

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS**

SANDRA RODRIGUES DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE BIOMATERIAIS ADSORTIVOS PARA PURIFICAÇÃO
DE BIODIESEL**

Maceió, setembro de 2017.

SANDRA RODRIGUES DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE BIOMATERIAIS ADSORVENTES PARA
PURIFICAÇÃO DE BODIESEL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Materiais da Universidade Federal de Alagoas
como parte dos requisitos necessários à obtenção
do título de Doutora em Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Fabiane Caxico de Abreu Galdino

Maceió – AL

2017

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecária Responsável: Janaina Xisto de Barros Lima

S586d Silva, Sandra Rodrigues da.
Desenvolvimento de biomateriais adsorptivos para purificação de biodiesel /
Sandra Rodrigues da Silva. – 2017.
102 f. : il.

Orientadora: Fabiane Caxico de Abreu Galdino.
Tese (doutorado em Materiais) – Universidade Federal de Alagoas. Centro
de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Materiais. Maceió, 2017.

Bibliografia: f. 93-102.

1. Biodiesel. 2. Purificação de biodiesel. 3. Adsorção. 4. Bioadsorventes.
5. Energia – Fontes alternativas. I. Título.

CDU: 662.75: 665.662.2

Sandra Rodrigues da Silva

**Desenvolvimento de biomateriais adsortivos para purificação
de biodiesel**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade Federal de Alagoas e aprovada em 29 de Setembro de 2017.

BANCA EXAMINADORA

Fabiane Caxico de Abreu Galdino

Prof^a. Dr^a. Fabiane Caxico de Abreu Galdino (PPGMATERIAIS/UFAL – Orientadora)

Iara Barros Valentim

Prof^a. Dr^a. Iara Barros Valentim (IFAL – Membro Externo)

Antônio Albuquerque de Souza

Prof. Dr. Antônio Albuquerque de Souza (IFAL – Membro Externo)

A

Prof^a. Dr^a. Rusiene Monteiro de Almeida (PPGMATERIAIS/UFAL)

Adriana Santos Ribeiro

Prof^a. Dr^a. Adriana Santos Ribeiro (PPGMATERIAIS/UFAL)



Aos meus pais, Josefa e Sebastião,
ao meu esposo Anselmo,
ao meu enteado Pedro e
ao meu filho Samuel.

AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus; Pai que me guiou, consolou e me encorajou nos momentos mais difíceis.

À Professora Fabiane Caxico pelos ensinamentos e paciência;

Ao Professor João Inácio Soletti por ter despertado em mim o interesse de estudar os a etapa de purificação de biodiesel.

Aos Professores do IQB, Dimas José e Maria Ester, pelos ensinamentos de Química Orgânica.

À técnica Ana (Instituto de Física) e aos colegas que ajudaram nas caracterizações dos materiais: Anny, Fabrícia, Thiago, Ramiro, Felipe, Lucas, Cristian, Nereu e Nilson.

Ao Aldir, um anjo, pela disposição em ajudar sempre que solicitado.

Ao grupo do LEQUI: Jadriane, Júnia, Mônica, Mariana, Carol, Fabiana Santos, Fabiana Moura, Orlando, Juliana, Amily, Nicolas, André, Erivaldo, Valdomiro, Leonardo, Professora Marília, Professora Adriana e ao grupo do LEMAN: Renata, Samaysa, Laine, Jéssica, Igor, Victor, Elvis, Sara, Leilane, Andréa, Cássia, Katerine, Caio, Tânia e Manu por proporcionarem um ambiente de trabalho agradável. Em especial à Andresa, à Samaysa e ao Angladis pelas contribuições nas Figuras (estruturas e esquemas de materiais).

À Professora Soraia e aos amigos que a distância não separa, Maria de Lurdes e Roberto, pelas palavras de apoio e motivação;

À Chris, à Paula e à Nilda pela amizade e orações.

À minha família: meus pais, irmãs, sobrinhas, sobrinhos e tias pelos incentivos constantes.

Ao meu esposo Anselmo e ao meu filho Samuel pelos ensinamentos diários, amor e paciência.

“Não vivam como vivem as pessoas deste mundo, mas deixem que Deus os transforme por meio de uma completa mudança da mente de vocês. Assim vocês conhecerão a vontade de Deus, isto é, aquilo que é bom, perfeito e agradável a ele”. Romanos 12:2

“Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, participar da responsabilidade coletiva por toda humanidade.” Marie Curie.

RESUMO

O biodiesel tem se mostrado um biocombustível atrativo por ter rendimento similar ao diesel e contribuir menos para o efeito estufa. O processo de produção de biodiesel mais utilizado na indústria é o de transesterificação, que necessita de uma etapa de purificação para que o biocombustível atenda as especificações exigidas para a comercialização em relação aos seus contaminantes. A literatura apresenta trabalhos que utilizaram materiais alternativos (argilas, bambu, bagaço de cana-de-açúcar, cascas de arroz) e também novos materiais com o objetivo de purificar biodiesel. Porém, ainda busca-se um material que possa ser utilizado em escala industrial com baixo custo, que remova outras impurezas, possa ser regenerado e reutilizado. Tal constatação nos motivou a buscar desenvolver um biomaterial adsorvente a partir de quitosana que atuasse na purificação de biodiesel. Para este estudo, a modificação escolhida foi a esterificação com tetraetilortossilicato (TEOS) através de processo sol-gel, seguida pela oxidação parcial com o íon periodato. Sendo sintetizados três bioadsorventes (QS, QSP1 e QSP2) e caracterizados pelas técnicas de FTIR, BET, TGA, MEV, Raio X, e Raman. A eficiência dos adsorventes produzidos foi investigada na purificação de biodiesel de óleo de soja produzido pela rota metílica, através da remoção de glicerol, sabão, índice de acidez, diglicerídeos e triglicerídeos. Os resultados comprovaram a eficiência dos bioadsorbentes na remoção de glicerol, sabão, diglicéridos e triglicerídeos. As isotermas de adsorção mostraram que o aumento da temperatura de 25 °C a 55 °C favorece o processo de adsorção e a cinética de remoção mais rápida foi obtida com QSP2 que, em uma hora, alcançou a concentração especificada pelas agências reguladoras (0,02%). Os adsorventes interagem de maneira diferente com o biodiesel de soja e as amostras tratadas com QSP2 foram mais resistentes à oxidação, pois o adsorvente exibiu propriedades antioxidantes. Contudo, as modificações químicas realizadas na quitosana, corroboraram na remoção de glicerol e outras impurezas presentes no biodiesel.

Palavras-chave: Purificação de biodiesel. Adsorção. Bioadsorventes.

ABSTRACT

Biodiesel has been shown to be an attractive biofuel because it has simulated diesel yield and contributes less to the greenhouse effect. The most widely used biodiesel production process in the industry is transesterification, which requires a purification step in order for the biofuel to meet the specifications required for commercialization in relation to its contaminants. The literature presents papers that used alternative materials (clays, bamboo, sugarcane bagasse, rice hulls) and new materials with the objective of purifying biodiesel. However, a material that can be used on an industrial scale with low cost, removes other impurities, can be regenerated and reused is still sought. This finding motivated us to try to develop a biomaterial adsorbent from chitosan that would act in the purification of biodiesel. For this study, the modification chosen was the esterification with tetraethylorthosilicate (TEOS) through a sol-gel process, followed by partial oxidation with the periodate ion. Three bioadsorbents (CS, CSP1 and CSP2) were synthesized and characterized by FTIR, BET, TGA, SEM, X-ray, and Raman techniques. The efficiency of the adsorbents produced was investigated in the biodiesel purification of soybean oil produced by the methyl route, through the removal of glycerol, soap, acidity index, diglycerides and triglycerides. The results demonstrated the efficiency of the bioadsorbents in the removal of glycerol, soap, diglycerides and triglycerides. The adsorption isotherms showed that the increase in temperature from 25 ° C to 55 ° C favored the adsorption process and the faster removal kinetics was obtained with QSP2, which in one hour reached the concentration specified by the regulatory agencies (0, 02%). The adsorbents interact differently with soybean biodiesel and the samples treated with QSP2 were more resistant to oxidation because the adsorbent exhibited antioxidant properties. However, the chemical modifications carried out on chitosan corroborated the removal of glycerol and other impurities present in biodiesel.

Keywords: Purification of biodiesel. Adsorption. Bioadsorbents.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|-----------|
| <i>Figura 1 – Produção de biodiesel de 2007 – 2016.....</i> | <i>18</i> |
| <i>Figura 2 – Produção dos maiores produtores mundial de biodiesel em 2016</i> | <i>19</i> |
| <i>Figura 3 – Esquema das etapas da transesterificação (formação dos ésteres).....</i> | <i>20</i> |
| <i>Figura 4 – Matérias-primas utilizadas para produzir biodiesel (perfil nacional)</i> | <i>22</i> |
| <i>Figura 5 – Fluxograma com as principais etapas de produção de biodiesel.....</i> | <i>27</i> |
| <i>Figura 6 – Estruturas da quitosana e da quitina, respectivamente.</i> | <i>35</i> |
| <i>Figura 7 – Esquema das reações da quitosana com o íon periodato e ácido nítrico (NaNO₃/HCl). Sendo a quitosana (A), 2,3-dialdeído (B), 2,5- anhydro-D-mannose (C)</i> | <i>40</i> |
| <i>Figura 8 – Esquema das etapas da oxidação da extremidade redutora da quitosana.....</i> | <i>41</i> |
| <i>Figura 9 – Esquema dos materiais e equipamentos utilizados na síntese dos adsorventes QSPs</i> | <i>43</i> |
| <i>Figura 10 – Esquema do procedimento realizado na construção da curva análise de glicerol livre</i> | <i>48</i> |
| <i>Figura 11 – Esquema dos materiais e equipamentos utilizados nos ensaios em fluxo.....</i> | <i>52</i> |
| <i>Figura 12 – Adsorventes QSP2, QSP1 e QS (da esquerda para direita) em contato com biodiesel antes da filtração (A) e depois (B)</i> | <i>53</i> |
| <i>Figura 13 – Etapas da preparação do híbrido Quitosana-Sílica. Sendo (A) o gel formado (B) início da secagem, (C) fim da secagem e (D) após maceração.....</i> | <i>54</i> |
| <i>Figura 14 – Esquema hipotético da interação entre quitosana e sílica</i> | <i>55</i> |
| <i>Figura 15 – Esquema sugerido para formação do QSP</i> | <i>56</i> |
| <i>Figura 16 – Espectros na região do infravermelho da quitosa, sílica e QS.....</i> | <i>58</i> |
| <i>Figura 17 – Espectros na região do infravermelho dos materiais QSP3 produzidos em 3 horas, utilizando 50 e 100g de periodato.....</i> | <i>59</i> |
| <i>Figura 18 – Espectros na região do infravermelho dos materiais QSPs produzidos em 1, 2 e 3 horas.</i> | <i>60</i> |
| <i>Figura 19 – Espectros na região do infravermelho dos materiais QS e QSP.</i> | <i>61</i> |
| <i>Figura 20 – Espectros Raman da quitosana e QS.....</i> | <i>62</i> |
| <i>Figura 21 – Espectros Raman da QS, QSP1 e QSP2</i> | <i>62</i> |

| | |
|--|----|
| <i>Figura 22 – Curvas Termogravimétricas (A) TG e (B) DTG dos materiais adsorventes QS e QSP2</i> | 63 |
| <i>Figura 23 – Distribuição do diâmetro dos poros (A) e isothermas de adsorção/desorção de Nitrogênio (B) dos adsorventes QS e QSP2</i> | 66 |
| <i>Figura 24 – Imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura da Quitosana (A e B), QS (C e D), QSP1 (E e F) e QSP2 (G e H). As imagens estão a 20 micrômetros e zoom de 500x e a 5 micrômetros e zoom de 2000x, respectivamente</i> | 68 |
| <i>Figura 25– Difrátogramas da quitina (Qtn) e quitosanas (Qts1, Qts2 e Qts3) com graus de desatilação 73, 76 e 82 %, respectivamente.</i> | 69 |
| <i>Figura 26 – Difrátogramas dos materiais adsorventes QS, QSP1 e QSP2</i> | 70 |
| <i>Figura 27– Espectros do biodiesel bruto e purificado com diferentes materiais adsorventes.</i> | 71 |
| <i>Figura 28 – Ensaio de adsorção utilizando-se 10 mg de adsorvente/10 mL biodiesel (60 min agitação)</i> | 72 |
| <i>Figura 29 – Ensaio de adsorção utilizando-se 2 mg de adsorvente/10 mL biodiesel (30 min agitação)</i> | 72 |
| <i>Figura 30 – Esquemas das reações de oxidação do glicerol com o íon periodato (a) e do formaldeído com acetilacetona na presença de amônia produzindo 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina</i> | 73 |
| <i>Figura 31 – Curva de calibração para remoção de glicerol livre em sistema de fase única</i> | 74 |
| <i>Figura 32 – Cinética de adsorção dos materiais adsorvente QS, QSP1 e QSP2</i> | 74 |
| <i>Figura 33 – Influência da temperatura na remoção de glicerol utilizando QS (A e B) e QSP2 (C e D)</i> | 76 |
| <i>Figura 34 – Purificação em fluxo (massa = 40 mg e GL = 0,05 %). Razão das concentrações final e inicial de glicerol livre (A) e concentração final de glicerol livre (B)</i> | 81 |
| <i>Figura 35 – Purificação em fluxo (massa = 40 mg e vazão = 2 mL/min) em concentrações diferentes de glicerol livre. Razão das concentrações final e inicial de glicerol livre (A) e concentração final de glicerol livre (B)</i> | 82 |
| <i>Figura 36 – Purificação em fluxo (massa = 60 mg) com variação da vazão. Razão das concentrações final e inicial de glicerol livre (A) e concentração final de glicerol livre (B)</i> | 82 |

| | |
|--|-----------|
| <i>Figura 37 – Purificação em fluxo (massa ads = 80 mg e vazão = 2 mL/min). Razão das concentrações final e inicial de glicerol livre (A) e concentração final de glicerol livre (B).....</i> | <i>83</i> |
| <i>Figura 38 – Purificação em coluna regenerada com álcool etílico (massa = 80 mg e Vazão = 2 mL/min). Razão das concentrações final e inicial de glicerol livre (A) e concentração final de glicerol livre (B).....</i> | <i>84</i> |
| <i>Figura 39 – Esquema de uma curva de ruptura</i> | <i>86</i> |
| <i>Figura 40 – Adsorventes após filtração: QS, QSP1 e QSP2 (da esquerda para direita).....</i> | <i>87</i> |
| <i>Figura 41 – Espectros de FTIR do QS (A) e QSP2 (B) antes e depois do processo de adsorção</i> | <i>88</i> |
| <i>Figura 42 – Espectros de fluorescência dos materiais Qs e QSP2 antes e após estocagem</i> | <i>89</i> |
| <i>Figura 43 – Amostras de biodiesel purificadas com QSP (bécker à esquerda) e QS (bécker à direita) e estocadas.</i> | <i>90</i> |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Percentual das matérias primas utilizadas para produção de biodiesel por região em janeiro de 2017..... | 23 |
| Tabela 2 – Propriedades, especificação e valores limites de qualidade do biodiesel..... | 24 |
| Tabela 3 – Impurezas e consequentes problemas nos motores..... | 25 |
| Tabela 4 – Diferenças entre a adsorção química e física | 29 |
| Tabela 5 – Porcentagem de perda de massa dos híbridos através do TGA..... | 64 |
| Tabela 6 – Análise de BET para os adsorventes QS, QSP1 e QSP2..... | 65 |
| Tabela 7 – Propriedades do biodiesel antes e após processo de adsorção com os adsorventes QS e QSP2 | 77 |
| Tabela 8 – Resultados da análise de mono, di e triglicerídeos via HPLC (50 mg de ads/10 mL de bio velho* | 78 |
| Tabela 9 – Resultados da análise de mono, di e triglicerídeos via HPLC (100 mg de ads/10 mL de bio velho | 79 |
| Tabela 10 – Resultados da análise de mono, di e triglicerídeos via HPLC (50 mg de ads/10 mL de bio novo..... | 79 |
| Tabela 11 – Resultados da análise de mono, di e triglicerídeos via HPLC (100 mg de ads/5 mL de bio novo)..... | 80 |
| Tabela 12 – Resultados da análise de mono, di e triglicerídeos via HPLC (100 mg de ads seco/5 mL de bio novo) | 80 |
| Tabela 13 – Massa de adsorvente pelo volume de biodiesel purificado (vazão: 2 mL/min) ... | 85 |
| Tabela 14 – Principal mecanismo de oxidação do biodiesel: auto-oxidação..... | 91 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-----------------|--|
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| Ads | Adsorvente |
| ANP | Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis |
| ASTM | American Society for Testing and Materials |
| Bio | Biodiesel |
| CEN | European Committee for Standardization |
| Cf | Concentração final do adsorbato na solução |
| Ci | Concentrações inicial do adsorbato na solução |
| Di | Diglicerídeos |
| EN | Norma Européia |
| FTIR | Espectroscopia de Infravermelhos com transformadas de Fourier |
| G ads | Energia livre de Gibbs relativa à adsorção |
| GL | Glicerol Livre |
| H ads | Entalpia relativa à adsorção |
| HPLC | Cromatografia Líquida de Alta Performance |
| K ⁺ | Cátion Potássio |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| Mono | Monoglicerídeos |
| Na ⁺ | Cátion Sódio |
| Q | Teor de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente |
| QS | Híbrido Quitosana-Sílica |
| QSPs | Compostos Quitosana-Sílica produzido com uma, duas ou três horas de reação com íon periodato |
| QSP1 | Composto Quitosana-Sílica produzido com uma hora de reação com íon periodato |
| QSP2 | Composto Quitosana-Sílica produzido com duas hora de reação com íon periodato |
| QSP3 | Composto Quitosana-Sílica produzido com três hora de reação com íon periodato |
| S ads | Entropia relativa à adsorção |
| T | Temperatura |
| TEOS | Tetraetilortosilicato |
| TGA | Análise Termogravimétrica |

