz, composta de 50% de celulose, 30% de lignina e 20% de sílica, em base anidra.

Quando não queimadas, são descartadas no meio ambiente, em terrenos baldios ou em mananciais, provocando poluição ambiental. Do processo de queima das cascas de arroz sobram, ainda, as cinzas, cujo destino está em aberto. A casca de arroz é o resíduo vegetal que mais produz cinzas quando queimada. Por outro lado, a queima desse resíduo produz cinzas com teor de sílica entre 85 e 98% (DELLA, 2001). Se a queima é realizada de forma controlada, é possível a obtenção de sílica altamente reativa, tal reatividade é gerada pela presença de grupos silanóis (Si-OH) presentes na estrutura da sílica (BARBY et al, 1993).

Em geral, os principais elementos inorgânicos presentes nas cinzas dos combustíveis de biomassa são o Cálcio (Ca), potássio (K), sódio (Na), silício (Si) e fósforo (P). Ressaltando que alguns destes nutrientes são muito importantes para o solo (UMAMAHESWARAN; BATRA, 2008).

O principal componente das cinzas de casca de arroz (CCA) gerada com moderadas temperaturas de combustão é a sílica amorfa (SiO<sub>2</sub>), em concentrações compreendidas entre 80 e 97% (ANGEL et al., 2009). A cristalinidade e a estrutura mineral dependem das características dos processos de combustão empregados, que resulta numa estrutura mineral das cinzas de casca de arroz (CCA) normalmente constituída por cristobalita, quartzo e tridimita (UMAMAHESWARAN; BATRA, 2008).

A sílica proveniente da CCA pode ser usada como precursor para a síntese de diversos materiais como, por exemplo, catalisadores, tanto pelo emprego direto da cinza ou após um processo de extração e purificação da sílica (ANGEL et al., 2009) uma vez que apresenta uma área superficial alta, ponto de fusão elevado e porosidade alta (BRAGA, 2007).

Diversos estudos foram realizados no intuito de determinar uma rota de extração de sílica pura a partir da casca de arroz. Segundo Souza e Yamamoto (1999) e Della (2001) a sílica gel,

ou pó de sílica, podem ser obtidos a partir de cinza de casca de arroz por um método simples que consiste, em submeter cascas de arroz a um tratamento químico, geralmente utilizando ácido clorídrico, ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio seguido do processo de queima que pode resultar de dois tipos distintos de cinzas, a clara e a escura, que dependem do tempo de queima e da temperatura (RODRIGUES; BERALDO, 2010).

A cinza clara é obtida com condições de temperatura de queima da ordem de 700 a 1000 °C e com um tempo de patamar de queima de duas horas. Esta cinza apresenta menor quantidade de carbono residual e a sílica constituinte cristaliza-se na forma de quartzo. Para temperaturas na ordem de 450 a 700 °C, com um patamar de queima de 3 a 4 horas, é obtida a cinza escura, que apresenta maior quantidade de carbono residual quando comparada a cinza clara e não é cristalizada, permanecendo a sílica no estado amorfo (FERRO; SILVA; WIEBECK, 2007).

O uso da sílica de cinza de casca de arroz tem sido reportado na preparação de zeólitas (THUADAIJ et al, 2012) de catalisadores metálicos suportados (CHENG, et al. 2012) e em processo de adsorção de íons metálicos (FENG, et al. 2004). De acordo com Foletto et al. (2005) a cinza está sendo empregada como alternativa tecnológica para o aproveitamento da casca, dentre suas aplicações podemos citar: a produção de carbetos de silício (SiC), usado como reforço na produção de cerâmicas resistentes e componentes de matrizes metálicas; produção de sílica pura, usada como purificador, catalisador ou reagente; uso como carga de polímeros, como reforço em borrachas, para promover melhores propriedades mecânicas; produção de cimento e uso em concreto, pois diminui a resistência a compressão, além de aumentar a durabilidade do concreto e reduzir a porosidade, o que o torna mais resistente a intempéries, abrasão e outros.

Nos últimos anos, tem-se investido cada vez mais em pesquisas para transformação das cinzas de casca de arroz, até então consideradas resíduos industriais, em subproduto de interesse comercial.

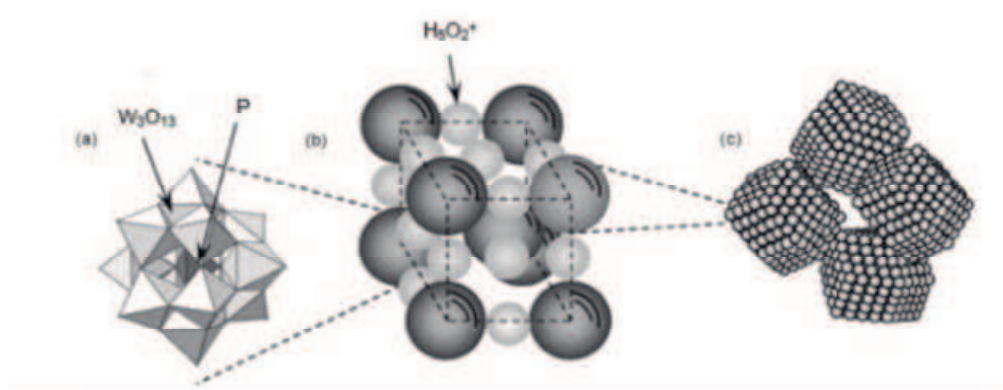
## 2.7 ÁCIDO 12-TURGSTOFOSFÓRICO

O ácido 12-tungstofosfórico (HPW) é um heteropoliácido a base de fósforo e tungstênio, que se apresenta geralmente na forma hidratada é obtido fazendo evaporar uma solução composta por ácido fosfórico e ácido metatungstico. Faz parte da classe dos polioxometalatos (POMs), estes que têm suas aplicações largamente demonstradas em diferentes áreas, por

apresentarem propriedades adequadas para aplicações tecnológicas, como solubilidade, acidez e potencial redox (CALIMAN et al., 2005 e OLIVEIRA, 2007).

Dentre os heteropoliácidos o HPW é considerado o mais forte. Sua estrutura, mostrado na Figura (3), é dividida em três partes: primária, composta pelo ânion de Keggin, secundária, porção que envolve prótons e água, e a terciária, que indica o crescimento tridimensional. O ânion de Keggin consiste de um  $\text{PO}_4$  central cercado por doze octaedros de  $\text{WO}_6$ . Cada octaedro ( $\text{WO}_2$ ) compartilha átomos de oxigênio através das arestas formando tríades  $\text{W}_3\text{O}_{13}$ . As tríades são conectadas através dos átomos de oxigênio dos vértices. De forma similar ao HSiW, o HPW também forma estruturas secundarias de  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  ligadas aos átomos de oxigênio terminais dos quatro poliânions. (CALIMAN et al, 2003; DIAS et al, 1999).

**Figura 3-** Hierarquia na estrutura do  $\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{40}$  no estado sólido



a) Estrutura primária; b) estrutura secundária, c) estrutura terciária.

Fonte: KAMIYA, et al., 2008.

Os heteropoliácidos (HPA) vêm se destacando como catalisadores, principalmente devido a sua alta reatividade, seletividade, terem boa estabilidade térmica e serem solúveis em diversas substâncias, desde compostos polares a solvente (CORMA; CHEM, 1997) Assim, o desenvolvimento de catalisadores sólidos, com ácido 12-tungstosfórico immobilizados em materiais como sílicas, carvões ativados, zeólitas, resinas de trocas iônicas, aluminas, entre outros tem sido explorado em distintas reações (GIANNETO,1990; BAERLOCHER, MCCSKER; OLSON, 2007).

