



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

MILENE MUNIZ ELOY DA COSTA

APLICAÇÃO DE QUITOSANA COM ÍONS METÁLICOS IMPREGNADOS NA
REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL PARA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL

FORTALEZA

2009

MILENE MUNIZ ELOY DA COSTA

APLICAÇÃO DE QUITOSANA COM ÍONS METÁLICOS IMPREGNADOS NA
REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL PARA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL

Relatório apresentado à disciplina de Trabalho
Final de Curso do Departamento de Engenharia
Química da Universidade Federal do Ceará em
2009, como requisito para a obtenção do diploma
de conclusão de curso em Engenharia Química.

Orientador: Prof.^o Dr. Rodrigo Silveira Vieira.

FORTALEZA

2009

MILENE MUNIZ ELOY DA COSTA

APLICAÇÃO DE QUITOSANA COM ÍONS METÁLICOS IMPREGNADOS NA
REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO VEGETAL PARA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL

Relatório apresentado à disciplina de Trabalho Final de Curso do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará em 2009, como requisito para a obtenção do diploma de conclusão de curso em Engenharia Química.

Aprovada em: 27/11/09

BANCA EXAMINADORA

Rodrigo Silveira - Vieira

Prof.^o. Dr.^o. Rodrigo Silveira Vieira (Orientador)

Universidade Federal do Ceará – UFC

Diana Cristina Silva de Azevedo

Prof.^o. Dr.^a. Diana Cristina Silva de Azevedo

Universidade Federal do Ceará – UFC

Solange Assunção Quintela

Dr.^a. Solange Assunção Quintela

Universidade Federal do Ceará - UFC

*Aos meus queridos pais, Mário e Cilene,
e irmãos, Mário Filho e Guilherme.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre me fornecer o essencial quando precisei, me dando força e motivação para lutar pelas minhas escolhas sempre de cabeça erguida.

A minha família, pelo apoio moral e o extremo esforço pra me ver crescer pessoal e profissionalmente.

Ao Grupo de Pesquisas em Separação por Adsorção (GPSA), que foi de extrema importância na minha formação como recurso humano qualificado em adsorção, biocombustíveis, petróleo e derivados.

Ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC), que financiou o projeto.

Ao Professor Rodrigo Silveira Vieira, por ter-me orientado com competência a execução do projeto e desenvolvimento dessa monografia.

Ao meu namorado, Luis Filipe, pelo apoio constante e pela paciência em me ajudar, independente da distância e dos meios.

A amiga Carolina, pelas discussões sobre os resultados e pela ajuda na solução dos problemas encontrados.

A amiga Janne, por estar sempre a disposição para ajudar em qualquer dificuldade.

As amigas Ana Camilla e Denise, pelas conversas e conselhos, como por sempre colaborarem nos pequenos detalhes e por terem se tornado grandes amigas minhas.

Ao amigo Davi, pelas conversas descontraídas e por sempre parar de estudar pra me oferecer ajuda nos experimentos.

Ao amigo Pedro Henrique, pela troca de conhecimentos e por ser um ótimo irmãozinho de orientador.

As amigas Larissa, Bárbara, Roberta e Nathália, e aos amigos Breno e Caio, por proporcionarem momentos de integração e descontração no ambiente de trabalho.

A todas as pessoas que fazem parte do GPSA, sobressaindo-se ao Estélio, por ter me dado a primeira oportunidade de trabalho no grupo.

Aos amigos César, Diego, Anderson, Renato, Vinícius, Amanda, Anaximandro, Lucas, Juliana, Edvar, Adriano e Fred, pela amizade desde o primeiro ano do curso.

Aos amigos de outros laboratórios Rafael, Wilton, Josy, Vivian e Jocélia, por suas amizades.

As minhas amigas Sofia e Lara, por desde todo o sempre serem minhas amigonas, dando forças em todos os momentos e etapas da minha vida.

A todos os professores, por terem compartilhado seus conhecimentos e por alguns se tornarem exemplos a se seguir.

A todos que direta ou indiretamente, por meios positivos ou negativos, me ajudaram a crescer pessoal e profissionalmente.

*Se as coisas são inatingíveis... ora!
Não é motivo para não querê-las...
Que tristes os caminhos, se não fora
A presença distante das estrelas!*

Mário Quintana

RESUMO

Devido ao aumento de impactos ambientais associado ao constante crescimento de demanda energética, rotas de síntese alternativas aos derivados de petróleo vêm sendo estudadas, como produção de bioprodutos. Com o intuito de substituir o óleo diesel mineral, vêm sendo utilizadas rotas de síntese de biodiesel, que se trata de uma mistura de ésteres de ácidos graxos. Estes são obtidos, principalmente, através de reação de transesterificação de um triglicerídeo (óleo vegetal ou gordura animal) com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de um catalisador. Para o processo de síntese têm sido utilizados, majoritariamente, catalisadores básicos homogêneos. Estes apresentam altos custos, pois necessitam de etapas adicionais de lavagem com o intuito de eliminar subprodutos e restos de catalisador. O uso de catalisadores heterogêneos reduziria, potencialmente, os custos de produção, tornando o preço do biodiesel competitivo em relação ao do diesel fóssil. Com o objetivo de utilizar tecnologias inovadoras, este trabalho utilizou suporte catalítico obtido de fontes renováveis, quitosana, impregnado com íons metálicos, Cu^{2+} , proveniente da impregnação com solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,05 mol/L. A massa de catalisador utilizada foi de 1,6% m/m na produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação do óleo de babaçu e metanol, como álcool transesterificante, nas proporções molares de óleo/álcool de 1:3, 1:6 e 1:12, respectivamente. A quitosana, utilizada como suporte, trata-se de um biopolímero extraído do exoesqueleto de crustáceos. Ela possui em sua estrutura grupos amino e hidroxilas, que são altamente reativos e servem como sítios ativos para os íons metálicos, atuantes como catalisadores nas reações. Estas ocorreram em 3 h a uma temperatura de 60 °C sob refluxo, para que não ocorresse vaporização do álcool transesterificante, e sob uma agitação mecânica de 600 rpm. Foram também realizados testes com quitosana pura a fim de avaliar seu poder catalítico e com solução de NaOH 0,01 mol/L, utilizado para deixar o pH mais básico para a adição da quitosana ao meio, a fim de avaliar sua interferência na conversão de metil ésteres. Os produtos das reações foram monitorados através de cromatografia gasosa com detector de chamas (FID), com o intuito de quantificar a formação de alquil ésteres através de metodologia definida na norma EN14103.

ABSTRACT

Due to increased environmental impacts associated with the steady growth of energy demand, alternative synthesis routes for petroleum products have been studied as bioproducts production. In order to replace mineral diesel fuel, biodiesel synthesis routes have been used, which is a fatty acids esters mixture. These are mainly obtained through transesterification (vegetable oil or animal fat) with a short chain alcohol (methanol or ethanol) in catalyst presence. For this synthesis, mostly, homogeneous basic catalysts have been used. These have high costs, since they require additional washing steps in order to eliminate waste products and catalyst. The use of heterogeneous catalysts would, potentially, reduces production costs, making the biodiesel price to be competitive with fossil diesel. In order to use innovative technologies, this study used catalytic support derived from a renewable source; chitosan, impregnated with metallic ions, Cu^{2+} , from impregnation with solution $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.05 mol / L. The catalyst mass used was 1,6% m/m in biodiesel production from babassu oil transesterification and methanol as transesterificant alcohol, in oil/alcohol molar ratios of 1:3, 1:6 and 1:12, respectively. Chitosan, used as support, is a biopolymer extracted from the crustaceans' exoskeleton. It has in its structure amino and hydroxyl groups, which are highly reactive and useful as active sites for metallic ions, acting as catalyst in the reactions. These occurred in 3 h at 60 ° C under reflux, to avoid transesterification alcohol vaporization, and under a mechanical agitation of 600 rpm. Tests were also conducted with pure chitosan in order to evaluate their catalytic power and NaOH 0,01 mol / L, used to make the pH more basic to the addition of chitosan to the environment, to assess their influence on the methyl esters conversion. The reactions products were monitored by gas chromatography with flame detector (FID) in order to quantify the formation of alkyl esters through methodology defined in the standard EN14103.

LISTA DE FIGURAS

Descrição	Pág.
Figura 2.1 – Processo de obtenção do biodiesel [11].	22
Figura 2.2 – Principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel	23
Figura 2.3 – Reação de transesterificação de triglicerídeo.	25
Figura 3.1 – Estrura da celulose [25].	34
Figura 3.2 – Estrutura da quitina [25].	34
Figura 3.3 – Estrutura da quitosana [25].	34
Figura 3.4 – Dados experimentais de adsorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Zn(II) pela QTDH [38].	36
Figura 4.1 – Quitosana.	37
Figura 4.2 – Sulfato de cobre (CuSO ₄).	38
Figura 4.3 – Cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chamas (FID) CG 3800 – <i>Varian</i> .	39
Figura 5.1 – Solução de CuSO ₄ 0,05 mol/L.	40
Figura 5.2 – Quitosana em pó impregnada com Cu ²⁺ .	41
Figura 5.3 – Sistema para síntese de biodiesel.	42
Figura 6.1 – Gráfico representativo dos resultados de teor de metil éster obtidos através de análise cromatográfica.	46

LISTA DE TABELAS

Descrição	Pág.
Tabela 2.1 – Dados de conversão para os óleos de soja e babaçu utilizando como catalisador Co^{2+} e Cu^{2+} impregnados em quitosana [7].	29
Tabela 2.2 – Sumário das conversões do óleo de soja em metil ésteres utilizando diversos catalisadores [26].	30
Tabela 4.1 – Relação de reagentes utilizados.	37
Tabela 6.1 – dados das reações.	44
Tabela 6.2 – Parâmetros calculados no método cromatográfico utilizado na quantificação de metil éster.	45

NOMENCLATURA

° C: Graus Celsius (referente a temperatura)

µm: Micrômetro (referente a comprimento)

-NH₃: Grupamento Amino

-NHCOCH₃: Grupamento Acetamido

-OH: Grupamento Hidroxila

Al: Alumínio

Al/I₂: Alumínio combinado com Iodo

ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

Ar: Argônio

ASA: *American Soybean Association*

Ca²⁺: Íon de Cálcio

CaO: Óxido de Cálcio

CG: Cromatografia Gasosa

CNPE: Conselho Nacional de Política Energética

Co²⁺: Íon de Cobalto

Cu: Cobre

Cu/I₂: Cobre combinado com Iodo

Cu²⁺: Íon de Cobre

CuSO₄.5H₂O: Sulfato de Cobre Pentahidratado

DMF: Dimetilformamida

DMSO: Dimetilsulfúrico

EUA: Estados Unidos da America

FBC: Fundo Bio de Carbono

Fe: Ferro

Fe/I₂: Ferro combinado com Iodo

FID: *Flame Ionization Detector* (Detector de Ionização de Chamas)

FPC: Fundo Protótipo de Carbono

GPSA: Grupo de Pesquisas em Separação por Adsorção

h: Hora (referente a tempo)