Sumário

| | |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 15 |
| 2 OBJETIVOS | 17 |
| 3 REVISÃO | 18 |
| 3.1 Biodiesel | 18 |
| 3.2 Processos de Purificação de Biodiesel | 25 |
| 3.2.1 Purificação com água | 26 |
| 3.2.2 Purificação à seco | 26 |
| 3.3 Adsorção | 28 |
| 3.3.1 Adsorventes para purificação de biodiesel | 30 |
| 3.4 Quitosana e derivados | 35 |
| 3.4.1 Materiais híbridos - Processo sol-gel | 37 |
| 3.4.2 Oxidação da quitosana | 39 |
| 4 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS | 43 |
| 4.1 Síntese do Híbrido Quitosana-Sílica (QS) | 43 |
| 4.2 Sínteses dos compostos SQP1e SQP2 | 43 |
| 4.2.1 Ajuste de condições | 44 |
| 4.2.2 Síntese otimizada | 44 |
| 4.3 Caracterização dos Adsorventes | 45 |
| 4.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR-ATR) | 45 |
| 4.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA) | 45 |
| 4.3.3 Área superficial total (método BET) | 45 |
| 4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 46 |
| 4.3.5 Espectroscopia de espalhamento Raman | 46 |
| 4.3.6 Difratometria de Raio X | 46 |
| 4.4 Preparo do Biodiesel | 46 |
| 4.5 Processos de Purificação do Biodiesel | 47 |
| 4.5.1 Ensaio preliminares | 47 |
| 4.5.2 Estudos em batelada (glicerol) | 48 |
| 4.5.3 Outros parâmetros (Monoglicerídeos, Diglicerídios, Triglicerídios, Alcalinidade combinada, Índice de acidez e Fluorescência) | 50 |
| 4.5.4 Ensaio em fluxo | 52 |
| 4.6 Interação dos Adsorventes com Biodiesel | 52 |
| 4.6.1 Adsorventes após adsorção | 53 |
| 4.6.2 Biodiesel estocado | 53 |
| 5. Resultados e Discussões | 54 |
| 5.1 Sínteses | 54 |
| 5.1.1 Síntese do híbrido Quitosa-Sílica | 54 |

| | |
|---|----|
| 5.1.2 Sínteses dos materiais QSPs..... | 56 |
| 5.2 Preparo do biodiesel | 58 |
| 5.3 Caracterização dos Adsorventes | 58 |
| 5.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)..... | 58 |
| 5.3.1.1 FTIR do híbrido Quitosa-Sílica..... | 58 |
| 5.3.1.2 FTIR dos adsorventes QSP1, QSP2 e QSP3..... | 59 |
| 5.3.2 RAMAN | 61 |
| 5.3.3 Análises Termogravimétricas | 63 |
| 5.3.4 Área superficial total (método BET) | 65 |
| 5.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura..... | 67 |
| 5.3.6 Difractometria de Raio X..... | 69 |
| 5.4 Estudos de Adsorção (batelada)..... | 71 |
| 5.4.1 Determinação de glicerol livre – Curva de analíca | 73 |
| 5.5 Cinética e Isotermas de Adsorção | 74 |
| 5.5.1 Cinética..... | 74 |
| 5.5.2 Isotermas de Adsorção..... | 75 |
| 5.6 Outros parâmetros..... | 77 |
| 5.6.1 Alcalinidade (sabão) e Acidez..... | 77 |
| 5.6.2 Monodiglicerídeos, Diglicerídeos e Triglicerídeos..... | 78 |
| 5.7 Testes de adsorção em fluxo com o adsorvente QS | 80 |
| 5.7.1 (1ª etapa)..... | 81 |
| 5.7.2 (2ª etapa)..... | 82 |
| 5.7.3 (3ª etapa)..... | 83 |
| 5.8 Interação dos adsorventes com biodiesel..... | 87 |
| 5.8.1 FTIR..... | 88 |
| 5.8.2 Fluorescência e acidez..... | 89 |
| 6 Conclusões..... | 92 |

1 INTRODUÇÃO

Constata-se nas últimas décadas a diminuição das reservas de petróleo e o aumento da demanda por combustíveis. Esses fatos, aliados aos danos causados ao meio ambiente pela queima de combustíveis de origem fóssil, motivam o desenvolvimento e utilização de biocombustíveis.

O biodiesel tem se mostrado um biocombustível atrativo por ter rendimento similar ao diesel e contribuir menos para o efeito estufa, com diminuição na emissão de dióxido de carbono e óxidos de enxofre, hidrocarbonetos, materiais particulados durante o processo de combustão.

O processo de produção de biodiesel mais utilizado na indústria é o de transesterificação, que necessita de uma etapa de purificação para que o biocombustível atenda as especificações exigidas para a comercialização em relação aos seus contaminantes, entre eles destaca-se, o glicerol livre.

Este contaminante, nos motores do ciclo diesel, tende a polimerizar e provocar sedimentação em partes móveis, corrosão de metais não ferrosos que, conseqüentemente, acarretará obstruções dos filtros e problemas no sistema de injeção (ATADASHI et al., 2011). Além de gerar emissões nocivas com sua queima.

A literatura apresenta trabalhos que utilizaram biomassa (argilas, bambu, bagaço de cana-de-açúcar, cascas de arroz), polímeros, resinas e materiais à base de sílica com o objetivo de purificar biodiesel. Porém, ainda busca-se um material que remova todas as impurezas, possa ser regenerado e ser utilizado em escala industrial com baixo custo. Tal constatação motiva desenvolvimento um biomaterial adsorvente a partir de quitosana que atue na purificação de biodiesel.

A quitosana pode ser modificada através de reações que possam adicionar ou substituir grupos funcionais e/ou compostos inorgânicos, como forma de aumentar poder de adsorção.

Para este estudo, a modificação escolhida foi a esterificação com tetraetilortosilicato (TEOS) através do processo sol-gel, seguida pela oxidação parcial com o íon periodato. Sendo sintetizados três bioadsorventes (QS, QSP1 e QSP2) e caracterizados pelas técnicas de FTIR, BET, TGA, MEV, Raio X, e Raman.

O desempenho dos adsorventes produzidos foram investigadas na purificação de biodiesel de óleo de soja, produzido pela rota metílica, através da remoção de glicerol livre, sabão, índice de acidez, monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos.

Isotermas de adsorção do glicerol foram realizadas nas temperaturas 25, 55 e 70°C e, por fim, investigou-se a estabilidade do biodiesel purificado e estocado por 3 meses, através de análises fluorimétrica e de acidez.

Os resultados comprovaram a eficiência dos bioadsorventes na remoção de glicerol, sabão, diglicéridos e triglicérides. As isotermas de adsorção mostraram que o aumento da temperatura de 25 °C a 55 °C favoreceu o processo de adsorção e a cinética de remoção mais rápida foi obtida com QSP2 pois em uma hora alcançou a concentração de glicerol especificada pelas agências reguladoras (0,02%). Constatou-se que os adsorventes interagem de maneira diferente com o biodiesel de soja e as amostras tratadas com QSP2 foram mais resistentes à oxidação, o que lhe conferiu vantagem sobre o QS.

Os resultados apresentaram a possibilidade de produzir materiais híbridos de quitosana com aplicações promissoras na purificação de biodiesel. E as modificações químicas realizadas na quitosana, esterificação e oxidação, corroboraram na remoção de glicerol livre e outras impurezas presentes no biodiesel.

2 OBJETIVOS

Geral:

Desenvolver um bioadsorvente a partir de quitosana através da modificação química com tetraetilortossilicato seguida da oxidação parcial com o íon periodato para purificação de biodiesel de óleo de soja.

Específicos:

1. Sintetizar derivados de quitosana com tetraetilortossilicato (TEOS) e periodato de potássio;
2. Caracterizar os materiais híbridos formados através de técnicas como Microscopia de Varredura Eletrônica, Análise Termogravimétrica (TGA), Adsorção de Nitrogênio (BET), Raio X, Espectroscopias de Infravermelho (FTIR) e Espectroscopia Raman;
3. Utilizar os materiais obtidos (QS, QSP1 e QSP2) na purificação de biodiesel produzido de óleo de soja, pela rota metílica, com catálise alcalina homogênea;
4. Realizar estudos de adsorção do glicerol livre (cinética e isotermas de adsorção) e outros contaminantes em batelada e em fluxo.
5. Avaliar o processo de purificação através das análises de glicerol livre, alcalinidade combinada (sabão), índice de acidez, monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos.

3 REVISÃO

3.1 Biodiesel

Os biocombustíveis são produzidos a partir de materiais orgânicos, como por exemplo, produtos agrícolas, plantas oleaginosas e biomassa florestal. Dentre os biocombustíveis (etanol, metanol, metano, carvão vegetal), destaca-se o biodiesel (PALACIO et al., 2012).

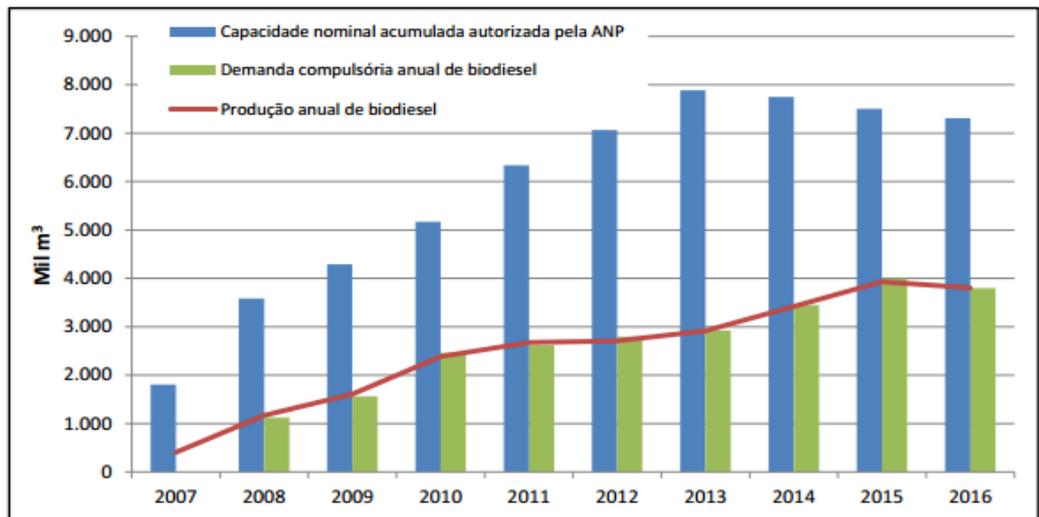
O biodiesel é um combustível biodegradável similar ao diesel de petróleo, produzido a partir de óleos vegetais e gorduras de animais, sendo apresentado como uma grande alternativa na diminuição de poluentes. Este pode ser utilizado puro ou misturado com diesel de petróleo em diversas proporções, em motores de ignição à compressão, sendo estas misturas fornecidas por siglas (denominadas blendas), como por exemplo, B8 (8% de biodiesel misturado ao diesel de petróleo).

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, define o biodiesel como “combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução”(BRASIL, 2014).

Segundo dados da ANP (BRASIL, 2017), existem no Brasil 50 plantas produtoras de biodiesel autorizadas para operação no país, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 21.781,81 m³/dia. E existe a perspectiva de aumentar esse volume em 11,52 % com a finalização das obras de construção e posterior autorização para operação de 3 novas plantas e ampliação de mais 2 usinas.

A produção de biodiesel no Brasil, juntamente com a capacidade nominal e a demanda compulsória nos últimos anos (2007- 2016) é apresentada na Figura 1.

Figura 1 – Produção de biodiesel de 2007 – 2016

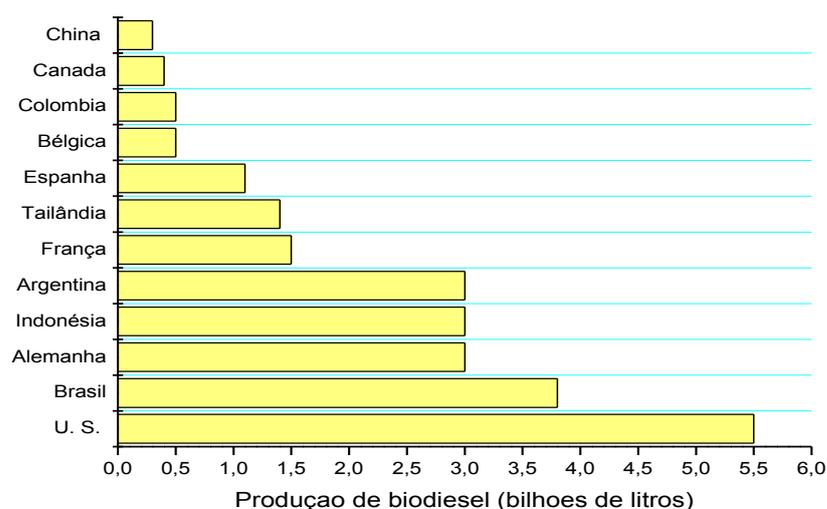


Fonte: BRASIL, 2017.

Na Figura 1 observa-se que a produção de biodiesel no Brasil tem acompanhado sua demanda; sendo esta, crescente até 2015 e em 2016 apresenta uma queda de 5 % devido a estagnação da economia brasileira. Também podemos perceber através dos números de produção e capacidade nominal acumulada a ociosidade das usinas diante da capacidade de produção, fato que os produtores esperam amenizar nos próximos anos e impulsionar o país à liderança mundial dos países produtores de biodiesel.

Atualmente o Brasil é segundo maior produtor mundial (Figura 2), atrás apenas dos Estados Unidos. O país produziu 3,8 bi de litros de biodiesel em 2016 e a expectativa para esse ano é de 4,3 bi de litros. A estimativa de crescimento para os próximos anos pode ser vislumbrada no cronograma que entrou em vigor neste ano com a adição de 8% na mistura do diesel, sendo previsto a adição de 9% em 2018 e 10% em 2019. Espera-se produzir 5,75 bi de litros de biodiesel em 2019 utilizando-se 75% da capacidade instalada (NAVARRO, 2016).

Figura 2 – Produção dos maiores produtores mundial de biodiesel em 2016

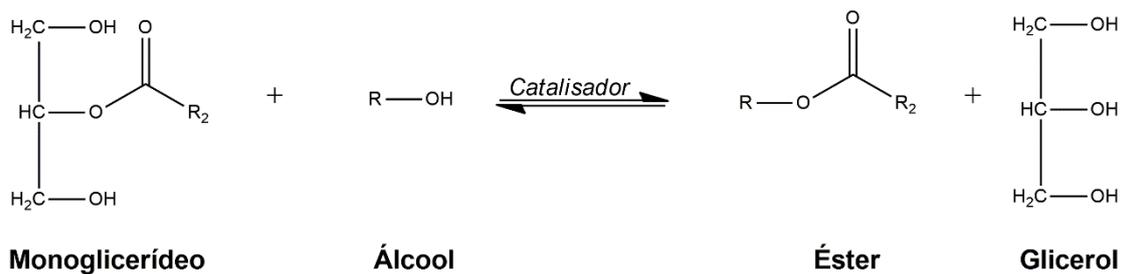
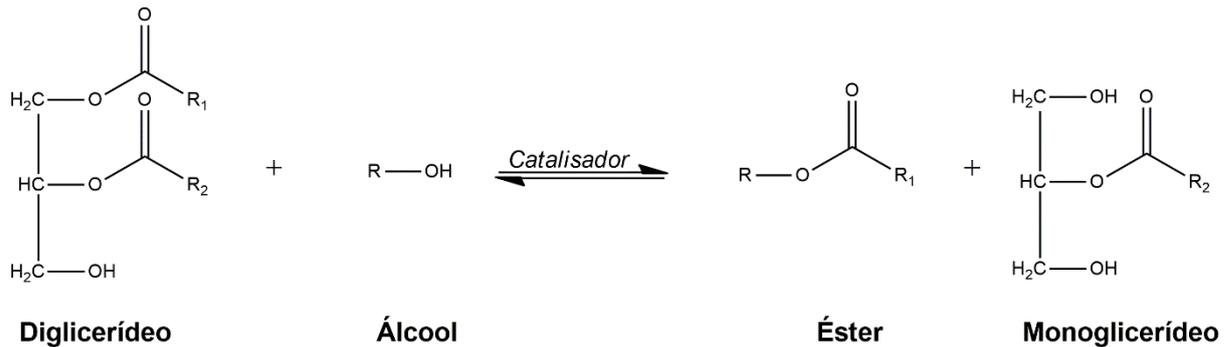
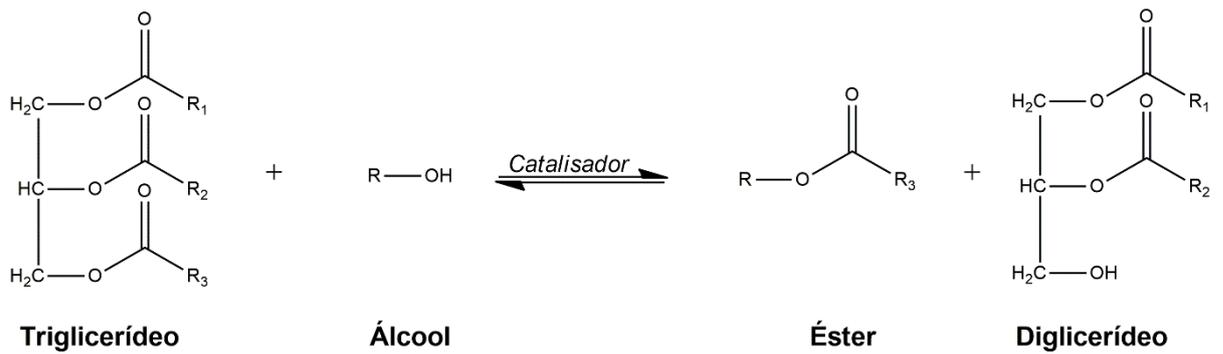


Fonte: Adaptado de Produção de Biodiesel, 2017.

A produção do biodiesel pode ocorrer através dos processos de craqueamento, esterificação ou transesterificação. O processo mais utilizado na indústria é o de transesterificação em meio alcalino que, de acordo com Dabdoub (2009), é a transformação de um éster carboxílico em outro, através da troca do grupo RO- presente no éster original, por outro grupo semelhante proveniente de um álcool na presença de um catalisador alcalino.

A reação se processa em três etapas consecutivas, conforme Figura 3. Na primeira etapa ocorre a conversão de uma molécula de triglicerídeo em diglicerídeo, em seguida ocorre a conversão do diglicerídeo em monoglicerídeo e, por fim, o monoglicerídeo forma uma molécula de glicerol, fornecendo em cada etapa uma molécula de éster de cada glicerídeo.

