



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA AGROALIMENTAR
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SISTEMAS AGROINDUSTRIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**APROVEITAMENTO DAS CINZAS DA CASCA DE ARROZ COMO
SUPORTE CATALÍTICO HETEROGÊNIO NA SÍNTESE DO BIODIESEL
POR REAÇÃO DE HIDROESTERIFICAÇÃO**

ANGÉLICA SOARES DA SILVEIRA

**POMBAL - PB
AGO - 2014**

ANGÉLICA SOARES DA SILVEIRA

**Aproveitamento das Cinzas da Casca de Arroz como
Suporte Catalítico Heterogêneo na Síntese do Biodiesel
por Reação de Hidroesterificação**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Sistemas Agroindustriais, do Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do Título de Mestre.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia em Sistemas Agroindustriais.

Orientadora: Profa. Dra Roberlucia Araújo Candeia

Co-Orientador: Prof^o Dr. Luciano Leal de Moraes Sales

POMBAL - PB

AGO - 2014

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA SETORIAL

CAMPUS POMBAL/CCTA/UFCG

DIS
S587a

Silveira, Angélica Soares da.

Aproveitamento das cinzas da casca de arroz como suporte catalítico heterogêneo na síntese do biodiesel por reação de hidroesterificação / Angélica Soares da Silveira. - Pombal, 2014.

51 fls.: il.

Dissertação (Mestrado em Sistemas Agroindustriais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar, 2014.

"Orientação: Prof.^a Dr.^a Roberlucia Araújo Candeia".

"Co-orientação: Prof.^o Dr. Luciano Leal de Moraes Sales".

Referências.

1. Cinzas das cascas de arroz. 2. Biodiesel. 3. Ferrita de níquel. 4. Hidroesterificação. I. Candeia, Roberlucia Araújo. II. Sales, Luciano Leal de Moraes. III. Título.

UFCG/CCTA

CDU 662.637

PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

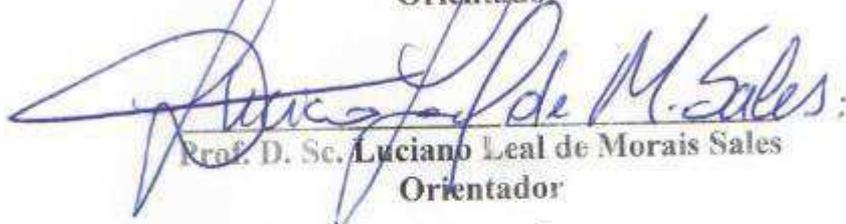
ANGÉLICA SOARES DA SILVEIRA

APROVEITAMENTO DAS CINZAS DA CASCA DE ARROZ COMO SUPORTE
CATALÍTICO HETEROGÊNEO NA SÍNTESE DO BIODIESEL POR REAÇÃO
DE HIDROESTERIFICAÇÃO

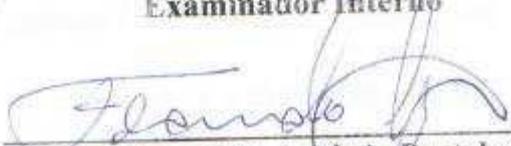
Dissertação aprovada em 07/08/2014

BANCA EXAMINADORA


Prof.^a Dr.^a Sc. Roberlúcia Araújo Candeia
Orientador


Prof. D. Sc. Luciano Leal de Moraes Sales
Orientador


Prof. Dr. Sc. Camilo Allyson Simões de Farias
Examinador Interno


Prof. Dr. Sc. Fernando Antônio Portela da Cunha
Examinador Externo

POMBAL - PB
AGO - 2014

“Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende”

Leonardo da Vinci

“Nunca a vida foi tão atual como hoje: por um triz é o futuro...O tempo não existe...Mas há o hábito e o hábito anestesia...”

Um sopro de vida – Clarice Lispector

Dedico este trabalho a todos que sempre acreditaram em mim, em meu potencial, e no meu sucesso quando muitas das vezes nem eu mesma acreditava.

AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus, que sempre se fez presente nos momentos de produção desta dissertação, trazendo sempre força, coragem, ânimo e determinação, quando estes não estavam comigo em muitos momentos deste.

Aos meus pais, Francisco e Maria do Socorro, pelo incentivo, amor e dedicação que me ofereceram durante toda a vida, sempre acreditando em meu potencial.

Ao meu querido Adenilson, que sempre soube compreender a minha ausência nos momentos em que seriam nossos e esperou pacientemente que eu terminasse.

A minha amada filha, Ana Luísa, por ter suportado minha ausência e por ser meu maior estímulo e motivo para que eu terminasse e superasse qualquer dificuldade.

As minhas irmãs Andréia e Cristiane, que sempre me apoiaram e me deram força em todos os momentos, e que, além de irmãs, foram amigas.

Em especial, agradeço a minha orientadora Prof^ª. Dra Roberlúcia Araújo Candeia, que sempre me ajudou e me orientou em meus estudos, nunca se eximindo aos meus pedidos de ajuda em busca do aperfeiçoamento de meus trabalhos, como também pela alegria contagiante que me serviu de estímulo para continuar este trabalho. A ela só tenho muito a agradecer.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Luciano Leal de Moraes Sales pela paciência e dedicação ao me conduzir pelos caminhos desta e de outras pesquisas.

Aos laboratórios parceiros, que contribuíram para que essa pesquisa acontecesse.

Aos técnicos de laboratório, Emanuel e Jeanne, pelo apoio e colaboração na realização deste trabalho.

As minhas amigas, Vanalucia, Mônica, Monique, Maria, Ilza, Francilene, Jaira, Francigleide, Bianca, Ruidinete, Socorro, Sandra Mara, Fabrícia, Andressa, que mesmo indiretamente contribuíram para a realização desse sonho, como também aos prefeitos Júlio César e Dr João Bosco Filho.

E, quero agradecer em particular a minha grande amiga Liliane, que sempre pude contar ao longo desta caminhada, dando-me força e apoio em todos os momentos de minha vida.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram, mesmo que indiretamente, com a realização desse trabalho.

SILVEIRA, A S da. **Aproveitamento das Cinzas da Casca de Arroz como Suporte Catalítico Heterogêneo na Síntese do Biodiesel por Reação de Hidroesterificação.** 2014. 51p. Dissertação (Mestrado em Sistemas Agroindustriais). Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciência e Tecnologia Agroalimentar. Pombal - PB.

RESUMO

A tendência do aproveitamento integral de resíduos da agroindústria, tais como: a casca de arroz, as fibras da casca de coco, bagaço da cana de açúcar, dentre outros, vem sendo uma necessidade e, ao mesmo tempo, um desafio tecnológico e ambiental para a indústria moderna e a sociedade. Por isso, esta pesquisa versa sobre o comportamento do resíduo da agroindústria (cascas de arroz), como suporte catalítico na impregnação da ferrita de níquel (NiFe_2O_4), para a síntese de biodiesel pelo método da hidroesterificação. As cascas de arroz foram calcinadas por 3h nas temperaturas de 500, 700 e 1000 °C, e, em seguida, impregnadas com a Ferrita de Níquel (NiFe_2O_4) a 110 °C, resultando nos catalisadores identificados por: NiFe_2O_4 -CCA 500 °C, NiFe_2O_4 -CCA 700 °C e NiFe_2O_4 -CCA 1000 °C. Os biodieseis foram sintetizados, separadamente, utilizando os referidos catalisadores através do método de hidroesterificação, no qual envolve as etapas de hidrólise, seguida da esterificação. Esta última etapa, foi realizada na razão óleo de algodão/álcool etílico de 1:6 com 1% do catalisador obtido, a 200 °C por 2h. Os resultados apontaram que as propriedades físico-químicas, índices de acidez e viscosidade, estão dentro dos limites permitidos pela Legislação Brasileira, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP), sendo que, o biodiesel sintetizado pelo catalisador a 500 °C obteve os menores índices de acidez e viscosidade. As Curvas TG e DTG evidenciaram de três (BCat 500 °C) a quatro (BCat 700 e 1000 °C) etapas de decomposição térmica, atribuídas à volatilização e/ou decomposição dos ésteres de ácidos graxos etílicos (principalmente dos seus maiores componentes linoleato e oleato de etila). Essas curvas mostraram, ainda, temperaturas de estabilidade de cada produto, sendo o BCat 1000 °C o mais estável em relação aos demais, atingindo temperatura de 226 °C, proporcionando maior segurança ao biocombustível, no que concerne ao processo de armazenamento. Os espectros de absorção na região do infravermelho confirmaram a presença dos ésteres de ácidos graxos etílicos de banda vibracional com forte intensidade em $1749,7 \text{ cm}^{-1}$. Em síntese, os resultados obtidos demonstraram ser satisfatórios, para o viés do objetivo, propondo uma alternativa de aplicação do resíduo da agroindústria (casca de arroz), a fim de reduzir um problema ambiental gerado por este no setor.

Palavras-chave: Cinzas das cascas de arroz. Ferrita de Níquel. Hidroesterificação. Biodiesel.

SILVEIRA, A. S da. **Utilization of rice husk ash as a Support in Heterogeneous Catalytic Synthesis of Biodiesel by Reaction Hidroesterificação**. 2014. 51p. Dissertation (Master in Agribusiness Systems). Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar, Pombal - PB.

ABSTRACT

The tendency of comprehensive utilization of agro-industrial residues such as rice husk, the fibers of the coconut husk, bagasse of sugar cane, among others, has been a need and at the same time, a technological and environmental challenge for modern industry and society. Therefore this research deals with the agribusiness residue behavior (rice husks), as a catalyst support in the impregnation of nickel ferrite (NiFe_2O_4), for the biodiesel synthesis by the method of hidroesterification. The rice husks were calcined by 3 h at 500, 700 and 1000 °C, and then impregnated with ferrite Nickel (NiFe_2O_4) at 110 °C, resulting in the catalysts identified by NiFe_2O_4 -CCA 500 °C, NiFe_2O_4 -CCA 700 °C and NiFe_2O_4 -CCA 1000 °C. The biodiesels were synthesized separately using these catalysts by the method of hidroesterification, which involves the hydrolysis steps, followed by esterification. This last step was performed on reason cotton oil / ethanol 1:6 with 1% of the catalyst obtained, at 200 °C by 2 h. The results showed that the physicochemical properties, acidity and viscosity levels, are within the limits allowed by Brazilian Legislation, the Petroleum, Natural Gas and Biofuels National Agency (ANP), since biodiesel synthesized by the catalyst at 500 °C presented the lowest levels of acidity and viscosity. The TG and DTG curves showed three (BCat 500 °C) to four (BCat 700 and 1000 °C) steps of thermal decomposition, attributed to volatilization and /or decomposition of the ethyl fatty acids esters (mainly of its biggest linoleate and ethyl oleate components). These curves also showed temperature stability of each product, with the BCat 1000 °C more stable compared to the other, reaching a temperature of 226 °C providing increased safety to the biofuel regarding to the storage process. Absorption spectra in the infrared region confirmed the presence of ethyl fatty acids esters with vibrational band with strong intensity at 1749.7 cm^{-1} . In summary, the results proved demonstrated to be satisfactory for the purpose of the aim, offering an alternative of implementation of agribusiness residue (rice husks) to reduce an environmental problem generated by it in this sector.

Keywords: Rice husks ashes. Nickel ferrite. Hidroesterification. Biodiesel.