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 MATÉRIA-PRIMA UTILIZADA

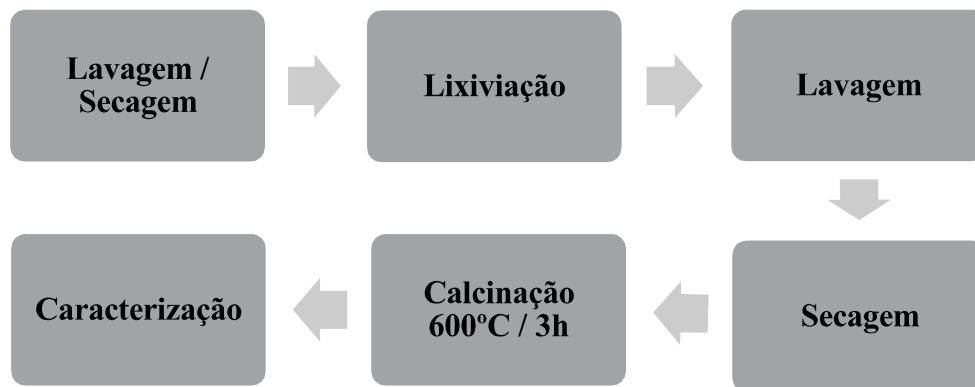
A casca de arroz é oriunda de um pequeno plantio de subsistência localizado na zona rural da cidade de Araripina-PE. O óleo de soja utilizado nos processos de craqueamento térmico e termocatalítico foi coletado em residências de alunos da Universidade Estadual da Paraíba e armazenados em garrafas plásticas, tipo PET.

### 3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

#### 3.2.1 Tratamento e calcinação da casca de arroz

A metodologia adotada Figura (4) foi baseada no estudo realizado por Della et. al. (2006), com algumas modificações. A cascas de arroz foi lavada com água destilada, em seguida, foi lixiviada com ácido clorídrico 2 M a 100°C por 2 horas. Após esse processo, a casca foi lavada com água destilada até pH entre 5-6 e seca em estufa a 60°C por 24 h. Após percorrido esse tempo a CA foi calcinada em uma mulfla da marca Quimis com taxa de aquecimento 13°C/min na temperatura de 600°C por 3 horas.

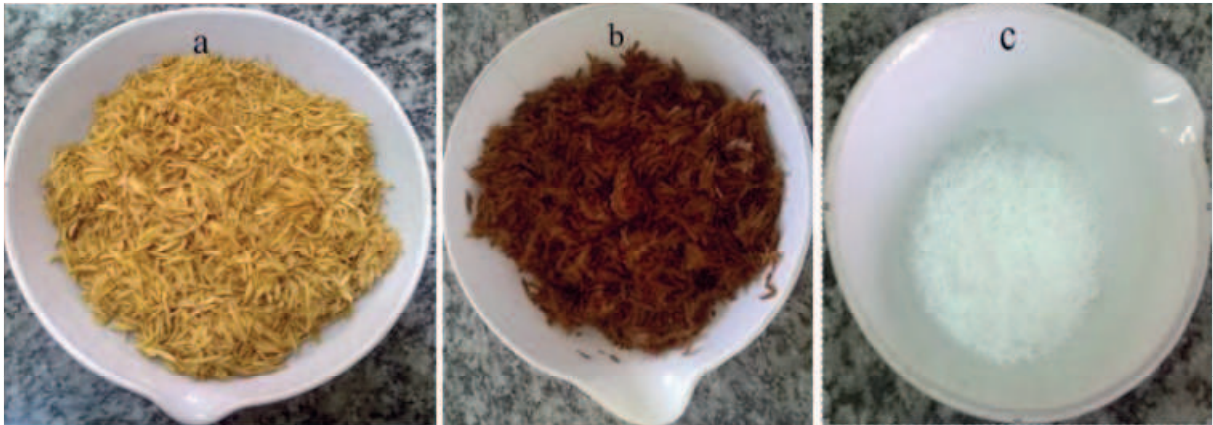
**Figura 4-** Obtenção da Cinza de Casca de Arroz



Fonte: PRÓPRIA, 2017.

Na Figura 5 mostra a casca de arroz natural, lixiviada e calcinada. É possível observa que o processo de lixiviação provoca o escurecimento da CA.

**Figura 5** – Casca de arroz, casca lixiviada e casca calcinada



a) Casca de arroz lavada com água

b) Casca lixiviada

c) Casca lixiviada e calcinada.

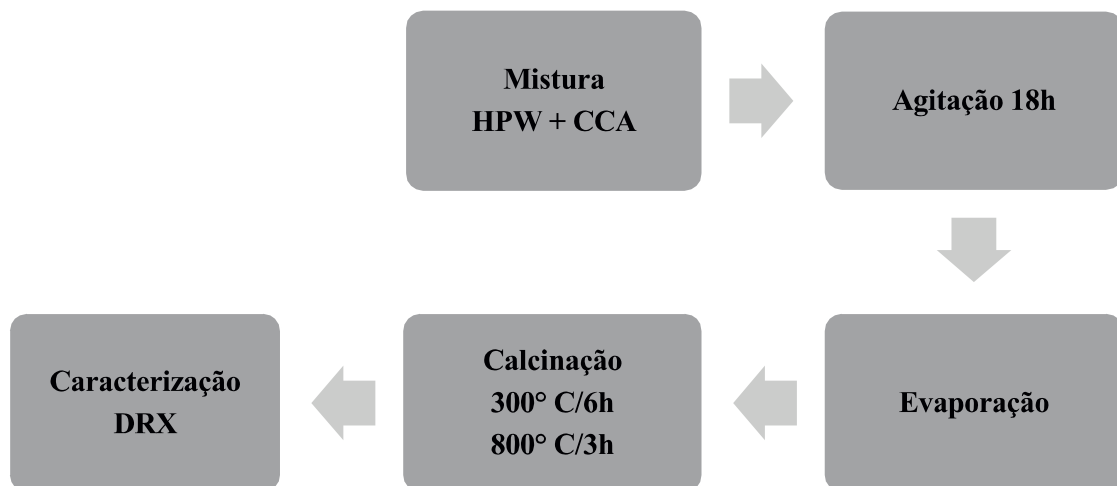
Fonte: PRÓPRIA, 2017.

### 3.2.2 Catalisadores HPW Suportado em Cinza de casca de arroz

#### 4.4 PREPARO DOS CATALISADORES 10 e 20%HPW/VERMICULITA ÁCIDA

Os catalisadores foram preparados por impregnação, via evaporação, na proporção 10% e 20% de HPW (ácido 12tungstosfórico), de acordo a metodologia descrita por Braga (2007), com algumas adaptações. As etapas do processo de obtenção são mostradas na Figura (6).