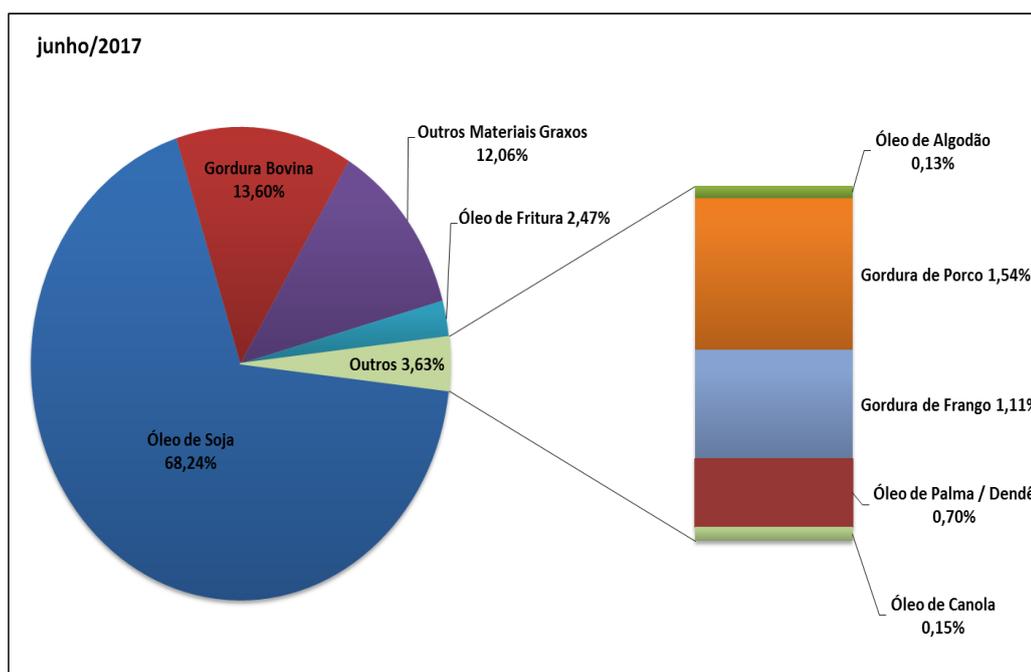
Figura 3 – Esquema das etapas da transesterificação (formação dos ésteres)



Fonte: Adaptado de SALLEH, 2011.

O biodiesel pode ser produzido a partir de muitas matérias-primas, tais como óleos vegetais (soja, milho, algodão, girassol, canola, palma, mamona, palma, dendê, etc.), gorduras animais, óleos residuais e até ácidos graxos livres. Porém, dentre as matérias primas utilizadas para produzir biodiesel, é o óleo de soja a mais utilizada. Dados da produção apresentados pela ANP (BRASIL, 2017) mostram que 68,24% da matéria-prima processada se refere ao óleo de soja, seguida da gordura bovina com 13,60% (Figura 4).

Figura 4 – Matérias-primas utilizadas para produzir biodiesel (perfil nacional)



NOTAS: 1. O percentual de matéria-prima apresentado se refere ao total de matéria-prima processada e foi extraído do Sistema de Movimentação de Produtos da ANP, última atualização em 16/08/2017; 2. Outros materias graxos = mistura de matérias-primas em tanque e reprocessamento.

Fonte: Brasil, 2017.

Na Tabela 1 pode-se observar a distribuição por região das diferentes matérias-primas utilizadas no processamento de biodiesel, buscando aproveitar ao máximo as potencialidades regionais. O óleo de soja apresenta-se como a matéria-prima mais utilizada em quase todas as regiões, com exceção da região Sudeste, onde é mais utilizada a gordura bovina (52,34%).

Tabela 1 – Percentual das matérias primas utilizadas para produção de biodiesel por região em janeiro de 2017

| Matéria-Prima | Região | | | | |
|-------------------------|--------|----------|--------------|---------|---------|
| | Norte | Nordeste | Centro-Oeste | Sudeste | Sul |
| Óleo de soja | | 47,02 % | 75,65 % | 26,72 % | 65,35 % |
| Gordura bovina | 100 % | 20,61 % | 4,07 % | 52,34 % | 18,59 % |
| Óleo de algodão | | 5,77 % | | | |
| Outros materiais graxos | | 7,08 % | 20,05 % | 1,37 % | 2,82 % |
| Óleo de fritura usado | | 0,03 % | 0,12 % | 7,26 % | 0,14 % |
| Gordura de porco | | | 0,09 % | 0,01 % | 9,72 % |
| Gordura de frango | | | 0,02 % | 1,18 % | 1,05 % |
| Óleo de palma / dendê | | 19,49 % | | 11,11% | |
| Óleo de colza / canola | | | | | 2,34 % |

NOTA: O percentual de matéria-prima apresentado se refere ao total de matéria-prima processada e foi extraído do Sistema de Movimentação de Produtos da ANP em 20/03/2017.

Fonte: ANP, 2017.

Vários álcoois podem ser utilizados para produzir biodiesel: metanol, etanol, 1-propanol, isopropanol, n-butanol, 2-butanol e isobutanol. Porém, os mais apropriados são os de cadeia curta e baixa massa molecular (C1-C4), pois quanto menor for o tamanho da cadeia, maior será a facilidade do álcool de reagir. Segundo Angarita (2012) “As reações que utilizam álcool de cadeia longa devem ser realizadas numa faixa de temperatura mais alta, ou então deve-se usar uma maior quantidade de álcool, ou catalizador, para haver deslocamento do equilíbrio da reação no sentido dos produtos”.

O álcool metílico é o mais utilizado, pois apresenta grandes vantagens, como por exemplo, altos rendimentos, menores preço e consumo em relação ao uso do álcool etílico. Entretanto, a utilização do etanol no Brasil é atrativa, pelo país ter produção em grande escala a partir de fontes renováveis e ser menos tóxico.

Após a reação e separação do glicerol, o biodiesel precisa ser purificado, pois contem resíduos de álcool, catalisador, sabão, triacilgliceróis e produtos intermediários (monoacilgliceróis e diacilgliceróis). A etapa de purificação é necessária para que o biodiesel produzido atenda as especificações exigidas para a comercialização.

No Brasil, o biodiesel deve atender às especificações estabelecidas pela ANP, em sua Resolução ANP nº 45/2014, enquanto que, nos Estados Unidos, vale a norma ASTM D6751 da American Society for Testing and Materials (ASTM) e na Europa, a norma EN 14214 do European Committee for Standardization (CEN) (KNOTHE et al., 2006). A Tabela 2 apresenta as especificações de qualidade do biodiesel estabelecidas no Brasil, Estados Unidos e União Européia.

Tabela 2 – Propriedades, especificação e valores limites de qualidade do biodiesel

| CARACTERÍSTICA | UNIDADE | Brasil ABNT | EUA ASTM D | UE EN/ISO |
|---|--------------------|----------------|---------------|--------------|
| Aspecto | - | (1) | - | - |
| Massa específica a 20° C | kg/m ³ | 850 a 900 | -- | 850 – 900b |
| Viscosidade Cinemática a 0°C | mm ² /s | 3,0 a 6,0 | 1,9 -6,0 | 3,5 - 5,0 |
| Teor de água, máx. | mg/kg | 200,0 | 500 | 500 |
| Contaminação Total, máx. | mg/kg | 24 | -- | 24 |
| Ponto de fulgor, mín. | °C | 100,0 | 130 | 120 |
| Teor de éster, mín | % massa | 96,5 | -- | 96,5 |
| Cinzas sulfatadas, máx. | % massa | 0,020 | -- | 0,02 |
| Enxofre total, máx. | mg/kg | 10 | 15 | 10 |
| Sódio + Potássio, máx. | mg/kg | 5 | Anotar | 5 |
| Cálcio + Magnésio, máx. | mg/kg | 5 | - | 5 |
| Fósforo, máx. | mg/kg | 10 | 10 | 10 |
| Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx. | - | 1 | 3 | 1 |
| Número Cetano | - | Anotar | 47 | 51 |
| Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. | °C | Por região | -- | Por região |
| Índice de acidez, máx. | mg KOH/g | 0,50 | 0,50 | 0,50 |
| Glicerol livre, máx. | % massa | 0,02 | 0,02 | 0,02 |
| Glicerol total, máx. | % massa | 0,25 | 0,25 | 0,24 |
| Monoacilglicerol, máx. | % massa | 0,7 | -- | 0,80 |
| Diacilglicerol, máx. | % massa | 0,20 | -- | 0,2 |
| Triacilglicerol, máx. | % massa | 0,20 | -- | 0,2 |
| Metanol e/ou Etanol, máx. | % massa | 0,20 | -- | 0,2 |
| Índice de Iodo | g/100g | Anotar | -- | -- |
| Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. | h | 6 | -- | 6,0 |

Nota (1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio.

Fonte: Adaptada de ANP, 2014.

A especificação brasileira é similar à europeia e americana, com flexibilização para atender às características de matérias-primas nacionais. Alguns itens possuem a informação “anotar”, significando que a ANP não estabeleceu um valor máximo ou mínimo. De acordo com Cavallari (2012), isto visa não criar obstáculos à utilização de algumas matérias-primas, como por exemplo, a mamona que tem viscosidade elevada e a soja e o girassol que apresentam alto índice de iodo.

3.2 Processos de Purificação de Biodiesel

A grande desvantagem da reação de transesterificação em meio alcalino está na dificuldade de purificar o biodiesel produzido. Esta etapa tem o objetivo de remover qualquer quantidade residual de catalisador, sabões, sais, álcool ou glicerina livre do biodiesel produzido (KNOTHE et al., 2006). Na Tabela 3 encontram-se algumas impurezas do biodiesel e suas conseqüências nos motores de ciclo diesel (FELIZARDO, 2013).

Tabela 3 – Impurezas e conseqüentes problemas nos motores

| Contaminação | Efeito | Problema |
|---|---|---|
| Catalisador (Na ⁺ , K ⁺) | Produção de partículas sólidas | Obstrução dos injetores Obstrução dos filtros |
| Água dissolvida Água livre em misturas | Formação de ácidos graxos Corrosão em todas as partes metálicas; Proliferação de bactérias; Aumento da condutividade elétrica. Corrosão de metais não ferrosos; | Corrosão e formação de depósitos |
| Glicerina livre mono e diacilgliceróis | Sedimentação em partes móveis. | Obstrução dos filtros e coqueificação nos injetores |
| Metanol livre | Corrosão do alumínio e do zinco; Diminuição do ponto de fulgor. | Corrosão |

Fonte: Adaptado de FERLIZADO, 2013.

Os processos de purificação de biodiesel podem se classificar em processos de purificação com água e processos de purificação à seco (ATADASHI et al., 2011; STOJKOVIĆ et al., 2014; BATENI et al., 2017).

3.2.1 Purificação com água

O método de purificação por via úmida é o mais utilizado nas usinas de biodiesel pelo baixo custo, simplicidade e eficiência. Porém tem como desvantagem a necessidade de grande quantidade de água e, conseqüentemente, a geração de grande volume de efluente que necessita de tratamento adequado (GRANADOS et al., 2007; NGAMCHARUSSRIVICHAI et al., 2008). Sendo necessário utilizar 3L de água para purificar cada litro de biodiesel produzido (DE BONI et al., 2007). Segundo Saifuddin e Chua (2004), 18% dos ésteres formados podem ser perdidos em emulsões quando há presença de sabões na mistura.

Diversas metodologias de lavagens são citadas na literatura, com água aquecida, água acidificada (ácidos mais utilizados: clorídrico, sulfúrico e fosfórico) e solventes (éter de petróleo, hexano) (ATADASHI et al., 2011; SRIVASTAVA, 2008; WANG, LIU e ZHANG, 2007) buscando-se reduzir a quantidade de água necessária e conseqüentemente a geração de efluentes.

As usinas que utilizam água acidificada para obter um biodiesel dentro do padrões de qualidade seguem as seguintes operações: lavagem ácida; secagem através de destilação para remover água e recuperar metanol (ATADASHI, AROUA e AZIZ, 2008); e filtração através de placas de sílica e terras diatomáceas para retirada de esteróis, estéril e partículas contaminantes (RUBIM, 2013).

Já o efluente gerado na lavagem é enviado para um filtro de malha grossa, em seguida para um separador de óleo e depois segue para um reator. Neste, ajusta-se o pH do efluente e adiciona-se um agente coagulante (cloreto férrico ou sulfato de alumínio) mais um polímero. Sendo o líquido enviado para tratamento biológico e o sólido enviado para leito de secagem (VELJKOVIĆ, STAMENKOVIĆ e TASIĆ, 2014).

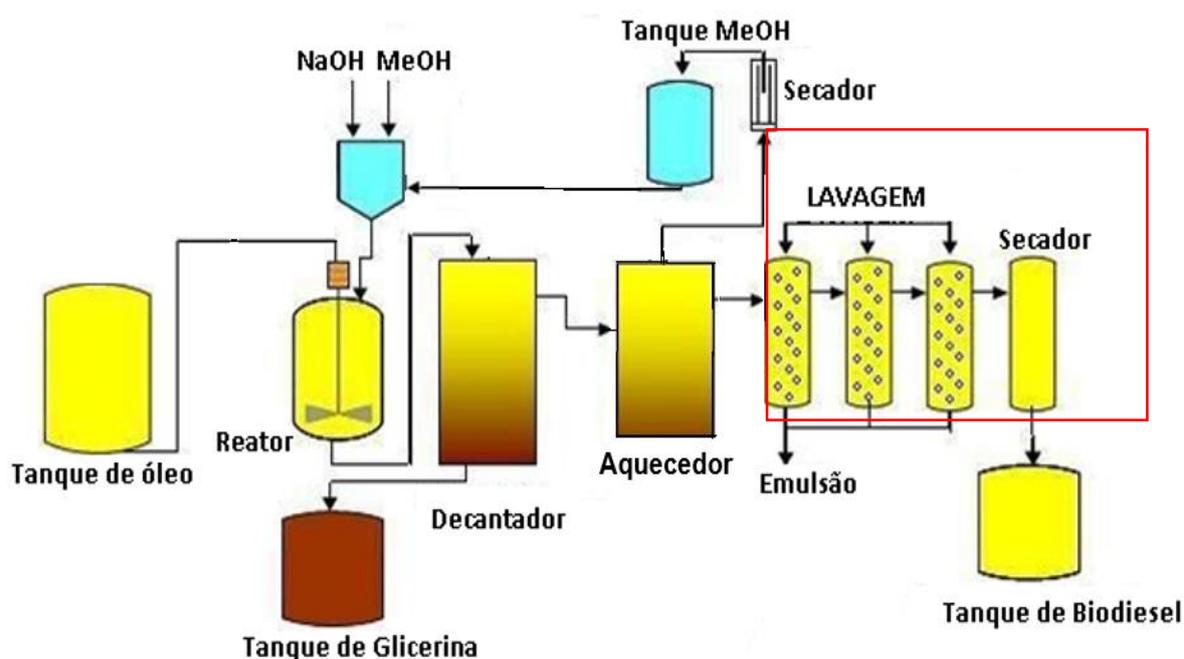
3.2.2 Purificação à seco

Diante da desvantagem existente na purificação por via úmida, processos de lavagem secos tem atraído a atenção dos produtores e pesquisadores. Esses processos baseiam-se nos mecanismos de filtração, adsorção física ou de permuta iônica (WALL et al., 2011).

A purificação utilizando adsorventes é bastante atrativa por apresentar a grande vantagem de eliminar a geração de efluentes e reduzir o tempo total de produção visto que elimina as etapas de lavagem e centrifugação.

A Figura 5 apresenta de forma resumida, um fluxograma com as principais etapas de produção do biodiesel. No reator ocorre a reação de transesterificação do óleo com álcool metílico misturado previamente ao catalisador hidróxido de sódio; após a reação, os produtos seguem para um decantador, onde ocorre a separação dos ésteres (fração menos densa) da glicerina (fração mais densa). Em seguida, a mistura de ésteres e contaminantes é aquecida para recuperar o excesso de álcool metílico. E por fim, o fluxograma evidencia as etapas que são eliminadas quando a purificação é realizada com adsorventes, a lavagem e a desumidificação (secador) dos ésteres. Sendo essas últimas operações suprimidas no processo de lavagem à seco (MAZZIERI, VERA e YORI, 2008).

Figura 5 – Fluxograma com as principais etapas de produção de biodiesel



Fonte: Adaptado de Biocombustíveis, 2017.

3.3 Adsorção

De acordo com Skoog et al. (2006), a adsorção é um fenômeno de superfície ou de interface que pode ser enunciado como um processo no qual uma substância gasosa, líquida ou sólida fica retida à superfície de um sólido. A adsorção também pode ser conceituada como uma tendência de acumulação de uma substância sobre outra. Pois estando duas fases imiscíveis em contato, os íons ou moléculas (adsorbato) de uma substância (líquida ou gasosa) tenderá a se concentrar na superfície do sólido (adsorvente) para neutralizar o desequilíbrio eletrônico existente no mesmo. Segundo Ciola (1981), “os átomos de qualquer superfície não possuem as forças de atração perpendiculares sobre seu plano balanceadas e, portanto, possuem certo grau de insaturação”. Sendo este grau de instauração maior nos materiais adsorventes.

A tendência a neutralizar essa insaturação ou desequilíbrio eletrônico, gera uma energia superficial, que é responsável pelos fenômenos de adsorção. Essa energia promove ligações de variadas intensidades. Havendo ligações fortes, a retenção de moléculas na superfície se dá até a saturação de sítios ativos, formando uma monocamada adsortiva por reações químicas, o que caracteriza a quimissorção (adsorção química), mas ocorrendo ligações fracas, acontece a fisissorção (adsorção física).

A adsorção química envolve interações químicas que favorecem a formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção. É um processo bastante específico, já que é necessário que haja uma interação direcionada entre o adsorvente e o adsorbato para que ocorra (NETZ e ORTEGA, 2002).

A adsorção física, chamada também de adsorção de Van der Waals, ocorre por forças de repulsão e dispersão, e forças eletrostáticas do tipo dipolo induzido. Este tipo de adsorção não altera as propriedades do adsorvente e geralmente é facilmente reversível, sendo o adsorbato liberado (dessorvido) com modificação de temperatura ou pressão (HUNTER, 1993). A Tabela 4 apresenta as características que diferenciam a adsorção química da física, sendo o adsorbato gasoso.

Tabela 4 – Diferenças entre a adsorção química e física

| | ADSORÇÃO FÍSICA | ADSORÇÃO QUÍMICA |
|---|---|--|
| Tipo de força | Van der Walls | Comparáveis às ligações químicas |
| Especificação | Não específica | Altamente específica |
| Número de camadas | Multicamadas | Monocamadas |
| Dissociação | Nenhuma dissociação das espécies adsorvidas | Pode envolver dissociação |
| Calor de adsorção (- ΔH_{ads}) | \cong 40 a 10 KJ/mol | \cong 40 a 1000 KJ/mol |
| Temperatura | Significante à baixas temperaturas | Possível em uma ampla faixa de temperatura |
| Reatividade química | Rápida, não ativada, reversível | Ativada, pode ser lenta e irreversível |

Fonte: Ruthven, 1984 *apud* Vasques, 2010.