H₂: Hidrogênio

H₂O: Água

H₂SO₄: Ácido Sulfúrico

HCl: Ácido Clorídrico

He: Hélio

I₂: Iodo

KPa: Kilopascal (referente a pressão)

m: Metro (referente a comprimento)

MDL: Mecanismos de Desenvolvimento Limpo

mL: Mililitro (referente a volume)

mL/min: Mililitro por Minuto (referente a vazão volumétrica)

mm: Milímetro (referente a comprimento)

mol/L: Mol por Litro (referente a concentração)

NaOH: Hidróxido de Sódio

Ni: Níquel

NUEF: Núcleo Experimental de Fortaleza

Pb: Chumbo

Pb/I₂: Chumbo combinado com Iodo

pH: Potencial Hidrogeniônico

PIBIC: Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica

Pró-óleo: Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos

QTDH: N-(3,4-dihidroxibenzil) Quitosana

RMN: Ressonância Magnética Nuclear

RPM: Rotação por Minuto

Sn: Estanho

Sn/I₂: Estanho combinado com Iodo

UFC: Universidade Federal do Ceará

Zn: Zinco

Zn/I₂: Zinco combinado com Iodo

ZnI₂: Iodeto de Zinco

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	iv
NOMENCLATURA	v

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1. Caracterização do Problema e Justificativas	17
1.2. Objetivo	20

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Biodiesel

<i>2.1.1. Histórico</i>	21
<i>2.1.2. Conceitos e Características</i>	21
<i>2.1.3. Motivação para Produção de Biodiesel</i>	23
<i>2.1.4. Cadeia do Biodiesel</i>	24
<i>2.1.5. Síntese</i>	25
2.2. Fatores Influentes na Reação de Transesterificação	26
2.3. Catálise Homogênea X Catálise Heterogênea	28

2.3.1. Catalisadores na Produção de Biodiesel	28
2.3.2. Metais como Catalisadores	29

CAPÍTULO 3 – QUITOSANA

3.1. Obtenção da Quitosana	33
3.2. Produção de Quitosana	34
3.3. Processo Utilizando Quitosana	35
3.4. Adsorção de Metais na Quitosana e seu Uso como Complexo Catalítico	35

CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

4.1. Reagentes	37
4.2. Adsorvente	37
4.3. Metais	38
4.4 Gases	38
4.5. Equipamentos	38
4.5.1. Cromatógrafo Gasoso	38

CAPÍTULO 5 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1. Preparação da Solução com Íon Metálico	40
5.2. Impregnação de Íons Metálicos no Suporte	40

5.3. Síntese de Biodiesel	41
5.4. Quantificação de Ésteres	42
 CAPÍTULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	 44
 CAPÍTULO 7 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	 48
 REFERÊNCIAS	 49
 ANEXOS	 54

1 – INTRODUÇÃO

1.1. Caracterização do Problema e Justificativas

Em 1859 deu-se a descoberta de petróleo na Pennsylvania, onde foi utilizado principalmente para a produção de querosene de iluminação. Já em 1900, o motor diesel foi exposto pela primeira vez em Paris, sendo apresentado ao público funcionando com óleo de amendoim. Esses motores, com injeção indireta, eram alimentados por petróleo filtrado, óleos vegetais e óleos de peixes.

O óleo diesel surgiu na década de 50 apenas com o advento de motores a diesel de injeção direta. A sua motivação era referente à obtenção de um rendimento maior, resultando em baixos consumos de combustível, além de produzirem emissões dentro de padrões estabelecidos. O uso de óleos vegetais como combustível para esses motores foi rapidamente substituído pelo óleo diesel derivado do petróleo, devido a fatores tanto econômicos quanto técnicos. Àquela época, os aspectos ambientais não foram considerados notáveis. Dessa forma, o petróleo foi adquirindo grande importância, podendo ser observada nitidamente com o estopim de sua crise, em que os preços foram elevados em mais de 300% entre 1973 e 1974, quando os países do Oriente Médio descobriram que o petróleo tratava-se de um bem não-renovável.

Com a crise, o homem passou a valorizar as energias, dando início a ações de conservação ou economia e uso de fontes alternativas. No Brasil em 1975, foi implementado o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (Pró-óleo), visando gerar excedente de óleo vegetal capaz de tornar seus custos de produção competitivos aos derivados do petróleo. Com o envolvimento de outras instituições de pesquisas, como Petrobrás e Ministério da Aeronáutica, foi criado o Pró-diesel no início da década de 80. O combustível foi testado por fabricantes de veículos a diesel. A Universidade Federal do Ceará (UFC), responsável por desenvolver um combustível originário de óleos vegetais e com propriedades semelhantes ao óleo diesel convencional (biodiesel), foi responsável também pelo desenvolvimento do querosene vegetal de aviação para o Ministério da Aeronáutica. Após os testes em aviões a jato, o combustível foi homologado pelo Centro Técnico Aeroespacial.

A crise do petróleo, juntamente com a crise do açúcar, impulsionou o Pró-álcool, onde os motores foram adaptados para o uso de combustíveis de origem vegetal, alternativos aos derivados do petróleo. O programa, implementado em 1975, consistia em transformar energia armazenada por meio de organismos vegetais (processo de fotossíntese) em energia mecânica - forma renovável de se obter energia e, principalmente, um método que não agredia o meio ambiente. Porém, só após o segundo choque do petróleo, em 1979, que o Brasil de forma mais ousada lançou a segunda fase do Pró-álcool.

A crise do petróleo de 1972 tornou-se a força impulsora nas pesquisas realizadas na época. O lobby canavieiro garantiu o Pró-álcool, porém o desenvolvimento de outros combustíveis alternativos não teve o mesmo sucesso. O Brasil passou a produzir álcool em grande escala e, em 1979, quase que 80% da frota de veículos produzida no país funcionavam com motores a álcool. Enquanto o governo brasileiro arquivava estudos sobre combustíveis alternativos, a Comunidade Econômica Européia investia, com sucesso, na pesquisa de biodiesel de óleo de canola (colza), a matéria prima mais utilizada na Europa. Na Malásia e nos Estados Unidos foram realizados experimentos bem sucedidos com palma e soja, respectivamente.

A partir de 1986, o preço do petróleo decaiu bastante, diminuindo a pressão para o desenvolvimento de tecnologias alternativas ao petróleo. No Brasil, devido à diminuição dos preços e ao desinteresse da Petrobrás, as atividades de produção experimental de biodiesel e o programa governamental do Pró-álcool foram paralisadas. Se o programa de pesquisas sobre biodiesel não tivesse sido interrompido, possivelmente hoje seríamos mais desenvolvidos nessa área, podendo ter nos tornado menos dependentes de combustíveis fósseis e menos submissos aos organismos internacionais.

No final da década de 90, alguns testes foram realizados em frotas de ônibus no Brasil com biodiesel de soja fornecido pelos Estados Unidos (EUA), doado pela *American Soybean Association* (ASA). O interesse dos EUA em promover seus combustíveis renováveis no Brasil encontra explicação na sua ação geopolítica, que consiste em estimular seu maior concorrente a utilizar a sua produção local, deixando de exportar, ou seja, de competir com o produto americano no mercado mundial [1].

Vários acontecimentos, como efeito estufa, guerra e aumento da demanda energética, fazem com que o investimento na pesquisa, produção e divulgação de uma fonte

de energia não derivada do petróleo sejam cada vez mais necessários. Como solução, vêm sendo estudadas rotas de síntese de biodiesel, a fim de utilizar um combustível não derivado do petróleo.

O biodiesel pode ser obtido através da reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo (óleo vegetal ou gordura animal) e/ou da reação de esterificação de um ácido graxo em meio a um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de um catalisador. O processo via transesterificação, trata-se da síntese mais utilizada industrialmente. Essa reação ocorre normalmente na presença de catalisadores básicos homogêneos, tais como alcoóxidos de sódio e potássio. A reação via catálise homogênea apresenta uma rápida cinética e requer condições brandas, porém necessita de etapas de lavagem para eliminar os subprodutos da reação (glicerina e sabão) e restos de catalisador. Já o uso de catalisadores heterogêneos reduziria potencialmente os custos de produção, pois eliminaria as etapas de lavagem e separação e não haveria a formação de sabões decorrentes da neutralização dos ácidos graxos livres ou da saponificação dos triglicerídeos, tornando o biodiesel competitivo em relação ao diesel [2]. A principal vantagem da catálise heterogênea é a possível reutilização do catalisador sólido, sem necessidade de neutralização e/ou separação que gere resíduos. Como desvantagens, são necessárias condições reacionais mais severas, como altas temperaturas, a fim de que a reação seja realizada em um tempo que seja considerado competitivo ao processo homogêneo.

Alguns sistemas conhecidos em processos de transesterificação utilizam como catalisadores heterogêneos compostos como enzimas, guanidinas suportadas sobre polímeros orgânicos, compostos metálicos alcalinos, entre outros [3]. Os catalisadores básicos heterogêneos clássicos, em que o sólido contém sítios básicos de Lewis ou de Brønsted, têm sido os mais estudados para reações de transesterificação de triglicerídeos, em particular, óxidos, hidróxidos e alcoóxidos de metais alcalinos terrosos [4,5].

Entre os catalisadores heterogêneos, os mais utilizados em reações de transesterificação são os óxidos metálicos, porém apresentam como desvantagens a fácil carbonatação e a lixiviação parcial no meio reacional. Como suporte para esses catalisadores, tem-se estudado alginato [39], gelatina [40], celulose [42] e quitosana [6,7, 43-46].

A quitosana é um polissacarídeo natural, obtido a partir de exoesqueletos de crustáceos e preparado por desacetilação da quitina. Ela possui em sua estrutura grupos amino

e hidroxila bastante reativos, que funcionam como sítios de coordenação [8], acarretando afinidade por íons metálicos.

Sua utilização como suporte catalítico tem crescido em função de algumas características, tais como: sua obtenção ser a partir de fontes renováveis, contribuindo no aspecto ambiental; possuir alta capacidade de adsorção de metais; apresentar estabilidade a íons metálicos; e versatilidade química e física. O polímero pode ser condicionado em diversas formas: pós, membranas, esferas, fibras, fibras ocas ou suportadas sobre materiais inertes (sílica gel, alumina).

1.2. Objetivo

O objetivo deste trabalho é utilizar como catalisador heterogêneo, quitosana impregnada com íons de cobre, para a aplicação na reação de transesterificação de óleos vegetais, visando a produção de biodiesel. Os parâmetros a serem avaliados na reação são concentração molar óleo/álcool e tempo de reação.

2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Biodiesel

2.1.1. Histórico

Desde 1800 é utilizado praticamente o mesmo processo para síntese de combustíveis a base de biomassa. Como foi citado anteriormente, em meados de 1900, Rudolph Diesel demonstrou na Exibição Mundial em Paris o motor de ignição por compressão, onde era usado óleo de amendoim. Esses óleos vegetais foram utilizados nesses motores até 1920, quando foram feitas alterações para que estes utilizassem um derivado do petróleo, o diesel.

