



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I CAMPINA GRANDE
CENTRO CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL**

ANELISE ARRUDA CABRAL

**OBTENÇÃO E AVALIAÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL POR
CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO UTILIZANDO VERMICULITA E
CATALISADORES DE HETEROPOLIÁCIDO SUPORTADOS EM VERMICULITA
ÁCIDA**

**CAMPINA GRANDE-PB
2017**

ANELISE ARRUDA CABRAL

**OBTENÇÃO E AVALIAÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL POR
CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO UTILIZANDO VERMICULITA E
CATALISADORES DE HETEROPOLIÁCIDO SUPORTADOS EM VERMICULITA
ÁCIDA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito para à obtenção do título de bacharel em Química Industrial.

Área de concentração: Engenharia.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. 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.

C117o Cabral, Anelise Arruda.
Obtenção e avaliação de bio-óleo a partir de óleo residual por craqueamento termocatalítico utilizando vermiculita e catalisadores de heteropoliácido suportados em vermiculita ácida [manuscrito] : / Anelise Arruda Cabral. - 2017.
52 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. Dauci Pinheiro Rodrigues, Departamento de Química - CCT."
1. Vermiculita. 2. Craqueamento. 3. Bio-óleo.
21. ed. CDD 664.3

ANELISE ARRUDA CABRAL

OBTENÇÃO E AVALIAÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL POR
CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO UTILIZANDO VERMICULITA E
CATALISADORES DE HETEROPOLIÁCIDO SUPORTADOS EM VERMICULITA
ÁCIDA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Departamento de Química da Universidade
Estadual da Paraíba, como requisito para à
obtenção do título de bacharel em Química
Industrial.

Área de concentração: Engenharia.

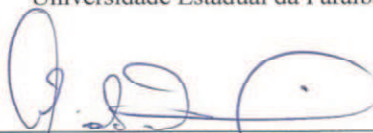
Aprovada em: 13 /12 /2017
Nota: 10,0 (Dez)

BANCA EXAMINADORA


Prof.^a Dr.^a Dauci Pinheiro Rodrigues (Orientadora)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof.^a Dr.^a Maristela Alves da Silva
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Dr.^a Maria de Fatima Pereira
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

A minha família, pelo amor, dedicação,
companheirismo e amizade, DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, pela força e coragem, me iluminando durante toda esta caminhada.

Aos meus pais Ari Guerra Cabral e Rosário Arruda Cabral, por todo apoio, força e dedicação, ao meu irmão Filipe Arruda Cabral pelo companheirismo. A minha Avó Iracema Guerra Cabral pela companhia e cuidado nesses anos, aos meus avós José Arruda e Conceição Souza Leão Arruda por todo amor e preocupação. Aos meus tios, que estavam sempre à disposição, me ajudando, em especial a Tia Geysa Guerra Cabral.

A minha professora orientadora Dr^a. Dauci Pinheiro Rodrigues, pela amizade, por todos os ensinamentos, dedicação e carinho durante essa caminhada.

Aos meus mestres da UEPB, que contribuíram para meu desenvolvimento.

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

Aos colegas de classe pelos momentos de amizade e apoio, a melhor turma de Química Industrial, em especial Ana Carolina Alves, Ana Carla Costa e Renally Barbosa.

A todos meus amigos e familiares que torceram e me apoiaram durante essa trajetória.

“A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez”.

George Bernard Shaw.

RESUMO

CABRAL, A. A. Obtenção e avaliação de bio-óleo a partir de óleo residual por craqueamento termocatalítico utilizando vermiculita e catalisadores de heteropoliácido suportados em vermiculita ácida. Área de concentração: Engenharia, Campina Grande, Paraíba. Brasil, 2017.

Óleos e gorduras animais ou vegetais, depois de usados, tornam-se um resíduo indesejado e sua reciclagem para produção de biocombustível é de grande relevância, uma vez que retiraria do meio ambiente um poluente, como também permitiria a geração de uma fonte alternativa de energia. Deste modo, vem se tornando cada vez mais atrativo a busca por materiais de baixo custo e com elevada eficiência para o desenvolvimento de catalisadores na obtenção de biocombustível em processos de craqueamento de óleos. Este trabalho estuda o uso do óleo de soja residual na obtenção de bio-óleo por craqueamento termocatalítico, utilizando a vermiculita e catalisadores nas razões de 10 e 20% do ácido 12-tungstofosfórico (HPW) suportados em vermiculita ácida. Inicialmente a argila vermiculita foi purificada com a finalidade de remover as impurezas, seguido do tratamento químico para obter sua forma sódica e ácida, e depois foram caracterizadas por diversas técnicas. Em seguida os catalisadores bifuncionais foram preparados e caracterizados. Por último o óleo de soja residual foi testado na reação de craqueamento termocatalítico, e caracterizado por análises físico-químicas. Pode-se constatar mediante a análise química que a vermiculita é composta em grande parte por sílica, alumina e magnésio. O processo de troca dos cátions pelo sódio foi efetivo. A ativação da vermiculita promoveu a lixiviação dos metais, porém manteve a conservação do silício na estrutura. Os difratogramas de raios- X sugerem que ocorreu uma discreta dispersão do HPW sobre a vermiculita ácida. Por isso, torna-se necessário uma análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) conjuntamente com EDS para melhor avaliar a morfologia dos catalisadores após impregnação. O teste catalítico indicou que os bio-óleos obtidos com catalisadores bifuncionais apresentaram menores índices de acidez, comparado com o bio-óleo obtido utilizando vermiculita ácida. Dentre eles destacam-se a amostra 20%HPW/Vermiculita ácida (CTC3). Os bio-óleos apresentam as propriedades físico-químicas dentro da faixa especificada para o diesel mineral exceto a viscosidade da amostra do bio-óleo obtida no craqueamento utilizando a vermiculita ácida (CTC1). O processo de craqueamento utilizando catalisadores bifuncionais propiciou um produto com menor acidez, comprovando a potencialidade destes sólidos na obtenção de bio-óleos.

Palavras-Chave: Vermiculita. Craqueamento. Bio-óleo.

ABSTRACT

Animal or vegetable oils and fats, after being used, become an unwanted waste and their recycling to produce biofuel is of great relevance, since it would remove a pollutant from the environment, as would also allow the generation of an alternative source of energy. In this way, the search for low cost and high efficiency materials for the development of catalysts in the obtaining of biofuel in oil cracking processes has become increasingly attractive. This work investigates the use of residual soybean oil to obtain bio-oil by thermo-catalytic cracking, using vermiculite and catalysts in the 10- and 20% ratio of 12-tungstophosphoric acid (HPW) supported on acid vermiculite. The vermiculite clay was initially purified to remove the impurities, followed by chemical treatment to obtain its sodium and acid form, and then characterized by various techniques. Then the bifunctional catalysts were prepared and characterized. Finally, the residual soybean oil was tested in the thermo-catalytic cracking reaction, and characterized by physicochemical analyzes. It can be seen from the chemical analysis that vermiculite is composed largely of silica, alumina and magnesium. The process of cation exchange by sodium was effective. The activation of the vermiculite promoted the leaching of the metals, but maintained the silicon conservation in the structure. The X-ray diffractograms suggest that there was a discrete dispersion of the HPW on the vermiculite acid. Therefore, a scanning electron microscopy (SEM) analysis is required together with EDS to better evaluate the morphology of the catalysts after impregnation. The catalytic test indicated that the bio-oils obtained with bifunctional catalysts had lower acidity indexes, compared to the bio-oil obtained using acid vermiculite. Among them, the sample is 20% HPW / Vermiculite acid (CTC3). Bio-oils have physicochemical properties within the range specified for mineral diesel except the viscosity of the bio-oil sample obtained by cracking using acid vermiculite (CTC1). The cracking process using bifunctional catalysts provided a product with lower acidity, proving the potential of these solids in obtaining bio-oils.

Keywords: Vermiculite. Cracking. Bio-oil.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.	Molécula de um triacilglicerol onde R1, R2, R3 são representações das unidades de ácidos graxos.....	15
Figura 2.	Exemplos de ácidos graxos.....	16
Figura 3.	Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel no mês de Setembro de 2017.....	18
Figura 4.	Esquema das aplicações do bio-óleo.....	20
Figura 5.	Estrutura dos filossilicatos do tipo (a) 1:1 e (b) 2:1.....	26
Figura 6.	Estrutura cristalina da vermiculita, com representação dos íons sódio no espaço interlamelar.....	27
Figura 7.	Ânion de Keggin.....	28
Figura 8.	Estrutura primária, secundária e terciária dos heteropoliácidos.....	29
Figura 9.	Tratamento do óleo residual.....	30
Figura 10.	Mesa agitadora usada no processo de obtenção da Argila Sódica.....	31
Figura 11.	Sistema reacional utilizado nos experimentos de craqueamento termocatalítico.....	33
Figura 12.	Espectros na Região do IV das Vermiculitas.....	37
Figura 13.	Difratometria da Vermiculita Natural.....	38
Figura 14.	Difratometria da Vermiculita Sódica.....	38
Figura 15.	Difratometria da Vermiculita Ácida.....	38
Figura 16.	Catalisadores utilizados nos processos de obtenção de bio-óleo.....	39
Figura 17.	Difratogramas de raios-X da vermiculita ácida, HPW, catalisadores bifuncionais.....	40
Figura 18.	Frações líquidas orgânicas coletadas durante o craqueamento termocatalítico.....	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AGEITEC	Agência Embrapa de Informação Tecnológica
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	American Oil Chemists' Society
ASTM	American Society for Testing and Materials
CEIB	Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel
CTC1	Craqueamento termocatalítico com Vermiculita Ácida
CTC2	Craqueamento termocatalítico com 10%HPW/VermiculitaÁcida
CTC3	Craqueamento termocatalítico com 15%HPW/VermiculitaÁcida
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
FRX	Fluorescência de Raios-X
GC	Grupo Gestor
HPW	Ácido 12-Tungstofosfórico
ISO	Organização Internacional de Normalização
IV	Infravermelho
LAPECA	Laboratório de Pesquisa e Ciências Ambientais
LETEQ	Laboratório de Ensino e Tecnologia Química
MEV	Microscopia de Varredura
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
UBM	União Brasileira de Mineração
UEPB	Universidade Estadual da Paraíba

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVO GERAL	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
3.1	ÓLEOS E GORDURAS.....	15
3.1.1	Óleo residual como fonte renovável	16
3.2	BIOCOMBUSTÍVEIS	17
3.2.1	Biodiesel	18
3.2.2	Bio-óleo	19
3.2.3	Processos de obtenção do biodiesel e bio-óleo.....	20
3.2.3.1	Transesterificação.....	20
3.2.3.2	Esterificação	21
3.2.3.3	Craqueamento	21
3.2.3.3.1	<i>Craqueamento Térmico.....</i>	<i>22</i>
3.2.3.3.2	<i>Craqueamento Termocatalítico.....</i>	<i>23</i>
3.3	CATALISADORES UTILIZADOS NO CRAQUEAMENTO.....	24
3.3.1	Catalisadores bifuncionais.....	25
3.3.1.1	Suportes.....	25
3.3.2	Argilas.....	26
3.3.2.1	Vermiculita.....	27
3.3.3	Ácido 12-Tungstofosfórico.....	28
4	METODOLOGIA	30
4.1	MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS	30
4.2	TRATAMENTO DO ÓLEO RESIDUAL.....	30
4.3	TRATAMENTO DA VERMICULITA.....	30
4.3.1	Eliminação da matéria orgânica.....	30
4.3.2	Obtenção da Argila Sódica.....	31
4.3.3	Ativação Ácida da Vermiculita.....	31
4.4	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES 10 e 20% HPW/VERMICULITA ÁCIDA.....	31
4.5	REAÇÃO DE CRAQUEAMENTO.....	32
4.6	CARACTERIZAÇÕES.....	33
4.6.1	Fluorescência de Raios-X.....	33
4.6.2	Difratometria de Raios-X.....	33
4.6.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	34
4.6.4	Índice de Acidez.....	34
4.6.5	Massa Específica.....	34
4.6.6	Viscosidade.....	35
4.6.7	Índice de Refração.....	35