Lista de Figuras

Figura 3. 1 Planta (algodoeiro) do gênero <i>Gossypium</i> L.	20
Figura 3. 2 Reação de hidrólise dos triacilglicerídeos.....	23
Figura 3. 3 Reação de esterificação dos ácidos graxos.....	23
Figura 4. 1 CA lavadas.	27
Figura 4. 2 CCA calcinadas a 500, 700 e 1000 °C, respectivamente	28
Figura 4. 3 Pó de ferrita de níquel a ser desaglomerado.....	29
Figura 4. 4 Catalisadores impregnados com ferrita de níquel a diferentes temperaturas	30
Figura 4. 5 Reator hidrotermal utilizado na reação de hidroesterificação, (b) Separação das fases: glicerina e ácidos graxos.	30
Figura 4. 6 (a) processo de agitação do óleo e catalisador, (b) Separação das fases do processo de esterificação – biodiesel e água	31
Figura 5. 1 Difratoograma de raios-X da CCA cristalina, calcinada a 1000 °C/3h em Atmosfera Ambiente.....	36
Figura 5. 2 Difração de raios-X da ferrita de níquel obtida por reação de combustão...	37
Figura 5. 3 Curva TG/DTG correspondente a síntese do biodiesel com o catalisador NiFe ₂ O ₄ -CCA 500 °C em atmosfera de ar sintético.	39
Figura 5. 4 Curva TG/DTG correspondente a síntese do biodiesel com o catalisador NiFe ₂ O ₄ -CCA 700 °C em atmosfera de ar sintético.	39
Figura 5. 5 Curva TG/DTG correspondente a síntese do biodiesel com o catalisador NiFe ₂ O ₄ -CCA 1000 °C em atmosfera de ar sintético.	40
Figura 5. 6 Espectros FT-IR (Transmitância) das amostras de biodieseis BCat 500 °C, BCat 700 °C e BCat 1000 °C sobrepostos, na região de 500 a 4000 cm ⁻¹	43

Lista de Tabelas

Tabela 4. 1 Reagentes utilizados na obtenção da ferrita de níquel.....	28
Tabela 5. 1 Propriedades físico-químicas do óleo de algodão semi-refinado	34
Tabela 5. 2 Propriedades físico-química de cada biodiesel obtido.....	38
Tabela 5. 3 Dados termogravimétricos extraídos das curvas TG/DTG das amostras de BCat 500 °C, BCat 700 °C e BCat 1000 °C.....	40

Lista de Abreviaturas e Siglas

Å – Angstrom

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AGL – Ácidos Graxos Livres

Al₂O₃ – Óxido de Alumínio

ANP – Associação Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível

AOCS – Associação Oil Chemists Society

ASTM – American Society of Testing and Materials

BCat 500 °C – Biodiesel sintetizado com o catalisador NiFe₂O₄-CCA 500 °C

BCat 700 °C – Biodiesel sintetizado com o catalisador NiFe₂O₄-CCA 700 °C

BCat 1000°C – Biodiesel sintetizado com o catalisador NiFe₂O₄-CCA 1000 °C

CA – Cascas de Arroz

CCA – Cinzas de Casca de Arroz

cm – centímetro

DOU – Diário Oficial da União

DRX – Difractometria de Raios X

DS – Desenvolvimento Sustentável

DTG – Termogravimetria Derivada

h – hora

IV – Infravermelho

KNO₃ – Nitrato de Potássio

kV – Kilovolt

L – Litros

Lacom – Laboratório de combustível

mA – Miliampere

min – minuto

Na – Sódio

NaOH – Hidróxido de Sódio

NiFe₂O₄ – Ferrita de Níquel

NiFe₂O₄-CCA 500 °C – Cinzas das cascas de arroz a 500 °C impregnada com Ferrita de Níquel

NiFe₂O₄-CCA 700 °C – Cinzas das cascas de arroz a 700 °C impregnada com Ferrita de Níquel

NiFe₂O₄-CCA 1000 °C – Cinzas das cascas de arroz a 1000 °C impregnada com Ferrita de Níquel

SiC – Carbetto de Silício

TG – Termogravimetria

UFPB – Universidade Federal da Paraíba

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	ix
Lista de Abreviaturas e Siglas	x
1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GERAL	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 BIODIESEL	18
3.1.1 Matérias Primas para Produção do Biodiesel	19
3.1.2 Propriedades do Biodiesel	19
3.2 ÓLEO DE ALGODÃO	20
3.3 REAÇÃO DE HIDROESTERIFICAÇÃO	22
3.4 CATALISADORES HETEROGÊNEOS	23
3.4.1 Cinzas das Cascas de Arroz	24
3.4.2 Ferrita de Níquel	26
4. METODOLOGIA	27
4.1 MATÉRIA PRIMA	27
4.1.1 Óleo de Algodão	27
4.1.2 Preparação do Catalisador – CCA	27
4.1.2.1 Obtenção da Ferrita de Níquel (NiFe ₂ O ₄)	28
4.2 SÍNTESE DO BIODIESEL POR HIDROESTERIFICAÇÃO	30
4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	32
4.3.1 Caracterização do Óleo de Algodão	32
4.3.2 Caracterização do Catalisador	32
4.3.3 Caracterização do Biodiesel	32

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	34
5.1.1 Óleo de Algodão.....	34
5.1.2 Suporte Catalítico e Catalisador	35
5.1.3 Biodieseis	38
5.2. ESTUDO TÉRMICO DOS BODIESEIS POR HIDROESTERIFICAÇÃO	39
5.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS BODIESEIS	42
6. CONCLUSÃO	45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

1. INTRODUÇÃO

A crise do petróleo que se instaurou nas últimas 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 (SUAREZ *et al*, 2009), de modo que pesquisas vêm se concentrando no desenvolvimento ou reaproveitamento de insumos, com a finalidade de gerar eletricidade e/ou calor, em substituição parcial e alternativa aos derivados de petróleo. Portanto, a biomassa tem ganhado destaque em razão da sua natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo.

A tendência do aproveitamento integral de resíduos como: a casca de arroz, as fibras da casca de coco, bagaço da cana de açúcar, dentre outros, vem sendo uma necessidade e, ao mesmo tempo, um desafio tecnológico e ambiental para a indústria moderna e a sociedade. Alguns trabalhos reportam esses resíduos em aplicações, como catalisadores e suportes catalíticos, biosensores, eletrodos para baterias, capacitores, bioengenharia e outros, devido possuírem excelentes propriedades estruturais e de adsorção (LEUNG; WU; LEUNG, 2010; DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009).

O biodiesel definido como biocombustível derivado de fontes renováveis para uso em motores a combustão interna, com ignição por compressão, contribui para a redução da temperatura global do planeta e dos custos com a saúde, proporcionando emprego e renda, e é totalmente miscível em óleo diesel mineral. Além de aumentar a lubricidade do combustível melhorando o desempenho do motor, ser biodegradável e não tóxico. Diante de tantas vantagens o governo incluiu o biodiesel na matriz energética brasileira desde 2005 com a Lei nº 11.097 e, definiu volume mínimo obrigatório da mistura do biocombustível no diesel mineral (BIODIESEL, 2012). Dessa forma, o biodiesel inicia um novo ciclo do setor nacional de energia e reforça a promoção do uso de fontes renováveis e a diversificação da matriz energética.

Outra biomassa que pode ser aproveitada em forma de cinzas é a casca de arroz. Esta é um resíduo da agroindústria, possui baixa densidade e peso específico, além de lenta biodegradação, permanecendo em sua forma original por longos períodos de tempo. Apresentam um alto poder energético, já que contêm quase 80% de seu peso em carbono. Suas cinzas são compostas basicamente de sílica, o que torna mais relevante a

realização deste estudo, visto que a sílica, então produzida, pode ser utilizada como antecessor para a síntese de diversos materiais.

O uso da cinza da casca de arroz como suporte catalítico possibilita processos com baixo consumo energético, melhor uso dos recursos naturais, redução de subprodutos e eliminação de efluentes como potencial contaminante (ENZWEILER; COUTINHO; SCHWAAB, 2013). O aproveitamento deste rejeito propõe-se, ainda, solucionar o problema ambiental, podendo gerar renda extra através da sua utilização como catalisador heterogêneo na síntese de um biocombustível (SOARES *et al.*, 2012; MANIQUE, 2011).

Nesse contexto, o presente trabalho estuda o comportamento da síntese do biodiesel proveniente do óleo de algodão, através da reação de hidroesterificação, utilizando como suporte catalítico heterogêneo as cinzas das cascas de arroz impregnadas com Ferrita de Níquel.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o comportamento da síntese do biodiesel proveniente do óleo de algodão através da reação de hidroesterificação, utilizando as cinzas das cascas de arroz impregnadas com a Ferrita de Níquel como catalisador heterogêneo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter as cinzas das cascas de arroz a partir do tratamento da casca de arroz;
- Calcinar as cascas de arroz nas temperaturas de 500, 700 e 1000 °C;
- Caracterizar as cinzas das cascas de arroz através da Técnica de Difratomia de Raios X (DRX);
- Impregnar as cinzas das cascas de arroz (calcinaadas a 500, 700 e 1000 °C) com a Ferrita de Níquel;
- Sintetizar os biodieseis provenientes do óleo de algodão, utilizando o catalisador heterogêneo (cinzas das cascas de arroz impregnadas com Ferrita de Níquel a 500, 700 e 1000 °C, separadamente), por meio da reação de hidroesterificação;
- Caracterizar os biodieseis obtidos por parâmetros físico-químicos (análise de acidez, ácidos graxos livres e viscosidade cinemática), térmicos (TG e DTG) e Espectroscopia no Infravermelho (IV).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Atualmente, a Química tem uma grande participação na humanidade. Dos medicamentos aos combustíveis, ela gera inúmeros benefícios, como também, problemas que vão desde a contaminação do meio ambiente à formação de subprodutos tóxicos. O elevado volume de efluentes e resíduos tóxicos é um dos principais problemas causado por processos químicos, gerando enormes quantidades de subprodutos indesejáveis, que podem ser minimizados através de diversos caminhos (PRADO, 2003).

Resíduos são resultantes da atividade da comunidade, de origem industrial, doméstica, hospitalar, agrícola, de serviços e de varrição (OLIVEIRA, 2004). A geração de resíduos está ligada ao desperdício no uso de insumos, às perdas entre a produção e o consumo, e aos materiais que, produzidos ao longo da cadeia industrial, não possuem valor econômico evidente.

A minimização ou reuso de resíduos e a instituição de novos usos de produtos e subprodutos agropecuários em substituição aos recursos não renováveis tem ganhado uma atenção especial. Os resíduos da agroindústria de processamento de produtos de origem vegetal (frutas, oleaginosas, fibrosas, cascas de arroz etc) e de origem animal (laticínios, aquíicultura, etc) possuem, em suas composições, diferentes constituintes, os quais lhe dão muita oportunidade de agregação de valor.

O Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011 mostra a necessidade de ampliar as oportunidades, de agregação de valor e inclusão social, por meio da geração, para os produtores de outras fontes de renda, dando atenção especial aos co-produtos, subprodutos, dejetos e resíduos.

A Lei Federal nº 12305/2010, Art. 3º, inc. X, define o gerenciamento de resíduos sólidos como o “conjunto de ações exercidas, direta ou indiretamente, nas etapas de coleta, transporte, transbordo, tratamento e destino final ambientalmente adequada dos resíduos sólidos e disposição ambientalmente adequada dos rejeitos”.

A aquisição de novos materiais, produtos, co-produtos e substância química, vêm sendo desenvolvida e tem ganhado espaço, a partir de resíduos agroindustriais. O progresso de novos usos de produtos agropecuários e de tecnologias é essencial para potencializar a eficiência do agronegócio além de reduzir o impacto ambiental, quando

se reverte o conceito de resíduo para matéria-prima, e assim produzir novos materiais (ROSA *et. al.*, 2011).

Um dos grandes desafios da nossa sociedade é suprir a demanda energética mundial. Entre esses desafios estar à necessidade de novas fontes energéticas que minimizem a elevação contínua do preço do barril do petróleo, aliada à queima de combustíveis fósseis (LOBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Temas, como o desenvolvimento sustentável (DS), vêm sendo usado a respeito da redução de emissões ou o controle da degradação das reservas ambientais. O DS é entendido como o progresso industrial que atende às necessidades do presente sem comprometer a capacidade das futuras gerações satisfazerem as suas próprias necessidades. Assim, com essa definição o “Green Chemistry”, ou Química verde, ou ainda Química limpa, autossustentável surge como uma alternativa que evita ou minimiza a produção de resíduos, ocasionando uma redução do impacto da atividade química do ambiente.

Essa tecnologia limpa pode ser dividida em três grandes categorias: o uso de fontes renováveis ou recicladas de matéria prima; o aumento da eficiência de energia ou a utilização de menos energia para produzir mesma ou maior quantidade de produtos, e, a diminuição do uso de substâncias persistentes, bioacumulativas e tóxicas (LENARDÃO *et al.*, 2003).

Nesse sentido, o emprego da biomassa para produção de energia surge como uma grande opção para o desenvolvimento sustentável, no que diz respeito às questões ambientais, sociais e econômicas. Como exemplo, temos o biodiesel um produto que apresenta diversas vantagens, visto que o mesmo não é tóxico e é originário de fontes renováveis.

3.1 BIODIESEL

O Biodiesel é uma mistura de alquilésteres de cadeia linear, resultante da reação de transesterificação dos triacilglicerídeos de óleos e gorduras com um álcool de cadeia curta, tendo como subproduto o glicerol. O metanol e o etanol são os alcoóis mais empregados na reação de esterificação, sendo o etanol o mais indicado no Brasil, pois além de ter produção consolidada, é consideravelmente menos tóxico e renovável. (LOBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

3.1.1 Matérias primas para produção do Biodiesel

Na produção de Biodiesel, muitas matérias primas podem ser utilizadas e divididas nos seguintes grupos: óleos vegetais, gordura animal e residual (LOFRANO, 2008).