Os dados de entalpia apresentados na Tabela 4 para sistemas sólido-gás, indicam que tanto a adsorção física quanto química é exotérmica. De acordo com a Equação 1, o processo será espontâneo ($\Delta G < 0$) se ocorrer um aumento da desordem na interface sólido-gás, ou seja, um aumento da entropia ($\Delta S > 0$) (CRINI e BADOT, 2007; NASCIMENTO et al., 2014).

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad \text{Equação 1}$$

O processo adsorativo pode ser quantificado pela expressão apresentada na equação 1.

$$Q = \frac{(C_i - C_f)V}{m} \quad \text{Equação 2}$$

Onde Q representa o teor de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente, C_i e C_f , são respectivamente, as concentrações inicial e final do adsorbato na solução, V é o volume de solução de adsorbato e m a massa de adsorvente (NASCIMENTO, 2014).

Os materiais adsorventes comercializados são sólidos porosos em formatos variados (grânulos, esferas, cilindros e flocos) e contêm áreas superficiais de 300 a 1200 m²/g (SEADER e HENLEY, 2006). Eles podem ser do tipo inorgânicos, orgânicos ou poliméricos. De acordo com Sing (1998) são classificados pelo diâmetro de poros em microporosos (< 2 nm), mesoporosos (2-50 nm) e macroporos (> 50nm).

3.3.1 Adsorventes para purificação de biodiesel

Os adsorventes Magnesol® (fornecido por Dallas Corporation) e as resinas Purilite® PD206 (fornecida por Purolite) e Amberlite® BD10 Dry (fornecida por Rohm & Haas) são comercializados para a purificação de biodiesel (PICCIN, 2015). A literatura (SABUDAK e YILDIZ, 2010; FACCINI et al., 2011) apresenta trabalhos com esses materiais e também pesquisas com argilas e outros minerais (BERRIOS et al., 2011; DE PAULA et al., 2011; GUIMARAES et al., 2014), biomassas (GOMES et al., 2015; SQUISSATO et al., 2015; ALVES et al., 2016) e sílicas (YORI et al., 2007; MAZZIERI, VERA E YORI, 2008; VERA et al., 2011; MANUALE et al., 2014; FADHIL E ABDULAHAD, 2016) todos buscando purificar biodiesel de forma eficiente e economicamente viável.

Sabudak e Yildiz (2010) compararam o desempenho do Magnesol, da resina Purolite e lavagem aquosa na purificação de biodiesel produzido a partir de metanol e óleo usado em frituras. A adsorção em Magnesol foi realizada em batelada, com 1% em massa de adsorvente, temperatura de 70-80°C e agitação por 1 h. Já a adsorção em resina PD206 foi realizada em fluxo contínuo, à temperatura ambiente. Os autores relataram que a resina Purolite e o Magnesol apresentaram desempenhos semelhantes entre si e levemente superiores ao da lavagem aquosa.

Faccini et al. (2011) estudaram a purificação de biodiesel de soja produzido por rota metálica e catálise alcalina, utilizando como adsorventes: sílica; Amberlite BD10 DRY; Purolite PD 206; e Magnesol. A eficiência dos adsorventes foi analisada através da remoção de sabão, potássio e glicerina livre e ligada. Os melhores resultados foram obtidos com sílica a 2% e Magnesol a 1%.

A adsorção de glicerol em uma resina sulfonada, desenvolvida a partir da resina Amberlite foi avaliada por Chen et al (2012). Ensaios de equilíbrio foram realizados em temperaturas de 303-323 K. Sendo o modelo de isoterma de Freundlich o que

mais se ajustou aos dados obtidos ($r^2 > 0,98$) e o parâmetro do modelo $1/n$ implicou que o processo de adsorção foi favorável.

A remoção de sabão de biodiesel metílico, obtido por catálise heterogênea, foi estudada por Ferrero et al (2014) utilizando como adsorvente a resina Pirolite (6% em peso) e uma membrana cerâmica (0,1 μm). Os dois processos foram eficientes, porém o biodiesel bruto necessitou de um pré-tratamento com carbonato de sódio (Na_2CO_3).

Experimentos com silicato de magnésio e a argila bentonita nas concentrações de 0,5; 0,75 e 1,0% (em relação à massa de biodiesel) foram realizados por Berrios et al (2011) para remoção de metanol, glicerol e sabões de biodiesel. Os ensaios foram realizados em batelada, sob agitação (200, 400 e 600 rpm) durante 15 minutos e em seguida o produto foi centrifugado a 4000 rpm durante 10 minutos. O silicato de magnésio conseguiu remover 98% de metanol, 67-92 % de sabão e 15-55% de glicerol. E a bentonita conseguiu remover 98% de metanol, de 24-40% de sabão e 15-20% de glicerol.

As argilas bauxita, bentonita e atapulgita também foram utilizadas como adsorventes na purificação de biodiesel metílico de óleo de soja usado em frituras. A argila que apresentou melhor desempenho em termos de remoção de glicerina livre e sabão foi a bentonita a 3% (em relação ao volume de biodiesel). Porém, todas as argilas e principalmente a atapulgita, contribuíram com o aumento de traços de água no biodiesel (DE PAULA, 2011).

A utilização de vermiculita (mineral argiloso) e diatomita (mineral arenoso) foram avaliados, por Guimaraes et al. (2014), como adsorventes na remoção de glicerol de biodiesel produzido a partir de óleo residual de frituras e metanol. Os resultados de sorção foram comparados com os obtidos usando a resina comercial Purolite® PD206. As análises de teor de glicerol livre (GL) foram realizadas por cromatografia gasosa. Tanto a vermiculita quanto a diatomita mostraram desempenho compatível com o da resina PD206 na remoção de glicerol livre do biodiesel.

Vasques et al. (2013) utilizaram como material adsorvente carbono ativado com ácido nítrico. No procedimento adicionou-se 5 g de carbono ativado em 50 mL de de ácido nítrico a 65%; a mistura foi aquecido a 60 ° C e mantido a esta temperatura com agitação constante durante 1 h; lavou-se o material com água destilada e secagem ocorreu a 110 ° C. Estudos de cinética (a 30 ° C) e isotermas de adsorção foram

obtidas a 20 ° C, 30 ° C e 40 ° C. Os resultados indicaram que a adsorção de glicerol aumentou com o uso de carbono ativado modificado quimicamente, mostrando que o pH tem uma forte influência na adsorção de glicerol.

Cascas de banana e cogumelo (*Pleurotus* espécies) foram utilizadas como adsorventes na purificação de biodiesel produzido a partir de óleo de pinhão manso (BANGA, VARSHNEY E KUMAR, 2015). Os autores compararam o desempenho desses materiais com a remoção obtida pelos adsorventes já comercializados, Amberlite BD10 DRY, Purolite PD 206 e Tulsion T-45BD. Os parâmetros avaliados foram: água, acidez, glicerina e glicerol livre. Os resultados mostraram que os adsorventes naturais foram considerados igualmente adequados na remoção de glicerina e glicerol livre, porém não conseguiu atingir o limites determinados para água e acidez.

Gomes e colaboradores (2015) utilizaram adsorventes naturais como celulose e amido de diferentes fontes (milho, batata, mandioca e arroz) na purificação de biodiesel produzido a partir de óleo de girassol. A eficiência dos processos de remoção de impurezas de biodiesel foi avaliada pela determinação do índice de acidez, alcalinidade combinada, glicerina livre e turbidez do biodiesel. Todos os adsorventes estudados apresentaram boa eficiência na remoção das impurezas e mostraram comportamento semelhante, independente do tipo ou quantidade de adsorvente empregado.

Alves e colaboradores (2016) estudaram a purificação de biodiesel utilizando com adsorvente o bagaço de cana-de-açúcar em três formas diferentes: bagaço de cana-de-açúcar cru (tal como recebido), bagaço pré-tratado com explosão de vapor e cinzas de bagaço. Os dados de adsorção de equilíbrio mostraram que a adição de apenas 0,5% em peso de bagaço de cana-de-açúcar removeu 40% da glicerina do biodiesel bruto e obtiveram um biodiesel com menos de 0,02% em peso de glicerina. Porém, em relação ao teor de água, as três formas do bagaço se mostraram ineficientes.

Estudos desenvolvidos por Squissato et al. (2015) analisaram a purificação de biodiesel utilizando com adsorvente a polpa do eucalipto. Avaliaram a influência do tamanho das fibras, a massa do adsorvente, o diâmetro da coluna e o auxílio de pressão para filtração. A melhor configuração do sistema obteve $0,0081 \pm 0,0001$ de

glicerol, $0,268 \pm 0,009\%$ (p/p) de metanol e 636 ppm de conteúdo de água (acima do permitido = 500 ppm).

Fadhil e Saeed (2015) utilizaram resíduos de chá foram utilizados como matéria prima na preparação de adsorventes para purificação de biodiesel. Esse material, após a remoção de algumas impurezas foi tratado com uma solução de ácido sulfúrico (50% em peso). O estudo de adsorção foi realizado em batelada e em coluna, sendo este último comparado com a uma zeólita. Análises de densidade, viscosidade cinemática, valor ácido, índice de refração, ponto de inflamação e sabão foram realizadas. Os resultados obtidos com o adsorvente sulfonado foram melhores que os obtidos com a zeólita e os autores atribuíram a eficiência à maior área superficial do adsorvente sulfonado.

Manique et al. (2012) estudaram a utilização de cinzas de cascas de arroz (1,2, 3, 4 e 5%) como adsorventes na purificação de biodiesel, obtido por transesterificação alcalina de óleo de fritura. Os resultados obtidos na concentração de 4% foram semelhantes aos obtidos com Magnesol a 1% (m/m) e solução ácida (2% H_3PO_4), porém, os autores apresentam esse material com a vantagem de utilização após a sua utilização como adsorvente na purificação do biodiesel. Pois as cinzas de cascas de arroz tem a possibilidade de reutilização na agricultura, como um corretivo para solo devido ao seu material orgânico biodegradável (glicerina, biodiesel, e sabão) e teor de potássio (catalisador).

Özgül-Yücel e Türkay (2003) utilizaram cinzas de cascas de arroz e sílica gel como adsorventes para reduzir o teor de ácidos graxos em biodiesel metílico. Para os estudos de adsorção, preparou-se soluções de biodiesel em hexano (2, 5 e 10% v/v) e utilizou-se 1, 2, 3 e 4 g dos adsorventes em 50 mL de cada solução. Os sistemas foram mantido sob agitação por 30 min, a 25°C. A eficiência de adsorção foi constatada com a redução do teor de ácidos graxos com o aumento da concentração de biodiesel e aumento da massa de adsorvente. Porém, utilizando-se maiores quantidades de cinzas de cascas de arroz, percebeu-se a adsorção dos ésteres metílico, fato não observado com a utilização da sílica. Os resultados demonstraram que ambos os adsorventes foram eficientes na redução dos teores de ácidos graxos livres, entretanto, a sílica gel obteve melhor desempenho.

Outros trabalhos também apresentaram a sílica como um adsorvente promissor na purificação de biodiesel (YORI et al., 2007; MAZZIERI et al., 2008; VERA et al., 2011; MANUALE et al., 2014; FADHIL e ABDULAHAD, 2016).

Yori e colaboradores (2007) utilizaram sílica gel na remoção de glicerol livre (GL) em biodiesel contendo de 0,1 a 0,2% de GL. Os experimentos foram realizados em fluxo contínuo e temperatura ambiente em uma coluna de aço inoxidável de 0,625 cm de diâmetro interno e 30 cm de comprimento, com velocidades intersticiais entre 3 e 11 cm/min. Os autores obtiveram uma capacidade adsorptiva de 0,130 g de glicerol livre por grama de sílica gel e constataram que o ponto de saturação do leito depende principalmente da taxa de alimentação, da concentração de glicerol, da massa de adsorvente e diâmetro da sílica.

Mazzieri, Vera e Yori (2008) utilizaram sílica gel para purificar biodiesel metílico (contaminado com água, metanol, monoglicerídeos e sabões) sendo avaliada a remoção de glicerol e monoglicéridos. Os autores constataram que adsorção de glicerol não é influenciada pela presença de pequenas quantidades de água e sabões. Já a presença de metanol e monoglicéridos reduz a capacidade de adsorção de glicerol devido à competição de sítios de adsorção da sílica.

Manuale et al. (2014) utilizaram três sílicas comerciais: 3000, 300B e 450 TriSyl (W.R. Grace Argentina SA) buscando adsorção das principais impurezas do biodiesel de soja (sabão, água, glicerol livre, metanol, monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos) e otimização da capacidade de adsorção da sílica. Para tal, 100 mL de biodiesel foram colocados em contato com os adsorventes (1,0 e 3,0 g) à temperatura selecionada (50, 65, 80 e 90° C) para um tempo de contato convenientemente escolhido (15-100 min). As melhores condições foram alcançadas utilizando a Sílica Trisyl 3000 a 0,2 bar, 90 ° C, com tempos de contato superiores a 45 min e 1,1% de adsorvente. Sob estas condições foi possível eliminar totalmente o metanol e a água do meio sem afetar a adsorção de outras impurezas.

Os resultados dos trabalhos que utilizaram sílicas para purificação de biodiesel indicam que é possível obter um biodiesel que satisfaça as principais especificações exigidas pelas agências regulamentadoras, porém ainda se faz necessário estudos visando sua regeneração e redução de custos.

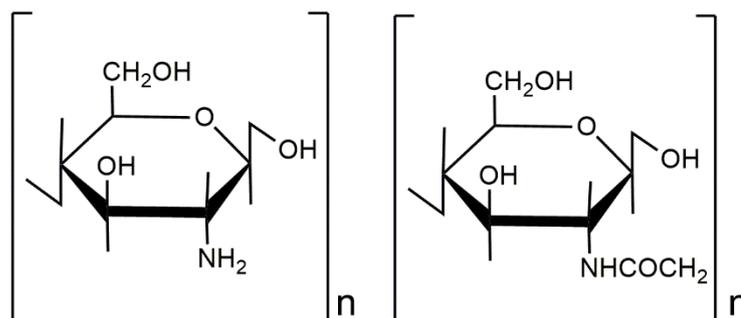
3.4 Quitosana e derivados

A pesquisa de materiais adsorptivos que possam ser aplicados na purificação de biodiesel continua sendo de grande importância visto que mesmo diante dos problemas que a lavagem com água acarreta ainda é o método mais utilizado.

Uma matriz bastante atrativa para estudos é a quitosana, um biopolímero policatiônico natural, derivado da quitina (WU, 2002; BAYRAMOĞLU, 2017).

A quitina é a segunda substância mais abundante da costa terrestre, sendo encontrada principalmente nas carapaças de caranguejo e camarão (HEIN et al., 2008). A produção de quitosana ocorre através da reação de desacetilação da quitina, geralmente com NaOH por processo termoquímico a 110-115°C (MENDES et al., 2011). Para o biopolímero ser considerado quitosana, a quitina deve apresentar grau de desacetilação superior a 60% (KUMAR et al., 2004) (Figura 6).

Figura 6 – Estruturas da quitosana e da quitina, respectivamente.



Fonte: Adaptado de Kumirska, 2011.

A estrutura química da quitosana é formada por unidades estruturais de 2-amino-2-desoxi-*D*-glicopirranose (*GlcN*) e 2-acetamido-2-desoxi-*D*-glicopirranose (*GlcNAc*) unidas por ligações glicosídicas do tipo β (1 \rightarrow 4) (GONSALVES et al., 2011). Ela apresenta grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, além de hidroxilas e amins que lhe possibilita grande poder de adsorção (JANSSON-CHARRIER et al., 1996). Sendo utilizada como adsorvente de diversas espécies tais como íons metálicos, compostos aromáticos, ácidos orgânicos e inorgânicos e corantes.

Dentre as propriedades mais relevantes da quitosana podemos citar a biocompatibilidade, biodegradabilidade e suas características físicas e químicas, que possibilitam a preparação de materiais poliméricos com diferentes formas (géis, flocos, fibras, pérolas, microesferas e nanopartículas) lhe permitindo atuar em diversas áreas (KRAJEWSKA, 2004; DUTTA et al., 2004).

- Tratamento de efluentes : remoção de metais pesados, floculação/coagulação de corantes e proteínas (NO e MEYERS, 2000; KAMARI, NGAH e LIEW, 2009).
- Cosméticos: creme hidratante, cremes corporais, loção para banho (KRAJEWSKA, 2004; DUTTA et al., 2004).
- Alimentos: anti colesterol e gordura, conservante, material de embalagem, aditivo para alimentação animal (KRAJEWSKA, 2004; DUTTA et al., 2009).
- Medicina: pode ser empregada como agentes bacteriostáticos fungistáticos, veículos de entrega de drogas, sistemas de liberação controlada de drogas, células artificiais, cicatrização de feridas (pomadas / curativos), membranas de hemodiálise, lentes de contato lentes, pele artificial, suturas cirúrgicas e na engenharia de tecidos (KRAJEWSKA, 2004; HEIN et al., 2008; FELSE e PANDA, 1999).
- Biotecnologia: como matrizes cromatográficas, membranas para separações e na imobilização enzimática / celular (KRAJEWSKA, 2004).
- Agricultura: revestimento de sementes e fertilizantes; e liberação agroquímica controlada (SYMONDS et al., 2016).
- Papel: devido a semelhança química com a celulose, a quitosa é utilizada na indústria de papel para fortalecer o papel reciclado e aumentar a simpatia ambiental das embalagens e outros produtos (DUTTA et al., 2004).

As propriedades da quitosana, aliadas as possibilidades de modificação de sua estrutura, faz dela um biopolímero muito atrativo para pesquisa em materiais. Saifuddin, Refal e Kumaran (2014) desenvolveram um bioadsorvente a partir de quitosana para purificar glicerina oriunda da produção de biodiesel. Os autores

obtiveram percentagem de purificação de 93,1-94,2% (m / m) e resultados satisfatório em relação a remoção de cinzas, cor e monoglicérides.

A quitosana apresenta diversas possibilidades de reação com alongamento da cadeia (polimerização, copolimerização, híbridos dendímeros, ligações peptídica, hidrogéis) ou substituição de grupos (carboxialquilação, acilação, sulfatação, alquilação e oxidação) devido à presença de aminas e hidroxilas em sua estrutura (CHOPIN et al., 2014).