Henry Ford também foi um dos inventores a acreditar que os combustíveis de biomassa seriam fundamentais na indústria de transporte. O mesmo desenhou seus veículos com o intuito de funcionarem a base de etanol, pois estava convencido que os combustíveis renováveis eram o impulso para o sucesso de seus automóveis. Sua crença era tanta que construiu uma fábrica para produção de etanol e formou parcerias com a *Standard Oil* para que o produto fosse vendido em seus postos de distribuição. Porém a indústria de petróleo começou a crescer e, com seus baixos preços, derrubou as vendas de biocombustíveis. Estes voltaram para o comércio na década de 70, quando, devido a primeira de duas grandes crises, o fornecimento de petróleo diminuiu e seus preços aumentaram [9].

2.1.2. Conceitos e Características

O biodiesel é definido como um éster alquílico de ácidos graxos, obtidos da reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo com álcool de cadeia curta na presença de um catalisador ácido ou básico, como foi citado anteriormente. Como resultado obtém-se o éster metílico ou etílico e a glicerina [10]. A figura 2.2 demonstra um fluxograma onde é detalhada a produção de biodiesel.

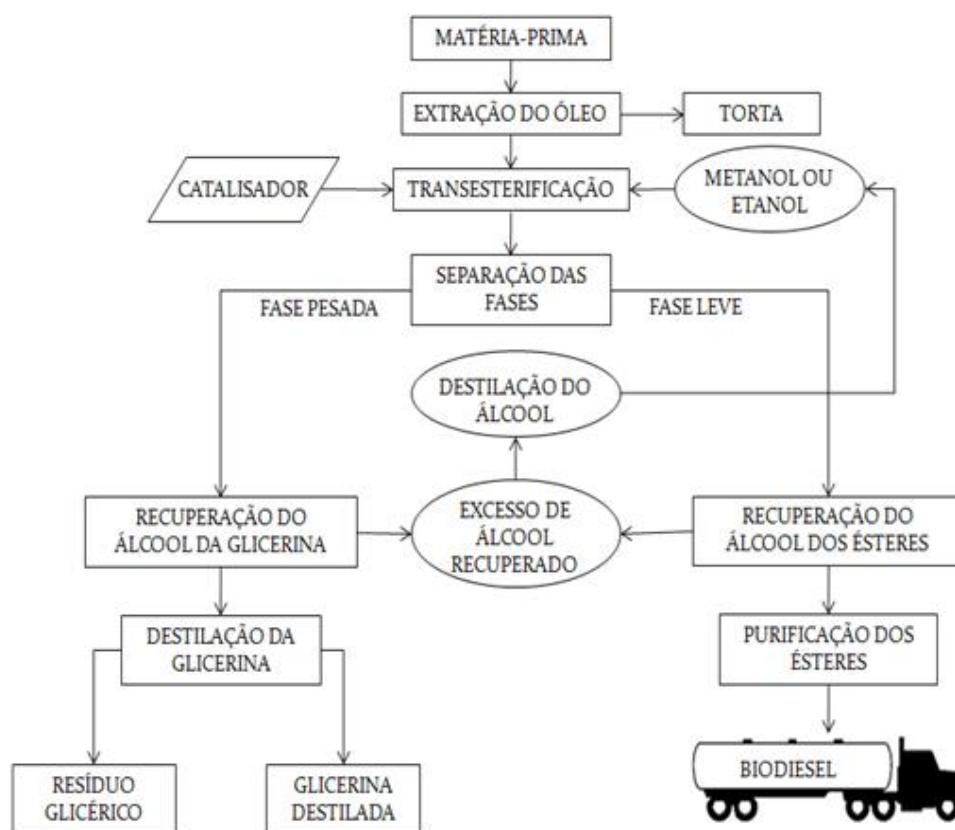


Figura 2.1 – Processo de obtenção do biodiesel.

Fonte: Adaptado de [11].

Existem outras formas de produção de biodiesel como esterificação de ácidos graxos, porém o método de transesterificação ainda é a melhor tecnologia disponível para a produção em escala industrial.

Comparando o biodiesel ao diesel derivado do petróleo, o primeiro pode reduzir em 78% as emissões de gás carbônico, considerando a reabsorção pelas plantas, em 90% as emissões de fumaça e praticamente elimina as emissões de óxido de enxofre.

De acordo com o Programa Brasileiro de Biocombustíveis [10], o biodiesel é conceituado como um combustível obtido a partir de misturas, em diferentes proporções, de diesel e ésteres de óleos vegetais.

Dentre as matérias-primas para produção de biodiesel estão óleos vegetais, gordura animal, óleos e gorduras residuais. Já as fontes alternativas para extração do óleo vegetal com potencial para serem utilizadas na produção de biodiesel são mamona, polpa de dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol,

amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, grão de amendoim, semente de canola, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate e de nabo forrageiro. Entre as gorduras animais destacam-se sebo bovino, óleo de peixes, óleo de mocotó, banha de porco, entre outros. As principais matérias-primas encontram-se na figura 2.1.



Figura 2.2 – Principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.

Também podem ser utilizados como matéria-prima óleos e gorduras residuais, resultantes do processamento doméstico, comercial e industrial. As fontes de gorduras residuais podem ser lanchonetes, restaurantes, cozinhas industriais, indústrias onde ocorre fritura de produtos alimentícios, esgotos municipais onde a nata seja rica em material graxo, e águas residuais de processos de indústrias alimentícias [11].

2.1.3. Motivação para Produção de Biodiesel

Os benefícios ambientais e sociais são as motivações mais importantes para produção de biodiesel. Em termos ambientais, o biodiesel destaca-se pela redução da emissão de poluentes e em termos sociais, pela geração de renda na produção da matéria-prima.

O biodiesel permite um ciclo fechado de carbono onde o dióxido de carbono, principal responsável pelo aquecimento global, é absorvido quando ocorre a fotossíntese das plantas e liberado quando o biodiesel é queimado na combustão do motor [11]. Os diversos benefícios ambientais geram vantagens econômicas. Como o enquadramento do biodiesel nos acordos estabelecidos no protocolo de Kyoto e nas diretrizes dos Mecanismos de Desenvolvimento Limpo (MDL), já que existe a possibilidade de venda de cotas de carbono através do Fundo Protótipo de Carbono (FPC), pela redução das emissões de gases poluentes

e também créditos de “sequestro de carbono”, através do Fundo Bio de Carbono (FBC), administrados pelo Banco Mundial [11].

A geração de empregos e rendas é outra importante motivação para a produção de biodiesel. Estudos desenvolvidos pelo Ministério do Desenvolvimento Agrário, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Ministério da Integração Nacional e Ministério das Cidades [11] mostraram que a cada 1% de substituição de óleo diesel por biodiesel produzido, com a participação da agricultura familiar, podem ser gerados cerca de 45 mil empregos no campo, com uma renda média anual de R\$ 4.900,00 por emprego. Admitindo-se uma relação em que para cada emprego no campo são gerados três empregos na cidade, seriam criados 180 mil empregos. Numa hipótese otimista de 6% de participação da agricultura familiar no mercado de biodiesel, seriam gerados mais de um milhão de empregos.

2.1.4. Cadeia do Biodiesel

A Lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005, introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira e ampliou a competência administrativa da Agência Nacional do Petróleo (ANP), que passou desde então a denominar-se Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. A partir da publicação da citada lei, a ANP assumiu a atribuição de regular e fiscalizar as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura diesel-biodiesel (BX) [12]. A sigla refere-se a quantidade de biodiesel presente em um litro de diesel, por exemplo: B2 indica mistura de 2% de biodiesel a um litro de diesel.

Foi estipulada a adição mínima de 2% de biodiesel no período de 2005 a 2007. No entanto, através da Resolução nº 3, de setembro de 2005, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) antecipou o prazo para o atendimento do percentual mínimo intermediário de 2% ao diesel para o início de 2006 [13]. A Resolução nº 2, do CNPE, de março de 2008, estabeleceu a adição obrigatória de 3% de biodiesel a partir de 1º de julho de 2008 [14]. Desde 1º de julho de 2009, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 4% de biodiesel. Essa regra foi estabelecida pela Resolução nº 2/2009, do CNPE, publicada em maio de 2008 [15]. A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis. Em outubro de 2009, o presidente Luis Inácio Lula da Silva anunciou a antecipação da obrigatoriedade do uso do B5

de 2013 para janeiro de 2010. A expectativa é de que o B5 aumente a produção de biodiesel para 2,4 bilhões de litros em 2010, fortalecendo a posição do Brasil na liderança mundial de energias renováveis em escala comercial.

2.1.5. Síntese

São quatro as maneiras primárias de produção de biodiesel a partir de óleos vegetais e fonte animal, seja em escala laboratorial ou industrial: usando misturas diretas de óleos vegetais e diesel fóssil, por técnicas de microemulsões, craqueamento térmico e transesterificação [16]. Dentre estas, a mais utilizada é a transesterificação, também chamada de alcoólise [17].

Como citado anteriormente, a reação de transesterificação se dá pela reação de triglicerídeos em presença de um álcool de cadeia curta e um catalisador, como demonstrado na figura 2.3. Por tratar-se de uma reação reversível, um excesso de álcool é usado com o intuito de deslocar o equilíbrio para a formação dos produtos. A maior dificuldade da obtenção de biocombustível a partir de triglicerídeos é a contaminação por água, ácidos graxos e impurezas no final da produção tais como glicerina, metanol e sabão [18].

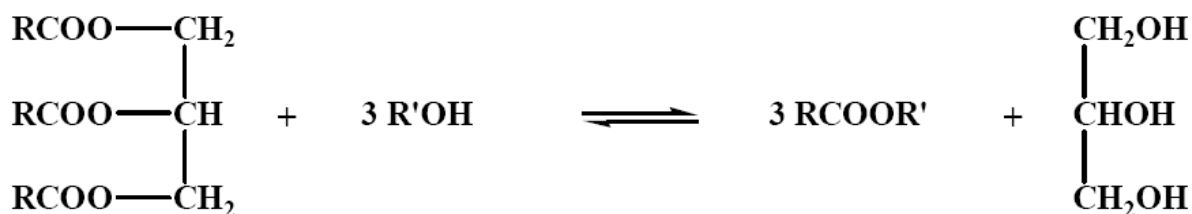


Figura 2.3 – Reação de transesterificação de triglicerídeo.

Os alcoóis transesterificantes utilizados podem ser metanol ou etanol. Sob o ponto de vista ambiental, o etanol leva vantagem por ser produzido a partir da biomassa, enquanto o metanol é derivado do petróleo e bastante tóxico. Mesmo com essas desvantagens, o metanol torna a reação mais fácil, pois com o uso de etanol são necessárias altas temperaturas de reação ou maiores quantidades de catalisador no meio reacional para que a reação se processe.

2.2. Fatores que Influenciam a Reação de Transesterificação

A síntese de biodiesel através de reação de transesterificação pode ser afetada por diversas variáveis associadas às condições em que a reação foi processada.