Figura 6- Fluxograma da preparação dos catalisadores 10%HPW/CCA e 20% HPW/CCA



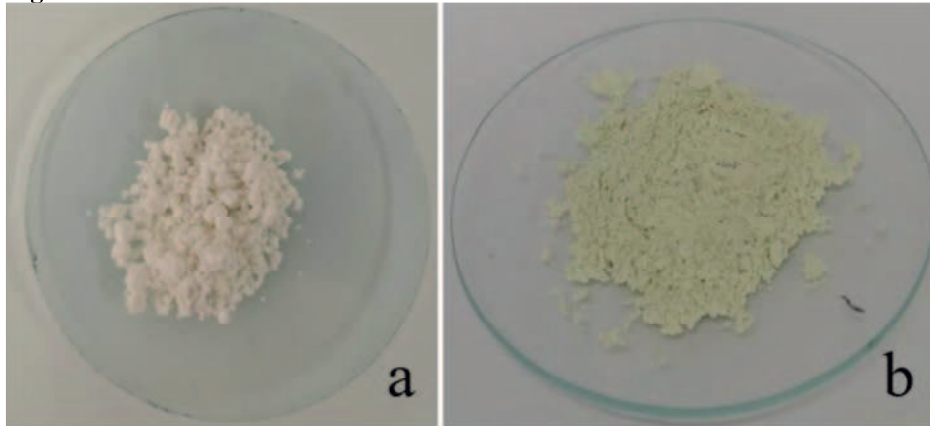
Fonte: PRÓPRIA, 2017.

O HPW foi diluído em uma solução de ácidos clorídrico 0,1 M (10 mL de ácido para cada 1 grama de catalisador) e em seguida, adicionado em um recipiente com a cinza da casca de arroz. A mistura foi deixada sobre agitação por 18 horas e logo após o ácido clorídrico foi evaporado a temperatura inferior a 80°C. A calcinação foi realizada na temperatura de 300°C



por 6h e 800°C por 3 horas com taxa de aquecimento 14°C/min. Obtendo assim os catalisadores o HPW suportado em cinza de casca de arroz (Figura 7).

**Figura 7-** Catalisadores 10%HPW/CCA e 20% HPW/CCA



a) Catalisador 10%HPW/CCA

b) Catalisador 20% HPW/CCA

**Fonte:** PRÓPRIA, 2017.

### 3.3 TRATAMENTO DO ÓLEO DE SOJA RESIDUAL

O óleo de soja residual foi filtrado em funil simples para retirada de impurezas grosseiras. Em seguida aquecido por 30 minutos a 105°C em estufa, e finalmente filtrado a vácuo usando funil de *Buchner* com algodão e depois armazenado em vidro âmbar (Figura 8).

**Figura 8-** Pré-tratamento do óleo de soja residual

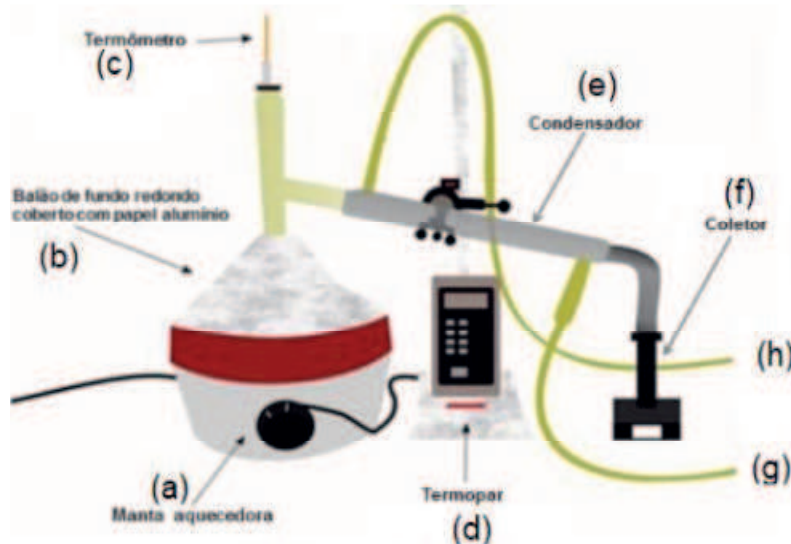


**Fonte:** PRÓPRIA, 2017.

### 3.4 CRAQUEAMENTO TÉRMICO E TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE SOJA RESIDUAL

As reações de craqueamento termocatalítico do óleo de soja residual foram realizadas em um reator em batelada com destilação simples (Figura 9).

**Figura 9** - Sistema reacional utilizado nos experimentos de craqueamento térmico e termocatalítico



(a) Manta aquecedora; (b) balão de fundo redondo; (c) termômetro interno (d) termopar externo; (e) condensador; (f) coletor; (g) entrada de água; (h) saída de água.

**Fonte:** RODRIGUES, 2014.

Esse sistema de destilação foi isolado termicamente com uma camada de lã de vidro coberta com papel alumínio, com a finalidade de evitar a perda de energia térmica entre o balão e a coluna e meio externo, e assim aumentar a eficiência do processo. Todas as reações ocorreram nas mesmas condições de temperatura e razão de massa óleo/catalisador. Os ensaios foram realizados em triplicata na proporção 100:1 Os vapores gerados começaram a entrar no condensador na faixa de temperatura de 110-200°C.

A primeira fração (coloração verde claro) foi coletada na temperatura em torno de 160°C, a segunda fração (coloração esverdeada mais escura do que a primeira) foi destilada de forma mais lenta obtida na temperatura final de aproximadamente 470°C. As amostras foram identificadas de acordo a nomenclatura apresentada na Tabela 2.

**Tabela 2-** Nomenclatura usada na identificação das amostras dos bio-óleos

Amostras	Descrição
CT	Craqueamento térmico
CTC1	Craqueamento Termocatalítico com CCA
CTC2	Craqueamento Termocatalítico com catalisador 10%HPW/CCA
CTC3	Craqueamento Termocatalítico com catalisador 20%HPW/CCA

Fonte: PRÓPRIA, 2017.

### 3.5 CARACTERIZAÇÕES

#### 3.5.1 Casca de arroz e Cinzas

##### 3.5.1.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição química das amostras de casca de arroz foi obtida por fluorescência de raios - X em um equipamento da marca SHIMADZU, Modelo XRF- 1800. Com auxílio das curvas de calibração desses elementos, o equipamento forneceu no fim de cada análise, o os teores dos diferentes compostos químicos contidos nas amostras.

##### 3.5.1.2 Difração de Raios X (DRX)

As análises de difração de raios X foram realizadas num equipamento da marca Shimadzu, foi utilizado o método do pó, compactando a amostra em lâmina de vidro, utilizando radiação CuK. A velocidade do goniômetro foi de 2°/min, com faixa de varredura  $2\Theta$  de 5 a 45°.

##### 3.5.1.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros foram obtidos numa região de infravermelho médio de 4000 - 500  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier da Marca Bomem, Modelo MB102. Inicialmente, as amostras foram previamente secas na estufa a 100°C por 2 h , em seguida, homogeneizadas em um almofariz com o agente dispersante KBr numa concentração 2% em peso. Posteriormente, o material foi prensado hidráulicamente com 4,5 ton. por 3 minutos para obtenção das pastilhas a serem analisadas.

### 3.5.2 Catalisadores 10%HPW/CCA e 20% HPW/CCA

#### 3.5.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Descrito no item 3.5.1.2

### 3.5.3 Caracterização das Propriedades Físico-Químicas do Óleo Residual e dos Bio-Óleos Obtidos na Segunda Fração Líquida

#### 3.5.3.1 Índice de Acidez

O índice de acidez foi determinado por titulação de neutralização por de reação ácido base dos ácidos graxos livres presente na amostra de acordo com o método da AOCS Cd 3d3(AOCS, 1995). Cada amostra foi analisada em triplicata, a amostra previamente diluída em uma solução 2:1 de éter e álcool etílico na presença do indicador a fenolftaleína é titulada com a solução de hidróxido de potássio 0,1 mol L<sup>-1</sup>, até observar o ponto de viragem. O cálculo do índice de acidez foi realizado pela Equação (4).

$$I.A = \frac{V.C.56,11}{m} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

V = volume do titulante. C = concentração do titulante. m = massa das amostras dos óleos.