No presente trabalho foram exploradas a formação de um híbrido através do processo sol-gel e em seguida a reação de oxidação com o íon periodato.

3.4.1 Materiais híbridos - Processo sol-gel

De acordo com Saegusa (1995) são denominados materiais híbridos aqueles constituídos pela combinação dos componentes orgânicos e inorgânicos que, normalmente, apresentam propriedades complementares, dando origem a um único material com propriedades diferenciadas.

Entretanto, José e Prado (2005), mencionam que as propriedades de um material híbrido não são apenas a soma das contribuições individuais de seus constituintes, mas também são promovidas características únicas da combinação dos constituintes envolvidos. Segundo os autores, essas propriedades são determinadas principalmente em função da natureza de interação, que classifica os híbridos em três classes:

- I. Pontes de hidrogênio, forças Van der Waals e interações eletrostáticas;
- II. Ligações covalentes;
- III. Combinação das ligações e interações amencionadas em I e II.

Segundo Sanches et al. (2005) *apud* Zaldivar (2015) os híbridos orgânicos-inorgânicos apresentam as seguintes rotas de sínteses: 1. Reações de polimerização de precursores moleculares em solventes aquosos ou orgânicos (onde se inclui o processo sol-gel convencional); 2. Hibridização de nanoblocos; 3. Automontagem de nanocompositos. Dentre as rotas de sínteses destes híbridos o processo sol-gel é o mais utilizado.

Os primeiros relatos da técnica sol-gel datam de 1846 e 1864, quando os pesquisadores Ebelman e Graham observaram que a hidrólise de tetraortossilicato (TEOS), sob condições ácidas. Em escala industrial foi utilizado pela vez em 1939 pela Schot Glass para deposição de camadas delgadas de óxidos sobre vidros. Já a primeira patente na área de sol-gel foi concedida somente em 1943 (patente DE 736.411) à empresa alemã Jenaer Glaswer Schott & Gen. In Jena. para filme de silicato formado por imersão (BRAGA et al., 2014; HIRATSUKA, SANTILLI E PULCINELLI, 1995; FEDERMAN, 2004).

O interesse pelo método sol-gel é motivado pelo fato desta técnica proporcionar a obtenção de materiais com elevada pureza e homogeneidade à temperatura ambiente (ou próxima) e pressão ambiente. De acordo com Hiratsuka, Santilli e Pulcinelli (1995), o termo Sol-gel evidencia um processo de transição, em que uma solução (Sol) transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações químicas entre as partículas ou entre as espécies moleculares.

O processo sol-gel convencional, baseado em derivados alcóxidos, ocorre em duas etapas através das reações de hidrólise e condensação:

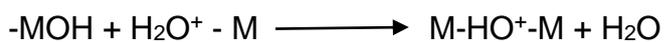
1. Hidrolise



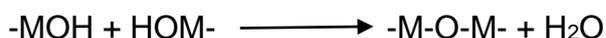
Onde M = Si, Sn, Ti, Al, Mo, etc.

2. Condensação por olação ou oxolação

Olação



Oxolação



Na primeira etapa, tem-se a hidrólise do precursor alcóxido de um metal ou de um semimetal que leva à formação de um produto hidroxilado e o álcool correspondente. Em seguida, ocorre uma condensação que pode se processar por olação ou oxolação para a formação de uma mistura coloidal chamada de “sol”. Na oxolação, a condensação ocorre entre o grupamento não hidrolisado do alcóxido e uma hidroxila ou entre duas hidroxilas (MENDES et al., 2011; JOSÉ e PRADO, 2005).

De acordo com Mendes et al. (2011) a reação da quitosana com tetraetilortossilicato (TEOS), através do processo sol-gel, dá origem a compósitos com interessantes propriedades térmicas, mecânicas e adsorptivas.

O TEOS apresenta em sua composição grupos silanóis (Si-OH) que facilmente se ligam as hidroxilas e as amins presentes na quitosana. Esses materiais apresentam propriedades que podem ser exploradas na purificação de biodiesel visto que os grupos aminos presentes na quitosana podem corroborar no processo de adsorção de impurezas higroscópicas.

Os híbridos orgânico-inorgânicos são aplicados em diversas áreas: biossensores, materiais estruturais, catálise, métodos de separação, nanoeletrônica, revestimentos, aplicações biomédicas e optica. (AL-SAGHEER e MUSLIM, 2010; LAN et al., 2010). Dentre as aplicações desses compósitos, a literatura aborda o uso como sorvente para uso em cromatografia de alta resolução (RASHIDOVA et al., 2014); adsorvente de corantes aniônicos (CESTARI E VIEIRA, 2005); híbrido com aplicações ópticas (SMITHA et al., 2008); imobilização de proteína bovina (LAN, 2010); suporte para imobilização de enzima (SIMÕES et al., 2011) e biossorvente para purificação de efluentes com metais tóxicos (BUDNYAK et al., 2015).

Recentemente, Sabourian e colaboradores (2016) desenvolveram um compósito nanofibroso de quitosana / tetraetilortossilicato / aminopropil trietoxissilano (CS / TEOS / APTES) com o objetivo de ter um material adsorvente com mais amins através de um processo de eletrofiação para remoção dos íons Ni (II), Cu (II) e Pb (II). As capacidades máximas de sorção para os íons Ni (II), Cu (II) e Pb (II) sobre os adsorventes nanofibrosos CS / TEOS / APTES foram 696,2, 640,5 e 575,5 mg/g, respectivamente.

3.4.2 Oxidação da quitosana

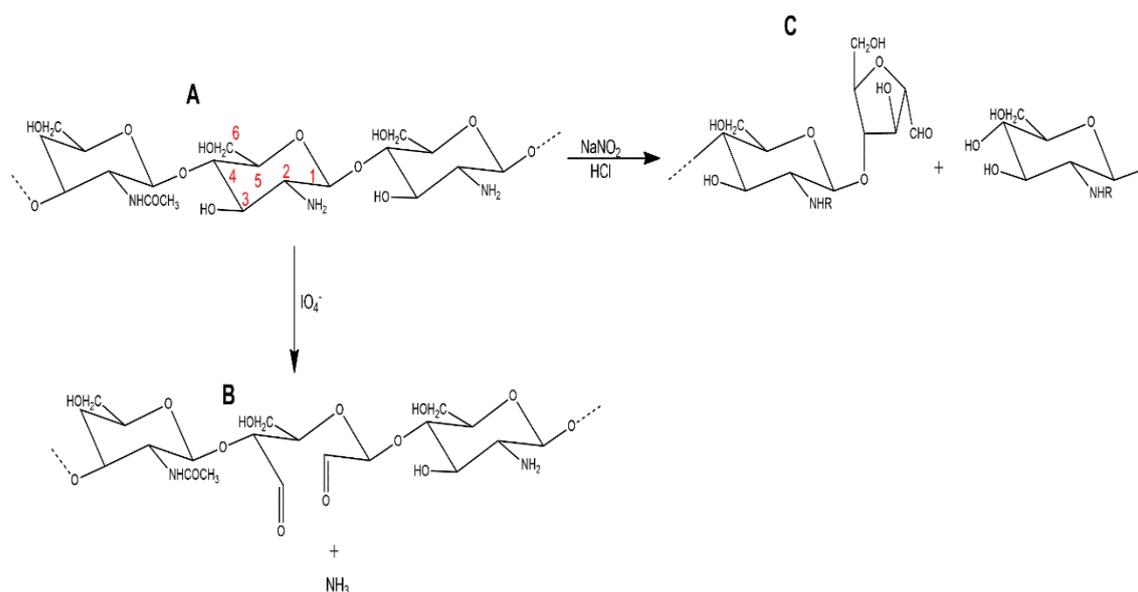
A reação de oxidação da quitosana pode ser obtida utilizando vários agentes oxidantes como o ozônio (YUE et al, 2009), o radical TEMPO (BORDENAVE, 2008), H₂O₂ (TIAN et al, 2003), CrO₃ + HClO₄, H₂O₂/Na₂WO₄ (TERADA et al., 2003), HNO₂ (TOMMERAAS et al 2001) e NaIO₄ (LV et al., 2013). Sendo a utilização do íon periodato estudada em detalhes por VOLD e CHRISTENSEN (2005), CHRISTENSEN, VOLD, VARUM (2008) e KRISTIANSEN, POTTHAST, CHRISTENSEN (2010).

A reação da quitosana com o íon periodato, diferente de outros agentes oxidativos clivando de forma seletiva a ligação C2-C3 pois de acordo com Carey e Sunberg (2007), o íon periodato forma um complexo que reage com carbonos que apresentam hidroxilas adjacentes ou outros grupos como aminas (nitrogênio também possui par de elétrons disponível) produzindo dialdeídos ou cetonas ou ácidos carboxílicos e amônia (Figura 7 B).

Segundo Charhouf et al (2014) “ estes aldeídos são capazes de existir em várias formas, e em solução, o equilíbrio ocorre entre as várias formas. Em água, eles podem existir com um hidratado, aldeído acíclico, hemiacetais ou hemaldais ou com combinações destes”.

As quitosanas funcionalizadas com aldeído quando preparados por reação com ácido nitroso (HNO_2), por exemplo, sofrem uma clivagem seletiva nos grupos aminas e 1,4 da ligação glicosídica, produzindo 2,5-anidro-D-manose (ALLAN E PEYRON, 1995). Segundo Solomons e Fryhle (2009), o sistema nitrito de sódio e ácido clorídrico forma o íon nitrosônio (ou nitrosila) que reage com aminas para produz o sal diazônio. Este sal é instável e se decompõe gerando um carbocátion que sofre um rearranjo seguido de contração do anel de 6 para 5 carbonos (Figura 7 C).

Figura 7 – Esquema das reações da quitosana com o íon periodato e ácido nitroso (NaNO_2/HCl). Sendo a quitosana (A), 2,3-dialdeído (B), 2,5- anhydro-D-manose (C)



Fonte: Adaptado de De AZEVEDO, 2011.

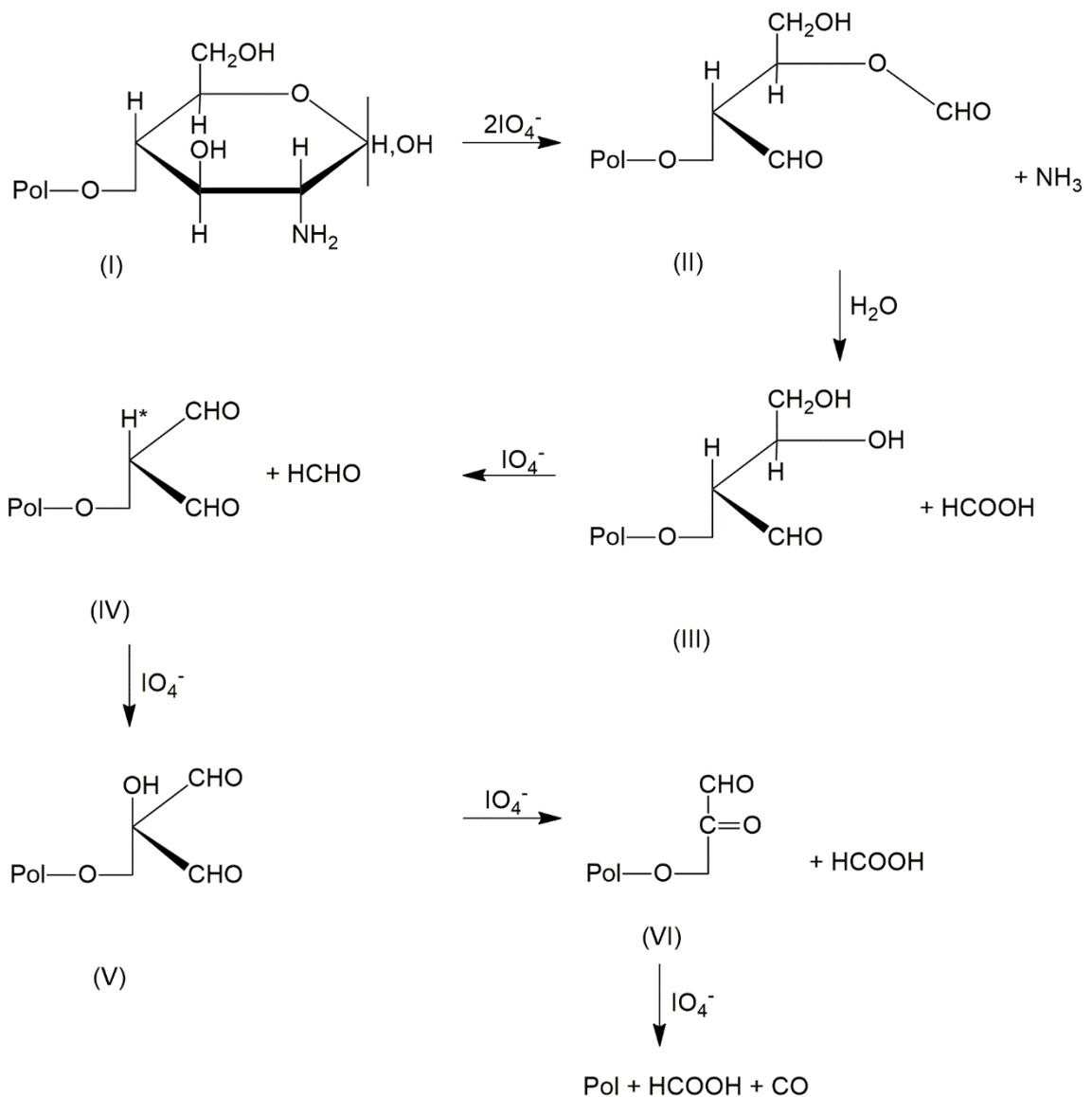
Lv et al (2013) sintetizou e caracterizou um compósito para capturar prata a partir da quitosana funcionalizada com aldeídos através da reação com periodato. Já Charhouf et al (2014) obteve os dialdeídos e constatou a formação de bases de Schiff (formadas a partir da interação de aldeído ou cetonas com aminos livres) que são relatadas como tendo atividade antimicrobiana.

De acordo com Christensen, Vold e Varum (2008), a modificação química da quitosana com periodato aumenta flexibilidade da quitosana, diminui sua cadeia e dá origem a novos grupos reativos (dialdeídos), possibilitando novas aplicações.

Vold e Christensen (2005) realizaram estudos de cinética e estequiometria da oxidação de quitosanas com periodato através da determinação da quantidade de periodato consumido e da formação de amoníaco e formaldeído durante a reação. Os autores observaram que mesmo com excesso de periodato a oxidação só atinge graus de cerca de 0,5 e que o consumo de periodato em excesso não está relacionado à oxidação mas sim à despolimerização que ocorre concomitantemente com a oxidação.

Vold (2004), ilustra esquematicamente como ocorre a oxidação da extremidade redutora da quitosana (Figura 8). O esquema mostra que até 6 moléculas de periodato podem ser consumidas, dependendo da estabilidade do éster de formilo formado após clivagem da ligação e o C1-C2 e C2-C3.

Figura 8 – Esquema das etapas da oxidação da extremidade redutora da quitosana



Fonte: Adptado de Dryhurst, 1970 *apud* Vold, 2004.

Segundo De Azevedo (2011) as quitosanas funcionalizados com aldeído (produzidos por oxidação com periodatos) tem apresentado interesse principalmente como intermediários para produzir ésteres, iminas, aminas e derivados de amidas, com aplicabilidade na indústria de fármacos. Outras aplicações encontradas na literatura são na área de sensores (FENG, YANG e LI, 2010) e imobilização de enzimas (KRYSTEVA et al, 1994).

Contudo, a quitosana apresenta muitas possibilidades de modificação de sua estrutura e conseqüentemente possui um amplo campo de aplicação para ser explorado.

4 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS

4.1 Síntese do Híbrido Quitosana-Sílica (QS)

A síntese do híbrido QS foi desenvolvida de acordo com Silva et al (2011). Para tal, foram utilizados os seguintes reagentes: Quitosana da marca Trade TCI com grau de desacetização de 80 %, Álcool etílico P.A., Ácido clorídrico, tetraetilortossilicato com 98% e $d=0,93\text{g/ml}$ (*Sigma-Aldrich*).

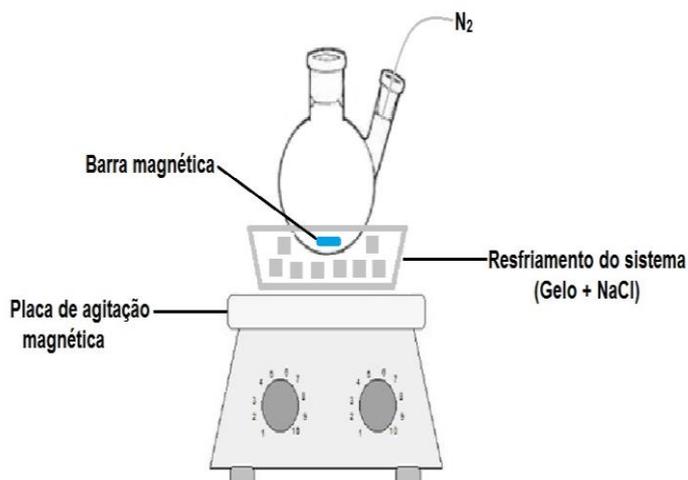
Inicialmente dissolveram-se 0,250g de quitosana em 10mL de uma solução de etanol-água (1:4). A suspensão foi aquecida (60°C) e agitada. Em seguida adicionou-se 2mL de ácido clorídrico concentrado. A solução foi agitada por 12 horas para a dissolução total da quitosana. Após esse período, adicionou-se 10mL de tetraetilortossilicato (TEOS) e agitou-se por 40 minutos.

O material produzido foi transferido para uma placa de vidro e levado para uma capela, onde permaneceu a temperatura ambiente por 8 horas e solidificou. Sendo em seguida, triturado com auxílio de um almofariz com pistilo e armazenado à temperatura ambiente, ao abrigo da luz e do ar.

4.2 Sínteses dos compostos SQP1e SQP2

Para as sínteses dos adsorventes QSP1 e QSP2 foram utilizados os seguintes reagentes: O híbrido Quitosana Sílica (preparado anteriormente), Periodato de potássio, Solução tampão (pH 4,5), Acetilacetona (0,5 mol/L), Ácido acético (0,8 mol/L), Acetato de amônio (2 mol/L) e Etileno glicol P.A. E os materiais utilizados são apresentados na Figura 9.

Figura 9 – Esquema dos materiais e equipamento utilizados na síntese dos adsorventes QSPs



Fonte: Autor

Esses procedimentos foram adaptados de Vold and Christensen (2005), visto que foram utilizadas nas mesmas condições com exceção da forma da quitosana pois os autores partiram da quitosana pura em estado natural.