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1	CARACTERIZAÇÕES DA VERMICULITA.....	36
5.1.1	Análise Química (FRX).....	36
5.1.2	Difratometria de Raios-X.....	37
5.1.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	37
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES HPW/VERMICULITA ÁCIDA.....	39
5.2.1	Difratometria de Raios-X.....	39
5.3	TESTE CATALÍTICO.....	40
5.4	ANÁLISES DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS BIO-ÓLEOS OBTIDOS NAS REAÇÕES DE CRAQUEAMENTO.....	42
6	CONCLUSÕES	43
	REFERÊNCIAS	45

1 INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis, carvão mineral e petróleo, inovaram a matriz energética do mundo junto a Revolução Industrial nos séculos XVIII e XIX. Entretanto, o aumento na busca por fontes de energia, a consciência ecológica e o esgotamento das reservas de petróleo de fácil extração, têm incentivado pesquisas no sentido de desenvolver novos insumos básicos, de caráter renovável (SCHUCHARDT et. al., 2001).

Os biocombustíveis vêm ganhando força, como o etanol, biodiesel e o bio-óleo, por possuírem propriedades físico-químicas mais próximas às dos combustíveis fósseis, produzido a partir de diversas matérias-primas além dos óleos vegetais, gordura animal e óleos residuais (KNOTHE et al., 2006).

A utilização de óleo residual de fritura para a produção de bio-óleo além de ser uma fonte de energia alternativa, evitará que o mesmo seja jogado fora, danificando encanamentos, dificultando os tratamentos de água e esgoto, poluição de rios e lagos, contaminação dos solos causando alterações no ecossistema.

Bio-óleos são misturas compostas de moléculas de diferentes tamanhos, e dependendo dos fatores como: composição química da matéria prima utilizada, temperatura do processo, sistema de aquecimento, tipo de catalisador, percentual de catalisador, pressão, tipo de reator e tempo de residência, o bio-óleo poderá ser um biocombustível semelhante ao diesel mineral, querosene ou uma gasolina (UZUN et al., 2006 e MAHER e BRESSLER, 2006).

A utilização de catalisadores na obtenção de biocombustível 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).

Os catalisadores bifuncionais apresentam-se como excelente material para o processo, uma vez que apresenta dois tipos de sítios ativos, os metálicos e os sítios ácidos.

A preparação de catalisadores bifuncionais utilizando a vermiculita como suporte vem sendo estudada, uma vez que é um material de baixo custo, e também apresenta propriedades físico-químicas interessantes. A argila vermiculita possui um alto poder de troca iônica, elevada área superficial, porosidade, e carga superficial negativa (LUIZ e LINS, 2005). A impregnação de materiais como óxidos metálicos e heteropoliácido na vermiculita possibilita

o aumento da quantidade de sítios ativos presentes na superfície, melhorando assim, a sua atividade catalítica (MENDONÇA, 2013).

O ácido 12-tungstofosfórico (HPW) é um composto químico que faz parte da classe dos polioxometalatos (POMs), têm aplicações largamente demonstradas em diferentes áreas, por apresentarem propriedades adequadas para aplicações tecnológicas, como acidez, solubilidade, e potencial redox (CALIMAN et al., 2005 e OLIVEIRA, 2007).

O ácido 12-tungstofosfórico (HPW) possui elevada acidez, no entanto, sua área superficial é relativamente pequena, inferior a $10 \text{ m}^2/\text{g}$, dificultando assim a difusão e acessibilidade dos reagentes em direção aos sítios ácidos mais fortes. Desta forma é de grande relevância a impregnação dos heteropoliácidos em sólidos porosos para servirem como suporte para a dispersão dos mesmos, possibilitando um aumento da quantidade de sítios ativos presentes na superfície, melhorando assim a sua atividade catalítica (ALMEIDA, 2012).

O fator motivador deste estudo foi à obtenção do bio-óleo a partir do óleo de soja residual, utilizando a argila vermiculita ácida como catalisador e também como suporte nas diferentes razões de ácido 12-tungstofosfórico (HPW). O bio-óleo poderá ser uma opção para substituir os combustíveis fósseis por ser de origem renovável, possuir propriedade interessante como combustível, e não agredir o meio ambiente.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o uso do óleo de soja residual na obtenção de bio-óleo por craqueamento termocatalítico, utilizando a vermiculita e catalisadores nas razões de 10 e 20% do ácido 12-tungstosfosfórico (HPW) suportados em vermiculita ácida.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

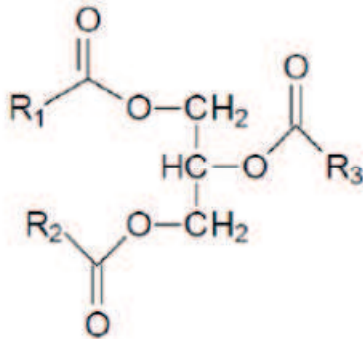
- Remover as impurezas da argila, realizar tratamento físico, o qual envolve a trituração e o peneiramento a seco em peneira ABNT nº 35 (0,5mm).
- Realizar o tratamento químico na argila Vermiculita para obtenção da forma sódica e ácida.
- Preparação do sistema de impregnação por via úmida, contendo um heteropoliácido suportado em Vermiculita ácida para uso na reação de craqueamento de óleo de soja residual.
- Caracterizar a Vermiculita natural, sódica, ácida e os catalisadores suportados na Vermiculita Ácida.
- Testar a atividade catalítica da Vermiculita Ácida e dos catalisadores 10%HPW, 20%HPW suportados na vermiculita.
- Caracterizar os bio-óleos obtidos no craqueamento termocatalítico dos óleos de soja residuais por índice de acidez, massa específica e viscosidade cinemática.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 ÓLEOS E GORDURAS

Óleos e gorduras são lipídios de origem animal ou vegetal, são predominantes triésteres de ácidos graxos, formados por três ácidos graxos iguais ou diferentes, que podem ser saturados ou insaturados, sendo o último mais reativo devido às duplas ligações, como representado na Figura 1.

Figura 1 - Molécula de um triacilglicerol onde R1, R2, R3 são representações das unidades de ácidos graxos



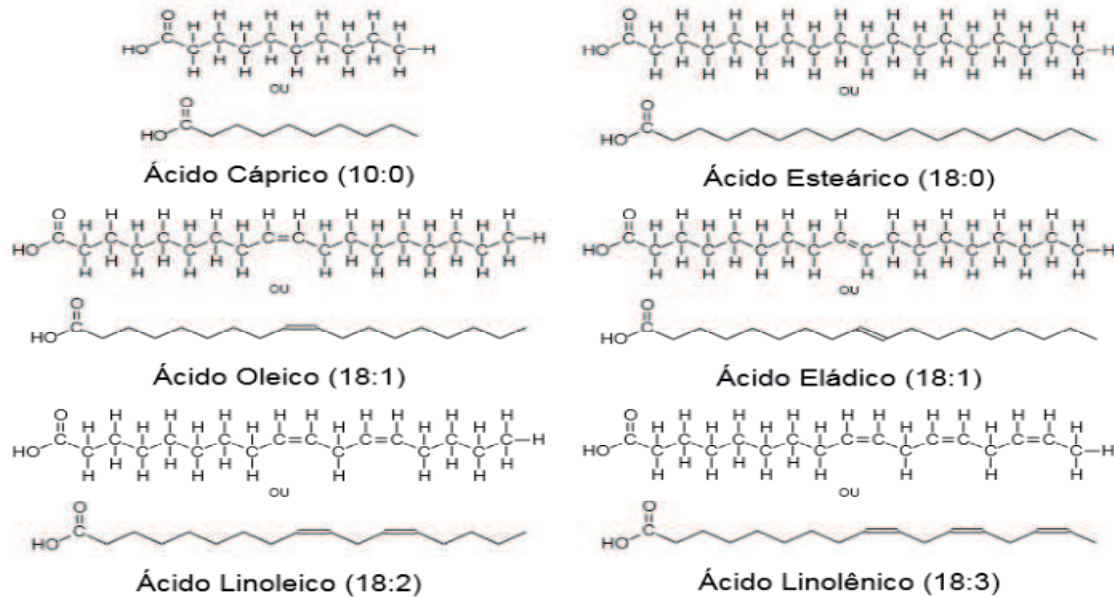
Fonte: ALLINGER, 1976.

Segundo Tavares (2014) as propriedades físicas e químicas dos óleos e gorduras dependem de sua composição de ácidos graxos, que diferem no número de carbonos que constituem a sua cadeia e também podem ser saturadas ou insaturadas. São classificados como saturados, mono e poliinsaturados.

O grau de insaturação e o tamanho da cadeia são relativos com as propriedades físicas e químicas desses compostos, como o ponto de fusão, que diminui drasticamente com o aumento do número de duplas ligações. Assim, os triacilglicerídeos saturados são sólidos à temperatura ambiente; já os insaturados ou poliinsaturados são líquidos à temperatura ambiente, como os que compõem o óleo de soja (SANTOS, 2007).

Então a diferença entre gorduras e óleos é no estado físico, sólida ou líquida, respectivamente, na temperatura de 20°C (MORETTO, 1998).

Existem diferentes tipos de ácidos graxos, sendo alguns mais conhecidos ilustrados na Figura 2.

Figura 2 - Exemplos de ácidos graxos

Fonte: SANTOS, 2007.

3.1.1 Óleo residual como fonte renovável

Rudolf Diesel no final do século XIX, inventor do motor a diesel teve a ideia de utilizar óleos e gorduras como matéria prima alternativa para obtenção de combustíveis, acreditando que o motor poderia ser alimentado com óleos e gordura. Ele utilizou óleo de amendoim junto ao petróleo cru, mas devido ao baixo custo e alta disponibilidade do petróleo na época, passou a ser o combustível preferido (SUAREZ et. al., 2007).

Ao longo dos anos a população mundial criou uma dependência sobre o petróleo utilizando-o como fonte de energia. Entretanto a poluição, aquecimento global, preços altos, disponibilidade e conflitos econômicos e sociais deste combustível fizeram a população buscar novas fontes de energia renováveis e sem danos ao meio ambiente.

Então diversos estudos foram realizados com intuito de utilizar óleos e gorduras como combustíveis, bem como o uso de derivados dos mesmos.

O uso direto dos óleos vegetais como combustível apresenta o benefício e simplicidade no processo, já não se faz necessária nenhuma etapa de alteração química (SANTOS, 2007). Porém, as altas viscosidades, temperatura de evaporação e a formação de coque dificultam o emprego em motores convencionais, pois acabaria por danificá-los, sendo necessários motores adaptados (MELLDE et. al., 1989). Além da eficiência e rendimento ser bem menor de motores que utilizam óleo vegetal quando comparados com diesel fóssil.