#### 3.5.3.2 Massa Específica

A massa específica das frações líquidas orgânicas foi determinada segundo a Norma ASTM D-4052 (2004), utilizando um densímetro digital da METTLER TOLEDO Modelo 30PX. A calibração do equipamento foi realizada com água destilada. Em seguida, foi introduzida a amostra no tubo do densímetro previamente limpo e seco através de sucção, sendo

a leitura das massas específicas das amostras realizadas diretamente no visor do equipamento, a de 20°C.

#### 3.5.3.3 Viscosidade

A viscosidade cinemática de todas as amostras foi determinada com um viscosímetro de Ostwald de acordo com a Norma ASTM D 445.

#### 3.5.3.4 Índice de Refração

Esta análise foi realizada de acordo com a Norma ISO 3657:2002 utilizando o refratômetro de Abbé.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CASCA E CINZA DE ARROZ

#### 4.1.1 Análise Química

Os resultados da análise química da casca de arroz (CA), casca de arroz tratada com HCl (CAT) e cinza de casca de arroz (CCA) estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3** - Composição química da casca de arroz (CA), cascas de arroz após tratamento (CAT) e cinza da casca de arroz (CCA)

Óxidos (%)	CA	CAT	CCA
SiO <sub>2</sub>	86,701	96,507	97,355
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,729	2,943	2,508
MgO	2,142	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,175	0,028	0,021
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,897	-	-
CaO	0,681	0,068	-
Na <sub>2</sub> O	-	-	-
K <sub>2</sub> O	1,004	-	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-
Outros óxidos	1,67	0,454	0,116

CCA- calcinada na temperatura de 600° C.

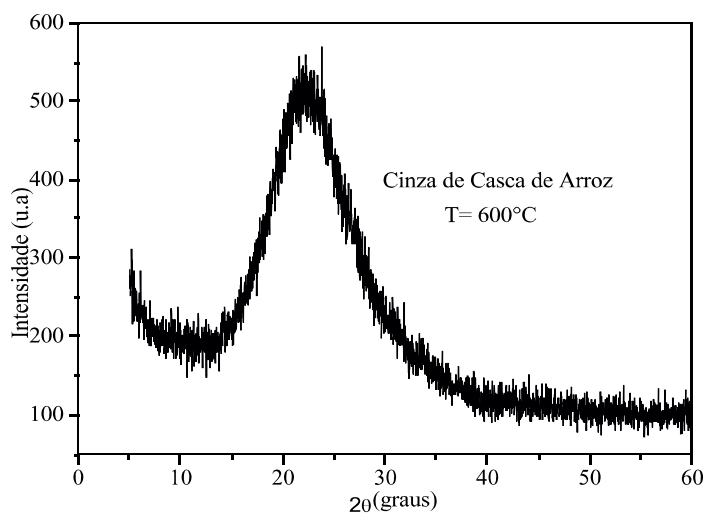
Fonte: PRÓPRIA, 2017.

Pode-se verificar que o processo de lixiviação se mostrou eficiente para o aumento da concentração do dióxido de silício e para a diminuição de impureza presente na casca, reduzindo principalmente a concentração de metais alcalinos e alcalinos-terrosos, compostos responsáveis pela a formação de silicatos durante a calcinação (DELLA,2006). Segundo Angel et. al. (2009) o principal componente da cinza de casca de arroz (CCA) gerada com temperaturas moderadas de combustão é uma sílica amorfa (SiO<sub>2</sub>), com concentrações entre 80-97%. Os óxidos K<sub>2</sub>O e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> presentes na casca de arroz são oriundos dos tipos de fertilizantes usados na plantação do arroz (DELLA et al., 2006).

#### 4.1.2 Difractometria de Raios-X

Na Figura 10 é mostrado os difratograma de raios- X da cinza de cascas de arroz calcinada a 600°C (CCA600).

**Figura 10-** Difractograma de raios-X de cinza de casca de arroz calcinada a 600°C



**Fonte:** PRÓPRIA, 2017.

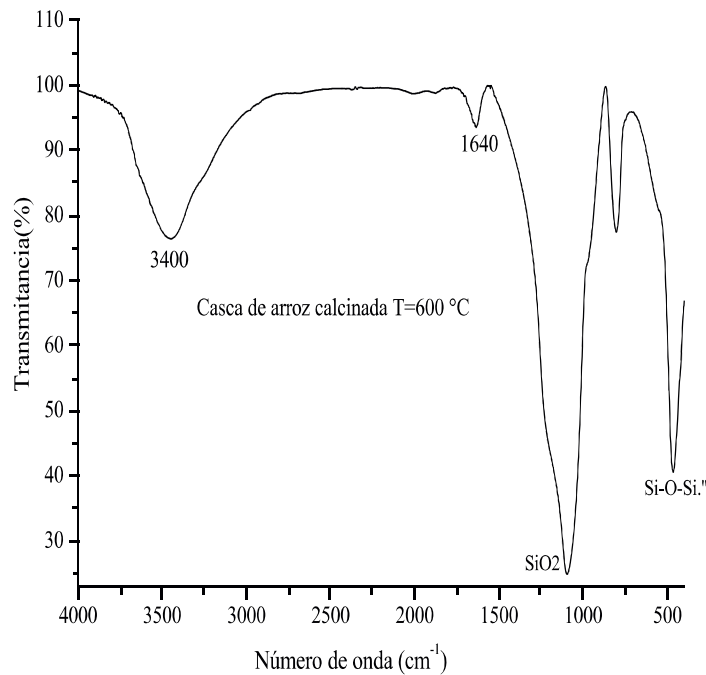
Mediante o difratograma de raios-X apresentado na Figura 10 foi possível verificar que a cinza da cascas de arroz na temperatura de calcinação a 600° C se comporta como um material amorfo, que é relativo à sílica. Resultados que corrobora com os obtidos por Ferro; Silva; Wiebeck (2007). Se observa ainda nas Figura 10 um pico centrado em  $2\theta = 21,34^\circ$  que pode ser atribuído à cristobalita desordenada, como não há formação de outras fases, indicando a ausência de fases cristalinas (VLAEV, et al. 2011).

Em análise das caracterizações de DRX e FRX observa-se que os resultados corroboram entre si, tendo em vista que as curvas do difratogramas evidenciou a presença de material amorfo que é relativo à sílica amorfa e quantificada na análise química mostrado na Tabela 3.

#### 4.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Na Figura 11 é apresentada os espectros do infravermelho das cascas de arroz (CA) calcinadas a 600°C (CCA600).

**Figura 11-** Espectros na região do IV da casca de arroz calcinada a 600°C



**Fonte:** PRÓPRIA, 2017.

De acordo com a Figura 11 é possível identificar através do espectro do infravermelho de cinza de casca de arroz (CCA) calcinadas na temperatura de 600°C, bandas típicas de sílica (VÁZQUEZ, 1971 e VELÁZQUEZ, 2002).