Podem ser transformados em biodiesel todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triacilglicerídeos. Assim, os seguintes óleos vegetais são viáveis como matéria prima para produção de biodiesel: grão de amendoim, polpa de dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, baga de mamona, semente colza, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate, entre outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas.

Como exemplos de gordura animal, que são possíveis de serem transformadas em biodiesel, têm o sebo bovino, óleos de peixe, óleos de mocotó, a banha do porco entre outras matérias graxas de origem animal. Esses óleos e gorduras possuem semelhanças aos óleos vegetais, a diferença está no tipo e distribuição dos ácidos graxos combinados com o glicerol.

Os óleos e gorduras residuais resultantes do processamento doméstico, comercial e industrial, também constituem matéria-prima para a produção do biodiesel. As principais fontes desses óleos e gorduras são: as indústrias que processam frituras de produtos alimentícios, os esgotos municipais e águas residuais de certas indústrias alimentícias, como as indústrias de pescado, de couro, etc.

3.1.2 Propriedades do Biodiesel

As propriedades físicas do biodiesel são: a viscosidade e a densidade, que exercem grande influência na circulação e injeção do combustível, sendo propriedades importantes ao funcionamento de motores de injeção por compressão (motor diesel); a lubricidade, pois o motor a óleo diesel exige que o líquido que escoar, lubrifique adequadamente as suas peças e movimento, em razão do funcionamento da bomba; ponto de névoa e de fluidez, os quais dizem respeito à temperatura ambiente onde o combustível deve ser armazenado e utilizado; ponto de fulgor ou *flash point*, que é o momento em que a temperatura do líquido, devido à presença de uma chama ou faísca, está se tornando inflamável; o poder calorífico, o qual refere à quantidade de energia

desenvolvida pelo combustível por unidade de massa quando é queimado; o índice de cetano, que diz respeito ao cetano que o combustível possui, pois quanto maior for seu índice em um combustível melhor será a combustão desse combustível em um motor diesel.

Já as propriedades químicas referem-se ao teor de enxofre, poder de solvência e normas técnicas. O biodiesel, por ser obtido pelos óleos vegetais e gorduras de animais não possuem enxofre, sendo assim um combustível limpo, mas por ser constituído por uma mistura de ésteres de ácidos carboxílicos, deve-se ter muito cuidado para evitar danos à pintura de veículos, nas proximidades do ponto ou local de abastecimento. Os valores para as propriedades e características do biodiesel, os respectivos métodos para as especificações são estabelecidas pelas normas europeias e americanas determinantes dos padrões de identidade e qualidade de combustível (FREITAS; PENTEADO, 2006).

3.2 ÓLEO DE ALGODÃO

O algodoeiro, Figura 3.1, é uma planta fibrosa, oleaginosa e produtora de proteína de qualidade, podendo ser utilizada como suplemento protéico na alimentação animal e humana (GUIA DO ALGODÃO, 2009). O algodoeiro é o nome vulgar dado a várias espécies do gênero botânico *Gossypium L.*, da família *Malvaceae*.

Figura 3. 1 Planta (algodoeiro) do gênero *Gossypium L.*



Fonte: Imagem do Google, 2014

O algodoeiro, é uma das principais plantas domesticadas pelo homem e é considerada uma das mais antigas, sendo que os registros de seu uso datam de mais de 4.000 anos, sendo cultivada comercialmente em mais de 65 países. Atualmente, são cultivados no mundo dois tipos diferentes de algodão: o arbóreo e o herbáceo. A espécie

herbácea (*Gossypium hirsutum* L. raça latifolium Hutch) é uma dentre as 50 espécies já classificadas e descritas do gênero *Gossypim*, em que 17 delas são endêmicas da Austrália, seis do Havaí, e uma do nordeste brasileiro (BALLAMINUT, 2010).

Considerada a segunda oleaginosa mais produzida e exportada no Brasil e a terceira matéria mais usada para o biodiesel (PROENÇA *et al.*, 2013), o algodão ocupa o 1º lugar como planta têxtil, e em 5º, na produção de óleos comestíveis (OLIVEIRA *et al.*, 2010).

No Brasil, o algodão foi inserido no séc. XIX e chega ao Nordeste no sec. XX como uma fonte de renda para a agricultura familiar. Devido à sua resistência à seca, o algodão prosperou nessa região de clima semiárido, de baixa precipitação e distribuição irregular (PROENÇA *et al.*, 2013). Dois produtos básicos são gerados na produção algodoeira: 35% a 40% são fibra e 60 a 65%, o caroço, sendo que este tem uma grande diversidade de uso, que vai da produção de grãos, torta, até ao óleo, e a fibra como o principal produto de valor comercial (OLIVEIRA *et al.*, 2010).

A fibra do algodão possui como composição química, aproximadamente: 94% de celulose, 1,3% de proteínas, 1,2% de cinzas, 0,9% de substâncias pécnicas, 0,8% de ácidos málicos, cítrico, etc, 0,6% de cera, 0,3% de açúcares totais, 0,9% não dosados (PROENÇA *et al.*, 2013).

O óleo de algodão é um óleo fixo que se extrai da semente de plantas cultivadas das variedades *Gossypium hirsutum* Linné ou de outras espécies de *Gossypium* (Fam. Malvaceae). A semente do algodão, depois do descaroçamento, é descortada e liberada de envoltórios.

O óleo da semente de algodão é amarelo-claro, líquido, inodoro e tem sabor suave, com grande utilidade alimentícia, sendo também empregado em cosméticos, emulsão e óleos para uso farmacêutico. É constituído por uma mistura de triacilgliceróis: 31-53 % de linoléico (18:2), 18-45 % de palmítico (16:0), 10-30 % de oléico (18:1), 1-9 % de esteárico (18:0) e 1-3 % de mirístico (14:0). A qualidade desses óleos é determinada pela quantidade e qualidade dos ácidos graxos insaturados que os compõe (SOUZA *et al.*, 2007; DANTAS, 2006).

A aplicação do óleo de algodão ocorre na indústria farmacêutica, como solvente em algumas injeções, na fabricação de sabões, e, recentemente, na produção de biocombustíveis (GALVÃO *et.al.*, 2011; FILHO *et.al.*, 2009).

O uso do óleo de algodão é de grande interesse para a produção de biodiesel, visto que sua utilização para este fim não afeta diretamente outros setores da indústria,

como a de alimentos, a farmacêutica, etc, como o óleo de soja. Além disso, outro fator determinante é o preço no mercado, sendo mais barato do que este último, mamona e girassol (SILVA, 2011).

3.3 REAÇÃO DE HIDROESTERIFICAÇÃO

O processo de hidroesterificação é a mais moderna alternativa na produção de biodiesel. Esse processo permite o uso de qualquer matéria prima graxa (gordura animal, óleo vegetal, óleo de fritura usado, borras ácidas de refino de óleos vegetais, entre outros). Essas matérias-primas são totalmente transformadas em biodiesel independente do índice de acidez e da umidade que possuem (ENCARNAÇÃO, 2008).

O processo da hidroesterificação possui um grande diferencial quando comparado ao método convencional de transesterificação. Após a hidrólise, os ácidos graxos gerados são esterificados com metanol ou etanol, obtendo-se o metil ou etil éster com elevada pureza. O próprio álcool “neutraliza” a acidez presente. Não existe contato de glicerina (já removida na hidrólise) com o biodiesel (produzido na esterificação). A hidroesterificação, por dispensar catalisadores homogêneos ácidos ou básicos, possui um custo operacional mais acessível, quando comparados com os heterogêneos.

A hidroesterificação consiste na hidrólise dos triacilgliceróis (Figura 3.2), seguida da esterificação dos ácidos graxos livres gerados (Figura 3.3). A vantagem desse processo reside na possibilidade da utilização de matérias primas de menor valor agregado, independentemente de sua acidez e umidade. Isso evita problemas de contaminação do biodiesel com resíduos de glicerol livre ou total (mono, di e triacilgliceróis), gerando-se um produto de alta qualidade e uma glicerina com elevado grau de pureza. Outro ponto de vantagem seria a catálise heterogênea, pois facilita a purificação dos monoésteres alquílicos; permite a reciclagem do catalisador sólido ao longo de sua vida útil, e minimiza a geração de efluentes. Além disso, facilita consideravelmente a recuperação e purificação da glicerina.

O risco de contaminação do biodiesel com os resíduos de glicerol livre ou total são reduzidos, gerando um produto de alta qualidade e uma glicerina com grande grau de pureza. Além disso, vários sólidos têm sido propostos como catalisadores em potencial para a síntese do biodiesel. O desempenho desses materiais como catalisadores está naturalmente relacionado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrados nesses materiais (CORDEIRO *et al*, 2011).

Figura 3. 2 Reação de hidrólise dos triacilglicerídeos.

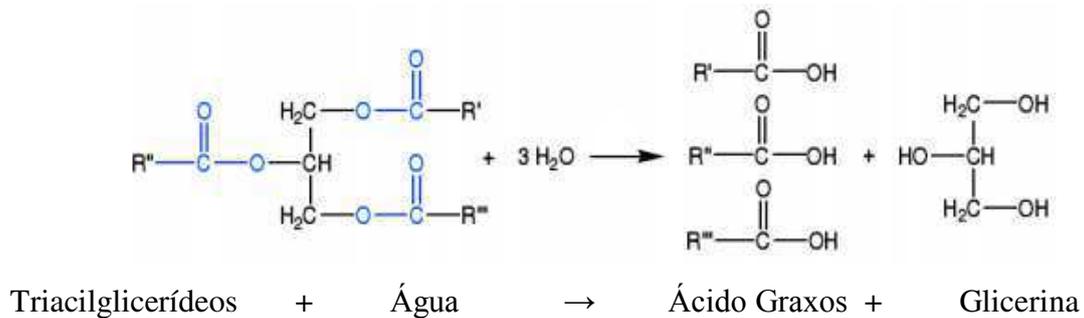
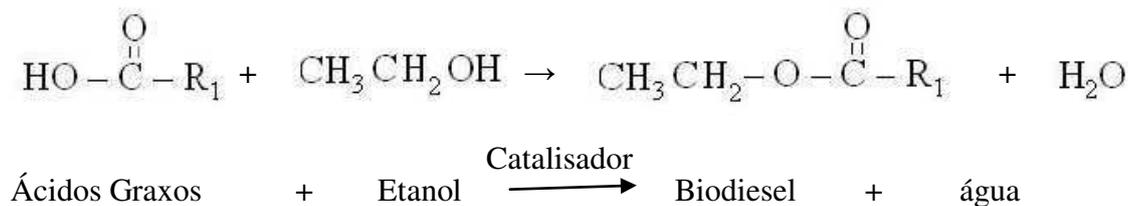


Figura 3. 3 Reação de esterificação dos ácidos graxos.



3.4 CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Na literatura, um grande número de catalisadores vem sendo pesquisados para a produção de biodiesel. As pesquisas apontam que a catálise heterogênea apresenta uma recuperação mais efetiva em relação à homogênea, devido a seu estado físico (sólido) e por ser reutilizado mais de uma vez, diminuindo os custos no processo. Outra vantagem consiste na obtenção de um produto de melhor qualidade isento de resíduos catalíticos, que são prejudiciais ao desempenho dos motores (SOARES *et al*, 2012).

Os catalisadores heterogêneos, geralmente são impregnados em suportes sólidos específicos e possuem características básicas ou ácidas. Dentre eles, temos: Na/NaOH/ γ -Al₂O₃, alumina impregnados com KNO₃, sílicas modificadas (COLOMBO; BARROS, 2009). Alguns são classificados de acordo com o método de preparação, em: catalisadores mássicos ou impregnados. Nos mássicos, o material já é a fase ativa, enquanto que, nos catalisadores impregnados, é introduzida ou fixada a fase ativa em um sólido (SILVA; RODRIGUES; NONO 2008).

A natureza química dos catalisadores e sua relação com a variação da temperatura, tempo, razão molar álcool/óleo e concentração do catalisador é

normalmente descrito pelos autores. No entanto, em sua grande parte, não se trata do catalisador quanto ao tempo de atividade catalítica, reutilização e capacidade de recuperação. O uso de catalisadores heterogêneos, para a produção de biodiesel, possibilita a diversificação da matriz energética brasileira, além de obter produtos e subprodutos com alto índice de pureza, minimizando as etapas de purificação (COLOMBO; BARROS, 2009).