Então impulsionaram o desenvolvimento de processos de transformação de óleos e gorduras em derivados com propriedades físico-químicas mais próximas às dos combustíveis fósseis, pretendendo à substituição total ou parcial destes (OLIVEIRA et. al., 2008).

Os óleos residuais ganham espaço nessa pesquisa, pois hoje o processo de fritura é uma das formas mais fáceis e práticas no preparo de alimentos e é amplamente usado, gerando assim resíduos oriundos deste processo, que são descartados de maneira errônea indo parar em sistemas de esgotos, em aterros sanitários e em rios e lagos, afetando todo um sistema de centros de tratamento de água e esgoto e os problemas ambientais provocando impactos negativos em todo ecossistema.

Segundo Santos (2009), no Brasil são descartados 9,0 bilhões de litros/ano desse tipo de resíduo, onde apenas 2,5% são reciclados. Precisando assim de conscientização da população e de mais informações para não jogarmos essa matéria-prima pelo encanamento, pois esta tem várias aplicações, inclusive como matéria prima para biocombustíveis e bio-óleo (DIB, 2010).

Os óleos que passam pelo processo de fritura são parcialmente hidrolisados para formar ácidos graxos livres, glicerol, mono e diglicerídeos e estes compostos vão se acumulando no óleo depois de repetidas frituras e também sofrem oxidações com degradação dos triglicerídeos formando peróxidos, compostos polares (TAVARES, 2014).

3.2 BIOCOMBUSTÍVEIS

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), Biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores à combustão ou em outro tipo de geração de energia.

Os biocombustíveis principais usados no Brasil são o etanol e o biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais e adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis.

O Brasil foi pioneiro mundial no uso de biocombustíveis, hoje cerca de 45% da energia e 18% dos combustíveis consumidos já são renováveis. No resto do mundo, 86% da energia vêm de fontes energéticas não renováveis (ANP, 2017).

3.2.1 Biodiesel

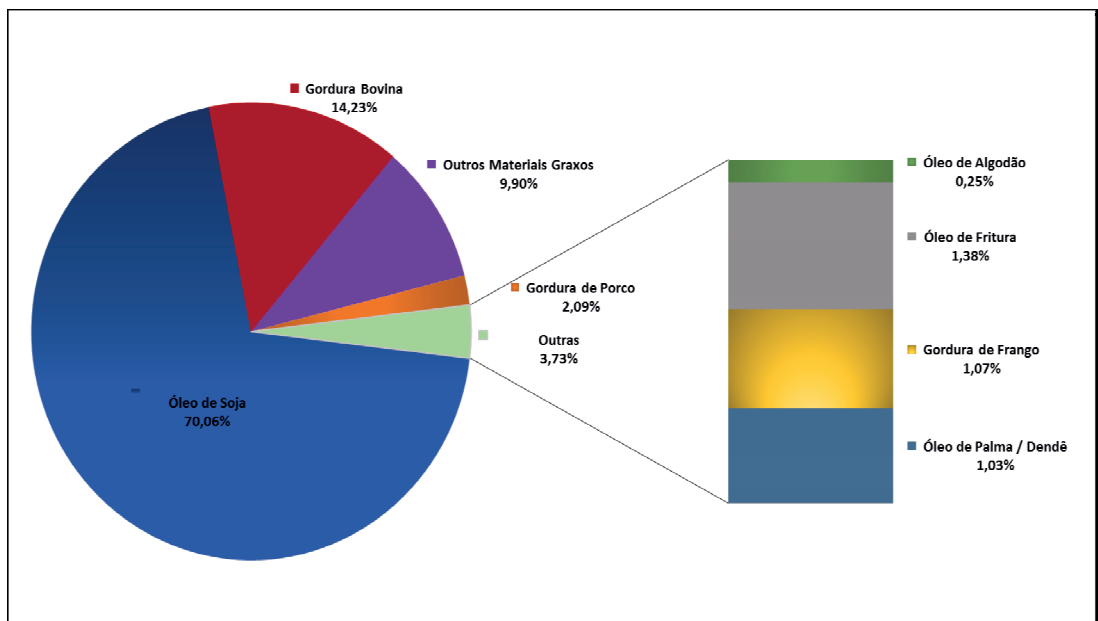
O biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto, substituto ao diesel mineral, obtido a partir da reação de transesterificação. O produto, constituído de uma mistura de ésteres metílicos, é liberado para ser comercializado como biodiesel, posteriormente a processos de purificação para adequação à especificação da qualidade, sendo destinado principalmente à aplicação em motores de ignição por compressão (PARENTE, 2003).

De acordo com ANP, os primeiros estudos para a criação de uma política para o biodiesel no Brasil iniciaram em 2003, com a criação da Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel (CEIB) e do Grupo Gestor (GG) pelo governo federal. Em dezembro de 2004, o governo federal lançou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), com o objetivo inicial de introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira.

O biodiesel já é uma realidade no Brasil, garantindo uma posição destacada em relação ao mundo. Devido aos progressivos melhoramentos na sua especificação que tem contribuído para conciliar com as normas internacionais e regulamento da sua qualidade às condições do mercado brasileiro, garantindo maior segurança.

As matérias-primas para produção de biodiesel podem ter várias origens, na Figura 3, publicado pela ANP, o boletim mensal do consumo dessas, observa-se que as principais são o óleo de soja e gordura bovina, óleo de fritura aparece em pequena percentagem.

Figura 3 - Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel no mês de Setembro de 2017



Fonte: ANP, 2017.

3.2.2 Bio-óleo

O bio-óleo ou fração orgânica é um líquido de característica polar, cor marrom escura e odor característico de fumaça. É constituído por uma mistura complexa de hidrocarbonetos e compostos orgânicos que, obtido pelo processo de pirólise de biomassa (MESA, 2003; RODRIGUES, 2013).

A sua composição depende do tipo de biomassa, das condições de processo, do equipamento e da eficiência na separação do carvão e na condensação. O bio-óleo contém um número elevado de compostos oxigenados (mais de 200), incluindo ácidos, açúcares, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, furanos, fenóis, oxigenados mistos, guaiacóis, seringóis (ALMEIDA, 2006). Contém elevado teor de água na faixa de 15 a 30% em massa, originado da umidade da biomassa e do produto de desidratação dos constituintes do bio-óleo durante a reação de pirólise e estocagem (CZERNIK e BRIDWATER, 2004). Apresenta instabilidade química e menor poder calorífico (17 MJ/Kg) quando comparado com o óleo combustível (43 MJ/Kg), estas propriedades variam em função do processo de obtenção e da biomassa utilizada (RODRIGUES, 2013).

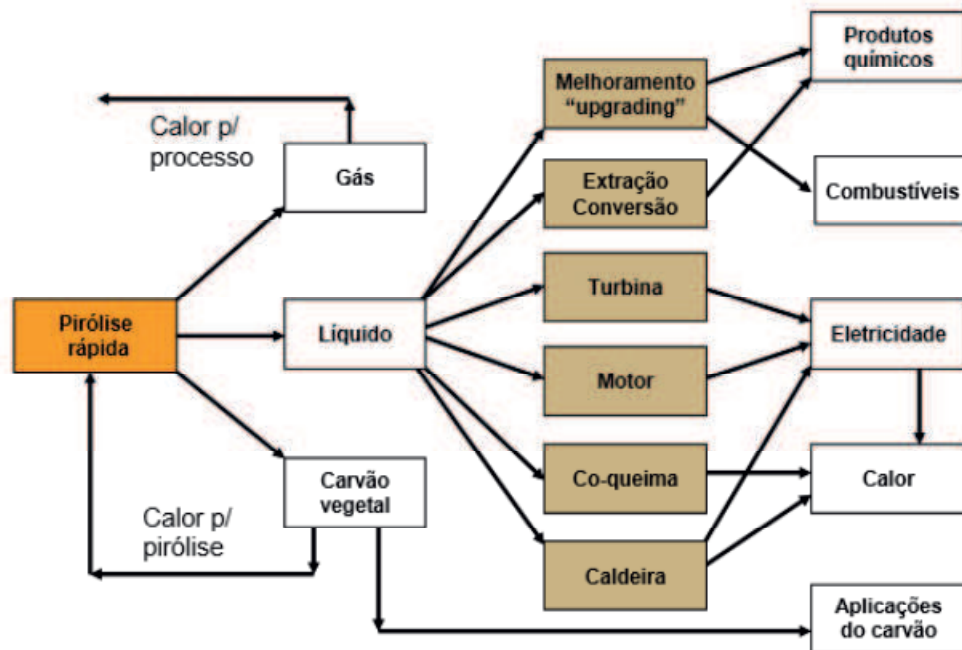
O bio-óleo tem como característica a baixa estabilidade térmica causada pela reatividade de muitos dos compostos presentes no óleo, causando mudanças nas suas propriedades, como aumento da viscosidade. A elevada acidez favorece as reações responsáveis pelo processo de envelhecimento, que faz com que o mesmo seja extremamente instável, podendo sofrer polimerização e oxidação ao longo do tempo. Essas reações são favorecidas com o aumento de temperatura e presença de luz (DIEBOLD, 2000; QI et al., 2007).

O uso do bio-óleo em motores a diesel apresenta certos problemas, como a dificuldade na ignição, corrosividade e formação de coque, então vêm sendo usado com sucesso em caldeiras. O bio-óleo é promissor diante de suas várias aplicabilidades, além de apresentar características únicas que o torna extremamente competitivo do ponto de vista renovável. Na Figura 4 está representado um esquema com as principais aplicações do bio-óleo.

Dentre os processos de melhoramentos das propriedades do bio-óleo está a hidredesoxigenação, a mistura com diesel formando uma emulsão, a reforma a vapor para produzir hidrogênio ou gás de síntese e o craqueamento com zeólitas (RODRIGUES, 2013).

O bio-óleo pode ser obtido pelo processo de craqueamento térmico ou pirólise e termocatalítico, baseados no mesmo princípio.

Figura 4 - Esquema das aplicações do bio-óleo



Fonte: Adaptado, BRIDWATER, 2006.

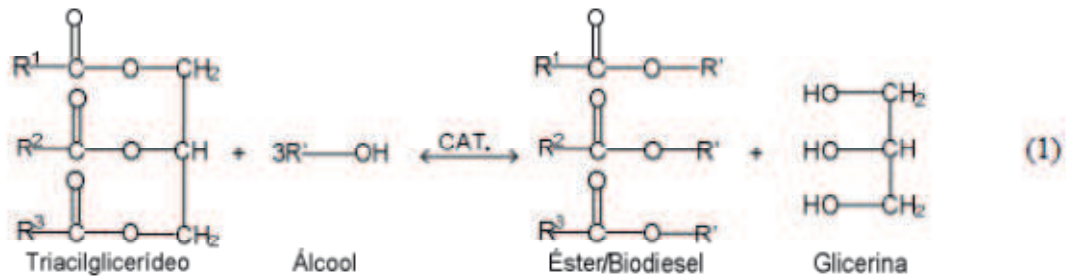
3.2.3 Processos de obtenção do biodiesel e bio-óleo

A obtenção do biodiesel pode ser feita por dois processos: transesterificação e esterificação, enquanto o bio-óleo pode ser obtido por craqueamento. Como matérias-primas, podem ser usados diferentes óleos e gorduras de origem animal ou vegetal. Também é possível preparar o biodiesel ou bio-óleo a partir de resíduos industriais ou domésticos, como as sobras de frituras e sabões produzidos no refino do óleo de soja.