Analisando os espectros na região do IV da Figura 11 se pode verificar que a banda presente (em torno de 3450  $\text{cm}^{-1}$ ) deve-se ao estiramento OH dos grupos silanóis do SiOH, presentes na superfície da sílica. A banda em torno (1650-1750  $\text{cm}^{-1}$ ) indica a vibração devido à deformação H-O-H. E a banda em 1090  $\text{cm}^{-1}$  se deve ao modo de estiramento vibracional de estiramento vibracional do Si-O, e a banda em 800  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à estrutura de anel do tetraedro  $\text{SiO}_4$ . A banda em 475 é atribuída à deformação de Si-O-Si. A banda característica de  $\text{SiO}_2$ , como também a banda Si-O-Si são originadas por vibração angulares de deformação da ligação Si-O-Si. Se observa que a casca de arroz calcinada na temperatura 600°C possui altos teores de  $\text{SiO}_2$ , com conteúdo muito baixo de componentes orgânicos. Fatos esses comprovados pela identificação de bandas representativas de  $\text{SiO}_2$  e ligações Si-O- Si.

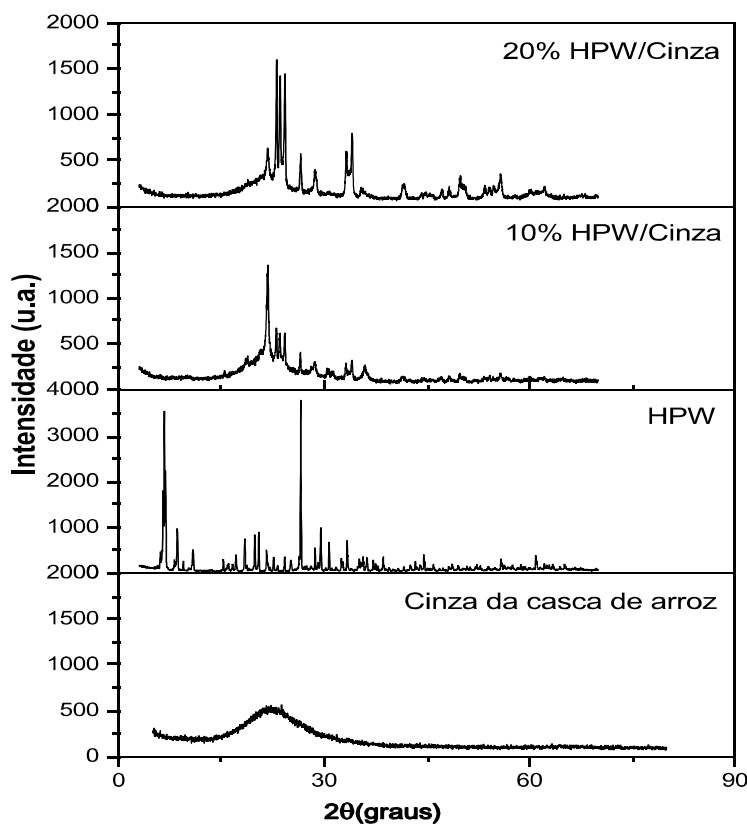
## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES



#### 4.2.1 Difractometria de Raios- X

Na Figura 12 são apresentados os difratogramas de raios-X da cinza da casca de arroz (CCA), ácido 12-tungstofosfórico (HPW) e dos catalisadores 10%HPW/CCA e 20%HPW/CCA.

**Figura 12** - Difratomogramas de raios-X de CCA, HPW, 10%HPW/CCA e 20%HPW/CCA



Fonte: PRÓPRIA, 2017.

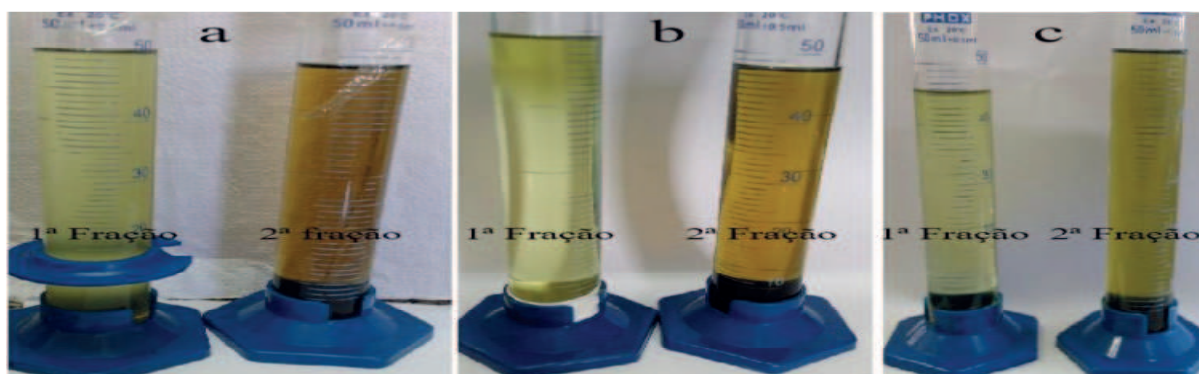
Na Figura 12 o HPW apresenta em seu difratograma de raios-X picos característicos do ácido 12-tungstofosfórico onde apresenta uma excelente cristalinidade, com distintos planos de difração (SANTOS et. al.,2010). É possível observar também picos característicos que variam no intervalo de  $2\theta$ : 23,0, 23,8, 28,7, 33,7 e 38,5 da fase cristalina do HPW correspondente à estrutura Keggin (IZUMI, et al, 1983, DIAS et al, 2003). É possível ainda observar através dos difratogramas de raios-X (Figura 12) dos catalisadores 10%HPW/CCA e 20%HPW/CCA a presença de picos característicos da cinza de casca de arroz (CCA), indicando que a ordem estrutural

foi mantida após a incorporação ácido 12-tungstofosfórico (HPW). Os picos referentes ao HPW não foram visíveis nos catalisadores 10%HPW/CCA e 15%HPW/CCA. Isso é um indicativo que ocorreu dispersão do ácido sobre a cinza de casca de arroz. No entanto, para melhor avaliar a morfologia dos catalisadores após impregnação seria necessário à análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) conjuntamente com análise química. Desta forma se teria uma melhor análise da dispersão do ácido sobre a cinza de casca de arroz.

#### 4.3 TESTES CATALITICOS

As reações de craqueamento térmico e termocatalítico do óleo soja residual forneceram duas frações líquidas orgânicas (bio-óleos), as quais nos primeiros momentos apresentam colorações verdes, sendo a primeira fração bem mais clara que a segunda, como se pode observar na Figura 13.

**Figura 13-** Frações líquidas obtidas no craqueamento térmico e termocatalítico



a) CTC1-craqueamento termocatalítico com CCA, b) CTC2- craqueamento termocatalítico com catalisador 10%HPW/CCA, c) CTC3- craqueamento termocatalítico com catalisador 20%HPW/CCA.

**Fonte:** PRÓPRIA, 2017.

Os resultados obtidos nos testes catalíticos são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4 -** Resultados obtidos nos testes catalíticos

	CT	CTC1	CTC2	CTC3
Temperatura (°C) de Início 2ª Fração	185,00	170,00	165,00	160,00
Volume 1ª Fração (mL)	48,00	50,00	49,00	45,50
Volume 2ª Fração (mL)	38,00	39,00	48,00	50,00
Fase Aquosa* (mL)	1,50	2,50	40,00	3,00
Fase Aquosa** (mL)	1,00	0,40	0,00	0,00
I.A (mg KOH/g bio- óleo (2ª fração )	30,32	15,63	11,22	9,23
Tempo Total de Reação	2h 50min	2h 20min	2h 10min	1h 50min

\* Fase aquosa 1ª fração. \*\* Fase aquosa 2ª fração.