- Presença de ácidos graxos livres e de água

Para que a reação de transesterificação catalisada por uma base seja realizada por completo, é necessário que o valor dos ácidos graxos livres seja inferior a 3% [19]. Quanto maior for a acidez do óleo vegetal utilizado como reagente, menor será a conversão esperada [20].

O uso de um óleo vegetal com alto valor de acidez faz necessário o uso de hidróxido de sódio em excesso, para compensar a acidez, causando um aumento da viscosidade e favorecendo a produção de sabão, dificultando a separação da glicerina após o término da reação [20]. O catalisador empregado (normalmente hidróxido de sódio ou de potássio para o caso da catálise homogênea) deve manter-se anidro e deve-se ter bastante cuidado com sua manipulação, pois o contato prolongado desses hidróxidos com o ar diminui sua efetividade devido a sua interação com a umidade e com o dióxido de carbono do ar [17].

- Álcool transesterificante e sua relação molar com o triglicerídeo

A reação estequiométrica para a transesterificação é de 3:1 (três moles de álcool para um mol de triglicerídeo) tendo como produto três moles de ésteres alquílicos de ácidos graxos e um mol de glicerina. Entretanto, a transesterificação é uma reação de equilíbrio que necessita de um excesso de álcool para favorecer a conversão. A literatura [21] mostra que para conversões superiores de triglicerídeos a alquil-ésteres, deve-se utilizar uma relação molar de 6:1, ou seja, o dobro da relação estequiométrica. Porém, deve-se ter cuidado com o aumento dessa relação molar, pois um aumento muito elevado pode vir a aumentar a solubilidade da glicerina, interferindo na sua separação do produto final [17].

Em relação ao tipo de álcool, a metanólise forma emulsões que desaparecem facilmente e rapidamente formam uma fase inferior rica em glicerina e uma superior rica em ésteres metílicos. Em se tratando da etanólise, estas emulsões são mais estáveis e mais difíceis de serem separadas, complicando a purificação dos ésteres [22].

- Tempo e temperatura de reação

Estudos foram feitos sobre a influência do tempo na reação de transesterificação em catálise homogênea, mostrando que durante o primeiro minuto, a reação é bastante lenta. Já nos cinco primeiros minutos, a reação passa a ocorrer mais rapidamente, alcançando um valor máximo de conversão em 15 minutos [23].

Na literatura encontra-se diversos trabalhos voltados para o estudo da metanólise a diferentes temperaturas de reação [24], comprovando que seu rendimento está diretamente ligado a temperatura usada. Ao contrário do que se possa imaginar, a temperatura não funciona como catalisador, apesar de, o aumento desta, acelerar a reação. A temperatura aumenta a energia do meio reacional, porém não diminui a energia de ativação como um catalisador.

- Velocidade de agitação

A agitação é de extrema importância na reação de transesterificação, visto que os óleos vegetais e gorduras animais são imiscíveis com metanol [17]. Estudos mostraram que o tempo de reação é o fator determinante nos rendimentos de ésteres metílicos, mas a agitação é importante para proporcionar a mistura entre os triglicerídeos e o álcool transesterificante.

- Tipo de catalisador

A maioria das reações de transesterificação é processada por catalisadores homogêneos. Os mais utilizados para esse fim são catalisadores básicos, ácidos ou enzimáticos [17]. Os catalisadores básicos têm-se mostrado mais eficientes em relação à catálise ácida [18,25], sendo os alcoóxidos os mais eficientes [19]. Trabalhos recentes propõem a catálise heterogênea na síntese de biodiesel [17], pois torna o processo mais simples e mais barato, visto que o catalisador é facilmente separado do produto e pode ser, posteriormente, reutilizado.

2.3. Catálise Homogênea x Catálise Heterogênea

A catálise é a mudança de velocidade de uma reação química devido à adição de uma substância, catalisador, que praticamente não se transforma ao final da reação. Os aditivos que reduzem a velocidade das reações são os inibidores. Os catalisadores agem provocando um novo caminho reacional, no qual tem uma menor energia de ativação, aumentando sua velocidade.

Na catálise homogênea o catalisador está em solução com pelo menos um dos reagentes. Nesse caso, o catalisador participa efetivamente da reação, mas não é consumido no processo. A reação evolui através de espécies intermediárias, fazendo com que a mesma tenha mais de um passo. Como exemplos de catalisadores homogêneos têm-se íons e complexos de metais de transição, ácidos e bases inorgânicas e algumas enzimas.

Na catálise heterogênea os reagentes, produtos e catalisadores se encontram em fases distintas. Esse tipo de catálise envolve mais de uma fase, onde normalmente o catalisador é sólido e os reagentes e os produtos encontram-se na forma líquida ou gasosa. Nesse caso, o catalisador fornece uma superfície onde os reagentes irão reagir mais facilmente, e com menor energia de ativação. Como exemplos de catalisadores heterogêneos têm-se óxidos de metais de transição, zeólitas, sílica/alumina.

2.3.1. Catalisadores na Produção de Biodiesel

Para a síntese de biodiesel é necessário o uso de catalisadores que apresentem um alto rendimento da reação. A transesterificação pode ser conduzida na presença de catalisadores básicos, ácidos e enzimáticos.

Catalisadores básicos como óxidos de magnésio ou cálcio, metóxido de sódio ou potássio, hidróxidos de cálcio, de potássio e de sódio são os mais utilizados nas reações de transesterificação [26,27]. Baixo custo e cinéticas favoráveis tornaram o NaOH o catalisador mais utilizado na indústria [28]. Contudo, sabões e emulsões podem ser formados durante a reação, o que complica o processo de purificação.

Catalisadores ácidos evitam a formação de sabões, porém estão associados à corrosão e menor atividade catalítica, comparado ao sistema básico, e altas temperaturas, acima de 100 °C, são necessárias [29]. Por isso, um dos desafios tecnológicos da indústria de

síntese de biodiesel é a pesquisa por catalisadores alternativos que evitem formação de sabões e emulsões, apresentem alta atividade catalítica e requeiram baixas temperaturas e pressões.

Uma alternativa é o uso de catalisadores enzimáticos, normalmente lipases, pois esses sistemas não geram resíduos [30]. Outra alternativa descrita na literatura é a substituição de sistemas básicos, ácidos e enzimáticos por sistemas de catálise heterogênea [31], que utiliza complexos metálicos.

A catálise heterogênea utilizada na síntese de biodiesel tem a vantagem significativa, quando comparada ao uso de ácidos e bases, de não utilizarem catalisadores corrosivos, de não gerar sabões e emulsões, de ser facilmente separado o produto final do catalisador utilizado e destes poderem ser reutilizados. Sua desvantagem encontra-se no alto custo desses catalisadores.

2.3.2. Metais como Catalisadores

O uso de metais como catalisadores tem-se mostrado bastante eficientes de acordo com a literatura.

Co^{2+} e Cu^{2+} em solução 0,05 mol/L foram utilizados como catalisadores impregnados em quitosana durante 3 h sob agitação com um pH de 6,5 [7]. A quitosana impregnada com os íons metálicos foi utilizada em reação, apresentando conversões em metil ésteres superiores a 70%. A conversão foi determinada em RMN e os resultados encontrados, observados na tabela 2.1, foram melhores para o uso de óleo de soja como triglicerídeo que o óleo de babaçu.

Tabela 2.1 – Dados de conversão para os óleos de soja e babaçu utilizando como catalisador Co^{2+} e Cu^{2+} impregnados em quitosana como catalisador.

Catalisador	Óleo	Conversão
Co^{2+}	Soja	94,01%
	Babaçu	86,65%
Cu^{2+}	Soja	88,82%
	Babaçu	71,89%

Fonte: Adaptado de [7].

Zn/I₂ foi utilizado como catalisador após ser tratado com água destilada, solução 0,05 mol/L de HCl e acetona, o metal foi seco em estufa a 100°C para retirar qualquer resquício de água [26]. A preparação do biodiesel ocorreu através da mistura do óleo de soja com diferentes volumes de metanol e variados valores de catalisador. O progresso da reação foi monitorado por RMN, encontrando-se uma conversão máxima a 26 h. Diversos metais e suas combinações com I₂ foram avaliados, porém Zn/I₂ foi a combinação, que apresentou maior conversão como mostrado na tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Sumário das conversões do óleo de soja em metil éster utilizando diversos catalisadores.

Reação	Catalisador	Tempo (h)	Conversão (%)	Reação	Catalisador	Tempo (h)	Conversão (%)
1	I ₂	26	28	10	Cu	26	6
2	Zn	26	11	11	Cu/I ₂	26	6
3	Zn/I ₂	26	96	12	Fe	26	9
4	Al	26	8	13	Fe/I ₂	26	Sem reação
5	Al/I ₂	26	8	14	Pb	26	55
6	Sn	26	3	15	Pb/I ₂	26	Sem reação
7	Sn/I ₂	26	14	16	ZnI ₂	26	24
8	Ni	26	7	17	NaOH	3	98

Fonte: Adaptado de [26].

Entre os catalisadores metálicos utilizados, Pb mostrou a mais alta atividade catalítica, seguido por Zn. Além disso, quando os metais utilizados foram combinados com iodo, a atividade catalítica muda significativamente, especialmente Pb e Zn. Como pode-se observar a combinação Zn/I₂ mostrou quase o mesmo valor observado na catálise homogênea utilizando NaOH. Para comparação, ZnI₂ também foi usado como catalisador, mas sua conversão foi muito baixa, o que sugere que sua atividade catalítica não está associada a sua molécula e sim a sua combinação. A avaliação das reações com Zn/I₂ mostrou que a razão molar ótima de metanol/óleo é, aproximadamente, 42:1. A quantidade ótima de catalisador (Zn e I₂) foi de 5% (m /m) no sistema. A reação forma três fases, metanol/óleo/catalisador, o que causa um controle da transesterificação por parte da difusão e uma pobre difusão entre as fases resulta em uma taxa lenta de conversão. Como esperado, a fase lag inicial é usualmente atribuída aos efeitos de transporte requerido a transferência de metanol para a fase óleo. A fim de aumentar a taxa da reação, foi adicionado dimetilsulfóxido (DMSO), co-solvente para diminuir a resistência a transferência de massa. A quantidade otimizada é de 6:1 óleo/DMSO. Foi observado também o efeito da presença de ácidos graxos livres e água no óleo, sendo observado que a conversão diminui com o aumento destes contaminantes.