3.2.3.1 Transesterificação

No processo de transesterificação, para obtenção de biodiesel, os triglicerídeos presentes no óleo são transformados em moléculas menores de ésteres de ácido graxo (biodiesel) a partir de um agente transesterificante (álcool primário) e um catalisador.

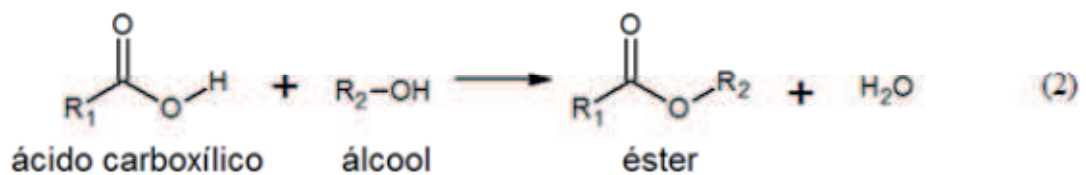
Na equação 1 é representada a reação de transesterificação. O álcool mais utilizado na obtenção do biodiesel é o metanol, que promove melhores rendimentos. Neste processo, obtém-se um subproduto nobre e de alto valor agregado: a glicerina ou glicerol. Purificada, alcança valor de mercado superior ao biodiesel em vista de aplicações nos setores farmacêutico e químico (PARENTE, 2003).



Fonte: RACACZESKI, et. al., 2006.

3.2.3.2 Esterificação

Outro processo para produção de biodiesel é a esterificação, que consiste na reação de um álcool com um ácido graxo para formação de ésteres, como está representado na reação da equação 2, os catalisadores empregados são em geral ácidos.



Fonte: OLIVEIRA, et. al., 2008.

A reação de esterificação é uma reação reversível, então o processo da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico no sentido da formação dos produtos, isso ocorre por meio da otimização de todas as variáveis, concentração do catalisador, temperatura, seu caráter ácido e a quantidade de reagentes (LIMA, 2015).

3.2.3.3 Craqueamento

O craqueamento consiste na quebra das moléculas do óleo ou da gordura, produzindo uma mistura de hidrocarbonetos, semelhantes ao diesel convencional, e de compostos oxigenados. Como possui propriedades físico-químicas próximas ao do diesel, combustível fóssil, é possível seu uso direto em motores do ciclo diesel (LIMA et. al., 2004).

Neste processo ocorre a formação de uma mistura composta por hidrocarbonetos saturados, insaturados ou aromáticos: cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos. Os compostos oxigenados tornam indesejáveis à utilização do biocombustível, por ocasionar o aumento na acidez provocando assim, a corrosão dos motores que utilizam (JARDINE, 2009).

A distribuição dos produtos finais depende da temperatura de reação, do catalisador, do reator e também do procedimento de coleta e armazenamento do produto.

A forma mais simples de estudo de craqueamento térmico e termocatalítico é o reator de batelada em sistema de destilação. Nesse reator, o catalisador fica em contato direto com o óleo durante todo o processo e as frações líquidas são separadas e coletadas durante o processo, no próprio sistema de destilação (LIMA et al., 2004; QUIRINO, 2006).

A obtenção do bio-óleo a partir de óleos vegetais ou gorduras ocorre pelo processo de craqueamento térmico e/ou catalítico.

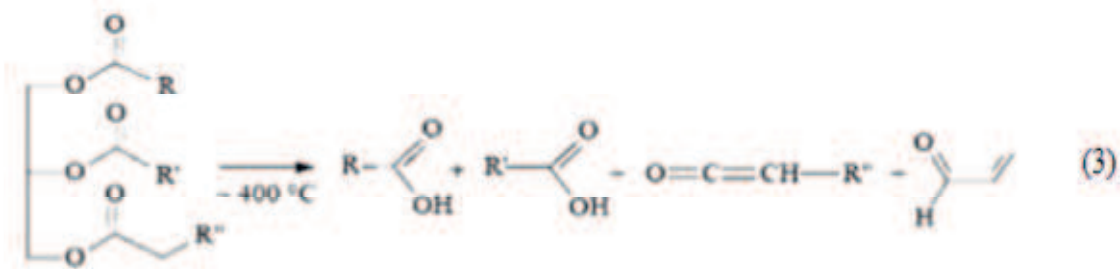
3.2.3.3.1 Craqueamento Térmico

O processo de craqueamento térmico consiste na transformação de óleos e gorduras, a elevadas temperaturas (300 a 700°C), na ausência de catalisador, em diversos tipos de hidrocarbonetos e compostos oxigenados. O único fator responsável pela quebra das cadeias carbônicas é a temperatura. O conjunto de reações que formam o processo pirolítico é responsável pela geração de quatro diferentes frações: gasosa, aquosa (água ácida, correspondente ao vapor d'água condensável), orgânica (voláteis que quando condensados geram o bio-óleo) e sólida (SANTOS, 2013). A fase gasosa normalmente é constituída por CO₂, CO, H₂ e hidrocarbonetos leves, enquanto que o líquido orgânico, por hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos e compostos oxigenados como aldeídos e ácidos carboxílicos (RODRIGUES, 2013).

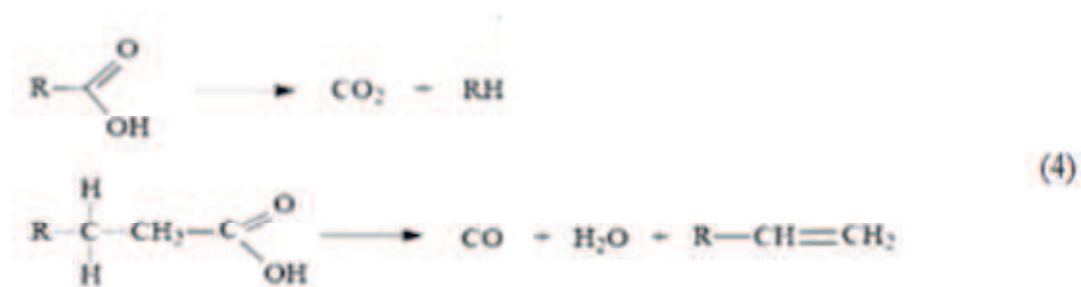
No craqueamento térmico, o líquido apresenta um elevado índice de acidez devido a grande quantidade de ácidos graxos livres que não sofreram desoxigenação no craqueamento secundário.

Estudos sobre a reação de craqueamento, revelam a ocorrência em duas etapas distintas: O craqueamento primário: onde há formação de ácidos carboxílicos a partir do rompimento de ligações C-O entre a parte glicerídica, caracterizada pela formação de espécies ácidas. Na segunda etapa, chamada craqueamento secundário, ocorre a desoxigenação do produto formado no craqueamento primário, as propostas são descarboxilação e a

descarbonilação (JARDINE, 2011). As reações do craqueamento primário e secundário estão ilustrada nas equações 3 e 4, respectivamente.



Fonte: AGEITEC, 2017.



Fonte: AGEITEC, 2017.

3.2.3.3.2 Craqueamento Termocatalítico

O processo de craqueamento térmico de óleos e gorduras, com auxílio de um catalisador, não altera a composição dos produtos, mas afeta a distribuição dos mesmos, uma vez que facilita ou dificulta determinadas etapas do craqueamento secundário (KUBICKA e KALUZA, 2010).

A presença do catalisador visa diminuir a energia térmica usada para romper as ligações químicas, além de reduzir o teor de compostos orgânicos, principalmente da segunda fração orgânica, que dão maior acidez e viscosidade ao produto, como também o tempo diminui o tempo de reação (RODRIGUES, 2013).

As pesquisas sobre craqueamento termocatalítico de óleos vegetais, verifica-se que o rendimento e a distribuição dos produtos craqueados são dependentes das condições operacionais empregadas e das características do catalisador, como densidade, força e distribuição dos sítios ácidos, tamanho e estrutura de poros e área superficial (SUAREZ et. al., 2009).

Diferentes tipos de catalisadores sólidos vêm sendo pesquisados, os principais catalisadores ativos para o craqueamento, destacam-se as peneiras moleculares micro e mesoporosas, metais de transição, argilas pilarizadas, sílica, alumina, óxidos metálicos.

3.3 CATALISADORES UTILIZADOS NO CRAQUEAMENTO

A maioria dos processos químicos industriais envolve catálise, é grande importância na indústria para que as reações sejam rápidas. A catálise considera fatores como temperatura, pressão, tempo de contato e composição, pois controla a velocidade e a direção da reação estudada (SILVA, 2009).

Berzelius no ano de 1836 conceituou catálise como processo onde pequenas quantidades de substâncias resultavam em transformações químicas sem serem consumidas pelas reações. No século XX, Ostwald definiu catalisador como uma substância capaz de alterar a velocidade de uma reação sem aparecer nos produtos e estabeleceu a natureza cinética da catálise (CIOLA, 1981). Posteriormente foram descobertos processos catalíticos que se tornaram a base da indústria química petroquímica.

A catálise é homogênea quando os reagentes e os catalisadores estão em uma única fase. A catálise heterogênea, ou catálise de contato, implica numa transformação química onde o catalisador, quase sempre um catalisador sólido, reagentes e produtos estão em fases diferentes. A reação se desenvolve sobre pontos específicos da superfície do sólido, chamados sítios catalíticos; a velocidade da reação, em casos ideais, é diretamente proporcional ao número desses sítios, que cresce com a área específica do catalisador (LEMCOFF, 1977).

O uso de catalisadores sólidos facilita a separação dos produtos e, em muitos casos, podem ser regenerados e reutilizados, provocam pouca ou nenhuma corrosão, são de fácil manuseio e possibilitam fácil reinício de processos contínuos em reações de leito fixo, possuem alta estabilidade térmica e apresentam também, altas atividades e seletividades perante vários tipos de reação.

Segundo Silva (2009) o uso do catalisador heterogêneo funciona da seguinte maneira, primeiro ocorre à difusão dos reagentes sobre o catalisador, em seguida, os reagentes são adsorvidos sobre o mesmo, então, há interação dos reagentes adsorvidos na superfície do catalisador. Os produtos sofrem dessorção da sua superfície e ocorre à difusão dos produtos a partir dessa superfície, regenerando o catalisador.

As vantagens da catálise heterogênea são: separação do catalisador e do produto, estabilidade e fácil regeneração. Suas desvantagens são: menor seletividade, menor atividade, menor reprodutibilidade e cinética complexa (SILVA, 2009).

3.3.1 Catalisadores Bifuncionais

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, preferencialmente 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. Em geral, a atividade e seletividade destes catalisadores bifuncionais dependem das propriedades ácidas, do sistema de poros do suporte, como também do poder desidrogenante do metal (YASUDA et al., 1999; CHICA et al., 2001).

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.

3.3.1.1 Suporte

Os suportes catalíticos são materiais que sustentam a fase ativa em um catalisador suportado, possuindo alta área superficial específica e porosidade, sendo normalmente, pouco ativo na reação. O suporte pode afetar o tempo de vida, a seletividade, sensibilidade ao envenenamento, entre outras propriedades do catalisador (DROGUETT, 1983).