\* A temperatura informada é a medida pelo termômetro (temperaturas dos vapores)

Fonte: PRÓPRIA, 2017.

O teste catalítico de acordo com os dados da Tabela 4 indicou que a aplicação dos catalisadores HPW suportado em cinza de casca de arroz, e da cinza de casca de arroz (CCA), no craqueamento de óleo residual de soja provocou redução na acidez dos bio-óleos obtidos, assim como redução no tempo total de reação e na temperatura de início da segunda fração.

As amostras dos bio-óleos obtidos por craqueamento com os catalisadores 10%HPW/CCA (CTC2) e 20%HPW/CCA (CTC3) foram as que apresentaram menores índices de acidez, menor tempo de reação e menor temperatura de início da segunda fração. Por outro lado, o craqueamento com cinza de casca de arroz (CTC1) também promoveu uma redução considerável no índice de acidez dos bio-óleos obtidos da segunda fração. Mediante os resultados é possível verificar que os catalisadores CTC2 e CTC3 apresentam potencialidade quando utilizados nas reações de craqueamento para obtenção de biocombustíveis. É importante ressaltar que não foi realizado o cálculo do índice de acidez do bio-óleo obtido na primeira fração, uma vez que o líquido orgânico desta fração apresenta um índice de acidez muito elevado, em torno 170 mg KOH/mg de bio-óleo, mesmo quando o craqueamento é realizado na presença de catalisadores (RODRIGUES, 2014).

#### 4.4 ANÁLISES DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS BIO-ÓLEOS OBTIDOS NA REAÇÃO DE CRAQUEAMENTO

As propriedades físico-químicas dos bio-óleos obtidos nas reações de craqueamento térmico e termocatalítico são apresentadas na Tabela 5.

**Tabela 5** - Propriedades físico-químicas dos bio-óleos

	CT	CTC1	CTC2	CTC3	Diesel
Massa específica 20°C (Kg m <sup>-3</sup> )	865,7	848,8	858,4	855,5	820 a 880
Viscosidade cSt	3,7000	5,39	4,85	4,73	2 a 5
Índice de refração (40° C)	1,482	1,482	1,493	1,489	1,471

As propriedades físico-químicas estão dentro da faixa especificada para o diesel mineral exceto a viscosidade das amostras do bio-óleo obtidas no craqueamento utilizando cinza de casca de arroz (CTC1).

## 5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos no uso do óleo de soja residual na obtenção de bio-óleo por craqueamento térmico e termocatalítico, utilizando a cinza de casca de arroz (CCA) e catalisadores nas razões de 10 e 20% do ácido 12-tungstofosfórico (HPW) suportados em CCA, pode-se esboçar algumas conclusões:

- Foi possível eliminar com tratamento térmico da CCA os compostos orgânicos residuais, os contaminantes a base de potássio e fósforo e ter como resultado um composto rico em sílica.
- A análise química mostrou que a casca de arroz tratada com ácido possui elevados teores de sílica em sua composição inorgânica.
- A análise química juntamente com os espectros de absorção no infravermelho confirma que a cinza de casca de arroz (CCA) obtida nas diferentes temperaturas é sílica amorfa e possui elevados teores de sílica em sua composição.
- A análise de infravermelho sugere que a cinza de casca de arroz (CCA) é um material com alto teor de  $\text{SiO}_2$  e com conteúdo muito baixo de componentes orgânicos.
- Não foi possível identificar com um melhor conhecimento sobre a morfologia dos catalisadores se ocorreu uma boa dispersão do ácido sobre a casca de arroz, necessitando portanto da realização das análises microscopia eletrônica de varredura (MEV) conjuntamente análise química, após impregnação dos catalisadores.
- Os bio-óleos obtidos pelo craqueamento termocatalítico de óleo de soja residual apresentam redução no índice acidez, tempo de reação e temperatura dos gases de início da segunda fração, sendo que as amostras que tiveram menores valores foram as craqueadas na presença do catalisador com 20% de HPW.
- As propriedades físico-químicas estão dentro da faixa especificada para o diesel mineral exceto a viscosidade das amostras obtidas no craqueamento utilizando cinza de casca de arroz (CTC1).

- O teste catalítico forneceu evidências de que os catalisadores suportados sobre cinza de casca de arroz podem ser utilizado em reações de craqueamento, uma vez que a acidez do bio-óleo quando se utilizou o HPW suportado na cinza de arroz, foi baixa, quando comparado com os obtidos com apenas o craqueamento térmico e também utilizando apenas cinza de cascas de arroz. Comprovando, portanto, a potencialidade desses sólidos nas reações de craqueamento na obtenção de biocombustíveis. No entanto, é preciso ainda um estudo mais aprofundado sobre este tema, necessitando também de investimento no desenvolvimento de reatores, e de técnicas de bio-refino.

## REFERÊNCIAS

ADEBANJO, A. O., DALAI, A. K., BAKHSHI, N. N.; Production of Diesel-Like Fuel and Other Value-Added Chemicals from Pyrolysis of Animal Fat, **Energy & Fuels**, v. 19, 17351741, 2005.

ADJAYE, J. D.; KATIKANENI, S. P. R.; BAKHSHI, N. N. Catalytic conversion of a biofuel to hydrocarbons: effect of mixtures of H-ZSM-5 and silica-alumina catalysts on product distribution. **Fuel Processing Technology**, v.48, p. 115-143, 1996.

AGEITEC, Agência Embrapa de Informação Tecnológica. Craqueamento. Disponível em: < <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fbl23vmz02wx5e00sawqe3wx8euqg.html> >. Acesso em 03/11/ 2017.

ALENCAR, J. W.; ALVES, P. B.; CRAVEIRO, A. A. Pyrolysis of tropical vegetable oils. **J. Agric. Food Chem.**, v. 31, p. 1268-1270. 1983.

ALMEIDA, C.M.T de.. Dissertação de Mestrado Engenharia Química-, Universidade Federal de Pernambuco, REFICE, 2015. Disponível <http://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/13984> acesso em 10/10/2017

ALMEIDA, P.K.J; NUNES, P.G; TEXEIRA, M.C.C; RODRIGUES, P.D; MELLO ,R.J. Caracterização Físico-química de Óleos Vegetais Utilizados para Produção de Biodiesel com Metodologias Alternativas Simples- **XXXI Encontro de engenharia de Produção**, 20011. Disponível [http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep2011\\_TN\\_STP\\_135\\_855\\_18349.pdf](http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep2011_TN_STP_135_855_18349.pdf). Acesso em 24/11/2017

ALSBOU, E.; HELLEUR, R. Whole sample analysis of bio-oils and thermal cracking fractions by Py-GC/MS and TLC-FID. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 101, p. 222-231, 2013.

ANBIOVE- Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais, Estatística mensal do complexo Soja. Disponível <http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE=> . Acesso em 30 de outubro de 2017

ANGEL, J. D. M., VÁSQUEZ, T. G. P., JUNKES, J. A., HOTZA, D. (2009). Caracterização de cinza obtida por combustão de casca de arroz em reator de leito fluidizado. *Química nova*, 32(5), 1110-1114.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biocombustíveis**. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis> >. Acesso em 14/10/2017.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. RDC Nº 482, DE 23 DE SETEMBRO DE 1999. Caracterização de óleos vegetais. Disponível <http://www.anvisa.gov.br/alimentos/legis/especifica/regutec.htm#> . Acesso em 23/10/2017

ASTM D4052: **Standard Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Meter**, 2004.