Alguns catalisadores são utilizados em forma de complexos metálicos $M(3\text{-hidroxi-2-metil-4-pirona})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, onde $M = \text{Sn, Zn e Pb}$ [32]. Todos os experimentos catalíticos ocorreram usando a mesma razão molar de 400:100:1 para álcool, óleo e catalisador, respectivamente. O óleo foi transesterificado na presença de álcool usando 0,1 mmol de H_2SO_4 e $M(3\text{-hidroxi-2-metil-4-pirona})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ como catalisador. Antes do início da reação, o metal catalisador foi solubilizado em dimetilformamida (DMF). O produto obtido ao fim da reação foi lavado com água destilada e sua conversão em alquil éster foi quantificada através de análises cromatográficas. Nos experimentos realizados foi demonstrado que a atividade catalítica é fortemente dependente da natureza do álcool, apresentando maiores conversões com o uso do metanol. Isto se deve ao fato de que quando a cadeia carbônica do álcool é linear, sua atividade diminuiu com o aumento do comprimento da cadeia carbônica e com o uso de alcoóis com ramificações. Isso sugere que a atividade catalítica é fortemente controlada pelo efeito esférico. Particularmente, sob as condições reacionais estudadas, os complexos de estanho e chumbo apresentaram atividade para todos os alcoóis utilizados, mesmo para os ramificados. Foi observado também que a atividade catalítica mostrava-se maior quando o óleo possuía cadeias curtas de ácidos graxos. O processo descrito trata-se de uma catálise homogênea, pois, antes de ser adicionado a mistura reacional, o catalisador é dissolvido em DMF; porém o que pretende-se avaliar nessa revisão é a capacidade catalítica do metal.

CaO , disperso em metanol sob agitação, foi utilizado como catalisador [33]. Posteriormente, o óleo de soja foi adicionado sob aquecimento. No fim da reação, o excesso de metanol foi destilado sob vácuo. O produto sem excesso de metanol foi centrifugado, formando três fases, a fase menos densa era o biodiesel, a do meio glicerol e a mais densa uma mistura de CaO sólido e pequena quantidade de glicerol. A amostra de biodiesel foi analisada através de cromatografia gasosa para se obter a conversão em metil éster. Foram observados os efeitos da presença de água no metanol, os resultados mostraram que a conversão aumenta com o aumento de água até certo ponto. As moléculas de água são adsorvidas na superfície do CaO para formar grupos amino, que aceleram a taxa de transesterificação. Porém, essa quantidade de água em metanol não deve ultrapassar 2,03% para prevenir a formação de sabões. Já para reverter os efeitos de desaceleração ocasionados pela difusão entre as fases, foram utilizadas altas temperaturas. Porém, a temperaturas altas demais o metanol evapora e é formado um grande número de bolhas, o que inibe a reação. Portanto, a temperatura ótima de reação é 65°C . Os resultados indicaram também que a

conversão em biodiesel foi elevado com o aumento da quantidade de CaO. Também pôde ser observado que a atividade catalítica é extremamente influenciada pela alcalinidade, mas o efeito da quantidade de CaO na produção de biodiesel era leve quando a relação de massa de CaO para o óleo era maior que 8%.

De acordo com a revisão bibliográfica realizada, pode-se afirmar que os íons metálicos mais promissores para a produção de biodiesel são cobalto; cobre; zinco combinado com iodo; complexos de estanho e chumbo; e alguns óxidos metálicos, como óxido de cálcio. Entretanto, devem ser feitos testes para determinar qual, dentre os citados, apresentará maior atividade catalítica ao ser utilizado como catalisador impregnado em quitosana. Deve-se avaliar especialmente o efeito dos íons de Ca^{2+} (95%) [33], Co^{2+} (94%) e Cu^{2+} (89%) [7]. Os parâmetros a serem utilizados são variantes, como razão molar óleo/álcool/catalisador. A temperatura deve ser controlada entre 60 a 65°C para evitar a evaporação do metanol, que se dá a aproximadamente 64,4 °C. Porcentagens de água no meio devem ser controladas para que não ocorra a formação de sabões e deve ser avaliado se ocorre lixiviação dos íons metálicos para o produto, analisando a concentração metálica no produto final por espectroscopia de absorção atômica.

3 – QUITOSANA

A quitina é um polissacarídeo amplamente distribuído na natureza, constituindo o segundo polímero mais abundante depois da celulose. Fazem parte de sua estrutura moléculas de N-acetil-D-glucosamina, podendo ser obtida da carapaça de crustáceos, moluscos e insetos.

Toda a quitina produzida comercialmente vem sendo obtida a partir da carapaça de caranguejos e camarões, oriundos de resíduos da indústria de processamento desses crustáceos. Nesses materiais, a quitina está associada a proteínas, materiais inorgânicos, pigmentos e lipídios.

3.1. Obtenção de Quitosana

A quitosana, principal derivado da quitina, é produzida por uma reação de desacetilação, normalmente através de um processo de alcalinização sob altas temperaturas. Este processo, geralmente, é conduzido com hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio sob condições heterogêneas. Durante a reação de desacetilação, os grupamentos acetamido ($-\text{NHCOCH}_3$) da quitina, são transformados em graus variados em grupos amino ($-\text{NH}_2$), dando origem a quitosana [34]. O grau de desacetilação, quantidade de monômeros desacetilados, é o parâmetro que define a forma do biopolímero predominante, informando trata-se de quitina ou quitosana. O biopolímero é considerado quitosana quando o grau de desacetilação for superior a 50%.

Estruturalmente, a quitina (Figura 3.2) é semelhante à celulose (Figura 3.1), substituindo os grupos $-\text{OH}$ do carbono-2 de cada unidade glicosídica da celulose por grupos acetilados ($-\text{NHCOCH}_3$). Logo, a quitina trata-se de um polissacarídeo linear contendo cadeias de resíduos β -(1-4)-2-acetamida-2-desoxi-D-glicose. Já a quitosana (Figura 3.3) difere da quitina, por ocorrer desacetilação na posição do carbono-2 de cada unidade glicosídica por grupos amino [34].

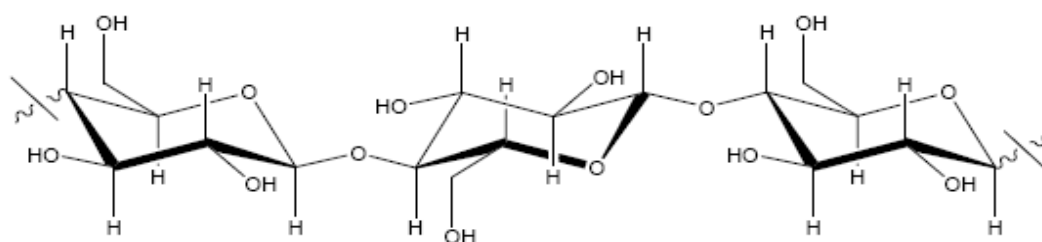


Figura 3.1 – Estrutura da celulose.

Fonte: [34].

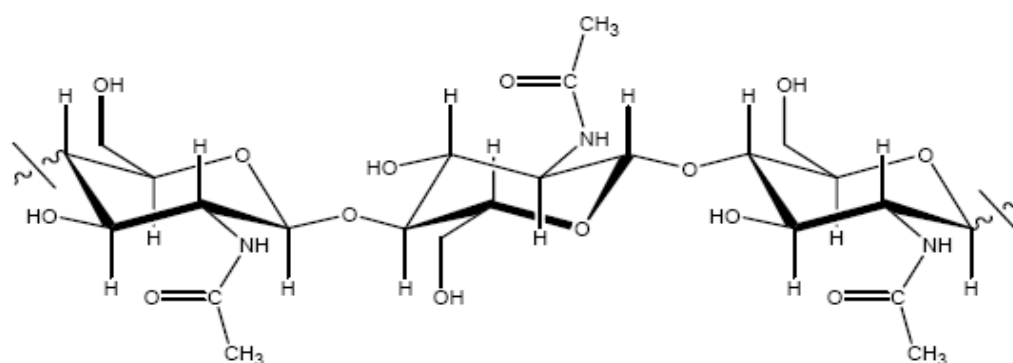


Figura 3.2 – Estrutura da quitina.

Fonte: [34].

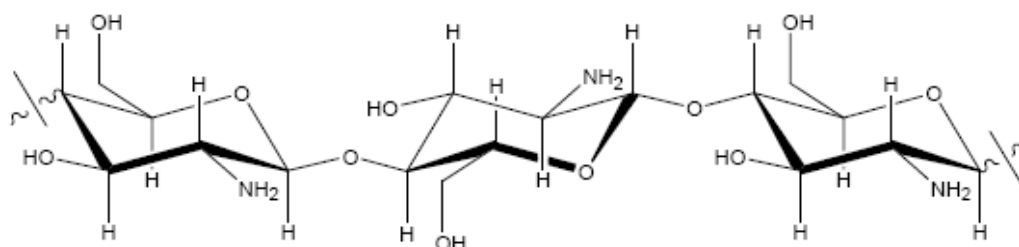


Figura 3.3 – Estrutura da quitosana.

Fonte: [34].

3.2. Produção de Quitosana

Várias companhias produzem quitina e quitosana em escala comercial, a maioria delas localizadas no Japão, onde mais de 100 bilhões de toneladas de quitosana são produzidas anualmente, uma quantidade que corresponde a 90% da quitosana produzida no mundo (aproximadamente 4 trilhões de toneladas por ano) [34]. Somente a produção de crustáceos nos EUA (150.000 toneladas de camarão, 25.000 toneladas de lagosta e 85.000 toneladas de caranguejo) é capaz de fornecer matéria-prima para produção de

aproximadamente 15.000 toneladas de quitina por ano. No Brasil, não existe dados concretos sobre a produção de carapaça de crustáceos como resíduo na indústria pesqueira [35,36].

3.3. Processos Utilizando Quitosana

A maioria dos processos industriais usam carbono, materiais de alumina ou polímeros sintéticos [37] para a imobilização de metais catalíticos, aumentando o número de estudos focando o uso de biopolímeros como suporte [38]. Muitos materiais de origem biológica, incluindo alginato [39], gelatina [40], lã [41], celulose [42] e quitosana [43-46,6], vêm sendo estudados para aplicações em uma grande diversidade de reações como oxidação, hidrogenação, epoxidação, e assim por diante.

O interesse no biopolímero quitosana tem crescido devido a diversas razões como as citadas em [47]: eficiência elevada para captação de metal, versatilidade química e versatilidade física [46]. A possibilidade de condicionar quitosana em diferentes formas, tais como grânulos de gel, fibras, membranas e fibras ocas são de grande interesse para a concepção de novos processos [48].

A aplicação de quitosana vem sendo feita com sucesso em variados estudos. Entre eles pode-se citar a hidrogenação catalítica de nitro-compostos orgânicos na água, sendo utilizado para tal fim fibras ocas de quitosana [48,49]; bem como a remoção de fenol de soluções aquosas utilizando o mesmo biopolímero [50]; além de ser empregada como adsorvente de uma grande variedade de subprodutos, entre eles de íons metálicos [51].

3.4. Adsorção de Metais na Quitosana e seu Uso como Complexo Catalítico na Síntese de Biodiesel

A quitosana possui em sua estrutura grupos amino e hidroxila bastante reativos, que funcionam como sítios de coordenação [8], acarretando algumas propriedades únicas como comportamento catiônico em soluções ácidas e afinidades por íons metálicos.

A quantidade de metal adsorvido pelo polímero é determinada, através da diferença de metal adicionado e a quantidade que permaneceu na solução metálica após alcançar o equilíbrio de adsorção.