4.2.1 Ajuste de condições

Inicialmente as reações de oxidação da Quitosana Sílica com periodato (QSP), avaliaram a concentração do periodato, variando-se a massa de periodato (50 e 100mg, por 3 horas) e o tempo de reação (1, 2 e 3 horas, utilizando 50 mg). Para tal, utilizou-se 500mg de QS em 25 mL (12,5 mL do tampão ácido acético/acetato de sódio pH 4,5 mais 12,5mL de água) e adicionou-se a massa de periodato.

4.2.2 Síntese otimizada

Pesou-se 100 mg de periodato e acrescentou-se 25 mL do tampão ácido acético/acetato de sódio pH 4,5 mais 25 mL de água. Sob agitação e adição de nitrogênio para desarear o meio, adicionou-se 1g de QS triturado/mascerado. A reação foi finalizada com a adição de etilenoglicol após 1 hora para sintetizar QSP1 e após 2 horas para o QSP2.

O material produzido foi filtrado à vácuo e levado para um dessecador onde permaneceu por 48 horas. Sendo, em seguida, armazenado à temperatura ambiente ao abrigo da luz e do ar.

4.3 Caracterização dos Adsorventes

Foram realizadas as seguintes análises: espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Determinação da área superficial (BET) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Raman, Raio X.

4.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR-ATR)

Utilizou-se um Espectrofotômetro de Infra-vermelho de Transformada de Forier da Shimadzu, modelo Prestige-21. As amostras foram preparadas com KBr em forma de pastilhas. A região selecionada para análise foi infravermelho médio de 4000-400 e o equipamento foi programado para registrar a média de 20 corridas. O equipamento também possibilitou analisar amostras de biodiesel através de um sistema ATR (Reflectância Atenuada Total) que, de acordo com Quilles Junior (2014), opera medindo as mudanças que ocorrem em um feixe de radiação infravermelha totalmente refletida em uma amostra sobre a superfície de um cristal opticamente denso com um elevado índice de refração, geralmente um diamante.

4.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas no equipamento Shimadzu TGA – 50 , sob atmosfera de nitrogênio na faixa de temperatura de 25 a 900°C, a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

4.3.3 Área superficial total (método BET)

Os materiais estudados em questão foram previamente ativados a 150°C sob vácuo por 24 horas, sendo então submetidos à adsorção e dessorção de nitrogênio líquido, em um instrumento automático Quantachrome ChemBet-3000 de fisorção Autosorb – 1C. Os valores da área superficial específica foram calculados, conforme o método descrito por Brunauer-Emmett-Teller , enquanto que as distribuições do diâmetro médio dos poros foram obtidas conforme o método de Barret-Joyner-Halenda.

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias foram obtidas no Laboratório de óptica do Instituto de Física da UFAL. O equipamento utilizado foi um microscópio da Shimadzu, modelo SSX-550 Superscan e metalizador da Sanyu Electron, modelo Quick Coater SC-701. As amostras foram metalizadas com ouro, empregando-se uma corrente de 10 mA durante 8 minutos.

4.3.5 Espectroscopia de espalhamento Raman

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos em espectrofotômetro da Renishaw. As análises foram realizadas utilizando-se uma fonte de laser (SiO) com comprimento de onda de 785 nm e força de 50mW. Sendo a quitosana submetida à intensidade de 5mW e os adsorventes sintetizados à 0,25mW.

4.3.6 Difratomia de Raio X

Os difratogramas de raios X foram obtidos em difratômetro da marca SHIMADZU modelo XRD6000. As análises foram realizadas com tensão de 30kV e corrente de 30mA. O ângulo de incidência variou de 3-50° 2θ , com velocidade de 2 ° min^{-1} . As análises de Raio X foram realizadas no Laboratório de Síntese de Catalisadores do curso de Engenharia Química.

4.4 Preparo do Biodiesel

Para a produção do biodiesel, foi utilizado óleo de soja comercializado para consumo humano (marca Soya), álcool metílico P.A. e hidróxido de sódio.

As proporções dos reagentes seguiram as utilizadas por Alves (2016). Sendo utilizados 250 mL de óleo de soja, 2 g de hidróxido de sódio e 50 mL de álcool metílico.

O óleo foi medido em proveta e transferido para um balão de fundo redondo que foi acoplado ao rota evaporador (Rotavapor, R-210, BUCHI) onde começou a ser aquecido. Quando o óleo atingiu a temperatura de desejada (60°C), a solução formada por metanol e hidróxido de sódio foi adicionada ao balão. A reação foi conduzida sob agitação (aproximadamente 140 rpm) por uma hora.

Após uma hora de reação, aumentou-se a temperatura do banho para 85°C para eliminar resíduos de metanol, por 10 minutos. Em seguida, o material foi transferido para um funil de separação, onde permaneceu por 1 ou 24 horas para que ocorresse a separação do biodiesel (fase superior) da glicerina (fase inferior). Após o tempo de separação das fases, verificou-se o volume do biodiesel formado para cálculo do rendimento da reação.

O tempo de separação do biodiesel da glicerina foi de 1 hora no início dos experimentos e depois ajustado para 24 horas.

No início dos experimentos o tempo de separação foi de hora foi para observar e monitorar o processo de adsorção via FTIR-ATR, ou seja, visualizar as vibrações e estiramento de OH em 3500 cm^{-1} . Depois, para poder quantificar o glicerol livre via UV/Vis foi necessário partir de um biodiesel com teor de glicerol que não ultrapassasse o limite de detecção do método, sendo preciso um tempo maior de separação da glicerina (24 h).

O preparo de biodiesel antecedia sua utilização em 24 horas. Devido a alterações visíveis em seu aspecto, como por exemplo, depósitos de glicerina, buscou-se não utilizá-lo após 2 dias de produção.

4.5 Processos de Purificação do Biodiesel

4.5.1 Ensaio preliminares

Os primeiros ensaios em batelada foram realizados utilizando-se como adsorventes os materiais sintetizados (QS, QSP2), quitosana reticulada com glutaraldeído e carvão ativado. Esses outros materiais foram testados para efeito comparativo. Para tal, pesou-se 150 mg de cada adsorvente em erlemayers e adicionou-se 10mL de biodiesel. O biodiesel foi preparado no dia anterior e separado da glicerina através de decantação por 12 horas.

Os materiais permaneceram em contato com o biodiesel em agitação por 2 horas. Em seguida, após filtração, verificou-se o pH das amostras e fez-se análise no FTIR via ATR.

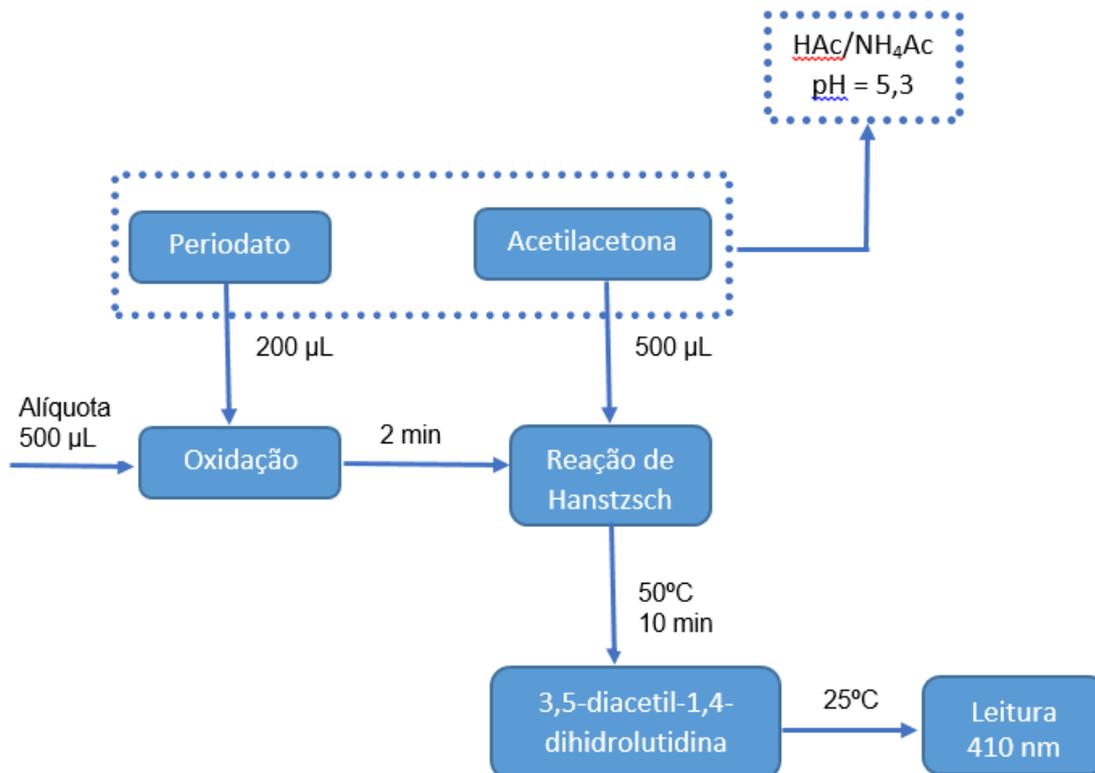
Esse ensaio foi repetido utilizando-se apenas 2 e 10 mg de adsorvente (QSP1 e QSP2) e o tempo de contato com o biodiesel foi de apenas 30 e 60 min, respectivamente.

4.5.2 Estudos em batelada (glicerol)

A capacidade adsortiva dos materiais produzidos em relação ao glicerol livre foi investigada através de experimentos em batelada variando-se a quantidade de massa dos adsorventes em biodiesel metílico de soja. Para tal, utilizou-se uma incubadora (shaker), modelo 420 da Marconi, com controle de rotação, tempo e temperatura. Os experimentos foram acompanhados por UV/Vis através de uma curva de calibração para determinação de glicerol em sistema de fase única.

Construiu-se a curva analítica de acordo com a metodologia desenvolvida por Ribeiro e Rocha (2013). Para tal, preparou-se uma solução estoque de glicerol em água, a 10 g/L e através de sucessivas diluições em álcool etílico P.A obteve-se concentrações de 10 mg/L à 100 mg/L. Também preparou-se soluções de periodato de potássio (5 mmol/L) e acetilacetona (0,5 mol/L) em tampão de ácido acético (0,8 mol/L) e acetato de amônio (2 mol/L) pH 5,3. A Figura 10 apresenta um esquema do procedimento executado para a construção da curva analítica.

Figura 10 – Esquema do procedimento realizado na construção da curva análise de glicerol livre



Fonte: Adaptado de Ribeiro, 2011.

Inicialmente, alíquotas de 500 µL de diferentes concentrações de glicerol foram transferidas para tubos de falcon, adicionou-se 200 µL da solução de periodato de potássio, agitou-se e esperou-se 2 minutos. Após esse tempo, adicionou-se 500 µL da solução de acetilacetona, sendo o sistema aquecido a 50 °C por 10 min. Por fim, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente (25°C) e fez-se a leitura da absorbância a 410 nm. Para esta análise utilizou-se o espectrofotômetro 700 Plus (FEMTO).

O procedimento analítico executado na quantificação de glicerol livre nas amostras de biodiesel é semelhante ao descrito anteriormente. Alíquotas de 50 µL de biodiesel foram transferidas para tubos de falcon e adicionou-se 500 µL de álcool etílico para facilitar a separação do glicerol. Em seguida, adicionou-se 200 µL da solução de periodato de potássio, agitou-se e esperou-se 2 minutos. Após esse tempo, adicionou-se 500 µL da solução de acetilacetona, sendo o sistema aquecido a 50 °C por 10 min. As amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente (25°C), adicionou-se mais 3,5 mL de álcool etílico e fez-se a leitura da absorbância a 410 nm.

4.5.2.1 Cinética de adsorção do glicerol livre

Em erlenmeyers de 125 mL foram adicionados 30 miligramas de adsorventes e 5 mL de biodiesel. Os sistemas foram colocados na incubadora (shaker) e submetidos à agitação de 150 rpm e temperatura ambiente.

Após tempos pré-determinados (10, 30, 60, 120 e 180 minutos), a agitação foi interrompida e alíquotas foram retiradas para determinação de glicerol livre (GL) através da análise no UV/Vis. A análise de glicerol livre foi realizada conforme descrito anteriormente.

4.5.2.2 Isotermas de adsorção

Para esta etapa foram selecionados os adsorventes QS e QSP2.

Em erlenmeyers de 125 mL foram adicionados 5 mL de biodiesel a diferentes massas de adsorventes, cujos valores pré-determinados foram 10, 20, 30 e 40 miligramas. Os sistemas foram colocados na incubadora (shaker) e submetidos à agitação (150 rpm) e temperatura de 27, 55 e 70°C.

As temperaturas foram selecionadas próximas da temperatura de produção do biodiesel de soja pela rota metílica (MORAIS et al., 2013). Após 120 minutos, a agitação foi interrompida e alíquotas de 50 µL foram retiradas para determinação de Glicerol livre através da análise no UV/Vis conforme descrito anteriormente.

4.5.3 Outros parâmetros (Monoglicerídeos, Diglicerídios, Triglicerídios, Alcalinidade combinada, Índice de acidez e Fluorescência)

Em erlenmeyers de 125 mL foram adicionadas massas de 50 e/ou 100 miligramas de adsorventes e 10 mL de biodiesel. Os sistemas foram colocados na incubadora (shaker) e submetidos à agitação de 150 rpm por 2 horas.

a. Monoglicerídeos, diglicerídios e triglicerídios

Para a análise de monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos, amostras de biodiesel (10mL) foram purificadas com 50 mg e 100mg de adsorvente sob agitação por 2 horas. Foi realizada por Cromatografia de alta eficiência (HPLC) de acordo com a metodologia desenvolvida por Carvalho et al (2012).

b. Alcalinidade combinada (sabão)

A alcalinidade combinada revela o conteúdo de sabão presente no biodiesel produzido, sendo um parâmetro importante pois indica a presença de sabões que causam entupimentos e deteriorações nos motores. Foi realizada pelo método Cc17-95 da AOCS. O procedimento é baseado na titulação de uma amostra contendo 10 g de biodiesel dissolvidas em 49 mL de acetona mais 1 mL de água destilada e adição de bromofenol (0,4 % em água), tendo como titulante ácido clorídrico a 0,01 mol/L.

c. Índice de acidez

Corresponde a quantidade de KOH (ou NaOH) necessária para neutralizar ácidos graxos livres presentes na amostra (de óleo ou biodiesel). O procedimento foi realizado pela Norma EN14104. Para tal, foi titulada uma amostra contendo 2,5g de biodiesel dissolvida em uma mistura de éter: etanol (2:1) com adição de fenolftaleína, tendo como titulante hidróxido de sódio a 0,01 mol/L.

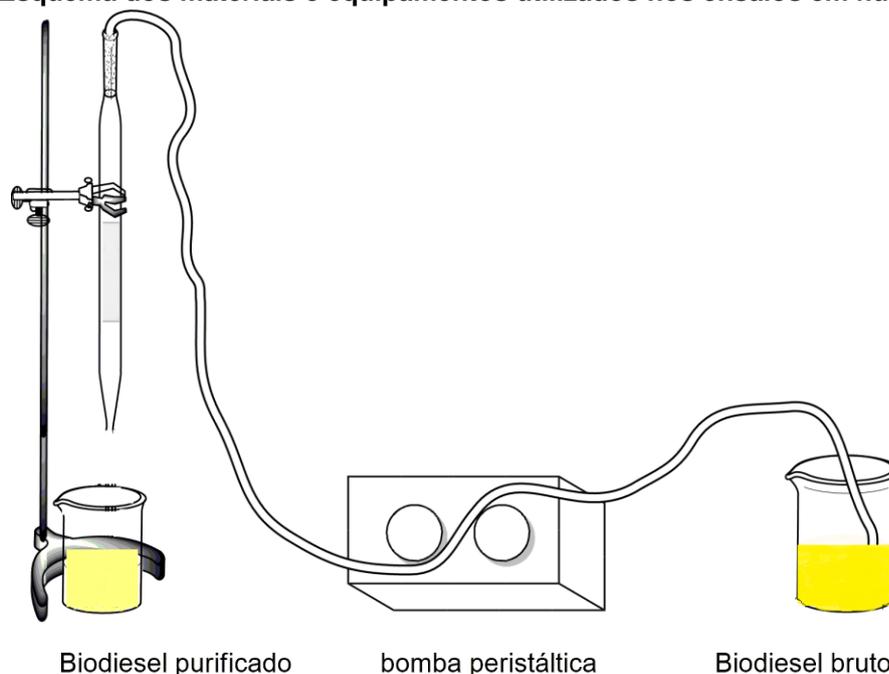
d. Fluorescência

Medidas de espectroscopia de fluorescência foram realizadas em biodiesel purificado com os adsorventes sintetizados (QS e QSP2) e estocados na presença de luz. As amostras de biodiesel foram diluídas em n-hexano grau HPLC a 10^{18} moléculas/cm³ (0,002g/cm³) de acordo com procedimento executado por MAGALHÃES (2012) que utilizou no cálculo a massa molar média dos ésteres metílicos. equipamento utilizado foi um Espectrofluorímetro RF-5301PC (Shimadzu). Para tal utilizou-se uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm. As leituras foram realizadas excitando as amostras com 350 nm, monitorando a emissão de 370 a 800 nm (CHIMENEZ, 2011).

4.5.4 Ensaio em fluxo

Para os estudos de adsorção em fluxo, o adsorvente escolhido foi QS. Para tal, colunas de vidro foram dimensionadas com 7mm de diâmetro interno e os ensaios foram realizados com auxílio de um bomba peristáltica (Figura 11) a temperatura ambiente (25°C).

Figura 11 – Esquema dos materiais e equipamentos utilizados nos ensaios em fluxo



Fonte: Autor

Os ensaios de adsorção do glicerol foram acompanhados pela análise espectrofotométrica no UV/VIS e seguiram as seguintes etapas:

1ª etapa: utilizou-se 40 mg de adsorvente nas vazões de 2 e 3 mL/min. Depois fixou-se a vazão em 2mL/min e variou-se a concentração de glicerol.

2ª etapa: utilizou-se 60 mg de adsorvente nas vazões de 1 e 2 mL/min.

3ª etapa: reutilizou-se uma coluna preenchida com 80 mg após lavagem com 10 mL de álcool etílico P. A.