Os catalisadores heterogêneos, em geral, são:

- Sólidos com propriedades ácidas ou básicas (como zeólitas ácidas ou básicas, sílicas e aluminas);
- Sólidos inativos, que após impregnação com algum composto de comprovada atividade catalítica torne-se ativo na catálise;
- Sólidos inertes, que originam um sólido ativo na catálise após impregnação ou tratamento térmico, quando impregnados por compostos inertes (SANTOS, 2010).

Os catalisadores heterogêneos estão sendo desenvolvidos através de pesquisas realizadas, as quais buscam vantagens para a reação de hidroesterificação de óleos e gorduras, como a possibilidade de reutilização do catalisador e a simplificação do processo de purificação do biodiesel, visto que o mesmo é facilmente removido por um processo simples de filtração, reduzindo, assim, a geração de efluentes (LOBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Reações que utilizam esses catalisadores, quase sempre, são mais limpas, mais seletivas e possuem vantagens econômicas devido à possibilidade de reciclar e reutilizar o catalisador por várias vezes (LENARDÃO *et al.*, 2003).

3.4.1 Cinzas das Cascas de Arroz

A casca de arroz (CA) é um envoltório que protege o grão durante o seu crescimento, de pouca densidade e excessivo volume. Têm em sua constituição celulose (50%), lignina (30%) e resíduos inorgânicos (20%). Durante a queima da casca, a lignina e a celulose são eliminadas. Quanto a sílica, é encontrada nos resíduos inorgânicos.

A CA origina três problemas essenciais: por permanecer no solo, é de difícil decomposição, causa agressão ao meio ambiente; a sua queima a céu aberto, causa problemas à saúde pública e, como não há a utilização, ocorre um problema econômico,

devido a seu desperdício (SOUZA, 2012). Quando não queimada, a casca de arroz é lançada ao meio ambiente, prejudicando os seres vivos. A ação do vento agrava esse problema ao deslocar esse resíduo para as lavouras e rios, o que acarreta a liberação do gás metano, danificando a camada de ozônio durante o processo de decomposição (STEFFEN, 2008).

A CA, por ter alta dureza, fibrosidade, natureza abrasiva e grande resistência à degradação, possui pouco valor nutritivo. Não sendo útil como adubo orgânico, esse resíduo é muito usado como fonte de energia nas olarias produção de blocos e painéis e na construção civil (JÚNIOR, 2004).

A utilização dos rejeitos agrícolas como materiais catalíticos é uma das maneiras de se reduzir o custo dos catalisadores. Além disso, sua utilização reduz o manuseio e o descarte desses resíduos. Tal rejeito da agroindústria (CA) possui poder calorífico de 16,3 MJ/Kg, 74,0 %, de teor de matéria volátil e 12,8 %, de cinza. Uma tonelada de arroz equivale a 200 Kg da casca, e esta gera, após a sua combustão, 40 Kg de cinzas de casca de arroz (CCA). Nenhum outro subproduto tem a formação de cinzas maior que a do arroz quando queimado (CHEN *et al*, 2013).

As cinzas, produzidas pela queima do arroz possuem teor de sílica entre 85 e 98% (ENZWEILER; COUTINHO; SCHWAAB, 2013). A diferença percentual de sílica depende da safra, isto é, da variedade plantada, do clima e das condições do solo, além da localização geográfica (POUEY, 2006).

O termo sílica é empregado para referenciar, em geral, as suas formas cristalinas, amorfas, hidratadas ou hidroxiladas, sendo usado, também, como uma abreviação do nome do composto dióxido de silício (JÚNIOR, 2009).

Na queima das cascas, dois tipos de cinzas podem ser formados, a clara e a escura, dependendo do tempo e da temperatura de sua queima. Entre as temperaturas de 700 a 1000 °C, em um tempo de duas horas, são obtidas as cinzas claras. Essas cinzas possuem menor quantidade de carbono residual, e a sílica presente cristaliza-se na forma de quartzo. Já as cinzas escuras são formadas nas temperaturas entre 450 a 750 °C, com um tempo de queima de três a quatro horas, apresentando, quando comparada à cinza branca, maior quantidade de carbono residual. Por sua vez, a sílica permanece no estado amorfo, não se cristaliza (NASCIMENTO, 2011).

Material de fácil moagem, a sílica amorfa, é altamente reagente quando moída. Apresenta como principais propriedades a baixa condutividade e a elevada resistência ao choque térmico (POUEY, 2006).

As cinzas podem ser aproveitadas como uma alternativa tecnológica na: produção de Carbetos de Silício (SiC); produção de sílica pura; utilização da cinza como carga em polímeros; produção de cimentos e uso em concretos; no uso de cinzas como adsorventes, como suporte de catalisadores metálicos; síntese de zeólitas, e produção de diferentes tipos de silicatos (FOLETTO *et al.*, 2005).

3.4.2 Ferrita de Níquel

A Ferrita de Níquel (NiFe_2O_4) é um material cerâmico cuja estrutura é do tipo espinélio inversa. Por ter baixo campo coercitivo e alta permeabilidade, é considerado como um material ferromagnético mole. Possui, quando está entre outros materiais magnéticos, alta resistividade elétrica, dureza mecânica, estabilidade química e custos razoáveis, que permitem seu uso em vários aparelhos eletrônicos. Suas propriedades magnéticas dependem do grau de densificação e da microestrutura do produto final (HOYOS *et al.*, 2013).

As ferritas do tipo espinélio são mais fáceis de serem processadas. Por terem um custo economicamente viável de produção e possuir propriedades de elevada resistividade elétrica, combinada à boa magnetização de saturação e baixas perdas magnéticas para diferentes faixas de frequência de trabalho, são mais utilizadas comercialmente (FERNANDES *et al.*, 2010).

Para a síntese da ferrita de níquel, podem ser adotados os seguintes métodos: Citrato Gel; Coprecipitação; Reação por Combustão; Pechini e Sol-Gel (HOYOS *et al.*, 2013). Dentre esses métodos, a síntese por reação de combustão é a que mais se destaca para a obtenção de pós de ferrita (BEZERRA *et al.*, 2010).

Tal método apresenta algumas vantagens, entre elas, podemos destacar a rapidez do processo de síntese; o baixo custo, e a obtenção, geralmente, de produtos monofásicos e com partículas em escala nanométrica. Entre os combustíveis mais usados, na reação, podemos citar a Uréia, a Hidrazina Maléica, a Tetraformal, a Carboidrazina e a Glicina (FILHO, 2009).

4. METODOLOGIA

4.1 MATÉRIA PRIMA

4.1.1 Óleo de Algodão

O óleo de algodão foi adquirido em estado semirrefinado no comércio local da cidade de Pombal – PB.

4.1.2 Preparação do Catalisador – CCA

As CA foram fornecidas por produtores do Município de São Francisco, localizado na Região do Alto Sertão Paraibano, onde se tem uma usina de beneficiamento de arroz. A metodologia adotada nesta preparação foi de Soares e colaboradores (2012).

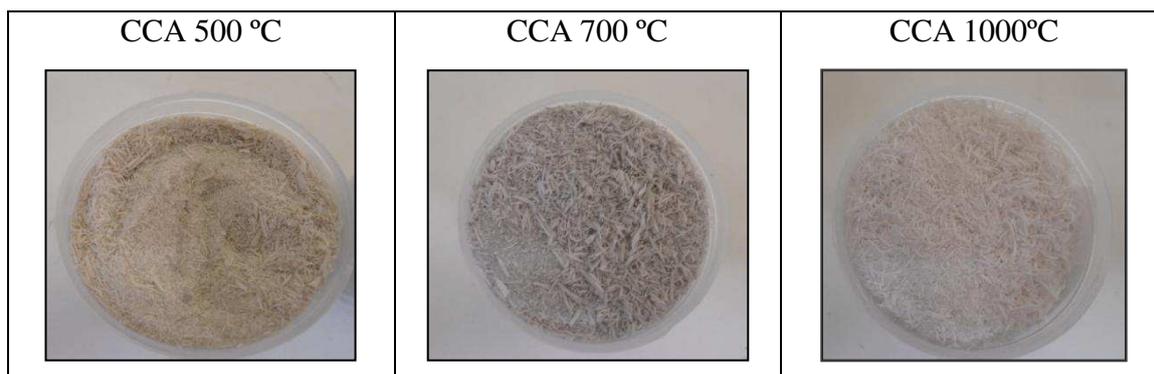
Inicialmente, pesou-se 100 g de CA, as quais foram lavadas com cerca de 4 L de água destilada, visando à remoção de impurezas das mesmas (Figura 4.1). Depois, secas à temperatura ambiente, por 24 hs. As amostras obtidas foram calcinadas em diferentes temperaturas 500, 700 e 1000 °C por 3 h (Figura 4.2). Após a calcinação dessas cascas de arroz, as mesmas passaram a denominação de cinzas de casca de arroz (CCA).

Figura 4. 1 CA lavadas.



Fonte: Imagens do arquivo pessoal (2013).

Figura 4. 2 CCA calcinadas a 500, 700 e 1000 °C, respectivamente.



Fonte: Imagens do arquivo pessoal (2013).

4.1.2.1 Obtenção da Ferrita de Níquel (NiFe_2O_4)

A ferrita de níquel, NiFe_2O_4 , foi obtida pelo método da reação de combustão, utilizando os seguintes reagentes descritos na Tabela 4.1.

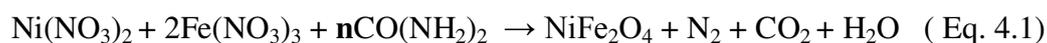
Tabela 4. 1 Reagentes utilizados na obtenção da ferrita de níquel

Reagente Químico	Fórmula Química	Pureza	Fabricante
Nitrato de Níquel Hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98%	VETEC
Nitrato de Ferro Nonohidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98%	ECIBRA
Uréia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	PA	VETEC

De posse dos referidos reagentes, calcularam-se as proporções das misturas iniciais, de acordo com as valências de cada elemento químico (metal), adotando a metodologia de Jain, Adiga e Pai Verneker (1981), em que se procedeu com a relação:

$$\Sigma \text{ valências oxidantes} + \Sigma \text{ valências redutoras} = 0.$$

A reação global para a produção da ferrita de níquel, NiFe_2O_4 , pode ser representada pela Equação 4.1:



Usando a expressão, $\Sigma \text{ valências oxidantes} + \Sigma \text{ valências} = 0$ para calcular o valor de n (quantidade molar da uréia) chegou-se ao seguinte valor: 6,66 mols de ureia para 1 mol de ferrita. Em seguida, realizou-se a síntese dos pós da ferrita de níquel, procedendo com a pesagem de 6,1926 g de nitrato de níquel, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 17,2355 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ e 8,53 g de ureia. Posteriormente, estes foram misturados em uma

cápsula, e submetidos ao processo de aquecimento até atingir a ignição, e conseguinte a combustão. Após a obtenção dos pós (Figura 4.3), o produto na forma de flocos porosos foram desaglomerados em peneira com mesh 325.

Figura 4. 3 Pó de ferrita de níquel a ser desaglomerado.



Fonte: Imagens do arquivo pessoal (2013).

4.1.2.2. Impregnação da Fase Ativa - Espinélio de NiFe_2O_4 no Suporte Catalítico

O processo de contato entre a solução, o suporte e a fase ativa é uma etapa muito importante da preparação do catalisador, por impregnação em meio úmido. Durante essa etapa, ocorre uma interação entre o suporte e o soluto e a natureza das espécies presentes no sólido pode ser definida, antes de qualquer tratamento térmico (PIZZIO, CÁCERES, BLANCO, 1998).

As etapas de impregnações da fase ativa (NiFe_2O_4) com o suporte catalítico (CCA) obtido a diferentes temperaturas, foram realizadas da seguinte maneira: adicionou-se 20 ml de metanol a 5 g de suporte (CCA 500 °C, CCA 700 °C e CCA 1000 °C, separadamente para cada síntese), e, aproximadamente, 0,50 g da fase ativa (Espinélio de NiFe_2O_4) em um bécker. A solução foi agitada mecanicamente por 1 hora. Após essa etapa de impregnação, o catalisador bifuncional foi seco na estufa durante 24 horas a uma temperatura de 110 °C.

Os catalisadores obtidos ao final de cada processo de impregnação foram identificados como NiFe_2O_4 -CCA 500 °C, NiFe_2O_4 -CCA 700 °C, e NiFe_2O_4 -CCA 1000 °C (Figura 4.4).

Figura 4. 4 Catalisadores impregnados com ferrita de níquel a diferentes temperaturas.