A figura 3.4 apresenta os resultados experimentais de adsorção dos íons Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Zn(II) em soluções aquosas de N-(3,4-dihidroxibenzil) quitosana (QTDH), mostrando-se mais satisfatório para a adsorção de íons de cobre [52].

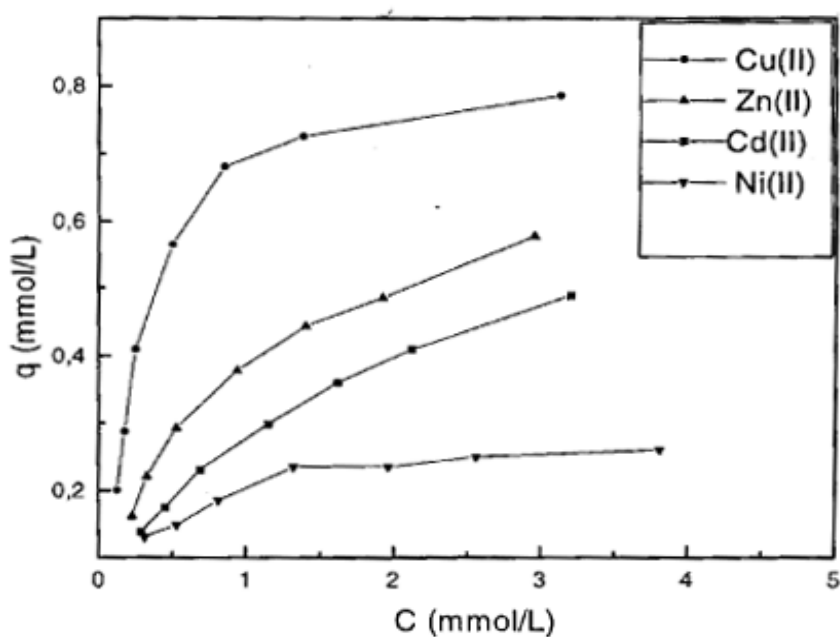


Figura 3.4 – Dados experimentais de adsorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Zn(II) pela QTDH.

Fonte: adaptado de [52].

Como foi citado anteriormente, íons metálicos têm-se mostrados promissores como catalisadores em reações de transesterificação e a quitosana como um excelente adsorvente desses íons metálicos. Portanto, estudos são realizados sobre a utilização desse complexo catalítico na síntese de biodiesel, apresentando resultados promissores [8].

4 – MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

4.1. Reagentes

Nesse trabalho, foram utilizados alguns reagentes comerciais com propriedades distintas. Na Tabela 4.1 são relacionados os materiais e seus respectivos fornecedores.

Tabela 4.1 – Relação de reagentes utilizados.

Reagentes	Fornecedor
Álcool Metílico	J. T. Baker, México
Hidróxido de Sódio	Vetec Química Fina LTDA, Brasil
Óleo de Babaçu	Núcleo Experimental de Fortaleza – Petrobrás, Brasil
Ácido Clorídrico	Vetec Química Fina LTDA, Brasil
Dicloro Metano	Cromoline Química Fina, Brasil
Heptadecanoato de Metila	AccuStandard, EUA
Heptano	Mallinkrodt Chemicals, USA
Ácido Acético (Glacial)	Vetec Química Fina LTDA, Brasil

4.2. Adsorvente

Como suporte catalítico, foi utilizado o biopolímero quitosana (Figura 4.1).



Figura 4.1 – Quitosana.

A quitosana utilizada foi fornecida pela Polymar, Brasil.

4.3. Metais

Os íons metálicos foram obtidos a partir de sais metálicos (Figura 4.2). O íon utilizado foi o Cu^{2+} , proveniente do $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, o qual foi fornecido por Isosar Ind. e Comércio de Produtos Químicos, Brasil.



Figura 4.2 – Sulfato de Cobre Pentahidratado($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

4.4. Gases

Para a quantificação de metil ésteres no cromatógrafo gasoso, foram utilizados os seguintes gases analíticos: Gás Hidrogênio (H_2), Gás Hélio (He), Gás Argônio (Ar) e Ar Sintético.

Todos os gases foram adquiridos junto à White Martins Praxair Inc., Brasil.

4.5. Equipamentos

4.5.1. Cromatógrafo Gasoso

Para a quantificação de metil ésteres foi utilizado um cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chamas (FID) CG 3800 da *Varian* (Figura 4.3).



Figura 4.3 – Cromatógrafo Gasoso com Detector de Ionização de Chamas (FID) CG 3800 - *Varian*.

5 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1. Preparação da Solução com Íon Metálico

Inicialmente foi preparada uma solução salina 0,05 mol/L onde estava presente o íon metálico de interesse. De acordo com a Figura 3.4, pode-se observar que a molaridade escolhida é suficiente para garantir uma boa adsorção na quitosana.



Figura 5.1 – Solução de CuSO_4 0,05 mol/L.

O controle do pH é de fundamental importância no processo de adsorção de metal. A protonação dos grupos amino presente na quitosana diminui a adsorção dos metais [51]. Portanto, é importante estabilizar o melhor pH no qual os íons metálicos, no caso Cu^{2+} , são adsorvidos. O pH ótimo para adsorção dos cátions é situado próximo ao pH 5. Um pH mais básico, começaria a precipitar os íons de Cu^{2+} na solução de CuSO_4 e um pH mais ácido, dissolveria a quitosana quando misturada a solução.

O pH da solução salina foi corrigido com uma pequena quantidade de solução NaOH 0,01 mol/L, adicionada aos poucos.

5.2. Impregnação de Íons Metálicos ao Suporte

Para funcionalizar a quitosana com os íons metálicos, foram feitas impregnações na quitosana em pó. Uma quantidade conhecida do suporte foi posta em contato com a solução inicialmente preparada, sob agitação constante, a 600 rpm, e temperatura ambiente (25 °C). Decorrido o tempo necessário para que o equilíbrio termodinâmico fosse atingido,

aproximadamente 3 h, a mistura foi filtrada. O filtrado foi lavado com água destilada, aproximadamente 1500 mL, com a ajuda de um sistema a vácuo. A quitosana impregnada foi seca em uma estufa a 110 °C durante 24 h. A retirada de água do catalisador quitosana/ Cu^{2+} é determinante para sua ativação. Ao final da etapa de secagem observou-se uma mudança na coloração do complexo quitosana/ Cu^{2+} de azul para verde, indicando possivelmente uma redução Cu(II) para Cu(I) ou Cu(0) [53].



Figura 5.2 – Quitosana em pó impregnada com Cu^{2+} .

5.3. Síntese de Biodiesel

Para testes de capacidade catalítica foram feitas reações de transesterificação com óleos vegetais. O acompanhamento da reação foi feito mediante a realização da quantificação de alquil ésteres, que indica a conversão de triglicerídeos em metil ésteres.

O óleo vegetal utilizado foi o óleo de babaçu fornecido pelo Núcleo Experimental de Fortaleza (NUEF) da Petrobrás. Inicialmente, foi adicionado ao óleo álcool metílico. A influência do excesso de álcool foi avaliada no meio, sendo realizadas reações com proporções molares óleo/álcool de 1:3, 1:6 e 1:12, respectivamente.

O pH foi corrigido para 7 - 8 com adição de, aproximadamente, 6 mL da solução de NaOH 0,01 mol/L. O pH deve ser básico para que a quitosana não venha a se dissolver no meio.

Por fim, foi adicionada a quitosana (1,6% m/m). A mistura recebeu aquecimento controlado (60 °C) e agitação constante (600 rpm) sob refluxo, para que o metanol não

evaporasse para o ambiente e ocorresse diminuição da conversão. O processo foi realizado em 3 h, retirando-se alíquotas de 2,5 mL a cada 1 h de reação, para ser avaliada a ocorrência ou não de aumento parcial da conversão de triglicerídeos em biodiesel ao longo do tempo.

A Figura 5.3 representa o sistema reacional com condensador e chapa de aquecimento/agitação utilizado na síntese.

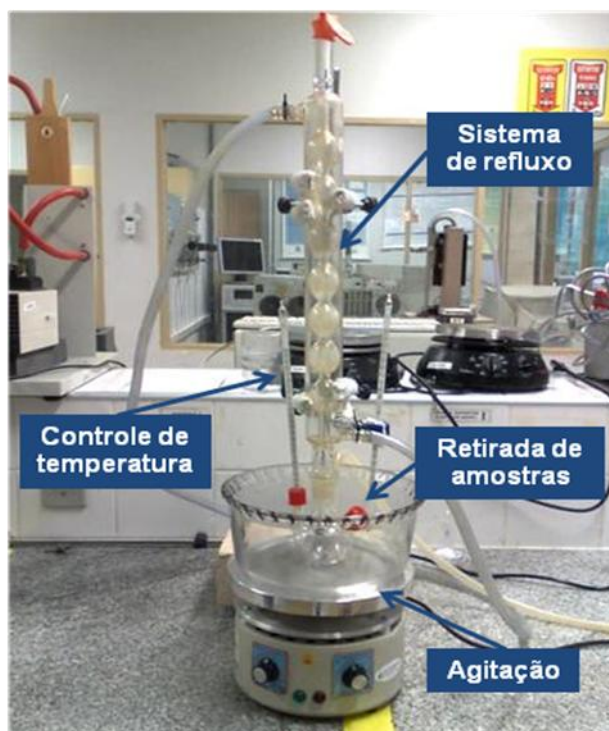


Figura 5.3 – Sistema para síntese de biodiesel.

Foram realizadas reações testes com quitosana sem impregnação, a fim de avaliar seu poder catalítico, e com solução de NaOH 0,01 mol/L, usado para corrigir o pH, a fim de avaliar sua interferência na conversão de metil ésteres. As reações testes foram realizadas nas mesmas condições citadas anteriormente.

5.4. Quantificação de Ésteres

A quantificação de metil ésteres tem como objetivo determinar a porcentagem de metil éster de ácidos graxos presentes na amostra por cromatografia gasosa de acordo com o procedimento EN ISO55C8 com calibração interna.

As amostras retiradas em tempos determinados foram tratadas com 2,5 mL de uma solução de HCl 0,1 mol/L para que a reação fosse neutralizada. Posteriormente, foram adicionados 2,5 mL de diclorometano para que ocorresse a separação de fases do produto em fase orgânica e inorgânica. As fases separadas foram colocadas na estufa a 65 °C por 10h a 12h para que ocorresse a evaporação do metanol presente.

Para preparar o produto para análise, foi pesado 250 mg do produto não evaporado, a fase orgânica, de cada retirada e adicionado 5 mL do padrão interno (heptadecanoato de metila). As misturas foram agitadas vigorosamente e injetadas no cromatógrafo gasoso CG 3800 *Varian* com detector de ionização de chamas (FID) no método de quantificação de metil éster. Dados sobre as condições de análise desse método encontram-se no Anexo A.

6 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

As reações ocorreram em 3h sob agitação constante de 600 rpm e a um aquecimento de 60 °C sob refluxo. A quantidade de complexo catalítico utilizado foi 1,6% m/m. Os dados das reações estão expressos na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 - Dados das reações.