ASTM D445: **Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)**, 2004.

BAERLOCHER, CH., McCUSKER, L.B., OLSON, D.H.; Atlas of Zeolite Framework Types, 6ª edição, Ed. Elsevier, 2007.

BARDY, D.; PARFITT, G. D.; SING, G.S.W. Silicas in Characterization of Powder Surfaces. London: **Academin Press**, p 464, 1993

BRAGA, V. S. Tese de Doutorado em Química. Instituto de Química– Universidade de Brasília- DF, 2007.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Brasília, DF. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/>. Acesso em: 30 out. 2017.

BELLAVER, C.; ZANOTTO, D. Parâmetros de qualidade em gorduras e subprodutos proteicos de origem animal. IN: Conferência Apinco de Ciência e Tecnologia Avícolas. FACTA. SANTOS, 2004.

BENEDITO, S. E.; VALVERDE, L. F. M, SOUSA, R. B.; REGUERA, F. M.; MARTINS, E. P.; FERREIRA, M. S.; POSTURA, N. M. R.; NUNES, P. P.; GONZALES, W. A. Aproveitamento de óleos vegetais como combustível. C& T: **revista militar de ciência e tecnologia**, v. 17, n. 3, p. 15-25, 2000.

BENSON, T. J.; HERNANDEZ, R.; FRENCH, W. T.; ALLEY, E. G.; HOLMES, W. E. Elucidation of the catalytic cracking pathway for unsaturated mono-di-and triacylglycerides on solid acid catalysts. Journal of Molecular Catalysis A: **Chemical**, v. 303. p. 117-123, 2009.

BRIDGWATER, A. V. TOFT, A. J.; BRAMMER, J. G. A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, Ed. Elsevier, n. 6, 2002. p 181-248.



BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, n. 2-3, p. 87-102, 2003.

CALIMAN, E.; DIAS, .JOSE, A. D.; SILVIA, C.L. D.; SOUZA, A. T. C.P.; PAULO, M.; **Catalysis Today**, 2003; 85, 39.

CALIMAN, E.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L.; PRADO, A. G. S. Solvent effect on the preparation of H3PW12O40 supported on alumina. **Catalysis Today**, 2005, v. 107-108, p. 816-825.

CARREÑO, N. L. V.; FAJARDO, H. V.; VALENTINI, A.; MACIEL, A. P.; PONTES, F. M.; PROBST, L. F. D.; LEITE, E. R.; LONGO, E. Selective synthesis of vinyl ketone over SnO<sub>2</sub> nanoparticle catalysts doped with rare earths. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.207, 89, 2004

CHARLES, M. B.; RYAN, N. Public policy and biofuels: the way forward?. **Energy Policy**, v. 35, p. 5737-5746, 2007.

CHENG, Y.; LU, M.; LI, J.; SU, X.; PAN, S.; JIAO, C.; FENG, M.; Synthesis of MCM22 Zeolite Using Rice Husk as a Silica Source under Varying-Temperature Conditions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 369, p. 388-394, 2012.

CHEW, T. L.; BHATIA, S. Effect of catalyst additives on the production of biofuels from palm oil cracking in a transport riser reactor. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 2540-2545, 2009.

CORDEIRO, C. S.; RAMOS, L. P. Em Biodiesel in South America; Knothe, G.; Krahl, J.; Gerpen, J.V., eds.; AOCS Press: Lllinois, 2010, cap. 8.3.

CORMA, A.; *CHEM. Rev.* 1997, 97, 2373.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biodiesel alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531- 537, 2000.

DABDOUB, M.J., Biodiesel em casa e nas Escolas: Programa coleta de óleos de fritura. 2006.

DANDIK, L.; AKSOY, H. A.; ERDEM-SENATALAR, A. Catalytic conversion of used oil to hydrocarbons fuels in a fractionating pyrolysis reactor. **Energy and Fuels**, v. 12, p. 1148-1152, 1998

DELLA, V.P. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2001.

DELLA, V.P.; KUHN, I.; HOTZA, D. Reciclagem de resíduos Agro-industriais; Cinza de Casca de ARROZ como Fonte Alternativa de Sílica. **Cerâmica Industrial**, v. 10, n. 2, p. 2225, 2005.

DELLA, V P; HOTZA, D; JUNKES, J A; OLIVEIRA, A. P. N.de. Estudo Comparativo entre Sílica Obtida por Lixívia ácida da Casca de Arroz e Sílica Obtida por Tratamento Térmico da Cinza de Casca de Arroz. **Química Nova**, v.29, n.6, p. 1175-1179, 2006.

DEMIRBAS, A. Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review. **Applied Energy**, v. 86, p. S108-S117, 2009.

DIAS, J. A.; OSEGOVIC, J. P.; GRADO, R. S. *Journal of Catalysis*, 1999,183, 83.

Dossiê óleos; **Revista Food Ingredients Brasil** N° 31, 2014. Disponível em [http://revista-fi.com.br/upload\\_arquivos/201606/2016060563192001464890846.pdf](http://revista-fi.com.br/upload_arquivos/201606/2016060563192001464890846.pdf) acesso em 13/11/2017.

EMBRAPA. Disponível em <https://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1/dados-economicos> acesso em 16/11/2017.

FENG, Q.; LIN, Q.; GONG, F.; SUGITA, S.; SHOYA, M.; Adsorption of Lead and Mercury by Rice Husk Ash. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 278, p. 1-8, 2004.

FERRO, W. P., SILVA, L. G. A., Wiebeck, H. (2007). Uso de cinza da casca de arroz como carga em matrizes de poliamida 6 e poliamida 6.6. *Polímeros*, 17(3), 240-243.

FRENCH, R.; CZERNIK, S. Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 25-32, 2010.

FRÉTY, R.; SANTOS, M. R.; SALES, R. F.; SILVA, A. O. S.; BARBOSA, C. B. M.; PACHECO, J. G. A. Flash Pyrolysis of Oleic Acid as a Model Compound Adsorbed on Supported Nickel Catalysts for Biofuel Production. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 0, p. 1-11, 2014.

FOLETTTO, Edson Luiz et al . Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Quím. Nova**, São Paulo , v. 28, n. 6, p. 1055-1060, Dec. 2005 . Available from <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422005000600021&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000600021&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em 21 Nov. 2017. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422005000600021>.

GIAMBIAGI, F., & LUCAS, L. P. *Petróleo: Reforma e contrarreforma do setor petrolífero brasileiro*. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013.

GIANNETTO, G.; *Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales*. Ed. Caracas, 1990

GUEDES, C. L. B.; ADÃO, D. C.; QUESSADA, T. P.; BORSATO, D.; GALÃO, O. F.; DI MAURO, E.; PÉREZ, J. M. M.; ROCHA, J. D. Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina. **Química nova**, v. 33, n. 4, p. 781-786, 2010.

HOCEVAR, L. *Biocombustível de óleos e gorduras residuais – a realidade do sonho*. Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2005 (Varginha, MG). Anais do II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. Biodiesel: Combustível ecológico / editores Pedro Castro Neto, Antônio Carlos Fraga. - Lavras : UFLA, 2005. 988 p. : il.