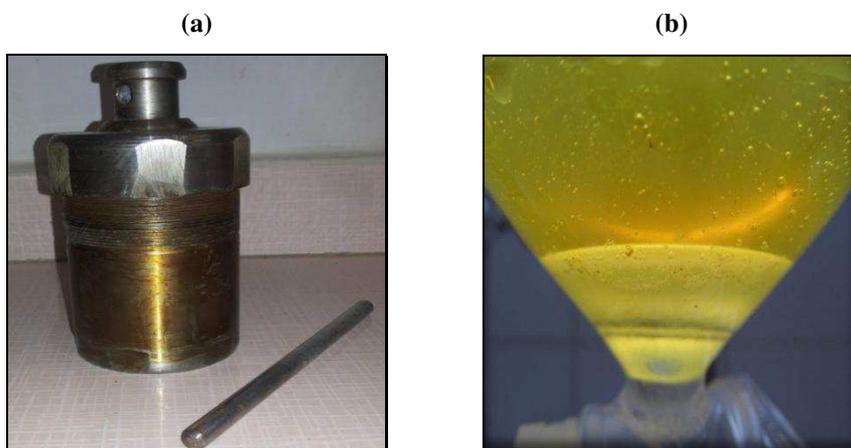
Fonte: Imagem do arquivo pessoal (2013).

4.2 SÍNTESE DO BIODIESEL POR HIDROESTERIFICAÇÃO

Neste trabalho realizaram-se três sínteses de biodieseis, através da reação de hidroesterificação, as quais foram diferenciadas quanto ao catalisador. Ou seja, utilizou-se $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-CCA } 500\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-CCA } 700\text{ }^\circ\text{C}$, e $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-CCA } 1000\text{ }^\circ\text{C}$.

O processo da hidroesterificação envolve as etapas de hidrólise seguida da esterificação. Primeiro, o óleo de algodão foi aquecido e submetido à etapa de hidrólise, em reator de autoclave (Figura 4.5a) em uma temperatura de $180\text{ }^\circ\text{C}$, por 1h. Após a hidrólise, a glicerina foi removida (Figura 4.5b), e os ácidos graxos gerados foram submetidos à etapa de esterificação.

Figura 4. 5 Reator hidrotermal utilizado na reação de hidroesterificação, (b) Separação das fases: glicerina e ácidos graxos.



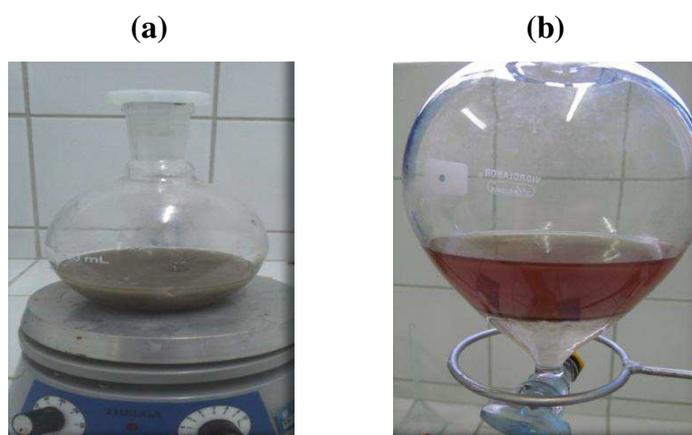
Fonte: Imagens do arquivo pessoal (2013).

A etapa de esterificação foi processada sob as seguintes condições:

Em um béquer, adicionou-se a razão molar do álcool etílico/ácidos graxos na proporção 6:1, na presença do catalisador heterogêneo (cinzas das cascas de arroz impregnado com NiFe_2O_4), nas proporções de 1%, em relação à massa do óleo. Esta reação foi submetida ao processo de agitação por 20 minutos (Figura 4.6a). Após agitação, o material foi transferido para um reator autoclave, o qual foi fechado, e levado à estufa a 200 °C por 120 minutos.

Posteriormente, a mistura foi transferida para o balão de decantação e deixada por 2 horas até perceber a separação das fases (Figura 4.6b). Após repouso de 2 horas, a fase menos densa (biodiesel) foi retirada, e, então, efetuou-se a filtração a vácuo, retirando os resíduos de catalisador ainda existentes.

Figura 4. 6 (a) processo de agitação do óleo e catalisador, (b) Separação das fases do processo de esterificação – biodiesel e água.



Fonte: Imagens do arquivo pessoal.

O produto final de cada uma das três sínteses (biodiesel) foi identificado como: **BCat 500 °C** (correspondente a síntese com o catalisador NiFe_2O_4 -CCA 500 °C); **BCat 700 °C** (correspondente a síntese com o catalisador NiFe_2O_4 -CCA 700 °C); e **BCat 1000 °C** (correspondente a síntese com o catalisador NiFe_2O_4 -CCA 1000 °C), e assim, submetidos as suas devidas caracterizações físico químicas, térmicas e espectroscopia de infravermelho.

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Caracterização do Óleo de Algodão

As análises físico-químicas referentes ao óleo de algodão foram realizadas de acordo com as normas da AOCS (American Oil Chemists Society), a saber:

Índice de Acidez – Método da ASTM D-4052.

Ácidos graxos livres (AGL): Método titulométrico da AOCS Ca 5a-40, em que o resultado é expresso em % AGL.

Viscosidade Cinemática: Método da ASTM D-4052.

4.3.2 Caracterização do Catalisador

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por Difração de raios-X (DRX). Os ensaios foram realizados em difratômetro com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), obtida por 40kV em corrente de filamento de 30mA. As medidas foram processadas com o passo de $0,02^\circ$ e em tempo de 0,6 s na faixa de 5 a 75° .

A Difração de raios X é empregada com o intuito de determinar nos sólidos, as fases cristalinas presentes, cuja cada fase apresenta sinais de difração de raios X característico e regular. Essa técnica se baseia na medida da emissão, absorção, dispersão, fluorescência e difração da radiação eletromagnética (ALBUQUERQUE, 2008).

4.3.3 Caracterização do Biodiesel

Para o biodiesel, foram adotados os parâmetros técnicos estabelecidos pela RESOLUÇÃO ANP N° 14, DE 11.5.2012 - DOU 18.5.2012, que atualmente determina os padrões de qualidade nacional para o produto, tendo como referência a *American Society of Testing and Materials* (ASTM) e a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT):

a) Análises físico-químicas: efetuaram-se os parâmetros para índice de acidez (Método ASTM D 664) e viscosidade cinemática (Método ASTM D 445).

b) Análise térmica: as curvas termogravimétricas (TG e DTG) foram obtidas na UFPB/CCEN/Lacom, em um analisador térmico, modelo TGA-5, marca Shimadzu, sob condições de análise dinâmica, cadinho de alumina, 10 mg da amostra, variando-se a

temperatura desde a ambiente até 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de ar sintético, com vazão de 1,2 L h⁻¹.

A análise térmica é descrita como um conjunto de técnicas em que enquanto a amostra é submetida a uma programação de temperatura são medidas as propriedades físicas de uma substância e/ou seus produtos de reação.

A técnica cuja variação de massa, perda ou ganho, que ocorre na amostra em função do tempo a uma temperatura constante ou em função da temperatura é definida como Termogravimetria (TG). Essa técnica é usada essencialmente em um experimento, para acompanhar variações de massa nele contido, e é realizada essa medida usando um equipamento denominado termobalança, sendo seus resultados expressos por curvas.

A Termogravimetria Derivada (DTG) é a derivada da variação da massa em relação ao tempo ou temperatura. Em outras palavras, é a derivada primeira da curva termogravimétrica. A curva DTG apresenta com mais clareza o ponto inicial e final do processo (DANTAS, 2006).

c) Espectroscopia de absorção na região do infravermelho: os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras foram obtidos na UFPB/CCEN/LACOM, em um espectrômetro de marca BOMEM, modelo MB-102, usando pastilhas de brometo de potássio (KBr), na faixa de 4000–400 cm⁻¹.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

5.1.1 Óleo de Algodão

O óleo de algodão semirrefinado foi caracterizado quanto à sua acidez, viscosidade e ácidos graxos livres. Os resultados estão expressos em médias de três repetições, conforme apresentados na Tabela 5. 1.

Tabela 5. 1 Propriedades físico-químicas do óleo de algodão semi-refinado

Análises	Valores	Especificação MAPA*
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,28 ± 0,05	Tipo 1 - 0,20 Tipo 2 - > 0,20 e <0,60
Ácidos Graxos Livres (%AGL)	0,35 ± 0,05	-
Viscosidade cinemática a 40°C (mm ² .s ⁻¹)	35,4 ± 0,03	-

*Especificação do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento: Óleo refinado; Óleo tipo rebeneficiamento permite índices de acidez abaixo de 3,00 mg de KOH/g
(-) Não citada na Especificação MAPA.

Os resultados foram comparados com a legislação brasileira vigente, e estes se encontram em conformidades. Pode ser constatado que, o índice de acidez do óleo de algodão semirrefinado está dentro do intervalo especificado do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), assim como do limite determinado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Resolução – RDC nº 482 de 23 de setembro de 1999, onde especifica valor limite de acidez de 0,5 mg KOH/g.

Ferreira (2009) e Carvalho *et.al.* (2009) identificaram valores similares, no que diz respeito ao índice de acidez e viscosidade cinemática, aos descritos na Tabela 5.1. Os valores reportados por ambos os autores foram de 0,2 mg KOH/g correspondentes ao índice de acidez e 35,4 mm².s⁻¹ para a viscosidade cinemática. No entanto, ao confrontar os dados obtidos do índice de ácidos graxos livres desta pesquisa com os apontados pelos referidos autores, estes mostram valor inferior em torno de 0,22% AGL, fazendo-nos entender, que o valor de ácidos graxos livres obtidos de 0,35 % AGL no óleo de algodão semirrefinado, neste experimento, pode apresentar um leve processo de rancificação neste produto.

A rancidez oxidativa pode ocorrer por ação da lipoxigenase ou por via não enzimática (autooxidação e fotooxidação). A autooxidação ocorre quando o oxigênio atmosférico ou dissolvido no produto reage com os ácidos graxos insaturados. Sabe-se que a oxidação é a principal causa de degradação dos óleos refinados, resultando em mudanças sensoriais, como cor, produção de compostos voláteis responsáveis pela formação de sabores e odores estranhos, facilmente percebidos pelo consumidor (VICARI, 2013).

5.1.2 Suporte Catalítico e Catalisador

De acordo com a literatura científica, as propriedades da cinza da casca de arroz, CCA, (suporte catalítico) são influenciadas pela temperatura de queima (calcinação), visto que o aumento dessa temperatura promove as transformações da fase da sílica contida na CCA, interferindo diretamente na quantidade de sílica reativa.

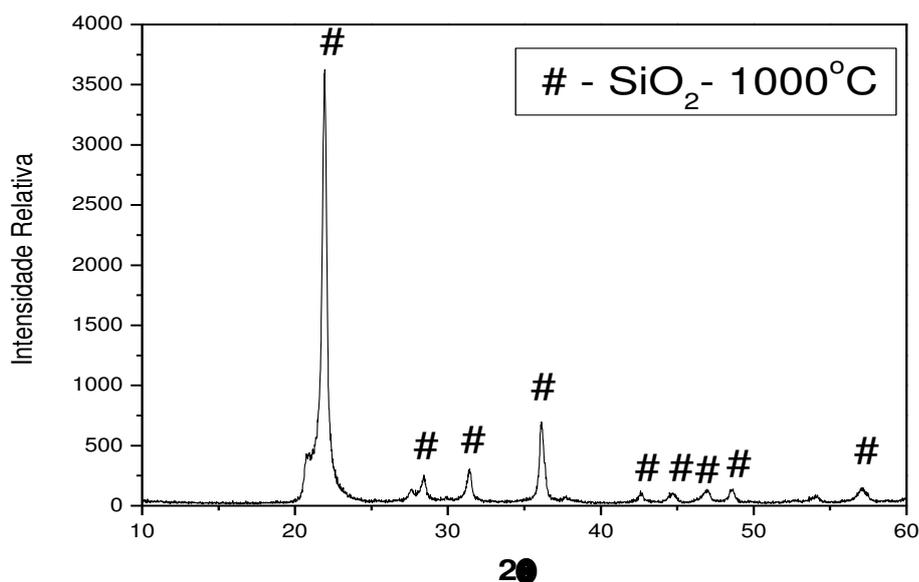
Monique (2009) comenta em seu estudo sobre as propriedades da CCA quanto ao procedimento de queima, e aborda que depois do processo da combustão da CA gerando as cinzas, estas possuem estruturas variáveis (amorfos ou cristalinos) que dependem tanto do tipo de equipamento, quanto do tempo de exposição e temperatura da queima. Relata, ainda, sobre as cores das cinzas e associam-nas com o grau de evolução do processo de combustão e transformações estruturais da sílica na cinza. Afirma que a cinza preta é rica em carbonos fixos e obtida a temperaturas baixas e tempo de queima curto. Os tons mais claros (cinza) são indicadores de oxidação dos carbonos fixos na cinza. Pouey (2006) relata que temperaturas mais elevadas e longos períodos de incineração contem presença de sílica na forma cristalina.