A utilização de suportes nos catalisadores conduz a diversas vantagens. Eles proporcionam uma elevada área superficial específica da fase ativa, o que é particularmente importante no caso de metais de alto custo. Os suportes também melhoram a estabilidade do catalisador evitando a sinterização da fase ativa por efeito da alta temperatura, facilitam a transferência de calor em reações fortemente exotérmicas, os suportes podem ainda melhorar a atividade ou seletividade do catalisador, assim como a resistência. Em alguns casos, a interação entre o suporte e o material ativo pode resultar na formação de compostos

superficiais ou complexos que podem ter efeitos catalíticos mais eficientes que o próprio componente ativo (DROGUETT, 1983).

Por apresentar elevada área superficial e ser estável, as argilas são utilizadas como suporte para catalisadores de baixa área superficial, e por ter a capacidade de capturar uma certa quantidade de heteropoliácidos em seus poros, provavelmente devido a adsorções químicas na sua superfície. O ácido 12-tungstosfórico (HPW) apesar da alta acidez, a área superficial é baixa, desta maneira se faz importante a impregnação desse heteropoliácido em sólidos porosos, no caso a argila, para servirem como suporte para dispersão.

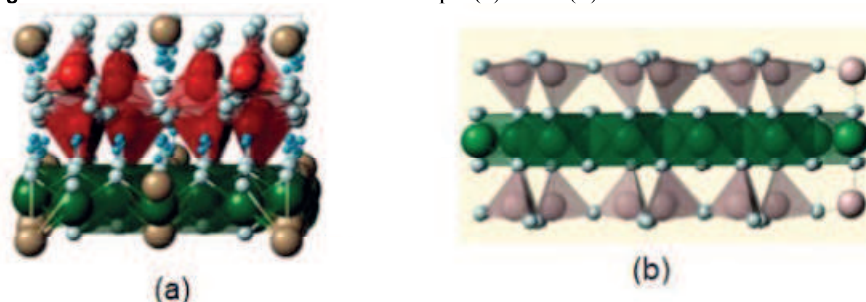
3.3.2 Argila

Argila é um material natural de textura terrosa e composto por partículas extremamente pequenas de um ou mais argilomineral. Os Argilominerais são minerais constituídos por silicatos hidratados de alumínio e ferro, podendo conter elementos como sódio, potássio, cálcio e magnésio, com estrutura cristalina em camadas (filossilicatos), constituídas por folhas contínuas de tetraedros SiO_4 , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes (CARRADO, 2004).

A estrutura dos argilominerais é basicamente composta por camadas constituídas de folhas de sílica e de alumina ou magnésio intercaladas. Essas lâminas tetraédricas e octaédricas podem se encaixar para formar camadas compostas por duas ou mais lâminas de várias maneiras, desta forma esses silicatos são classificados em grupos: Os filossilicatos do tipo 1:1 e do tipo 2:1 (NEWMAN, 1987).

Na Figura 5 tem a representação da estrutura desses tipos de filossilicatos, na Figura 5 (a): Camada 1:1 no qual a folha tetraédrica é ligada a uma folha octaédrica; e na Figura 5 (b): Camada 2:1 no qual a camada octaédrica está no sanduíche com duas camadas tetraédricas.

Figura 5 - Estrutura dos filossilicatos do tipo (a) 1:1 e (b) 2:1



Fonte: AVELINO, 2009.

As argilas são promissoras para bases de catalisadores sólidos, por ser versátil, possuir propriedades de fácil manipulação e baixo custo. Vêm ganhando espaço nos processos de craqueamento e transesterificação, por possuírem alta capacidade de sorção, estrutura meso porosa e área superficial elevada, permitindo que os reagentes tenham acesso aos sítios ativos do catalisador, acelerando assim as reações (GOMES, 1986).

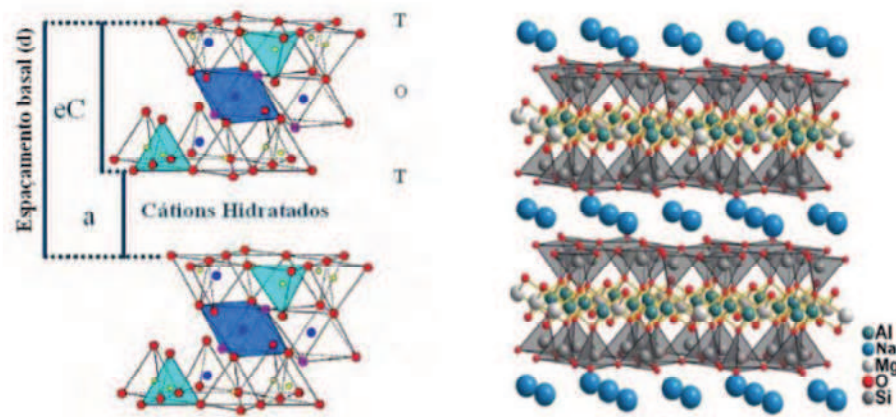
3.3.2.1 Vermiculita

A vermiculita é um aluminossilicato hidratado pertencente à classe dos silicatos lamelares, podendo apresentar-se na forma trioctaédrica ou dioctaédrica. A composição das suas lamelas é do tipo 2:1, em que a carga lamelar negativa concentra-se na rede tetraédrica, devido às substituições isomórficas do silício no sítio tetraédrico. Esta carga negativa é compensada por cátions hidratados interlamelares (geralmente cátions de Na, Ca e Mg) que são facilmente trocáveis (WANDERLEY, 2009).

A fórmula estrutural da cela unitária da vermiculita é $(\text{Mg,Ca})_{0,7}(\text{Mg,Fe,Al})_{6,0}[(\text{Al,Si})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, onde Mg^{2+} ou Ca^{2+} são os cátions interlamelares trocáveis (BRINDLEY, 1980). A Figura 10 representa a estrutura idealizada da vermiculita, formando uma lamela do tipo 2:1.

A vermiculita apresenta estrutura constituída por finas folhas de cristais, normalmente unidos face a face, originando célula unitária. A célula unitária da vermiculita é constituída por duas folhas tetraédricas e uma octaédrica, unidas entre si por átomos de oxigênio, onde estas são unidas por ligações covalentes, tornando o estável. No reticulado são juntas através de forças de Van der Waals (SILVA, 2010).

Figura 6 - Estrutura cristalina da vermiculita, com representação dos íons sódio no espaço interlamelar



Fonte: ALVES, 2009.

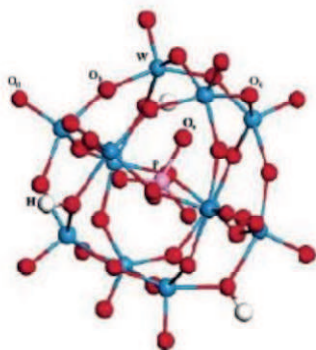
A vermiculita é atrativa para a catálise, mas este argilomineral pode sofrer modificações por processos físicos e químicos desejando melhoras nas suas propriedades, dentre essas modificações podemos destacar: Troca iônica, Lixiviação ácida, pilarização, organofilização, tratamento térmico.

3.3.3 Ácido 12-Tungstofosfórico

Heteropoliácidos são formados pela condensação de dois ou mais oxoânions diferentes tipicamente em soluções aquosas ácidas, como o ácido 12-tungstofosfórico (HPW), de fórmula $H_3PW_{12}O_{40}$, que é considerado um dos ácidos mais fortes da série de heteropoliácidos (BRAGA, 2011).

Em 1933 J. F. Keggin propôs com precisão a estrutura cristalina do composto, nomeando-a de estrutura de Keggin (ALMEIDA, 2012). A estrutura do heteropoliácido 12-tungstofosfórico, representada na Figura 7, é composta de um tetraedro central, do tipo PO_4 , rodeado por 12 octaedros do tipo WO_6 compartilhados pelos vértices e pelas arestas (ALMEIDA, 2012).

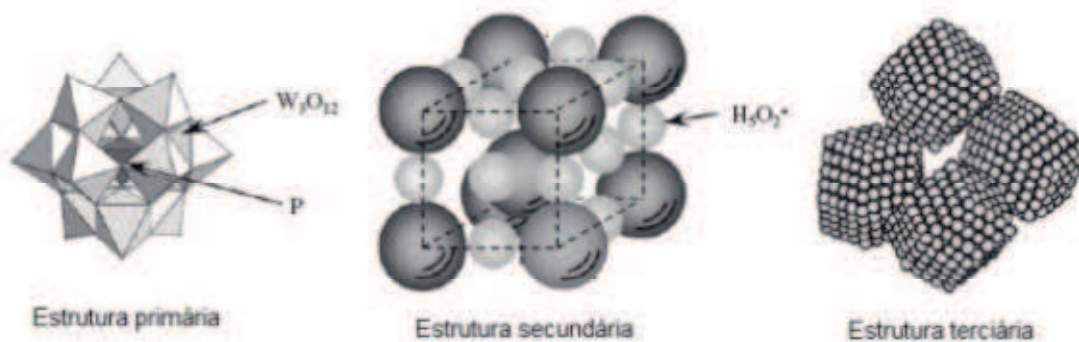
Figura 7 - Ânion de Keggin.



Fonte: YANG et al., 2005.

As classes estruturais dos heteropoliácidos, representado na Figura 8, devem ser explicadas para entender o motivo que têm sido estudados na catálise heterogênea.

Figura 8 - Estrutura primária, secundária e terciária dos heteropoliácidos



Fonte: BRAGA, 2011.

Segundo Macedo (2007) a estrutura primária é determinada pela molécula de cluster do óxido metálico, a secundária é o arranjo tridimensional com cátions, água de cristalização e outras moléculas. Já a estrutura terciária representa o tamanho das partículas, a estrutura porosa, a distribuição dos poros.

A utilização do HPW na catálise vem causando o interesse de pesquisadores devido as suas características vantajosas, como forte acidez de Brønsted; fácil disponibilidade; possibilidade de ser reutilizado várias vezes; extrema estabilidade em solução e no estado sólido, bem como no meio reacional homogêneo ou heterogêneo (BRAGA, 2011).

Porém, o HPW apresenta duas características que são inconvenientes para a catálise: baixa área superficial e instabilidade em solventes orgânicos, então seu uso como suportado em vários materiais catalíticos como argilas, tem atraído o interesse de pesquisadores, visto que o uso do suporte possibilita aumentar a acessibilidade aos poros ativos do catalisador ou do HPW, além de limitar a formação de resíduos volumosos em sua superfície (JUAN et al., 2007).

4 METODOLOGIA

Os experimentos foram realizados nos laboratórios de Pesquisa e Ciências Ambientais (LAPECA) e de Ensino e Tecnologia Química (LETEQ), ambos pertencentes à Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

4.1 MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS

O óleo de soja residual, utilizado nos processos de craqueamento, foi coletado em residências e armazenado em garrafas PET. A argila vermiculita usada neste trabalho foi cedida pela União Brasileira de Mineração- UBM, da cidade de Santa Luzia-PB.

4.2 TRATAMENTO DO ÓLEO RESIDUAL

O óleo residual foi filtrado em funil simples com algodão para retirada de impurezas grosseiras. Aqueceu-se por 30 minutos a 105°C em estufa e filtrou-se a vácuo usando funil de Buchner com algodão, como representado na Figura 9. Depois armazenou o óleo em vidro âmbar.