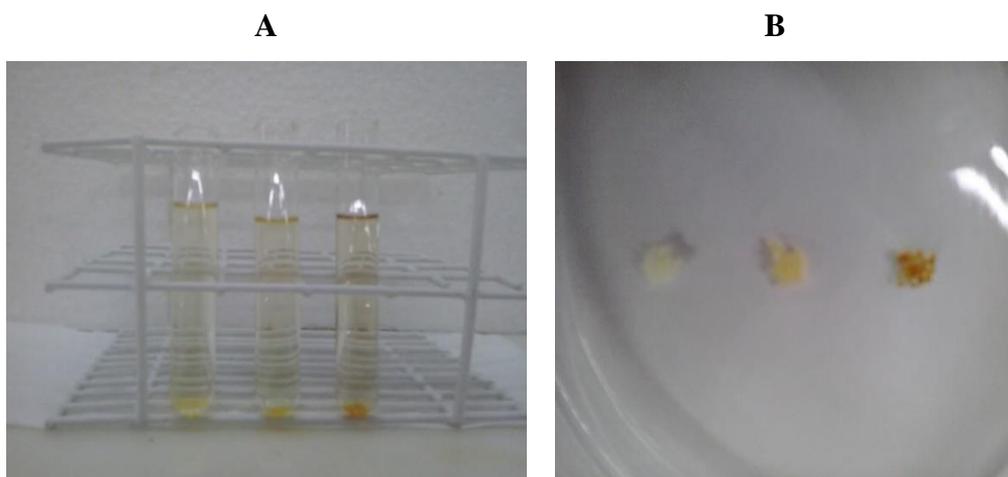
4.6 Interação dos Adsorventes com Biodiesel

Buscando compreender o comportamento dos adsorventes após adsorção, amostras dos adsorventes (QS, QSP1 e QSP2) e dos biodieséis purificados foram avaliadas através de análises de FTIR, acidez e de espectroscopia de fluorescência.

4.6.1 Adsorventes após adsorção

Pesou-se massas de 50 mg de cada adsorvente (QS, QSP1 e QSP2) e colocou-se em contato com 5 mL de biodiesel. Em seguida os adsorventes foram separados por filtração à vácuo e deixados em dessecador (com vácuo) por mais 72 horas para a análise de FTIR (Figura 12).

Figura 12 – Adsorventes QSP2, QSP1 e QS (da esquerda para direita) em contato com biodiesel antes da filtração (A) e depois (B)



Fonte: Autor

4.6.2 Biodiesel estocado

Após o estudo de adsorção as amostras biodieséis purificados com QS e QSP2 foram estocadas em recipientes transparentes e após 3 meses medidas de acidez e de espectroscopia de fluorescência foram realizadas.

5. Resultados e Discussões

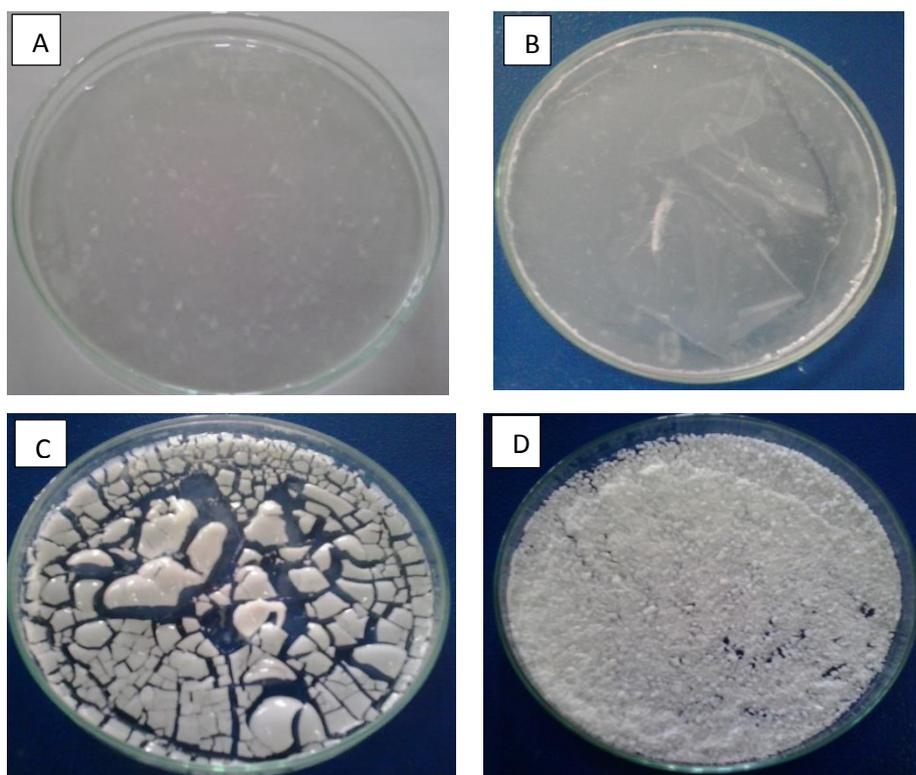
5.1 Sínteses

Os materiais foram sintetizados, sendo o QS, produzido a partir da reação da quitosana com TEOS; QSP1 com uma hora de reação entre o QS e íon periodato e QSP2 com duas horas de reação entre o QS e íon periodato.

5.1.1 Síntese do híbrido Quitosa-Sílica

A síntese do híbrido QS obteve rendimento de 78,5 %. Após a preparação do material híbrido QS, esperou-se cerca de 8 horas até secagem natural (na capela) e posterior maceração. A Figura 13 mostra as etapas finais de preparação do híbrido.

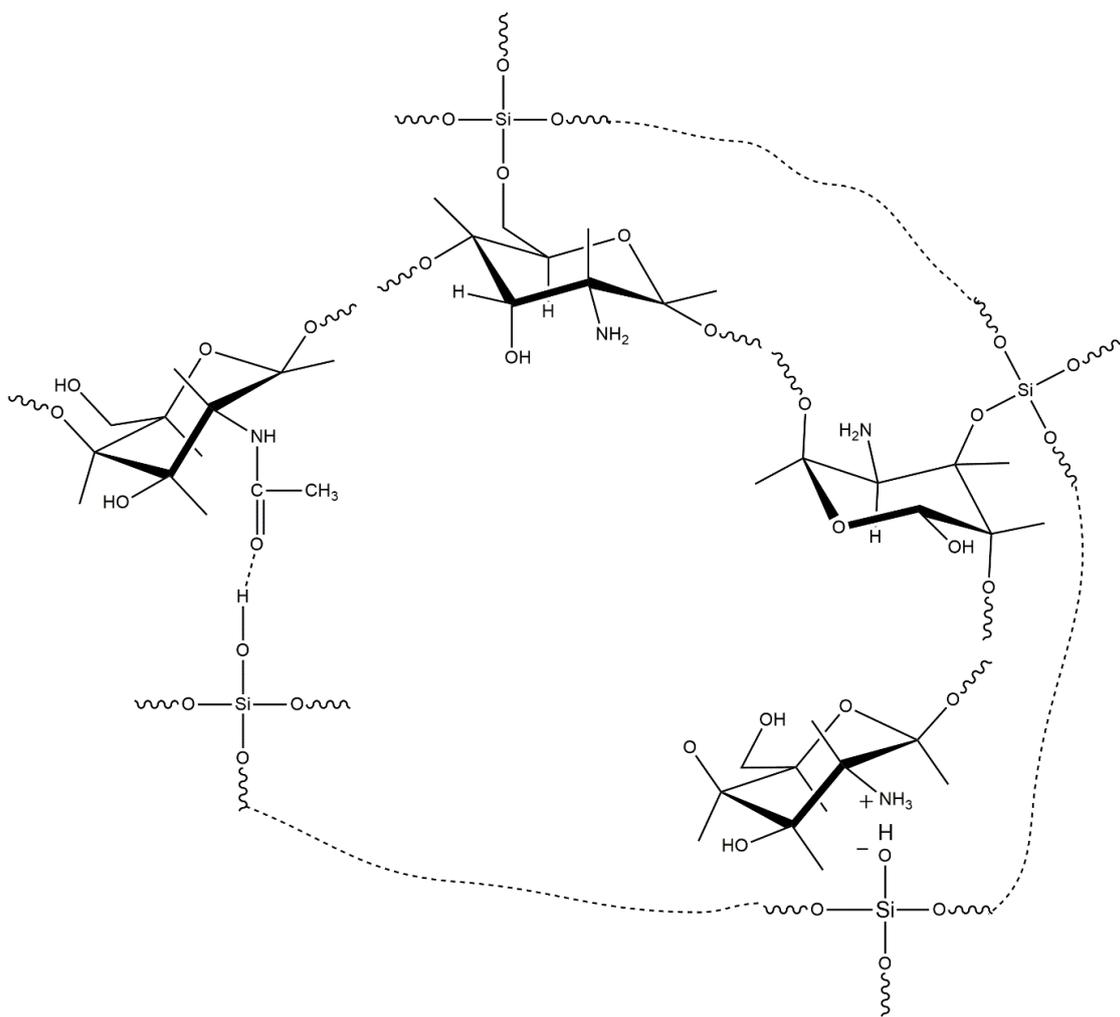
Figura 13 – Etapas da preparação do híbrido Quitosana-Sílica. Sendo (A) o gel formado (B) início da secagem, (C) fim da secagem e (D) após maceração.



Fonte: Autor

A Figura 14 apresenta um esquema da hipotético da formação do híbrido Quitosana Silica (QS). A interação da Quitosana com TEOS ocorre através de ligações de hidrogênio entre grupos amidas e grupos silanois, ligações iônicas entre grupos aminos da quitosana e grupos silanois, e ligações covalentes devido a esterificação de grupos hidróxidos da quitosana com grupos silanois da sílica (Silva et al., 2011).

Figura 14 – Esquema hipotético da interação entre quitosana e sílica



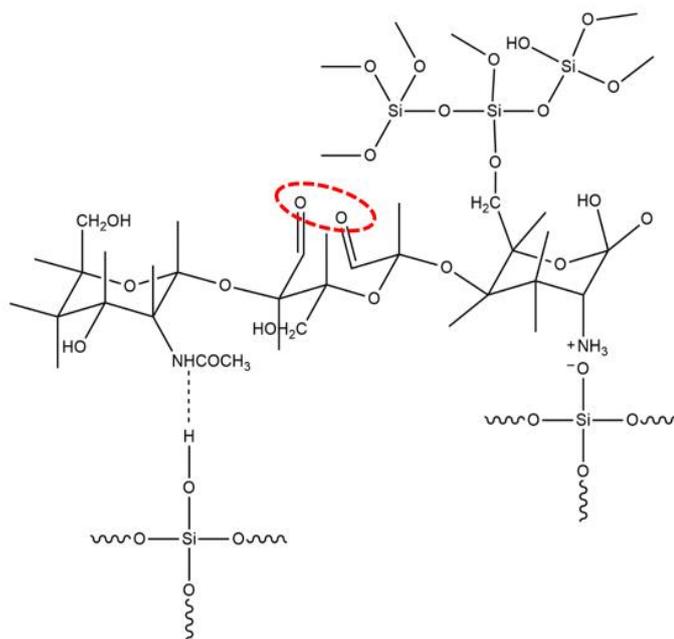
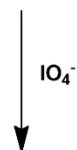
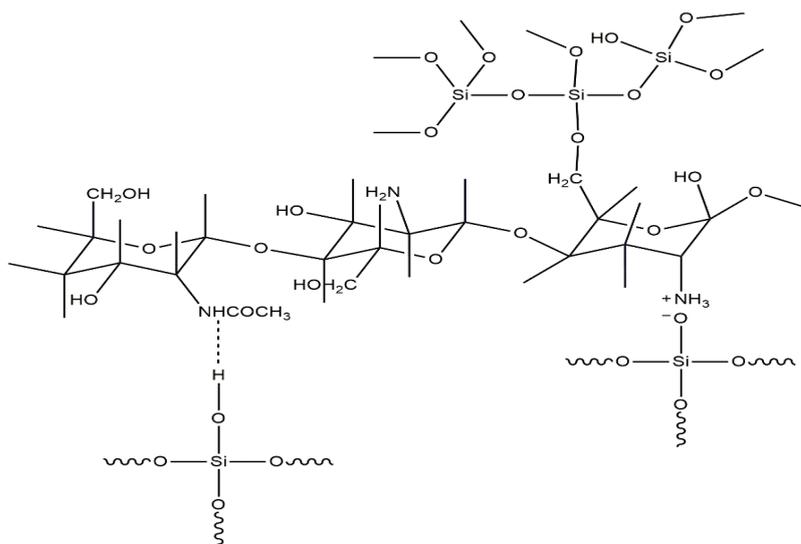
Fonte: Adaptado de RASHIDOVA et al., 2004.

5.1.2 Sínteses dos materiais QSPs

Inicialmente foram sintetizados QSP1, QSP2 e QSP3 e após caracterização, selecionou-se os materiais que foram produzidos com uma hora de reação (QSP1) e com duas horas (QSP2), utilizando-se 50mg de periodato. Estas síntese obtiveram rendimentos de 60 a 67 %.

O esquema sugerido para a reação entre o QS com o íon periodato está apresentado na Figura 15. De acordo com Charhouf et al. (2014), o dialdeído é formado através da clivagem de C2-C3 em unidades GlcN e são capazes de existir em equilíbrio entre as várias formas: hidróxido, aldeído acíclico, hemiacetais ou hemialdals, ou como combinações destes.

Figura 15 – Esquema sugerido para formação do QSP



Fonte: Autor

5.2 Preparo do biodiesel

Biodiesel foi preparado e após a etapa de separação da glicerina, obteve-se o rendimento da reação de transesterificação através da seguinte expressão:

$$R (\%) = \frac{V(\text{bio})}{V(\text{óleo})} * 100$$

Onde: R é o rendimento percentual obtido, V (bio) é o volume do biodiesel formado e V(óleo) é o volume de óleo de soja utilizado. As reações obtiveram rendimento de 93 a 95%.

5.3 Caracterização dos Adsorventes

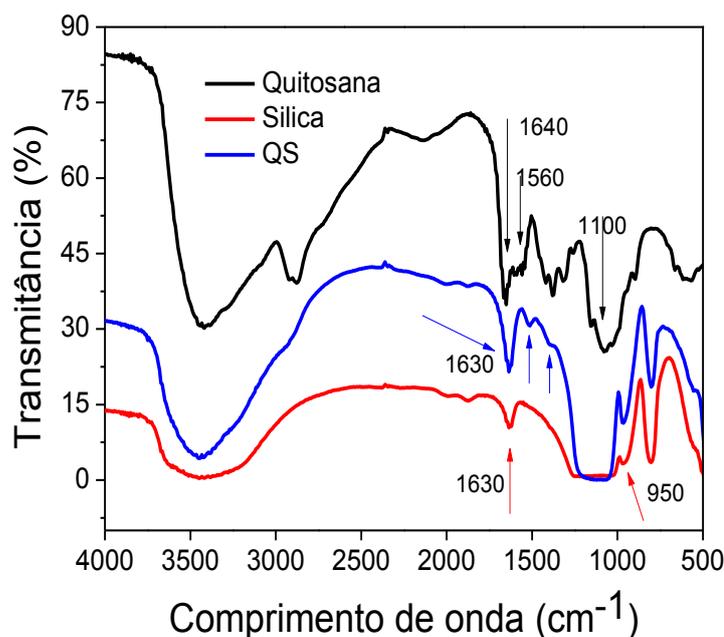
5.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

5.3.1.1 FTIR do híbrido Quitosa-Sílica

O espectro na região do infravermelho do híbrido da quitosana-sílica é apresentado juntamente com os espectros dos materiais precursores, quitosana pura (em estado natural) e sílica gel, para melhor visualização da modificação química proposta (Figura 16).

No espectro da quitosana pura observa-se a estrutura sacarídea da quitosana (C-O) em torno de 1100 cm^{-1} , o dobramento NH_2 (amina I) em 1560 cm^{-1} e estiramento de carbonila (amida II) em 1640 cm^{-1} (PINOTTI et al., 2007; DUARTE et al., 2002). No espectro da sílica, observa-se os estiramentos dos grupos silanois e siloxanos internos que absorvem em 950 cm^{-1} e 1090 cm^{-1} , respectivamente, e moléculas de água adsorvidas em 1630 cm^{-1} (PEREIRA, JONES e JABRAIL, 2006 *apud* REIS, 2007).

Figura 16 – Espectros na região do infravermelho da quitosa, sílica e QS



Fonte: Autor

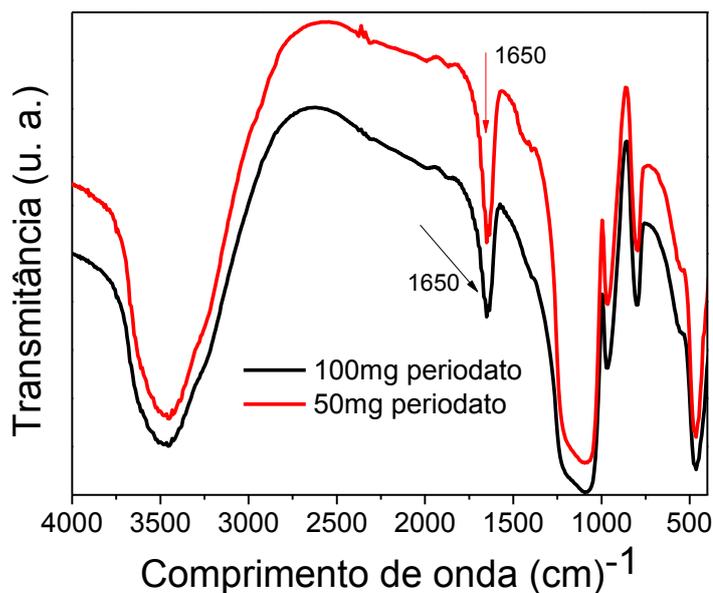
O híbrido formado pela reação da quitosana com TEOS (QS), apresenta bandas de absorção similares as da sílica mais estiramento C-H em 1400 cm^{-1} e deformações de N-H em 1520 cm^{-1} provenientes da quitosana.

5.3.1.2 FTIR dos adsorventes QSP1, QSP2 e QSP3

Os espectros apresentados na Figura 17 e 18, mostram respectivamente, a influência da massa de periodato e do tempo de contato na reação com QS.