Diante desse contexto, podemos inferir que obtivemos, durante o processo de obtenção das CCA à temperatura de 500, 700 e 1000 °C, diferentes variações de tonalidade, como podem ser vistas na Figura 4.2 do capítulo anterior.

Estudos reportam, ainda, que em temperatura próximas a 700 °C a 3 horas, as CCA apresentam fase amorfa. Acima desse valor, levando em consideração a produção de CCA em forno comum, pode-se afirmar que ocorre possível formação dos primeiros pontos cristalinos (CORDEIRO, 2009). Nesse sentido pode-se afirmar que as CCA, que foram calcinadas a 500 e 700 °C por 3 horas neste trabalho, também estejam na fase amorfa.

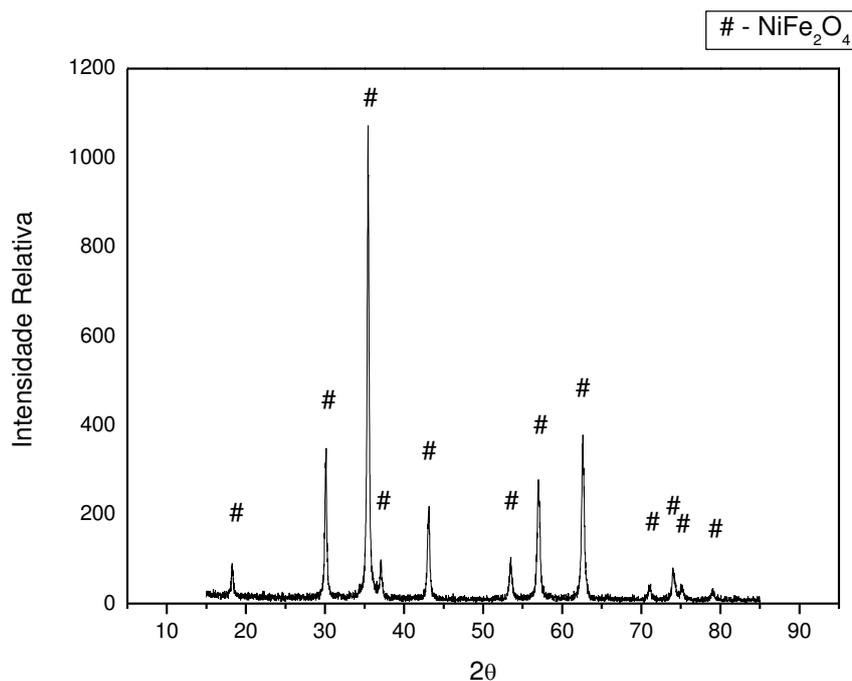
A Figura 5.1 ilustra a difração de raios X da CCA obtida a 1000 °C por 3h, em que pode ser verificado a presença da fase de SiO₂, com picos característicos e mais intenso em $2\theta = 23^\circ, 28^\circ, 32^\circ, 37^\circ$, bastante cristalinos, basicamente cristobalita na forma tetragonal, identificada pela carta JCPDS 89-3606. Relacionando esse resultado com estudos de Ferro e Silva (2010), pode ser evidenciada a presença majoritária da fase de óxido de silício consiste de 91,89% na composição da CCA..

Figura 5. 1 Difratoograma de raios-X da CCA cristalina, calcinada a 1000 °C/3h em Atmosfera Ambiente.



O difratograma referente à ferrita de níquel (NiFe₂O₄), ilustrado na Figura 5.2, revela que a fase do catalisador foi obtida de forma cristalina e monofásica, com todos os picos da fase de interesse bem definidos. Esse resultado demonstra que o método de síntese por reação de combustão, com soluções de nitratos, é um processo bastante favorável para obtenção da ferrita de níquel de alta cristalinidade. A estrutura possui a forma espinélio que assume um arranjo cúbico de face centrada, com a carta de identificação JCPDS 10-0325.

Figura 5. 2 Difração de raios-X da ferrita de níquel obtida por reação de combustão.



Com base nos resultados dos difratogramas de raios X das cinzas das cascas de arroz e da ferrita de níquel (NiFe₂O₄), ambos a 1000 °C, além de relatos de alguns autores, acredita-se que os catalisadores produzidos, identificados por NiFe₂O₄-CCA 500 °C e NiFe₂O₄-CCA 700 °C contém fase amorfa e monofásica, enquanto que NiFe₂O₄-CCA 1000 °C possui estrutura mais cristalina de picos bastante definidos.

5.1.3 Biodieseis

Após a obtenção de cada biodiesel, efetuaram-se as devidas caracterizações físico-químicas, conforme a Tabela 5.2.

Tabela 5. 2 Propriedades físico-química de cada biodiesel obtido

Análises	Valores dos Biodieseis			Especificação (ANP)*
	BCat 500 °C	BCat 700 °C	BCat 1000 °C	
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,28 ± 0,05	0,42 ± 0,05	0,42 ± 0,05	0,50
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² .s ⁻¹)	5,08 ± 0,03	5,11 ± 0,03	5,20 ± 0,03	3,0 – 6,0

* RESOLUÇÃO ANP Nº 14, DE 11.5.2012 - DOU 18.5.2012.

(-) Não citada na Resolução

De acordo com os resultados obtidos, observa-se influência na substituição dos catalisadores para se adquirirem os biodieseis, pois verifica-se aumento no valor do índice de acidez, principalmente, nas amostras de BCat 700 °C e BCat 1000 °C. Já no que concerne ao biodiesel obtido com o catalisador a 500 °C, o valor do índice de acidez prevaleceu igual ao do óleo de algodão semirrefinado, utilizado como matéria-prima na síntese. No entanto, comparando os valores de acidez dos biodieseis com o limite especificado da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP), observam-se teores de acidez menores, acreditando-se que as sínteses dos biodieseis foram satisfatórias. Confirmação essa, que só verificaremos nas análises térmicas, uma vez que tal análise aponta as possíveis etapas de decomposição dos ésteres de ácidos graxos etílicos provenientes da esterificação dos ácidos graxos do óleo de algodão.

Para tanto, o valor referente ao parâmetro de viscosidade cinemática nos biodieseis em relação à matéria prima (óleo de algodão) foram reduzidos. A redução desse parâmetro, após a reação de hidroesterificação do óleo de algodão demonstrou ser satisfatória, tendo em vista que a viscosidade pode afetar a atomização do combustível no momento da injeção na câmara de combustão e, em última análise, a formação de depósitos no motor.

5.2. ESTUDO TÉRMICO DOS BODIESEIS POR HIDROESTERIFICAÇÃO

As curvas TG/DTG apresentadas nas Figuras 5.3 a 5.5 representam o comportamento térmico do biodiesel de algodão obtido, neste trabalho, por hidroesterificação em atmosfera de ar sintético.

Figura 5. 3 Curva TG/DTG correspondente a síntese do biodiesel com o catalisador $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-CCA}$ 500 °C em atmosfera de ar sintético.

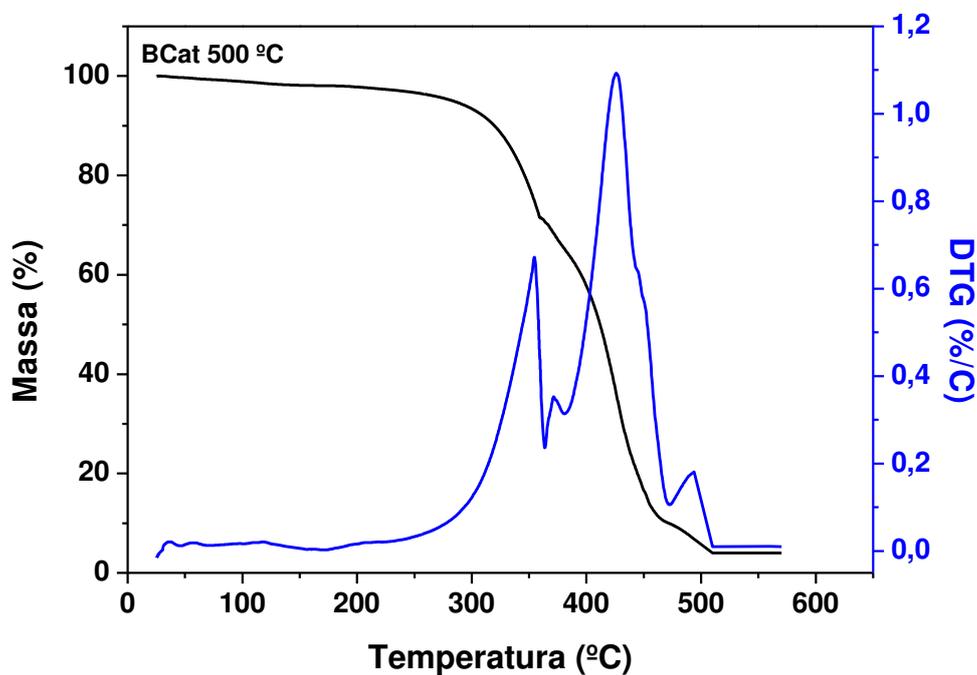


Figura 5. 4 Curva TG/DTG correspondente a síntese do biodiesel com o catalisador $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-CCA}$ 700 °C em atmosfera de ar sintético.

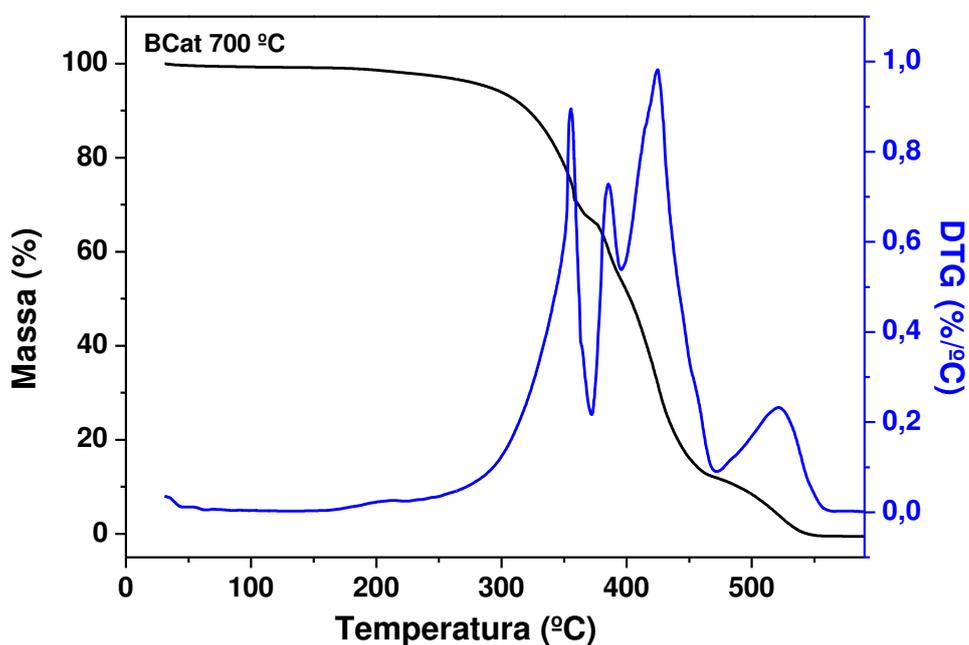
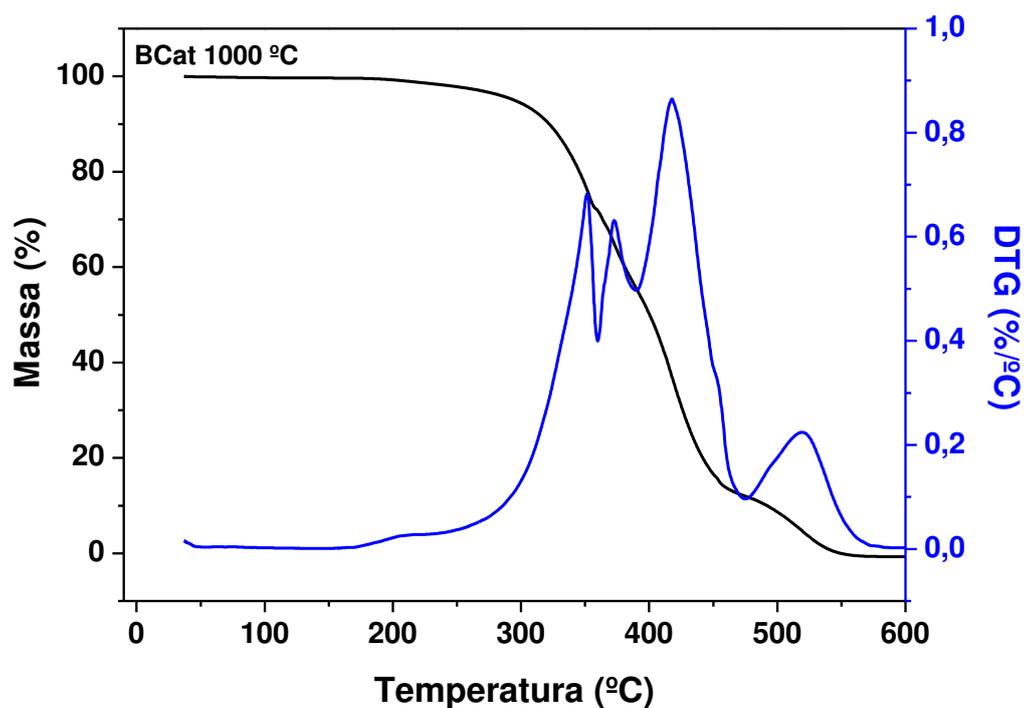


Figura 5. 5 Curva TG/DTG correspondente a síntese do biodiesel com o catalisador $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-CCA } 1000^\circ\text{C}$ em atmosfera de ar sintético.