Figura 9 - Tratamento do óleo residual



Fonte: PRÓPRIA: 2017.

4.3 TRATAMENTO DA VERMICULITA

4.3.1 Eliminação da Matéria Orgânica

Inicialmente lavou-se com água destilada para retirada das impurezas superficiais e secou em estufa na temperatura de 60°C por 2 dias. Para eliminar a matéria orgânica colocou-

se 50 g de vermiculita em 50 mL de solução tampão (ácido acético e acetato de sódio pH=5) com 20 mL de peróxido de hidrogênio, os quais ficaram em agitação por 72 horas a temperatura ambiente. Seguidamente a vermiculita foi lavada com água destilada, centrifugada e seca na estufa a 80°C.

4.3.2 Obtenção da Argila Sódica

Em um recipiente adicionou-se 1 g argila isenta de matéria orgânica em 20 mL de uma solução de Cloreto de sódio (2 mol L^{-1}) e em seguida colocou-se na mesa agitadora, (Figura 10), com rotação de 150 rpm, a temperatura ambiente por um período de 3 dias. Em seguida a solução foi então trocada permanecendo por mais 3 dias. No final do processo o sólido foi lavado com água destilada até o teste negativo de cloretos, seca e peneirada na ABNT 200 ($75 \mu\text{m}$).

Figura 10 - Mesa agitadora usada no processo



Fonte: PRÓPRIA, 2017.

4.3.3 Ativação Ácida da Vermiculita

A ativação ácida foi realizada partindo-se da amostra da argila sódica onde adicionou 1 g de argila em 10 mL de solução de ácido clorídrico (1 mol L^{-1}) e colocou na mesa agitadora (Figura 10), por 20 horas, na rotação de 150 rpm, a temperatura ambiente. O sólido obtido foi lavado com água destilada, centrifugado, seco e peneirado na ABNT 200 ($75 \mu\text{m}$).

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

Os catalisadores foram preparados na proporção 10% e 20% ácido 12-tungstosfórfico (HPW), de acordo a metodologia descrita por Braga (2007), com algumas alterações. Os

catalisadores foram preparados por impregnação via evaporação. O HPW foi diluído em uma solução de ácidos clorídrico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), 10 mL de ácido para cada 1 grama de catalisador. O catalisador ficou sobre agitação por 18 horas e em seguida o ácido foi evaporado a temperatura inferior a 80°C . A calcinação de HPW suportado em vermiculita ácida foi realizada por 4 horas em 200°C e 4 horas em 400°C com taxa de aquecimento $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.5 REAÇÃO DE CRAQUEAMENTO

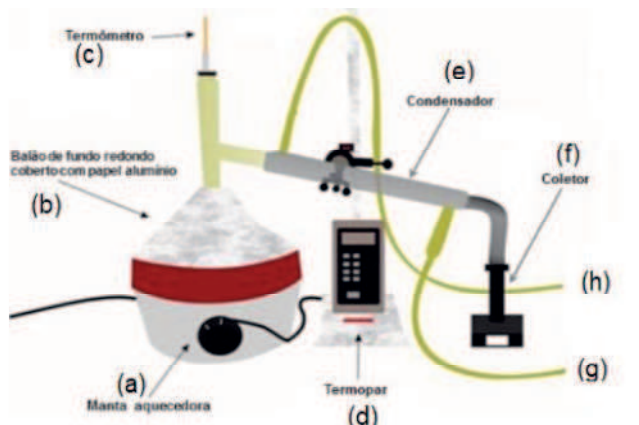
As reações de craqueamento termocatalítico do óleo soja residual foram realizadas em um reator em batelada com destilação simples conforme a Figura 11: (a) Manta aquecedora; (b) balão de fundo redondo; (c) termômetro interno, temperatura inicial da formação de vapores; (d) termopar externo, faixa de temperatura de craqueamento; (e) condensador; (f) coletor; (g) entrada de água; (h) saída de água.

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 com o 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 utilizando 100 g de óleo de soja residual de fritura e 1 g de catalisador. Os vapores gerados começaram a entrar no condensador na faixa de temperatura de $110\text{-}200^\circ\text{C}$. A primeira fração (coloração verde claro) foi coletada na temperatura em torno de 160°C , com um volume aproximado de 50 mL e um tempo de reação aproximado de 40 minutos.

A segunda fração (coloração esverdeada mais escura do que a primeira) foi destilada de forma mais lenta, e foi obtida com temperatura final de aproximadamente 480°C , e um volume de 40 mL, e tendo um tempo de reação de 1 hora e 20 minutos.

Figura 11 - Sistema reacional utilizado nos experimentos de craqueamento termocatalítico



Fonte: PRÓPRIA, 2017.

No final de cada reação, ambas as frações apresentaram duas fases, uma orgânica e outra aquosa. As amostras foram identificadas de acordo com o Quadro 1.

Quadro 1 - Nomenclatura usada para identificação das amostras

Amostra	Descrição
CTC1	Craqueamento Termocatalítico com Vermiculita Ácida
CTC2	Craqueamento Termocatalítico com 10%HPW/Vermiculita Ácida
CTC3	Craqueamento Termocatalítico com 20%HPW/Vermiculita Ácida

4.6 CARACTERIZAÇÕES

4.6.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição química das amostras 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.

4.6.2 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 $\text{CuK}\alpha$. A velocidade do goniômetro foi de $2^\circ/\text{min}$, com faixa de varredura 2θ de 5 a 45° .

4.6.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros foram obtidos numa região de infravermelho médio de 4000 - 500 cm^{-1} com resolução de 4 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 e 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.

4.6.4 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, sendo então titulada com a solução de hidróxido de potássio (0,1 mol L^{-1}), até observar o ponto de viragem.

O cálculo do índice de acidez foi realizado utilizando a Equação 5.

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{V \times C \times 56,11}{m} \quad (5)$$

Onde: V: Volume gasto do titulante; C: Concentração do titulante; m: Massa do bio-óleo.

4.6.5 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 realizada diretamente no visor do equipamento, nas temperaturas de 20°C.

4.6.6 Viscosidade

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

4.6.7 Índice de Refração

Esta análise foi de acordo com a norma A.O.C.S. 7-25 mediante o refratômetro de Abbé.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÕES DA VERMICULITA

5.1.1 Análise Química

Os resultados da análise química da vermiculita natural, vermiculita sódica, vermiculita ácida estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química das Vermiculitas por FRX (% massa)

Óxidos (%)	Vermiculita Natural	Vermiculita Sódica	Vermiculita Ácida
SiO ₂	38,985	33,239	55,099
Al ₂ O ₃	17,426	15,734	11,799
MgO	37,425	35,169	27,969
Fe ₂ O ₃	3,374	2,640	2,864
CaO	0,703	0,164	0,713
Na ₂ O	-	12,040	-
K ₂ O	1,073	0,346	0,514
Outros Óxidos	1,014	0,668	1,041

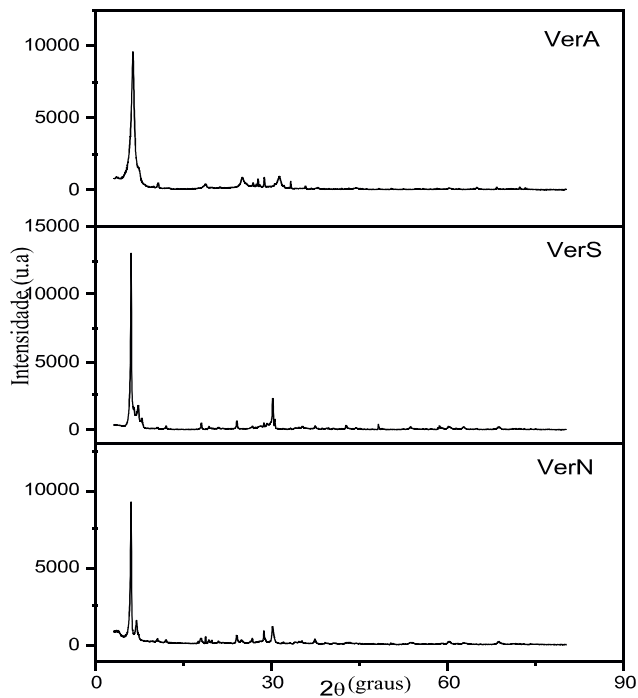
Fonte: PRÓPRIA, 2017.

Analisando os resultados da Tabela 1, verifica-se que a vermiculita é formada basicamente por argilomineral composto por sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃) e magnésio (MgO), e com um percentual significativo de Fe₂O₃, que caracteriza certo grau de substituição isomórfica por estes íons. Esses teores se encontram dentro das normas The Vermiculite Association (2017). De acordo com a Tabela 1 a análise química da vermiculita natural mostra a ausência do sódio, indicando que houve a troca catiônica com cloreto de sódio. As percentagens menores dos constituintes CaO, K₂O indicam que os cátions trocáveis nesta estrutura são Ca⁺², K⁺¹. Pode verificar também que a amostra lixiviada apresenta mudança em relação à composição da vermiculita natural e sódica, uma vez que a quantidade de SiO₂ aumenta, enquanto os metais como o alumínio e magnésio vão diminuindo, comprovando o processo de lixiviação que consiste na dissolução dos metais, com a preservação do silício no esqueleto inorgânico.

5.1.2 Difractometria de Raios-X

Na Figura 12 são mostrados os difratogramas de raios-X de vermiculita natural (VerN), vermiculita sódica (VerS) e ácida (VerA).

Figura 12 - Difractometria das Vermiculitas



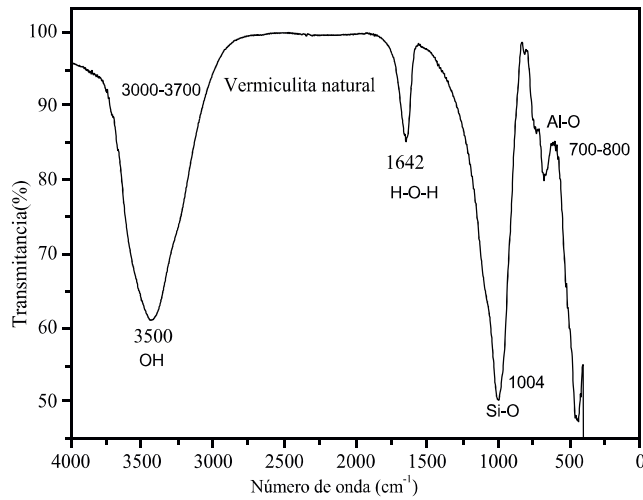
Fonte: PRÓPRIA, 2017.

É possível observar na Figura 12 que todas as amostras apresentam um pico característico deste argilomineral com distância de $14,57 \text{ \AA}$ (com 2θ aproximadamente $6,0^\circ$).