IDEM, R.O., KATIKANENI, S.P.R., BAKHSHI,. Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals: roles of catalyst acidity, basicity and shape selectivity on product distribution. **Fuel Processing Technology**, v. 51, p. 101-125, 1997.

International Energy Agency, 2009 Disponível em [www.iea.org](http://www.iea.org) acesso em 20/11/2017

KAMIYA, Y.; OKUHARA, T.; MIOSONO, M.; MIYAJI, A.; TSUJI, K.; NAKAJO, T.; *Catal. Surv. Asia*, 2008, 12,101.

KUBICKA, D.; KALUZA, L. Deoxygenating of vegetable oils over sulfide NiMo and NiMo catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 372, p. 199-208, 2010.

Lei 9478/97 | Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, Constituição Brasileira,1988

LEMCOFF, N. O.; SING, K. S. W. Adsorption of carbon dioxide on hydroxylated and dehydroxylated silicas. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.61, 227, 1977.

LIMA, D. G.; SOARES, V. C. D.; RIBEIRO, E. B.; CARVALHO, D. A.; CARDOSO, E. C. V.; RASSI, F. C.; MUNDIM, K. C.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 71, n. 2, p. 987–996, 2004.

LUZ JUNIOR, G. E. Tese de Doutorado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.

MAHER, K. D.; BRESSLER, D. C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. **Bioresource Technology**, n. 98, p. 2351-2368, 2007.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**. v. 11, p. 731-736, 2005.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification- A review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v.10, p.248-268, 2006.

MORCELIN, C.; ASSIS, L. M. Dissertação de Mestrado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campos de Curitiba, 2007.

MOTA, S. A. P.; MANCIO, A. A.; LHAMAS, D. E. L.; DE ABREU, D. H.; DA SILVA, M. S.; DOS SANTOS, W. G.; DE CASTRO, D. A. R.; DE OLIVEIRA, R. M.; ARAÚJO, M. E.; BORGES, L. E. P.; MACHADO, N. T. Production of green diesel by thermal catalytic cracking of crude palm oil (*Elaeis guineensis* Jacq) in a pilot plant. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, p. 1-11 2014.

OLIVEIRA, C. F. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília. Brasília – DF, 2007.

OLIVEIRA, R. M.. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade do Rio Grande Norte, Natal, RN, 2010.

PACHECO, F. ; Biodiesel: será o combustível do futuro? Bahia: Conjuntura e planejamento, **SEI**, nº 122, 2003 . 26-31 p.

PRADO, C. M. R.; FILHO, N. R. A. Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 86, p. 338-347, 2009.

PRADO, C. M. R.. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal de Goiás. Instituto de Química, 2009.

POUSA, G. P. A. G., SANTOS, A. L. F.; SUAREZ P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 35, n. 11, p. 5393-5398, 2007.

QUIRINO, R. L. . Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química. Universidade de Brasília, Brasília. 2006.

QUIRINO, R. L.; TAVARES, A. P.; PERES, A. C.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P.A; Z. Studying the influence of alumina catalysts doped with tin and zinc oxides in the soybean oil pyrolysis reaction. **J.Am. Oil Chem. Soc**, v. 86, n. 2, p. 167-172, 2009.

RAELE, R.; BOAVENTURA, J. M. G.; FISCHMANN, A. A.; SARTURI, G. Scenarios for the second generation ethanol in Brazil. **Technological Forecasting & Social Change**, v. 87, p. 205-223, 2014.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K, WIHELM, H. M. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e socioambiental para o Brasil. **Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, v. 31, p. 28-37, 2003.

RIBEIRO. E. B. . Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química. Universidade de Brasília. Brasília, 2006.

RODRIGUES, M. S., BERALDO, A. L. (2010). Caracterização física e mecânica de argamassas à base de cimento Portland e cinza de casca de arroz industrial. **Engenharia Agrícola Jaboticabal**, 30(2), 193-204.

RODRIGUES, D.P. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos), Universidade Federal de Campina Grande, 2014.

RODRIGUES, G. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química. Universidade de Brasília. Brasília, 2007.

SANTOS, A. L. F. . Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2007.

SANTOS, F. R.; FERREIRA NETO, J. C.; COSTA, S. R. R. Decomposição catalítica de óleo de soja em presença de diferentes zeólitas. **Química Nova**, v. 21, p. 560-563, 1998.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: Review, **J. Brazil. Chem. Sock**, v.3, n. 9, p. 199-210, 1998.

SCHWAB, A.W.; DYKSTRA, G.J.; SELKE, E.; SORENSON, S.C.; PRYDE, E.H. Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil, **Journal American Oil Chemist Society**, v.65, p.1781, 1988.

SOARES, V. C. D; LIMA, D. G. D.; RIBEIRO, E. B.; CARVALHO, D. A.; CARDOSO, E. C. V.; RASSI, F.A.; MUNDIM, K. C.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. **Journal of Analytical and applied pyrolysis**, v. 71, n. 2, p. 987-996, 2004.

SOUZA, M.F., YAMAMOTO, J. Mulita a partir de hidróxido de alumínio e de sílica da casca de arroz. **Cerâmica**, v. 45, n. 291, p. 34-37, 1999.

SUAREZ, P.A. Z. ; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R. e WOLF, C.R. Transformação de triglicérides em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007a.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**, v. 30, p. 2068-2071, 2007b.

SUAREZ, P.A.Z. **Energia para o Mercosul**: edição 2004 do Prêmio MERCOSUL de Ciência e Tecnologia, UNESCO, RECYT, MCT, 2005.

TANABE, K.; HÖLDERICH, W. F. Industrial application of solid acid-base catalysts. **Appl. Catal. A Gen.**, v. 181, p. 399-434, 1999.

THUADAIJ, P.; NUNTIYA, A. Preparation and Characterization of Faujasite using Fly Ash and Amorphous Silica from Rice Husk Ash. **Procedia Engineering**, v. 32, p. 1026-1032, 2012.

UMAMAHESWARAN, K., BATRA, V.S. Physico-chemical characterisation of Indian biomass ashes. **Fuel**, 2008. 87(6), 628-638.

UZUN, B. B.; KILIÇ, M.; ÖZBAY, N.; PÜTÜN, A. E., PÜTÜN, E. Biodiesel production from waste frying oils: Optimization of reaction parameters and determination of fuel properties. **Energy**, v. 44, p. 347e351, 2012.

VONGHIA, E.; BOOCOOCK, D.G.B.; KONAR, S.K.; LEUNG, A. Pathways for the deoxygenation of triglycerides to aliphatic hydrocarbons over activated alumina. **Energy and fuel**, v.9, p.1090-1096, 1995.

WEN, MING-ZI; XIU-FANG; LI, PI-HUI; PI, JIANG; CHEN, ZHUO-RU; YANG. Study of the physicochemical properties of silica powder and the stability of organic-inorganic hybrid emulsion in the presence of ethanol, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 327:103, 2008

WILLIAMS, P.; HORNE, P. A. The influence of catalytic type on the composition of upgraded biomass pyrolysis oils. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 31, p. 3961, 1995.

XIU, S.; SHAHBAZI, A.; SHIRLEY, V; CHENG, D. Hydrothermal pyrolysis of swine manure to bio-oil: Effects of operating parameters on products yield and characterization of bio-oil. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** v. 88, p. 73–79, 2010.

ZHANG, H.; OZTURK, U. A.; WANG, Q.; ZHAO, Z. Biodiesel produced by waste cooking oil: Review of recycling modes in China, the US and Japan. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, p. 677–685, 2014.