A Tabela 5.3 aponta os comportamentos térmicos referentes a cada síntese obtida, a saber: BCat 500 °C, BCat 700 °C e BCat 1000 °C.

Tabela 5. 3 Dados termogravimétricos extraídos das Curvas TG/DTG das amostras de BCat 500 °C, BCat 700°C e BCat1000 °C.

Amostras	Etapas	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	T _{Pico} (°C)	Δ massa (%)
BCat 500°C	I	206	357	344	28,1
	II	357	459	425	59,9
	III	459	508	493	11,9
BCat 700°C	I	219	358	345	28,8
	II	358	387	374	13,1
	III	387	458	423	44,6
	IV	458	541	520	13,5
BCat 1000°C	I	226	354	340	13,3
	II	354	383	373	27,6
	III	383	457	417	45,3
	IV	457	554	519	13,8

Em todas as curvas TG e DTG, os resultados termogravimétricos visualizados nas Figuras 5.3 a 5.5, apontaram várias etapas de decomposição e/ou volatilização, nos fazendo acreditar que os triacilglicerídeos não foram 100% convertidos em ésteres de ácidos graxos etílico.

Analisando a Figura 5.3, é possível inferir três etapas de decomposição térmica do biodiesel (síntese BCat 500 °C), compreendendo intervalos de temperatura entre 206 a 508 °C, e com perdas de massa de 28,1; 59,9 e 11,9 % (Tabela 5.3). Sabe-se que o biodiesel incorpora as características da matéria prima (óleo de algodão). Segundo a literatura científica, o óleo de algodão possui maior predominância de ácidos graxos insaturados oléico (16,26 %) e linoléicos (52,68 %) (CORSINI *et. al.*, 2008), o que nos leva a acreditar, que o biodiesel possuem misturas de ésteres de ácidos graxos oléicos e linoléicos em quantidades majoritárias. Neste sentido, supõe-se que o primeiro evento (Etapa I), esteja associado à volatilização e/ou decomposição dos ésteres de ácidos graxos etílicos (principalmente dos seus maiores componentes linoleato e oleato de etila). O evento II pode ser atribuído à decomposição do mono, di e triacilglicerídeos, e o evento III correspondente à combustão.

Já os perfis térmicos das sínteses BCat 700°C e BCat 1000°C apresentaram quatro etapas de decomposição térmica, conforme valores indicados na Tabela 5.3, em que aponta as temperaturas iniciais, finais, temperatura de pico e perdas de massa. Sugere-se que, tais etapas estejam atribuídas a decomposição e/ou volatilização dos ésteres de ácidos graxos etílicos, seguida do rompimento da cadeia dos ácidos graxos em mono, di e triacilglicerídeos, e posteriormente à combustão desses.

As curvas TG/DTG dos biodieseis sintetizados nos revelam ainda as temperaturas de estabilidade de cada produto, a saber: BCat 500 °C estável até 206 °C, BCat 700 °C até 219 °C e BCat 1000 °C até 226 °C. E depois, ocorre a decomposição dos referidos produtos. A estabilidade é um fator de suma importância quanto ao armazenamento do biocombustível, bem como lhe oferece maior segurança no manuseio, transporte e utilização deste.

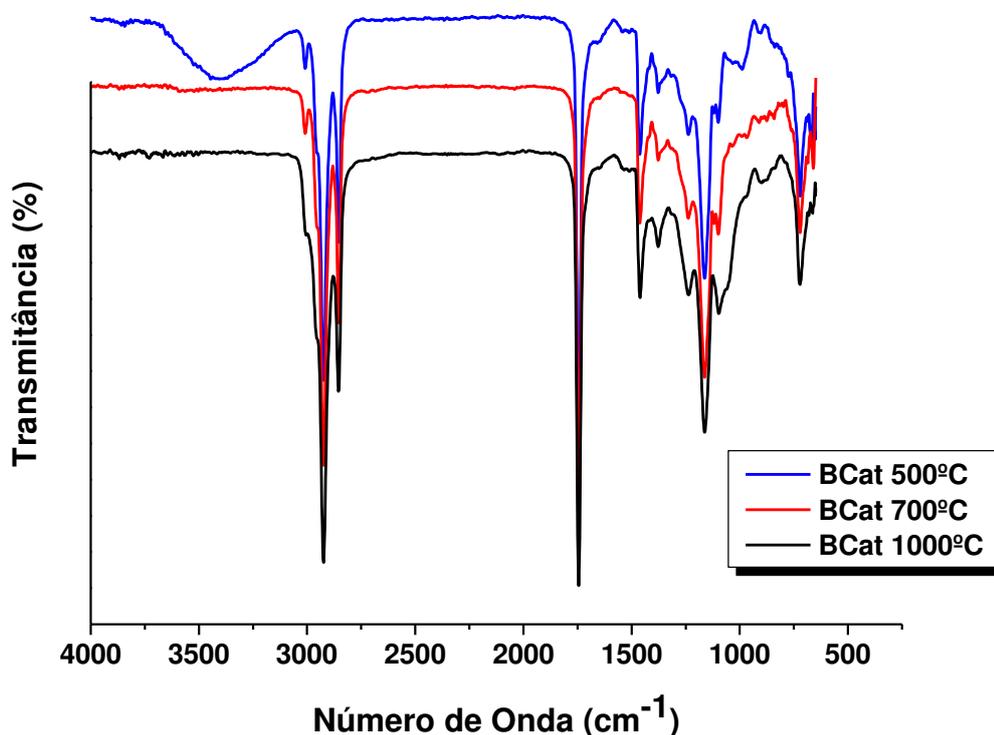
5.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS BIODIESEIS

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho mede as transições entre os estados vibracionais que ocorrem quando uma molécula absorve energia na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Os diferentes grupos funcionais e os seus tipos de ligações tem frequências e intensidades de absorções distintas. Nesse sentido, objetiva-se, com esta análise, verificar as frequências dessas amostras.

A Figura 5.6 ilustra o comportamento espectroscópico de absorção na região do infravermelho correspondente aos biodieseis obtidos, a saber: BCat 500 °C, BCat 700 °C e BCat 1000 °C. Verifica-se presença de absorção nas seguintes regiões (PAVIA; LAMPMAN; KRIZ, 2010; SILVERSTAIN, 2000):

- Entre o intervalo de 3700 a 3000 cm^{-1} , ocorre presença da banda vibracional de estiramento médio sugerindo ser de O-H livre, apenas na amostra de BCat 500 °C;
- Entre 2928 a 2857 cm^{-1} , ocorre deformação axial de C-H;
- Banda vibracional de forte intensidade em 1749,7 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C=O, característico do grupo éster;
- Em 1466 cm^{-1} , presença de banda vibracional de intensidade média, correspondente à deformação angular simétrica no plano do grupo metileno ($\delta_s \text{CH}_2$);
- Na região de 1386 a 1247 cm^{-1} , aparecem algumas bandas de intensidade média referente à deformação angular simétrica C-O;
- Em 725 cm^{-1} , pode ser visto, possivelmente, uma deformação angular assimétrica fora do plano de CH_2 (ρCH_2).

Figura 5. 6 Espectros FT-IR (Transmitância) das amostras de biodieseis BCat 500 °C, BCat 700 °C e BCat 1000 °C sobrepostos, na região de 500 a 4000 cm^{-1} .



Sabendo que, ao término de cada síntese, os catalisadores são regenerados, e, portanto, não são incorporados aos biodieseis, buscou-se correlacionar os resultados obtidos, nesta pesquisa, por meio da análise Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com trabalhos de periódicos científicos. No entanto, a literatura demonstra ser escassa, no que diz respeito à obtenção de biodiesel por ferrita de níquel suportada em cinzas de casca de arroz. A intenção fora verificar nos espectros a presença apenas dos grupos funcionais dos ésteres de ácidos graxos alquílicos (biodiesel), e estes foram comprovados. Evidenciaram-se as mesmas regiões de bandas de estiramentos ou deformação vibracionais atribuídas aos referidos grupos supracitados neste estudo, com outros autores, podendo ser citados Castilho - Almeida *et. al.* (2012) e Dantas (2006).

Desse modo, é possível constatar, nos espectros, a não existência de bandas vibracionais correspondentes às cinzas das cascas de arroz, endossando ainda mais a obtenção dos ésteres de ácidos graxos etílicos (biodiesel). Essas bandas, segundo

estudos de Almeida e Pantano (1990), analisando os espectros de infravermelho da cinza de casca de arroz, podem ser visualizadas nas regiões de 1090 cm^{-1} , características de estiramento vibracional típica de sílica, Si-O, 800 cm^{-1} atribuída à estrutura do anel do tetraedro SiO_4 , bem como à banda em 475 cm^{-1} associada à deformação de Si-O-Si. Costa et al (1997) verificaram presença de banda de estiramento OH dos grupos silanóis do SiOH presente na superfície da sílica em 3450 cm^{-1} , também para amostras de cinzas das cascas de arroz.

6. CONCLUSÃO

Diante dos resultados expostos ao longo desta pesquisa, pode-se considerar que a síntese de biodiesel proveniente do óleo de algodão através do método da reação de hidroesterificação, utilizando as cinzas das cascas de arroz impregnadas com a Ferrita de Níquel como catalisador heterogêneo, foi satisfatória.

Os catalisadores produzidos neste trabalho, utilizando como suporte catalítico resíduo da agroindústria, CA que fora calcinada nas temperaturas de 500, 700 e 1000 °C – obtendo as CCA, e, posteriormente, impregnados com ferrita de níquel (NiFe_2O_4), indicaram ser promissores para o processo de obtenção do biocombustível líquido. Deste modo, o catalisador NiFe_2O_4 -CCA 1000 °C, revelou ser eficiente, visto que possui fase cristalina com picos bem definidos.

Analisando físicoquimicamente os biodieseis, por índices de acidez e viscosidade observaram-se que estas estão dentro dos limites permitidos pela legislação brasileira, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP), sendo que, o biodiesel sintetizado pelo catalisador a 500 °C obteve os menores índices de acidez e viscosidade em relação aos demais.

O estudo térmico revela que não houve uma conversão completa de 100% dos triacilglicerídeos em ésteres de ácidos graxos etílicos, em virtude de ter ocorrido sucessivas etapas de decomposições e/ou volatilização de compostos orgânicos, atribuídas aos mono, di e triacilglicerídeos. No entanto, constata-se que os biocombustíveis apresentaram estabilidade até as seguintes temperaturas: 206 °C (BCat 500 °C), 219 °C (BCat 700 °C) e 226 °C (BCat 1000 °C). Sendo este último o mais estável, proporcionando um fator importante no critério de estocagem do biocombustível. Por sua vez, os Espectros de Absorção na Região de Infravermelho confirma-nos a presença desses ésteres de ácidos graxos etílicos de banda vibracional com forte intensidade em $1749,7 \text{ cm}^{-1}$, dentre outras.