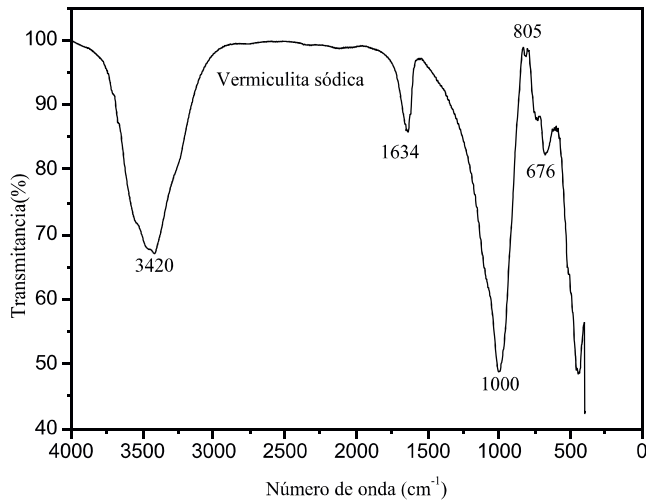
As distâncias interplanares (d) são consistentes com as observadas por Valentín et al.(2006). É possível observar que no caso da vermiculita sódica há um aumento da intensidade do pico em 2θ igual 6° com relação as amostras natural e ácida. Observa-se também que a lixiviação ácida não afetou a estrutura de vermiculita.

5.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

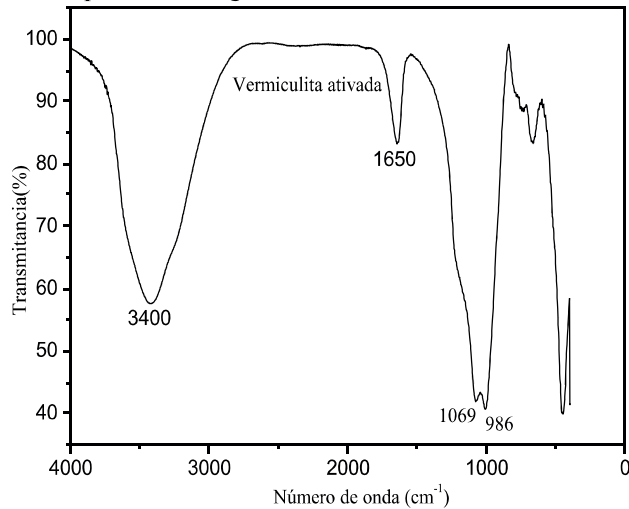
Os espectros na região do infravermelho das amostras de vermiculita natural, vermiculita sódica e vermiculita ácida estão apresentados nas Figuras 13, 14 e 15, respectivamente.

Figura 13 - Espectros na Região do Infravermelho da Vermiculita Natural

Fonte: PRÓPRIA, 2017.

Figura 14 - Espectros na Região do Infravermelho da Vermiculita Sódica

Fonte: PRÓPRIA, 2017.

Figura 15 - Espectros na Região do Infravermelho da Vermiculita Ácida

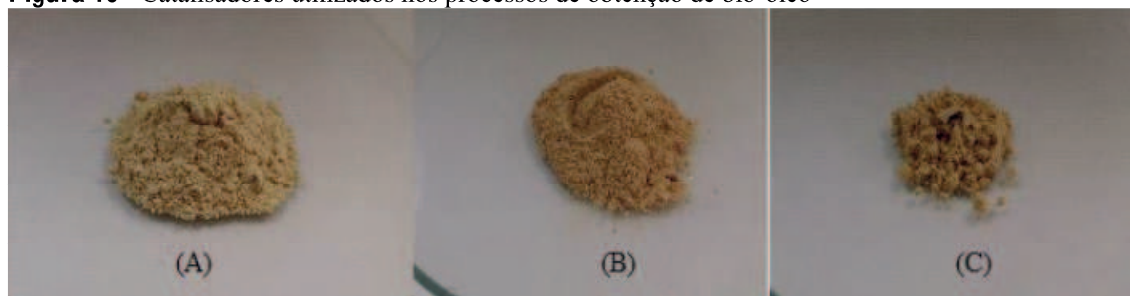
Fonte: PRÓPRIA, 2017.

Analisando os espectros da vermiculita natural, sódica e ativada nas Figuras 13, 14 e 15, respectivamente, observa-se uma banda larga na região de 3500 cm^{-1} e atribuída ao estiramento OH presente na superfície das vermiculitas, além de moléculas de água que são invariavelmente adsorvidas por ligações de hidrogênio e encontradas na região interlamelar. Verifica-se outra banda em torno de 1642 cm^{-1} , relativo ao desvio angular da água, o que confirma a presença de moléculas de água na região intercalar e água adsorvida por ligações de hidrogênio. O perfil das bandas da amostra lixiviada é semelhante aos espectros das vermiculitas natural e sódica, no entanto, a banda referente aos grupos siloxanos em 1000 cm^{-1} , correspondente à deformação axial dos grupos siloxanos (Si-O-Si) foi deslocado para região em torno de 1070 cm^{-1} , enquanto que o estiramento vibracional referente à ligação Al-O presente na estrutura, diminuiu sua intensidade (MOUZDAHIR et. al., 2008).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES HPW/VERMICULITA ÁCIDA

Na Figura 16 são representados os catalisadores usados no processo de craqueamento termocatalítico, (A) Vermiculita Ácida; (B) 10% HPW/Vermiculita Ácida e (C) 20% HPW/Vermiculita Ácida.

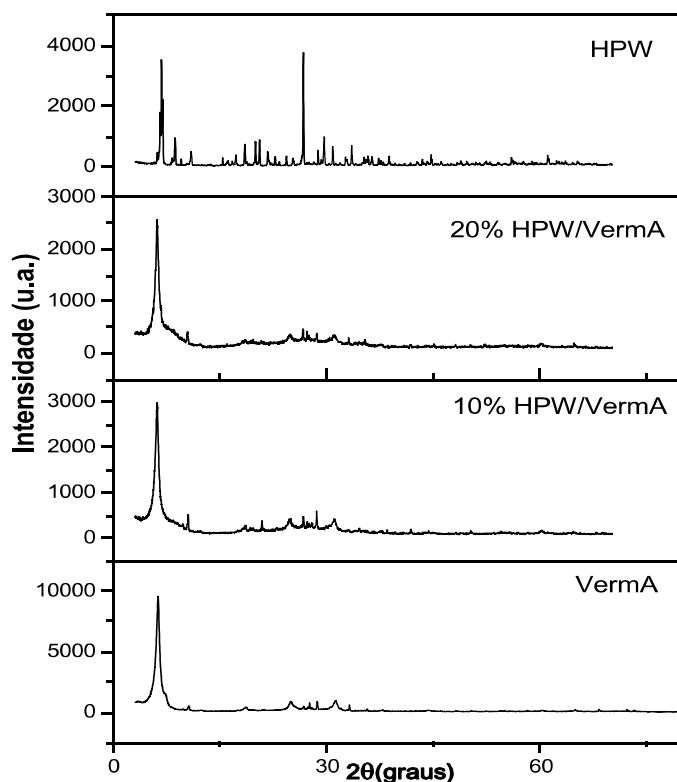
Figura 16 - Catalisadores utilizados nos processos de obtenção de bio-óleo



Fonte: PRÓPRIA, 2017.

5.2.1 Difractometria de Raios- X

Na Figura 17 é apresentado os difratogramas de raios-X do HPW, VermA, 10%WPW/VermA e 20%HPW/VermA.

Figura 17 - Difratomogramas de raios-X da vermiculita ácida, HPW e catalisadores bifuncionais

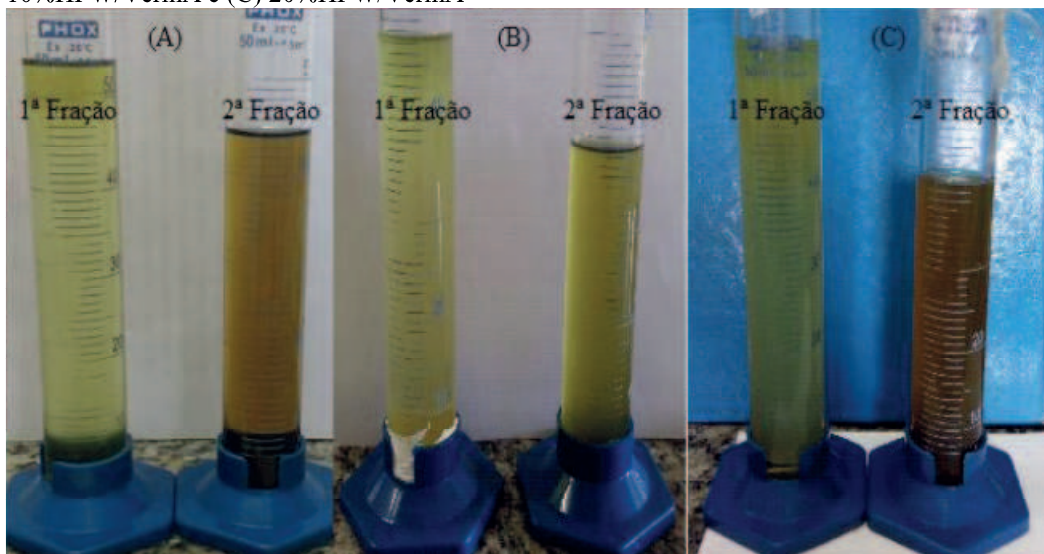
Fonte: PRÓPRIA, 2017.

Os difratogramas da Figura 17 sugerem que ocorreu uma discreta dispersão do HPW sobre a vermiculita ácida. Para melhor avaliar a morfologia dos catalisadores após impregnação seria necessário à análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) conjuntamente com EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) e Espectroscopia na Região do Infravermelho. O difratograma do HPW mostrado na Figura 17 apresenta uma excelente cristalinidade, com distintos planos de difração (SANTOS et. al., 2010).

5.3 TESTE CATALÍTICO

As reações de craqueamento termocatalítico do óleo soja residual forneceram duas frações líquidas orgânicas (bio-óleos), as quais apresentam colorações verdes, sendo a primeira fração mais clara que a segunda, como se pode observar na Figura 18.

Figura 18 - Frações líquidas orgânicas coletadas durante o craqueamento termocatalítico com (A) VermA, (B) 10%HPW/VermA e (C) 20%HPW/VermA



Fonte: PRÓPRIA, 2017.

Os resultados obtidos nos testes catalíticos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Dados dos processos catalíticos

Amostra	Volume 1ª Fração (mL)	Volume 2ª Fração (mL)	Volume de água (mL)	Resíduo (g)	IA (2ª fração) (mg KOH/g bio-óleo)	Temperatura do início da 2ª Fração (°C)	Tempo total de reação (min)
CTC1	53	45	-	11,38	21,61	185	178
CTC2	47	40	-	10,01	16,678	164	144
CTC3	56	40	2	10,37	11,265	140	130

Fonte: PRÓPRIA, 2017.

O teste catalítico de acordo com os dados da Tabela 2 indica que as amostras dos catalisadores bifuncionais obtiveram uma redução no índice de acidez dos bio-óleos, no tempo total de reação e na temperatura do início da 2ª Fração, quando comparada ao da Vermiculita ácida, com melhor resultado o catalisador 20% HPW/Vermiculita ácida, comprovando a potencialidade dos catalisadores bifuncionais na obtenção de bio-óleo. Não foi realizado o cálculo do índice de acidez da primeira fração dos bio-óleos, uma vez que o índice de acidez do líquido orgânico desta fração é bastante elevado, em torno 170 mg KOH/mg de bio-óleo, mesmo quando o craqueamento é realizado na presença de catalisadores (RODRIGUES, 2014).

5.4 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 3.