Código do Produto	Álcool	Razão Molar (óleo:álcool)	Catalisador
Qi08	Metanol	1:3	Sem catalisador (teste da interferência da solução de NaOH 0,01 mol/L)
Qi09	Metanol	1:3	Quitosana sem metais impregnados (teste para avaliar o poder catalítico do suporte)
Qi11	Metanol	1:3	Quitosana com Cu ²⁺ impregnado
Qi12	Metanol	1:6	Quitosana com Cu ²⁺ impregnado
Qi13	Metanol	1:12	Quitosana com Cu ²⁺ impregnado

Para cada reação foram retiradas amostragens de 2,5 mL a cada hora de reação. As amostras foram tratadas com 2,5 mL de solução de HCl 0,1 mol/L, para que a reação fosse neutralizada, e com 2,5 mL de diclorometano, para que as fases fossem facilmente separadas. Com as fases separadas, os produtos receberam aquecimento a 65 °C por 10 a 12 h, a fim de eliminar o metanol presente no meio.

Os produtos não evaporados foram então pesados, pesagens próximas a 250 mg, e foi adicionado 5 mL do padrão utilizado para a determinação de metil éster (heptadecanoato de metila), recebendo agitação vigorosa.

Os resultados para o teor de éster fornecidos pelo cromatógrafo gasoso CG 3800 da Varian foram calculados através da equação abaixo.

$$C = \frac{(\sum A) - A_{ei}}{A_{ei}} \cdot \frac{(C_{ei} - V_{ei}) \cdot P_{ei}}{W} \quad (1)$$

Onde:

ΣA : Área total dos picos de metil éster

Aei: Área do pico do padrão

Cei: Concentração do padrão (mg/mL)

Ve: Volume do padrão (mL)

Pei: Pureza do padrão (%)

W: Peso da amostra (mg)

Os parâmetros avaliados pelo método cromatográfico para o cálculo do teor de metil éster estão fornecidos na Tabela 6.2 para cada produto retirado de hora em hora.

Tabela 6.2 - Parâmetros calculados no método cromatográfico utilizados na quantificação de metil ésteres.

Código do produto	Área Total [ΣA]	Área do Padrão* [Aei]	Concentração do Padrão* (mg/mL) [Cei]	Volume do Padrão* (mL) [Ve]	Massa Amostra (mg) [W]	Pureza do Padrão* (%) [Pei]	Teor de Éster (%) [C]
Qi08_(1h)	307334	293168	10,035	5	262,8	98,1	0,91
Qi08_(2h)	278677	277647	10,035	5	293,8	98,1	0,06
Qi08_(3h)	284369	277644	10,035	5	254,5	98,1	0,45
Qi09_(1h)	279362	269505	10,035	5	264,5	98,1	0,68
Qi09_(2h)	393227	357004	10,035	5	268,2	98,1	1,86
Qi09_(3h)	3174464	292125	10,035	5	264,0	98,1	1,62
Qi11_(1h)	287273	207144	10,293	5	262,3	99	7,51
Qi11_(2h)	434000	341699	10,293	5	250,9	99	5,49
Qi11_(3h)	436847	344892	10,293	5	260,5	99	5,21
Qi12_(1h)	386772	316714	10,293	5	255,6	99	4,41
Qi12_(2h)	384547	295569	10,293	5	276,0	99	5,56
Qi12_(3h)	313948	264720	10,293	5	267,5	99	3,54
Qi13_(1h)	90550	20017	10,293	5	266,0	99	67,49
Qi13_(2h)	64709	17359	10,293	5	253,9	99	54,74
Qi13_(3h)	446439	98014	10,293	5	283,8	99	63,82

Para uma melhor observação dos dados obtidos, foi feito um gráfico comparativo (Figura 6.1), com o intuito de analisar como foi processada cada reação.

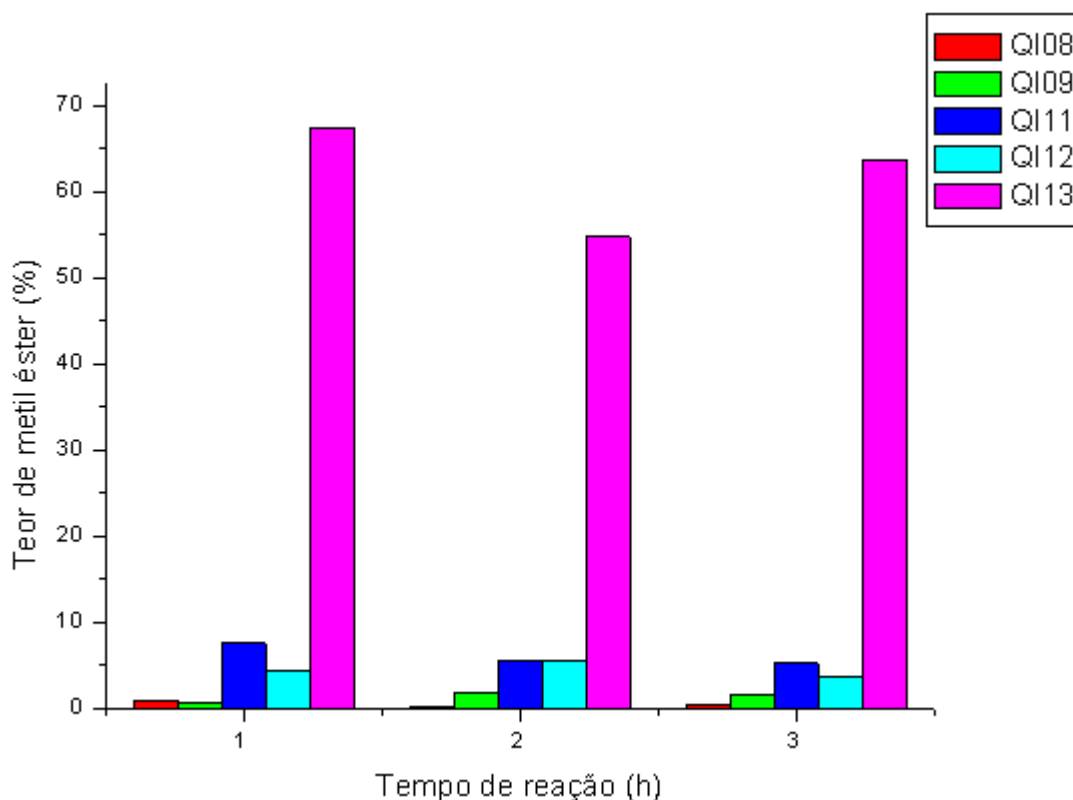


Figura 6.1 – Gráfico representativo dos resultados de teor de metil éster obtidos através de análise cromatográfica.

De acordo com os dados e com o gráfico acima, observa-se que as reações testes, com concentração molar de óleo/álcool de 1:3, para a quitosana sem metais impregnados (QI09) e para a solução de NaOH 0,01 mol/L (QI08) não mostraram-se eficientes. Pode-se afirmar então que o suporte sozinho não possui atividade catalítica e que a quantidade de solução básica, utilizada para correção de pH, não é suficientemente alta para influenciar na conversão de metil ésteres, como na catálise homogênea. Não foram realizados testes para outras concentrações molares de óleo/álcool devido a problemas técnicos. Para afirmar que seriam observados efeitos significativos, seria necessário a quantificação de ésteres em uma reação de razão 1:12, que foi a reação que apresentou melhor resultado.

Para as reações com quitosana impregnada com Cu^{2+} , observa-se aumento do teor de éster proporcionalmente ao aumento da quantidade de álcool no meio. Foram observadas

baixas conversões ao utilizar as razões de 1:3 e 1:6, mas utilizando um excesso superior de álcool (1:12) observou-se um aumento significativo da conversão em metil ésteres de 67,5%.

Outra observação a ser feita é relacionada ao tempo de reação. Na Figura 6.1 é fácil observar que o teor de metil éster máximo obtido ocorre na primeira hora de reação, havendo um decaimento nas horas seguintes. Esse fato pode ser explicado pela possível evaporação de metanol, levando a reação, que é reversível, a ocorrer de forma reversa.

7 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram relatadas as atividades realizadas para avaliar a aplicação da quitosana em pó impregnada com metais na reação de transesterificação de óleos vegetais, visando a produção de biodiesel.

A metodologia experimental descrita para a realização da síntese é de fundamental importância para a avaliação de outros parâmetros influentes na reação, de modo que foram avaliados.

A variação da razão molar óleo/álcool e o tempo de reação, obtendo-se como melhor resultado o teor de metil éster de 67,5% para uma razão de 1:12. Um valor baixo, quando comparado com o biodiesel produzido através de catálise homogênea com NaOH que é de 98% [26].

Os resultados obtidos nesse estudo não são conclusivos o suficiente para indicar os valores dos parâmetros que devem ser usados nesse tipo de síntese utilizando este complexo catalítico. Uma otimização, variando temperatura, agitação, quantidade e forma de catalisador, deve ser feita, para que em conjunto possa obter uma conversão máxima de metil ésteres.

Com o intuito de dar continuidade a este trabalho, sugere-se que, além da otimização dos parâmetros, possam vir a ser desenvolvidos e analisados em estudos posteriores os seguintes aspectos:

1. Avaliação do poder catalítico do complexo esferas de quitosana impregnadas com metais. O aumento da área superficial do suporte aumenta a área de adsorção de metais, aumentando, possivelmente, o rendimento da reação de transesterificação;
2. Determinação do ciclo de vida do complexo catalítico em reações de transesterificação de óleos vegetais;
3. Caracterização do biodiesel produzido de acordo com as normas da ANP;
4. Estudo da viabilidade técnico-econômica de aplicação industrial para produção de biodiesel a partir do catalisador aqui estudado em substituição ao já utilizado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/biodiesel-historia.htm>
Acesso em 15/10/2009 às 20 h.
- [2] VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J., **Integrated Biodiesel Production: a Comparison of Different Homogeneous Catalysts Systems**. *Bioresource Technology* 92 (2004) 297 - 305.
- [3] PINTO, A.C.; GUARIEIRO, L.L.N.; REZENDE, M.J.C.; RIBEIRO, N.M.; TORRES, E.A.; LOPES, W.A.; PEREIRA, P.A.P.; ANDRADE, J.B., **Biodiesel: an Overview**. *Journal of Brazilian Chemical Society* 16 (2005) 1313 - 1330.
- [4] GRYGLEWICZ, S., **Rapeseed Oil Methyl Esters Preparation Using Heterogeneous Catalysts**. *Bioresource Technology* 70 (1999) 249 - 253.
- [5] PETERSON, G.R.; SCARRAH, W.P., **Rapeseed Oil Transesterification by Heterogeneous Catalysis**. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61 (1984) 1593 - 1596.
- [6] GUIBAL, E., **Heterogeneous Catalysis on Chitosan-Based Materials: a Review**. *Progress Polymer Science* 30 (2005) 71 - 109.
- [7] SILVA, R.B.; NETO, A.F.L.; SANTOS, L.S.S.; LIMA, J.S.O.; MOURA, E.M.; MOURA, C.V.R., **Catalysts of Cu(II) and Co(II) Ions Adsorbed in Chitosan Used in Transesterification of Soy Bean and Babassu Oils**. *Bioresource Technology* 99 (2008) 6793 - 6798.
- [8] BASSI, R.; PRASHER, S.O.; SIMPSON, B.K., **Removal of Selected Metal Ions from Aqueous Solutions Using Chitosan Flakes**. *Separation Science and Technology* 35 (2000) 547 - 560.
- [9] <http://www.biodieselbr.com/estudos/biodiesel/mamona-semi-arido-06.htm>
Acesso em 17/10/2009 às 11 h
- [10] MEIRELLES, F.S., **Biodiesel**. Federação de Agricultura do Estado de São Paulo, Brasília (2003).