Por fim, este estudo evidencia a possibilidade de uma alternativa para o aproveitamento de um resíduo da agroindústria (CA), propondo uma aplicação, e com isso, reduzir um problema ambiental gerado por este setor, uma vez que a CA constitui uma fonte promissora de sílica de baixo custo, que pode ser utilizada como suporte no preparo de catalisadores empregados na síntese de produtos de alto valor agregado, como o biodiesel. Adotando a reação de hidroesterificação nesse processo, permite-se

ainda, a regeneração do catalisador sólido na síntese, reduzindo a geração de efluentes, além de facilitar consideravelmente a recuperação e a purificação da glicerina.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANVISA, **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**, 1999. Disponível em: <www.anvisa.gov.br/legis/resol/482.99.html>. Acessado em: 01/06/2014.

ALBUQUERQUE, M. C. G. **Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores heterogêneos para a produção de biocombustíveis**. 2008. 130p. Tese (Química), Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2008.

ALMEIDA, R. M.; PANTANO, C. G. Structural Investigation of Silica Gel Films by Infrared Spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 68, n.8, p. 4225-4232, 1990.

BALLAMINUT, C. E. C. **Cultura do Algodão**, 2010. Disponível em:<http://www.algodao.agr.br/cms/index.php?option=com_content&task=view&id=73&Itemid=132>. Acessado em: 19 /04/ 2013.

BEZERRA, D. C.; FERNANDES, P. C.; SILVA, T. R. G.; ARAÚJO, E. M.; COSTA, A. C. F. M. Síntese de ferrita NiFe₂O₄ e sua incorporação em compósitos de poliamida 6. Parte 1: caracterização estrutural por DRX e MEV dos pós e dos compósitos polímeros. **Ciência e Tecnologia**, v.20, n 5, p. 389 – 394, 2010.

BIODIESEL, Disponível em <http://www.biodiesel.gov.br/>. Acesso em 01/07/2012.

CARVALHO, R. H. R.; CONCEIÇÃO, M. M.; DANTAS, M. B.; SOUSA, E. M. B. D. Aplicação do Planejamento Fatorial e Metodologia de superfície de resposta na produção de Biodiesel de Óleo de Algodão (*Gossypium hisutum* L.) utilizando catalisador comercial. **In: 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás**. 2009.

CASTILHO-ALMEIDA, E. W.; SANTOS, H. F. dos; MIRANDAO, A. M de; JORIO, A.; FERREIRA, E. H. M.; ACHETE, C. A.; ARMOND, R. A. S. Z; ANCONI, C. P. A.; ALMEIDA, W. B de. Estudo teórico e experimental de espectros infravermelho de ésteres de ácido graxo presentes na composição do biodiesel de soja. **Química Nova**, v.35, n.9, p. 1752-1757, 2012.

CHEN, K. T; WANG, J. X; DAÍ, Y. M; WANG, P. H; LIOU, C. Y; NIEN, C. W; WU, J. S. CHEN, C. C. Rice husk ash as a catalyst precursor for biodiesel production. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.44, p. 622 – 629, 2013.

COLOMBO, K.; BARROS, A. A. C. Utilização de catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel. **Evidência**, Joaçaba, v.1, n 2, p. 7 – 16, 2009.

CORDEIRO, L. de N. P. **Análise da Variação do índice de Amorfismo da Cinza de Casca de Arroz sobre a Atividade Pozolânica**. 2009. 98p. Dissertação (Engenharia Civil). Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 2009.

CORDEIRO, C. S; SILVA, F. R; WYPYCH, F; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n 3, p. 477-486, 2011.

CORSINI, M. S.; JORGE, N.; MIGUEL, A. M. R. O.; VICENTE, E. Perfil de ácidos graxos e avaliação da alteração em óleos de fritura. **Química Nova**, v. 31, n 5, p. 956-961, 2008.

COSTA, T. M. H.; GALLAS, M. R.; BENVENUTTI, E. V.; da JORNADA, J. A. H. Infrared and thermogravimetric study of high pressure consolidation in alkoxide silica gel powders. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 220, p. 195-201, 1997.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, n 3, p.776-792, 2009.

DANTAS, H. J. **Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão (*Gossypium hisutum*)**. 2006. 86p. Dissertação (Química), Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, João Pessoa, PB, 2006.

ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica**. 2008. 144. Dissertação (Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, RJ, 2008.

ENZWEILER, H.; COUTINHO, E. B.; SCHWAAB, M. Cinzas de casca de arroz como fonte alternativa de silício para a síntese de zeólita beta. **Revista Eletronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v.17, p.3284 – 3292, 2013.

FERNANDES, P. C.; SANTOS, P. T. A.; SILVA, T. R. G.; ARAÚJO, E. M.; COSTA, A. C. F. M. Características morfológicas e estruturais do compósito: poliamida 6/ferrita de níquel. **In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBEC**, Campos do Jordão, São Paulo, nov/2010, p. 3041 – 3047.

FERREIRA, M. de O. **Purificação da glicerina bruta obtida a partir da transesterificação do óleo de algodão**. 2009. 106. Dissertação (Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN, 2009.

FERRO, W. P.; SILVA, L. G. A. Uso da Cinza da Casca de Arroz como carga em matrizes de Poliamida 6 e Poliamida 6.6. **Polímeros: Ciência e Tecnologia** v. 17, n. 3, p. 240-243, 2010.

FILHO, A. C. G. **Síntese, caracterização e propriedades magnéticas de ferritas de níquel – zinco obtidas por reação de combustão**. 2009. 107p. Dissertação (Química). Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), João Pessoa, PB, 2009.

FILHO, M. G. R.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G.; BICUDO, T. C.; SILVA, M. C. D.; SINFRÔNIO, F. S. M., VASCONCELOS, F. F. Antioxidative properties of hydrogenated cardanol for cotton biodiesel by PDSC and UV-Vis. **J Therm. Anal. Calorim**, v. 97, n. 2, p. 605–609, 2009.

FOLETTTO, E. L.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R. S.; JÚNIOR, U. L. P.; JAHN, S. L. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p.1055 – 1060, 2005.

FREITAS, C. H.; PENTEADO, M. S. **Biodiesel Energia do Futuro**. Monte Alto: Letra Boreal, 2006.

GALVÃO, L. P. F. C.; SANTOS, A. G. D.; GONDIM, A. D.; BARBOSA, M. N.; ARAUJO, A. S.; SOUZA, L. D.; FERNANDES JR., V. J. Comparative study of oxidative stability of sunflower and cotton biodiesel through P-DSC. **J. Therm Anal Calorim**, v. 106, p. 625–629, 2011.

GOOGLE, imagem da plantação de algodão. Disponível em: www.acrissul.com.br. Acessado em: 05/05/2014.

GUIA DO ALGODÃO. **Tecnologia no campo para uma indústria de qualidade. Conselho de Informação sobre Biotecnologia**, Agosto de 2009. Disponível no site: www.cib.org.br. Acessado em 30/04/2013.

HOYOS, J. R. M.; ZABOTTO, F. L.; GARCIA, D.; KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização por micro-ondas de ferrita de níquel sintetizada pelo método Pechini. **Cerâmica**, v.59, p. 360 – 365, 2013.

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V., A. **New approach to thermochemical calculations of condensed fuel – oxidier mixture**. *Combustion and Flame*, v. 40, p 71-79, 1981.

JÚNIOR, J. da S. **Obtenção de xerogel de sílica a partir das cascas de arroz em uma aproximação Botton – up para produção de materiais em eletrônica**. 2009. 57p. Dissertação (Engenharia Elétrica). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2009.

JÚNIOR, M Â S. **Ativação Química do Carvão de Casca de Arroz utilizando NaOH**. 2004. 78p. Dissertação (Física). Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, 2004.

LENARDÃO, E. J.; FREITAS, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. da C. “Green Chemistry” – Os 12 princípios da Química Verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p.123 – 129, 2003.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87 , p. 1083–1095, 2010.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C; CRUZ, R. S. da. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v.32 n. 6, p.1596 – 1608, 2009.

LOFRANO, R. C. Z. Uma revisão sobre biodiesel. **Pensamento Plural: Revista Científica do UNIFAE**, São João da Boa Vista, v.2, n.2, 2008.

MANIQUE, M. C. **Caracterização e utilização da cinza de casca de arroz como adsorvente na purificação de biodiesel de óleo de fritura**. 2011. 54p. Dissertação (Ciências dos Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2011.

MAPA, **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Gabinete do Ministro, Instrução Normativa nº 49, de 22 de dezembro de 2006**. Disponível em:

<http://www.azeiteonline.com.br/wp-content/uploads/2011/04/anvisa-instrucao-normativa-49-de-22-12-2006-oleos-vegetais.pdf>. Acessado em: 26/07/2014.

NASCIMENTO, G. C. **Estudo da adição da cinza de casca de arroz como carga mineral em polipropileno**. 2011. 139p. Dissertação (Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2011.

OLIVEIRA, L. B. **Potencial de Aproveitamento energético de lixo e de biodiesel de insumos residuais no Brasil**. 2004. 237p. Tese (Engenharia em Planejamento Energético). Programa de Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2004.

OLIVEIRA, E. N. A. de; SOUSA, F. C. de; LEMOS, D. M.; SILVA, M. DE M.; VASQUES, E. G.; NETO, F. das C. V. Determinação dos teores de óleo e proteínas em sementes de linhagens de algodoeiro herbáceo. **IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas**, João Pessoa – PB, v.1, p. 1886-1890, 2010.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introdução à Espectroscopia**. Editora CENGAGE, 2010.

PIZZIO, L. R.; CÁCERES, C. V.; BLANCO, M. N. Acid catalysts prepared by impregnation of tungstophosphoric acid solutions on different supports. **Applied Catalysis**, v. 167, p. 283-294, 1998.

POUEY, M. T. F. **Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico**. 2006, 320p. Tese (Engenharia Civil). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

PRADO, A. G. S. Química verde, os desafios da Química do novo milênio. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 738 – 744, 2003.

PROENÇA, C. A.; GREGÓRIO, F.; PIRES, J. A.; CORRER, L. D.; HARDER, M. N. C. Biodiesel a partir de caroço de algodão. **Bioenergia em Revista: Diálogos**, v.8, p. 49-61, 2013.

ROSA, M. F.; SOUSA FILHO, M. S. M.; MORAIS, J. P. S.; SANTAELLA, S. T.; LEITÃO, R. C. Valorização de resíduos da agroindústria. **In: II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – II SIGERA**, Foz do Iguaçu, PR, mar/2011, v. I, palestras 98-105

SANTOS, V. C. dos. **Estudo de catalisadores heterogêneos para a obtenção de ésteres metílicos a partir da transesterificação de óleos vegetais**. 2010. 87p. Dissertação (Química). Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2010.

SILVA, A. S. **Avaliação de catalisadores de NiO e MoO₃, suportados em MCM – 41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão**. 2011. 121p. Tese (Engenharia de Processos). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, 2011.

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; NONO, M. C. **Caracterização de materiais catalíticos**. 2008, 67p. Tese (Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, SP, 2008.

SILVERSTAIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 6 ed. Editora LTC, Rio de Janeiro, 2000.

SOARES, A. B.; SILVA, P. R. N. da; STUMBO, A. M.; FREITAS, J. C. C. Emprego de catalisadores heterogêneos de CaO e SnO₂ suportados em cinza de casca de arroz na obtenção de biodiesel. **Química Nova**, v. 35, n. 2, p.268-273, 2012.

SOUZA, A. G; DANTAS, H. J; SILVA, M. C. D; SANTOS, I. M. G; FERNANDES JR, V. J; SINFRÔNIO, F. S. M; TEIXEIRA, L. S. G; NOVÁK, Cs. Thermal and kinetic evaluation of cotton oil biodiesel. **J Therm. Anal. Calorim**, v. 90, n. 3, p.945–949, 2007.

SOUZA, J. T. de. **Aproveitamento da casca de arroz para fabricação de chapas de aglomerados**. 2012. 94p. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Área de Concentração em Tecnologia da Madeira, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2012.

STEFFEN, G. P. K. **Substratos à base de casca de arroz e esterco bovino para a multiplicação de minhocas e produção de mudas de alface, tomateiro e boca-de-leão**. 2008. 97p. Dissertação (Biodinâmica e Manejo do solo). Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Área de Concentração em Biodinâmica e Manejo do solo, da Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2008.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P. R.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova** v. 32, nº 3, 2009. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422009000300020&script=sci_arttext. Acessado em: 08/05/2014.

VICARI, J. da O. S. **Qualidade de óleo de soja refinado embalado em PET (Polietileno Tereftalato) armazenado na presença e ausência de luz**. 2013. 68p. Dissertação (Biotecnologia Aplicada à Agropecuária), no Programa de Pós- Graduação em Biotecnologia da Universidade Católica Dom Bosco, Campo Grande, MS, 2013.