Tabela 3 - Propriedades físico-químicas dos bio-óleos

Amostra	CTC1	CTC2	CTC3	Diesel	Método
Massa	845,3	852,0	845,3	820 a 880	ASTMD4052
Massa Específica (Kg m ⁻³) 20°C					
Viscosidade (cSt)	5,47	4,36	4,07	2 a 5	ASTMD445
Índice de Refração (40°C)	1,482	1,491	1,489	1,47	AOCS Cc7-25

Fonte: PRÓPRIA, 2017.

As propriedades físico-químicas estão dentro da faixa especificada para o diesel mineral exceto a viscosidade da amostra do bio-óleo obtida no craqueamento utilizando a vermiculita ácida (CTC1).

6 CONCLUSÕES

Com a finalidade de avaliar o uso do óleo de soja residual na obtenção de bio-óleo por craqueamento termocatalítico, utilizando a vermiculita e os catalisadores nas razões de 10 e 20% do ácido 12-tungstofosfórico (HPW) suportados em vermiculita ácida, pode-se esboçar algumas conclusões:

- A análise química mostrou que a vermiculita é composta em grande parte por sílica, alumina e magnésio. O processo de troca dos cátions pelo sódio foi efetivo. A ativação da vermiculita promoveu a lixiviação dos metais, porém manteve a conservação do silício na estrutura.
- Os difratogramas de raios-X de todas as amostras da argila vermiculita apresenta pico característico deste argilomineral.
- Os difratogramas de raios-X sugere que não ocorreu uma boa dispersão dos catalisadores sobre a vermiculita ácida.
- O óleo residual proporcionou a obtenção de duas frações líquidas orgânicas, ambas contendo uma fase aquosa e outra orgânica.
- Os bio-óleos obtidos com catalisadores bifuncionais apresentaram menores índices de acidez, dentre eles destacam-se a amostra (CTC3) 20%HPW/Vermiculita ácida.
- Todos os bio-óleos obtidos na presença de catalisadores suportados em vermiculita promoveram uma redução no índice de acidez, no tempo de reação e na temperatura do início da quebra das moléculas mais pesadas, quando comparados com o bio-óleo obtido no craqueamento utilizando a vermiculita ácida.
- Os bio-óleos apresentaram propriedades físico-químicas dentro da faixa especificada para diesel mineral.

- Com base nas propriedades físico-químicas foi possível concluir que embora o bio-óleo seja ainda um substituto muito aquém dos combustíveis fósseis, poderá no futuro se tornar um combustível potencialmente sustentável. Para isto torna-se necessário, um estudo mais aprofundado sobre o tema, além da necessidade de investimento no desenvolvimento de reatores, e de técnicas de birorrefino.

REFERÊNCIAS

AGEITEC, Agência Embrapa de Informação Tecnológica. **Craqueamento**. Disponível em: < <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fbl23vmz02wx5e00sawqe3wx8euqg.html> >. Acessado em 02 de outubro de 2017.

ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; de Jongh, D. C.; JONSHSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro: Guanabara, 1976.

ALMEIDA, L. S. **Síntese e caracterização do ácido 12-tungstofosfórico, $H_3PW_{12}O_{40}.nH_2O$, suportado em carbono ativado**. Dissertação, Universidade de Brasília. Brasília, 2012.

ALMEIDA, M. B. B. **Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico**. Dissertação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2006.

ALVES, A.P.M. **Vermiculitas tratadas quimicamente na obtenção de sólidos microporosos como precursores para híbridos inorgânicos-orgânicos com aplicações adsorptivas**. Tese. Universidade Federal da Paraíba, 2009.

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. 4th ed. Champaing, USA, A.O.C.S., [A.O.C.S Recommended Practice Cd 1-25]. 1995.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biocombustíveis**. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis> >. Acessado em 07 de outubro de 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.

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

BRAGA, P.R.S. **Desenvolvimento de Catalisadores para a Utilização em Química Industrial**. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2011.

BRIDGWATER, A. V. **Biomass Pyrolysis**. IEA Bioenergy Annual Report, 2007.

BRIDGWATER, T. **Biomass for Energy**. Journal of the Science of Food and Agriculture, v. 86, n.12, 2006.

BRINDLEY, G.W.; BROWN, G. **Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification**. 1ª ed. Mineralogical Society. London, 1980.

BROSSARD JUNIOR, L. E. **Pirólise rápida em leito fluidizado: Uma opção para transformar biomassa em energia limpa**. Revista Analytica, n.4, p. 32 – 36, 2003.

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.

CARRADO, K. A. **Clay structure, surfase acidity and catalysis**. Handbook layered materials. New York, 2004.

CHICA, A., CORMA, A., MIGUEL, P. J. **Isomerization of C5-C7 alkanes on unidirectional large pore zeolites: activity, selectivity and adsorption features**. Catal. Today, v. 65, p. 101-110, 2001.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. 1ª ed. São Paulo: Editora Moderna da Universidade de São Paulo, 1981.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A.V. **Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil**. Energy and Fuels, v.18, n.2, 2004.

DIB F. H. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um motor-generador**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, Solteira-SP, 2010.

DIEBOLD, J. P. **A review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils**. National Renewable Energy Laboratory, 2000.

DROGUETT, S.E. **Elementos de Catalisis Heterogenea**. Monografía, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Santiago, Chile, 1983.

FARJADO, H.V. **Síntese seletiva da metil, vinil, cetona usando catalisadores nanoparticulados de SnO₂ e MgO**. Dissertação. Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

GOMES, C.F. **Argilas: O que são e para que servem?** Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1986.

JARDINE, J.G.; PERES, M.R.; DISPATO, I. **Considerações sobre Biodiesel como Biocombustível alternativo ao Diesel**. 1ª ed. Campinas: Embrapa Informática Agropecuária, 2009.

JUAN, J.C.; ZHANG, J.; YARMO, M.A. **12-Tungstophosphoric Acid Supported on MCM-41 for Esterification of Fatty Acid under Solvent-Free Condition**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 267, p. 265-271, 2007.

KNOTHE, G.; GERPEN, V. J.; KRAHL, J.; RAMOS P.L. **Manual do Biodiesel**. 1ª Reimpressão. São Paulo. Edgard Blucher, 2006.

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

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.

LIMA, E. D. **Craqueamento termocatalítico do óleo de soja utilizando a vermiculita ácida**. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Estadual da Paraíba, 2015.

LUIZ, A. B. D.; LINS, F. A. F. **Rochas e Minerais Industriais- Usos e Especificações**, Rio de Janeiro: Editores: A. B. da Luz; F. F. Lins, 2005.

MACEDO, J. L. **Preparação e caracterização de materiais com base zeolítica para aplicação em catálise.** Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

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.

MELLDE, R.W.; MAASING, I.M.; JOHANSSON, T.B. Annu. Rev. Energy 1989, 14, 425.
MENDONÇA, D.R. **Emprego da argila montmorillonita como catalisador para a síntese de biodiesel de sebo bovino.** Tese, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.

MESA, J. M.; MESA, J. M.; ROCHA, J. D.; OLIVARES, E.; BARBOZA, L. A.; BROSSARD, L.E.; BROSSARD JUNIOR, L. E. **Pirólise rápida em leito fluidizado: Uma opção para transformar biomassa em energia limpa.** Revista Analytica, n.4, p. 32 – 36, 2003.

MORRETO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos.** Varela, São Paulo, 1998.

MOUZDAHIR, Y. E. et al. **Synthesis of nano-layered vermiculite of low density by thermal treatment,** Powder Technology, 2008.

OLIVEIRA, C. F. **Preparação, aplicação e caracterização de H3PW12O40 suportado em zircônia.** Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília. Brasília – DF, 2007.

OLIVEIRA, F.C.C.; SUAREZ, P.A.Z.; SANTOS, W.L.P. **Biodiesel: Possibilidades e Desafios.** Química Nova na Escola, n.28, 2008.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado.** Fortaleza, 2003.

QI, Z.; JIE, C.; TIEJUN, W.; YING, X. **Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research.** Energy conversion and Management, v. 48, p. 87-92, 2007.

QUIRINO, R. L. **Estudo do efeito da presença de alumina dopada com TiO₂ e ZrO₂ no craqueamento o óleo de soja.** Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química. Universidade de Brasília, Brasília. 2006.

QUIRINI, 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.** Journal of the American Oil Chemists Society, v. 86, n. 2, p. 167-172, 2009.

RIBEIRO, E. B. **Estudo da desoxigenação do produto de craqueamento catalítico de óleo de mamona(Ricinus Communis) na presença de diversos catalisadores.** Dissertação (Mestrado em Físico-Química)- Instituto de Química. Universidade de Brasília. Brasília, 2006.

RODRIGUES, D.P. **Avaliação da estabilidade térmica do bio-óleo de girassol obtido por craqueamento térmico e termocatalítico: síntese e caracterização.** Tese (Doutorado em Engenharia de Processos), Universidade Federal de Campina Grande, 2013.

SANTOS, A. L. F. **Produção de bio-óleo a partir do craqueamento térmico de gorduras residuais derivadas de biomassa animal e vegetal.** Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da Universidade de Brasília, 2007.

SANTOS, G. L. G. SILVA, C. S. CARDOSO, L. A. M.; **Acilação de Friedel-Crafts do 2metoxinaftaleno usando o ácido dodecafotúngstico suportado em sílica (HPW/SiO₂) como catalisador e acetonitrila como solvente.** Química Nova, v. 33, p. 57-64, 2010.

SANTOS, N. A. V. **Pirólise rápida de coprodutos do processo produtivo do biodiesel: efeito das condições de pirólise e característica dos produtos.** Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2013.

SANTOS, R. S. **Gerenciamento de resíduos: coleta de óleo comestível.** Trabalho de Conclusão de Curso, Faculdade de Tecnologia da Zona Leste, 2009.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M.L.; GONÇALVES, A.R. **A Indústria Petroquímica no Próximo Século: Como Substituir o Petróleo como Matéria-Prima.** Química Nova, vol. 24, No. 2, 247, 251, 2001.

SILVA, A.P.O. **Preparação e caracterização de um material híbrido, à base de vermiculita modificada com quitosana, para a remoção de íons de chumbo presentes em efluentes sintéticos.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.

SILVA, L.S. **Mecanismo da reação de hidrodessulfurização do Tiofeno empregando o Método PM6.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, 2009.

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

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

TAVARES, I. C. **Avaliação de gorduras vegetais utilizadas em fritura de mandioca palito congelada.** Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2014.

UZUN, B.B.; PUTUN, A.E. **Fast pyrolysis of soybean cake: Product yields and compositions.** Bioresource Technology, v 97, 2006.

VALENTÍN, J. L., et al. **Characterization of the reactivity of a silica derived from acid activation of sepiolite with silane by ^{29}Si and ^{13}C solid-state NMR,** Journal of Colloid and Interface Science, 298-794, 2006.

Vermiculite Data. **The Vermiculite Association.** TVA is a Domestic Not for Profit Corporation Incorporated in the State of New York, USA. 2017. Disponível em < www.vermiculite.org > Acesso em 23 de outubro de 2017.

WANDERLEY, A.F. **Vermiculitas Reestruturadas por Tratamento Ácido como Suportes para Silanos, Aminas Alifáticas e Aromáticas para Fins Adsorptivos.** Tese. Universidade Federal da Paraíba, 2009.

YASUDA, H.; SATO, T.; YOSHIMURA, Y. **Influence of the acidity of USY zeolite on the sulfur tolerance of Pd-Pt catalysts for aromatic hydrogenation.** Catal. Today, v. 50, p. 63-71, 1999.