- [11] HOLANDA, A., **Biodiesel e Inclusão Social**. Brasília (2004).
- [12] <http://www.leidireto.com.br/lei-11097.html>
Acesso em 10/11/2009 às 20 h
- [13] <http://www.biodiesel.gov.br/docs/ResolucaoCNPEn3de28092005.pdf>
Acesso em 10/11/2009 às 20:30 h
- [14] http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/conselhos_comite/CNPE/resolucao_2008/Resolucao02.pdf
Acesso em 10/11/2009 às 20:45 h
- [15] <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp>
Acesso em 10/11/2009 às 21:00 h
- [16] HAK-JOO, K.; BO-SEUNG, K.; MIN-JU, K.; YOUNG, M.P.; DEOG-KEUN, K.; JIN-SUK, L.; KWAN-TOUNG, L., **Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel Using Heterogeneous Base Catalyst**. *Catalysis Today* 93-95 (2004) 315 - 320.
- [17] ALBUQUERQUE, M.C.G., **Síntese, Caracterização e Aplicação de Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Biocombustíveis**. Tese de doutorado – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza (2008).
- [18] GERPEN, J.V., **Biodiesel Processing and Production**. *Fuel Processing Technology* 86 (2005) 1097 - 1107.
- [19] ALBA-RUBIO, A.C., **Preparación de Catalizadores Sólidos Básicos Activos en la Transesterificación de Triglicéridos**. Proyecto Fin de Carrera, Universidade de Málaga – Espanha (2007).
- [20] MEHER, L.C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S.N., **Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification – a Review**. *Renewable and Sustainable Energy Review* 10 (2006) 248 – 268.
- [21] VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J., **Optimization of Integral Biodiesel production. Part II: A Study of the Material Balance**. *Bioresource Technology* 98 (2007) 1754 – 1761.

- [22] ZHOU, W.; KONAR, S.K.; BOOCOOCK, D.G.V., **Ethyl Esters from the Single-Phase Base-Catalyzes Ethanolysis of Vegetable Oils**. J. Am. Oil Chem. Soc. 80 (2003) 367 – 371.
- [23] MA, F.; CLEMENTS, L.D.; HANNA, M.A., **The Effect of Mixing on Transesterification of Beef Tallow**. Bioresource Tchnology 69 (1999) 289 – 293.
- [24] FREEDMA, B.; PRYDE, E.H.; MOUNTS, T.L., **Variables Affecting the Yields of fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils**. J. Am. Chem. Soc. 61 (1984) 1638 – 1643.
- [25] FANGRUI, M.; MILFORD, A.H., **Biodiesel Production: a Review**. Bioresource Technology 70 (1999) 1 – 15.
- [26] LI, H.; XIE, W., **Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel with Zn/I₂**. Catal. Lett. 107 (2006) 25 - 30.
- [27] REDDY, C.; REDDY, V.; REED, O.; VERKADE, J.G., **Room-temperature Conversion of Soybean Oil and Poultry Fat to Biodiesel catalyzed by NanoCrystalline Calcium Oxides**. Energy Fuels 20 (2006) 1310 - 1314.
- [28] SCWAB, A.W.; BAGHY, M.O.; FREEDMAN, B., **Preparation and Properties of diesel Fuels from Vegetable Oils**. Fuel 66 (1987) 1372 - 1378.
- [29] SCHCHARDT, U.; SERCHELI, R.R.; VARGAS, M., **Transesterification of Vegetable Oils: a Review**. J. Brazil Chem. Soc. 9 (1998) 199 - 210.
- [30] SHIMADA, Y.; WATANABE, Y.; SYGIHARA, A.; TOMINAGA, Y., **Enzymatic Alcoholysis for Biodiesel Fuel Production and Application of the Reaction to Oil Processing**. J. Mol. Catal. B: Enzym. 17 (2002) 133 - 142.
- [31] XIE, W.; HUANG, X., **Synthesis of Biodiesel from Soybean Oil using Heterogeneous KF/ZnO**. Catl. Lett. 107 (2006) 53 - 59.
- [32] ABREU, F.; LIMA, D.; HAMÚ, E.; WOLF, C.; SUAREZ, P., **Utilization of Metal Complexes as Catalysts in the Transesterification of Brazilian Vegetable Oils with Different Alcohols**. Journal of Molecular Catalysis A: Chem. 209 (2004) 29 - 33.

- [33] LUI, X.; HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S.; PIAO, X., **Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel using CaO as a Solid Base Catalyst**. Fuel 87 (2008) 216 - 221.
- [34] ANTONINO, N.A., **Otimização do Processo de Obtenção de Quitina e Quitosana de Exoesqueletos de Camarões oriundo da Indústria Pesqueira Paraibana**. Dissertação de mestrado – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa (2007).
- [35] TSIGOS, I.; MARTINO, A.; KAFETZOPOULOS, V., **Chitin Deacetylases: New, Versatile Tools in Biotechnology**. Trends in Biotechnology 18 (2000) 305 - 312.
- [36] CRAVEIRO, A. A.; CRAVEIRO, A. C.; QUEIROZ, D. C., **Quitosana a Fibra do Futuro**. Fortaleza: PADETEC (UFC), 1999.
- [37] KINOSHITA, S.; SHIBAHARA, F.; NOZAKI, K., **Comparison of Two Preparative Methods: a Polymer-Supported Catalyst by Metal-Complexation with a Polymeric Ligand or by Polymerization of a Metal Complex**. Green Chem. 7 (2005) 256 - 258.
- [38] GUIBAL, E.; VINCENT, T.; PEIRANO, F., **Biopolymers as Supports for Heterogeneous Catalysis: Focus on Chitosan a Promising Aminopolysaccharide 18**. CRC Press, Boca Raton, FL (USA) (2007), p. 151.
- [39] WEI, W.L.; ZHU, H.Y.; ZHAO, C.L.; HUANG, M.Y.; JIANG, Y.Y., React. Funct. Polym. 59 (2004) 33.
- [40] ZHANG, X.; LI, Y.-J.; HUANG, M.-Y.; JIANG, Y.-Y., Polym. Adv. Technol. 13 (2002) 305.
- [41] HE, M.; ZHOU, D.-Q.; GE, H.-L.; HUANG, M.-Y.; JIANG, Y.-Y., Polym. Adv. Technol. 14 (2003) 273.
- [42] REDDY, K.R.; KUMAR, N.S.; SRUDAR, B.; KANTAM, M.L., J. Mol. Catal. A: Chem. 252 (2006) 131.
- [43] HUANG, A.; LIU, Y.; CHEN, L.; HUA, J., J. Appl. Polym. Sci. 85 (2002) 989.
- [44] QUIGNARD, F.; CHOPLIN, A.; DOMARD, A., Langmuir 16 (2000) 9106.

- [45] MACQUARRIE, D.J.; HARDLEY, J.J.E., *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 8499.
- [46] HUANG, G.; LI, X.J.; GUO, C.C., *Chin. J. Catal.* 26 (2005) 765.
- [47] BLONDET, F.P.; VINCENT, T.; GUIBAL, E., **Hydrogenation of Nitrotoluene Using Palladium Supported on Chitosan Hollow Fiber: Catalyst Characterization and Influence of Operative Parameters Studied by Experimental Design Methodology.** *Int. J. of Biological Macromol.* 43 (2008) 69 – 78.
- [48] GUIBAL, E.; VINCENT, T., *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 4233 - 4240.
- [49] GUIBAL, E.; VINCENT, T.; SPINELLI, S., **Environmetal of Chitosan-Supported Catalysts: Catalytic Hollows Fibers for the Degradation of Phenolic Derivates.** *Sep. Sci. Technol.* 40 (2005) 633 - 657.
- [50] FARIAS, F.P.; FONSECA, M.A.; COLOGNA, M.S.; POLAKIEWICZ, B.; PALMA, M.S.A., **Remoção de Fenol de Soluções Aquosas por Adsorção em Quitosana e Oxidação Enzimática com Tirosinase.** 25º Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química.
- [51] YANG, T.C.; ZALL, R.R., **Absorption of Metals by Natural Polymers Generated from Seafood Processing Wastes.** *Ind. Eng. Chem. Res. Div.* 23 (1984) 168 - 172.
- [52] KLUG, M.; SANCHES, M.N.M.; LARANJEIRA, C.M.; FÁVERE, V.T., **Análise das isotermas de Adsorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Zn(II) pela N-(3,4-dihidroxibenzil) Quitosana Empregando o Método da Regressão Linear.** *Química Nova* 21 (1998).
- [53] DAMBIES, L.; GUIMON, C.; YIACOUMI, S.; GUIBAL, E., **Characterization of Metal Ion Interactions with Chitosan by X-ray Photoelectron Spectroscopy.** *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* 177 (2001) 203 – 214.

ANEXO A

Determinação da porcentagem de metil éster de ácidos graxos presente na amostra por cromatografia gasosa de acordo com ENISO5508 com calibração interna (metil heptadecanoato)

A.1. Determinação

$$C = \frac{(\sum A) - A_{ei}}{A_{ei}} \cdot \frac{(C_{ei} - V_{ei}) \cdot P_{ei}}{W} \quad (1)$$

Onde:

$\sum A$: Área total dos picos de metil éster

A_{ei} : Área do pico do padrão

C_{ei} : Concentração do padrão (mg/mL)

V_{ei} : Volume do padrão (mL)

P_{ei} : Pureza do padrão (%)

W : Peso da amostra (mg)

Nota: No caso de óleos vegetais, o resultado do cálculo baseado nas áreas relativas é considerada para representar a percentagem em massa.

A.2. Condições de Análise de Metil Éster**1. Coluna Capilar revestida com a fase estacionária revestida com polietileno glicol**

- Comprimento: 30 m
- Diâmetro Interno: 0,32 mm
- Espessura do Filme: 0,25 μ m

2. Injetor de Fluxo Variável

- Taxa de fluxo: 20 mL/min a 100 mL/min, dependendo do modelo
- Temperatura: 250 °C

3. Gases Utilizados: Hidrogênio e Hélio

- Pressão: 30 KPa a 100 KPa
- Fluxo: 1 mL/min a 2 mL/min
- Forno: 200 °C

4. Detector de Ionização de Chamas

- Temperatura: 250 °C