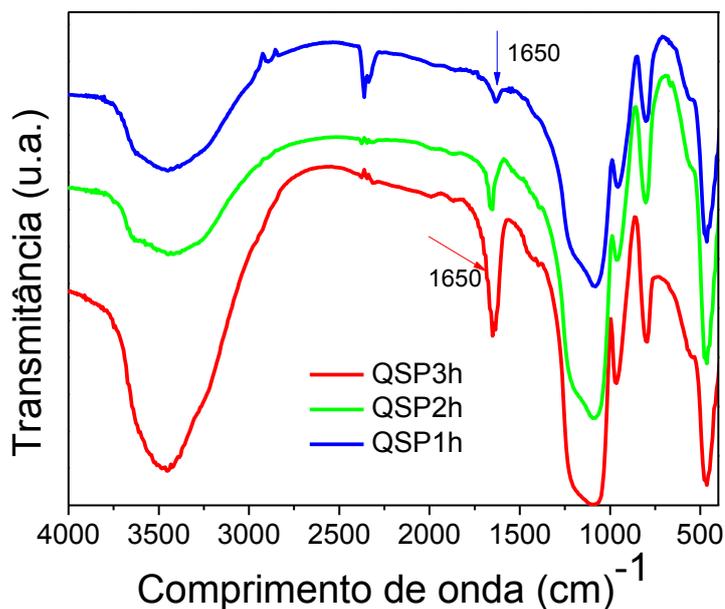
O aumento da concentração de periodato (com 3 horas de reação) não apresentou grande influência na oxidação (Figura 17). Já em relação ao tempo de reação (utilizando-se 50mg) percebeu-se que quanto maior o tempo de reação maior estiramento carbonila em 1650 cm^{-1} (Figura 18).

Figura 17 – Espectros na região do infravermelho dos materiais QSP3 produzidos em 3 horas, utilizando 50 e 100g de periodato.



Fonte: Autor

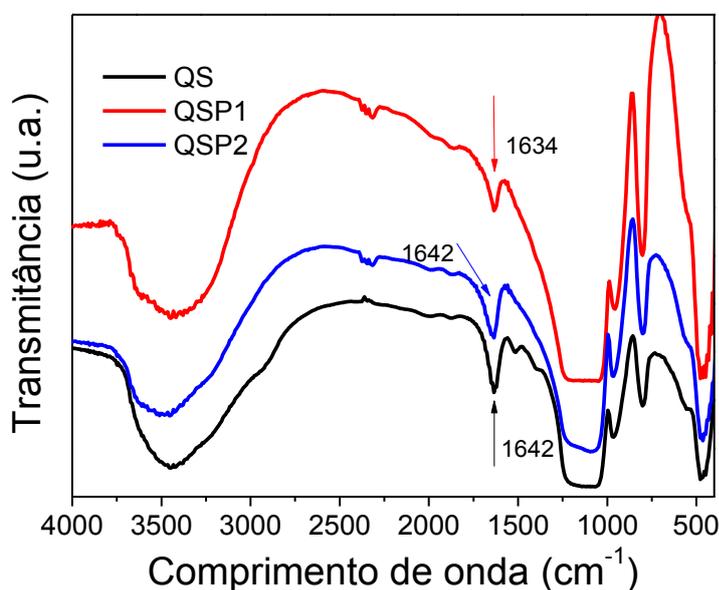
Figura 18 – Espectros na região do infravermelho dos materiais QSPs produzidos em 1, 2 e 3 horas.



Fonte: Autor

Diante dos resultados de FTIR obtidos com a variação da concentração do periodato e do tempo de reação, selecionou-se os adsorventes produzidos com 1 e duas horas de reação utilizando-se 50 mg de periodato. Sendo estes, sintetizados em maiores quantidades para dá continuidade ao trabalho. Os espectros na região do infravermelho da quitosa-sílica, QSP1 e QSP2 são apresentados na Figura 19.

Figura 19 – Espectros na região do infravermelho dos materiais QS e QSP.



Fonte: Autor

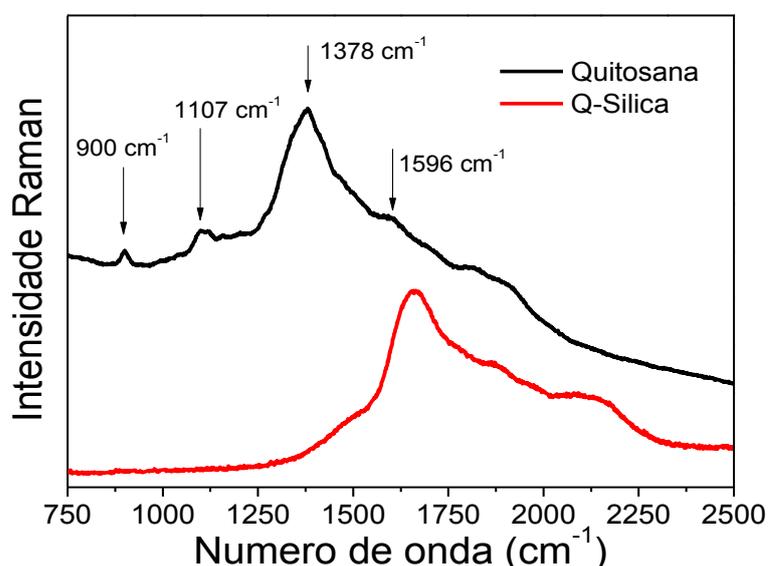
De acordo com Charhouf (2014), a banda de deformação axial da carbonila (C=O) do aldeído em 1750 cm⁻¹ não é facilmente observada; pois tanto pode reagir com hidroxidos adjacentes para formar hemiacetais intramoleculares (Kristiansen, Potthast e Christensen, 2010) como também pode ser coberta pela banda atribuída à deformação angular dos grupos OH da água em 1630 cm⁻¹ e da carbonila da amida primária em 1650 cm⁻¹.

5.3.2 RAMAN

A Figura 20 apresenta os espectros de espalhamento Raman da quitosana pura e do material híbrido Quitosana-TEOS (QS). O espectro Raman da quitosana pura apresenta as bandas de estiramentos C-O-C em 900 cm⁻¹ (SCHRADER, 1995), C-C em 1113 cm⁻¹ (SHIMIZU, 1997), C-H em 1382 cm⁻¹ (ORREGO, 2010) e N-H em 1589 cm⁻¹ (SHIMIZU, 1997) já relatadas na literatura.

O espectro do híbrido QS não apresenta as bandas de estiramentos C-O-C e C-C, presentes no espectro da quitosana pura e sugere um novo arranjo da quitosana na presença dos grupos siloxanos e silanóis provenientes do TEOS. Outra observação contatada no espectro do QS é um acentuado deslocamento em relação ao espectro da quitosana pura, que pode estar relacionado à vibrações de Si-CH₂ (resíduos da síntese com TEOS) acrescidas as vibrações C-H da quitosana. O trabalho desenvolvido por Andrade Júnior (2012) apresenta as vibrações C-H da quitosana 1388 cm⁻¹ e S-CH₂ proveniente da sílica em 1400 cm⁻¹.

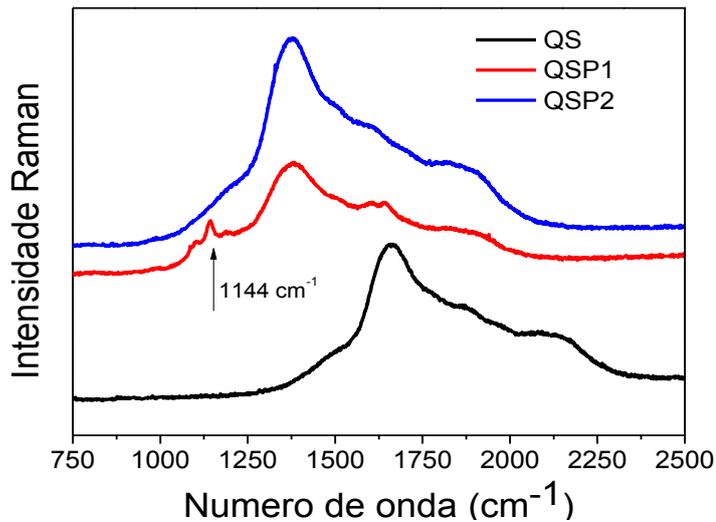
Figura 20 – Espectros Raman da quitosana e QS.



Fonte: Autor

Os espectros de espalhamento Raman dos materiais QSP1 e QSP2, juntamente com o espectro QS são apresentados na Figura 21. Os espectros dos adsorventes QSP1 e QSP2 apresentam estiramentos semelhantes, porém, o QSP2 apresenta estiramentos C-H com maior intensidade e o espectro obtido pelo QSP1 mostra uma banda de estiramento evidenciada em 1144 cm⁻¹ que pode estar relacionada à vibrações C-C da quitosana.

Figura 21 – Espectros Raman da QS, QSP1 e QSP2



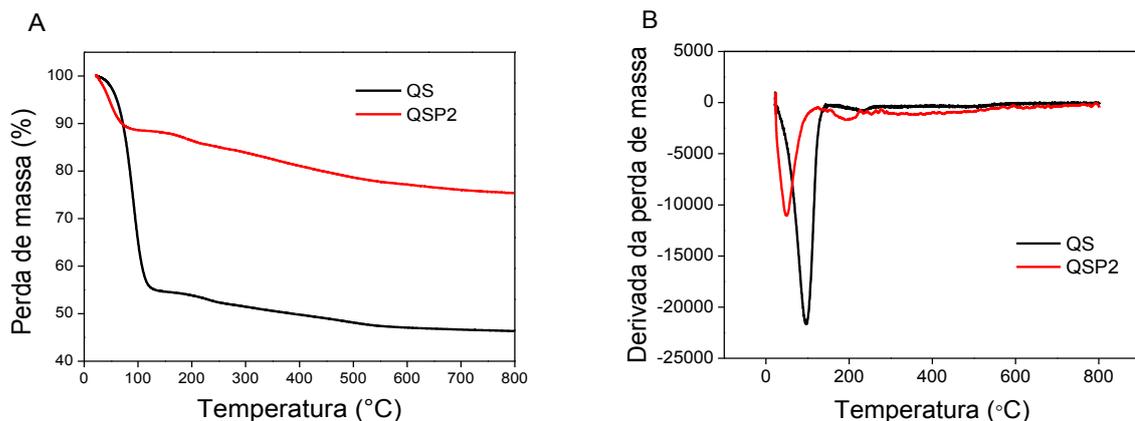
Fonte: Autor

Os espectros dos adsorventes QSP1 e QSP2 não apresentam o deslocamento observado no espectro do QS, fato que sugere a remoção dos resíduos Si-CH₂ após a reação com o íon periodato.

5.3.3 Análises Termogravimétricas

O comportamento térmico dos adsorventes (QS e QSP2) foi avaliado por análise termogravimétrica. As curvas termogravimétricas (TG) e da primeira derivada (DTG) dos materiais sintetizados são apresentadas na Figura 22.

Figura 22 – Curvas Termogravimétricas (A) TG e (B) DTG dos materiais adsorventes QS e QSP2



Fonte: Autor

Na literatura constata-se que os compostos híbridos formados por quitosana e sílica apresentam decomposição térmica em três estágios (REIS, 2007; SILVA et al., 2011 e CESTARI e VIEIRA, 2005).

1º estágio: até 200°C a perda de massa está relacionada à dessorção de água;

2º estágio: entre 200 – 550°C a perda de massa está relacionada à degradação da quitosana e subprodutos da hidrólise e condensação do TEOS;

3º estágio: entre 550 – 800°C ocorre a decomposição total da quitosana e parte orgânica do polímero.

Os resultados da análise termogravimétrica para o QS e QSP2 estão de acordo com os obtidos na literatura mencionados anteriormente, apresentando três estágios de perda de massa (Tabela 5).

Tabela 5 – Porcentagem de perda de massa dos híbridos através do TGA

| Perda de massa (%) | QS | QSP2 |
|--------------------|----|------|
| Até 140°C | 45 | 12 |
| 230 – 260°C | 3 | 3 |
| 600 – 800°C | 5 | 10 |
| Total | 53 | 25 |

Fonte: Autor

Para a QS observa-se a perda de massa inicial (45%) em torno de 140 ° C e pode ser atribuída à perda de água adsorvida na superfície da quitosana e produto secundário da condensação de grupos silanóis (Si-OH). A segunda perda de massa (3%) foi observada a 260 ° C é atribuída, em grande parte, à decomposição da quitosana presente no híbrido (visto que ele é composto por 2,7 % de quitosana) e de espécies de baixo peso molecular e grupos silanois residuais que não reagiram no processo sol-gel (REIS, 2007).

Em seguida o híbrido apresentou uma perda gradativamente de 5% até a temperatura de 600° C (totalizando 53%). Nesta última fase de decomposição, constatou-se provavelmente, a desidratação dos anéis de sacarídeos, despolimerização e decomposição das unidades do polímero orgânico, bem como a parte inorgânica do híbrido (SILVA, 2011).

O QSP2 apresenta uma perda de peso inicial de 12% em torno de 128° C onde constatamos uma perda menor em comparação com o QS (26,7 % a menos) que pode ser atribuída a modificação da quitosana e a ausência dos materiais secundários da reação sol-gel. A segunda perda de massa (3%) foi observada a 227° C, atribuída a quitosana. Em seguida, o híbrido QSP2 perdeu gradativamente 10% até a temperatura de 800° C. Totalizando 25% de perda de massa, apresentando-se um composto mais resistente à temperatura devido a modificação química na estrutura da quitosana.

5.3.4 Área superficial total (método BET)

Os resultados obtidos da medida de área superficial, diâmetro médio do poro, volume do poro e a distribuição dos tamanhos dos poros para os materiais sintetizados (QS, QSP1 e QSP2) são apresentados na tabela 6 e Figura 23. Os valores obtidos das áreas indicam que ocorreu um aumento significativo em comparação com a área superficial da quitosana (3,5 m² g⁻¹). Já o volume dos poros, praticamente se manteve.

Tabela 6 – Análise de BET para os adsorventes QS, QSP1 e QSP2

| Propriedades | QS | QSP1 | QSP2 |
|--|---------|---------|---------|
| SBET (m ² g ⁻¹) | 393,091 | 526,803 | 621,885 |
| Volume do poro (cm) ³ /g | 0,932 | 0,911 | 1,040 |

* A quitosana pura apresentou SBET de 3,5 m² g⁻¹

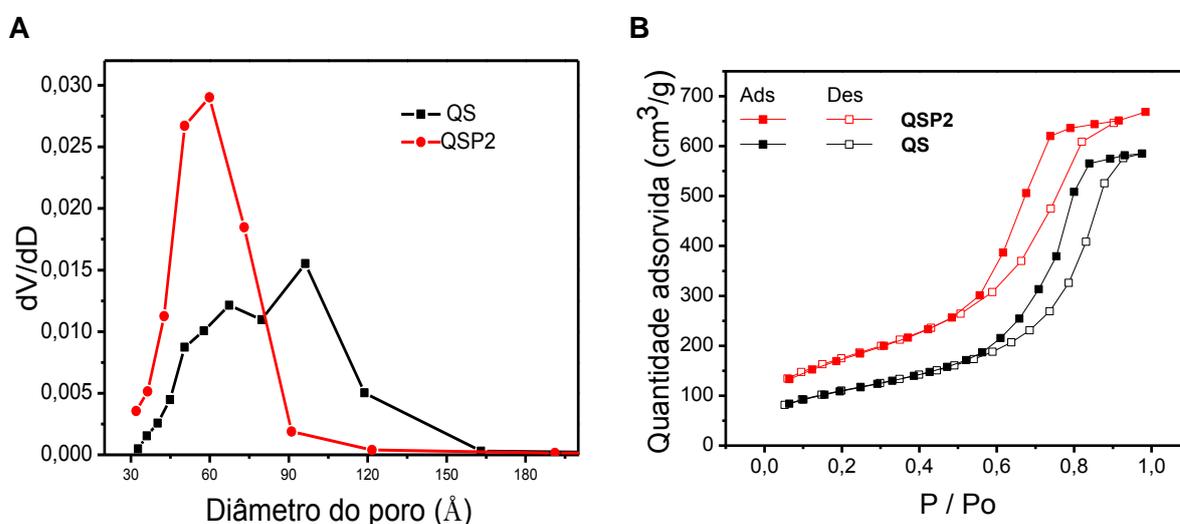
Fonte: Autor

Os adsorventes devem ter área superficial e poros que permitam acesso de todas as impurezas para a sua superfície interna sem dificuldade para que o processo de adsorção seja eficiente. A Figura 23A apresenta a distribuição de tamanho de poro dos adsorventes sintetizados nesse trabalho.

Os adsorventes, QS e QSP2, apresentaram diâmetros de poro de 30 a 165 Å e 32 a 90 Å, respectivamente. Essa diminuição na distribuição dos diâmetros dos poros após a reação do QS com o íon periodato, sugere que resíduos da reação do QS com o íon periodato podem ter fechado os poros com diâmetros acima de 90 Å.

De acordo com Sing et al. (1998), a partir desses resultados, é possível classificar os adsorventes produzidos (QS e QSP2) em materiais mesoporosos (diâmetros de poros entre 20 e 500 Å).

Figura 23 – Distribuição do diâmetro dos poros (A) e isotermas de adsorção/desorção de Nitrogênio (B) dos adsorventes QS e QSP2



Fonte: Autor

As isotermas apresentadas na Figura 23 B são características do tipo IV, com histerese do tipo H1. A forma da isoterma tem dois ramos, o inferior mostra a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa, enquanto que o ramo superior representa a quantidade de gás desorvida no processo inverso. O processo de evaporação é diferente do processo de condensação porque é dificultada pelo formato do poro. A histerese está relacionada com diferenças entre os processos de adsorção e dessorção. Histerese do tipo H1 é característica de adsorventes com uma estreita distribuição de poros e relativamente uniforme. (TEIXEIRA, COUTINHO, GOMES, 2001; GUAN-SAJONZ, 1997; SING, 1998).

Contudo, tanto a matriz (QS) como o material produzido (QSP2) apresentam áreas superficiais específicas elevadas e uma estrutura porosa adequada para utilização nos processos de purificação de biodiesel. De acordo com Manuale e

colaborados, essa distribuição de poros permitem a difusão de impurezas como o glicerol, sabão, mono, di e triglicéridos, existentes no biodiesel.

5.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura são geradas a partir do sinal captado e ampliado na varredura eletrônica de uma superfície através da interação entre o feixe eletrônico e o material (Dedavid, Gomes e Machado, 2007). As imagens obtidas nesse trabalho foram apenas topográficas, geradas através do contraste em função do relevo.

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada neste trabalho com o intuito de se obter a morfologia dos materiais adsorventes, ou seja, uma avaliação qualitativa da superfície do material. As imagens obtidas da quitosana pura e dos materiais produzidos (QS, QSP1 e QSP2) são mostradas na Figura 24.

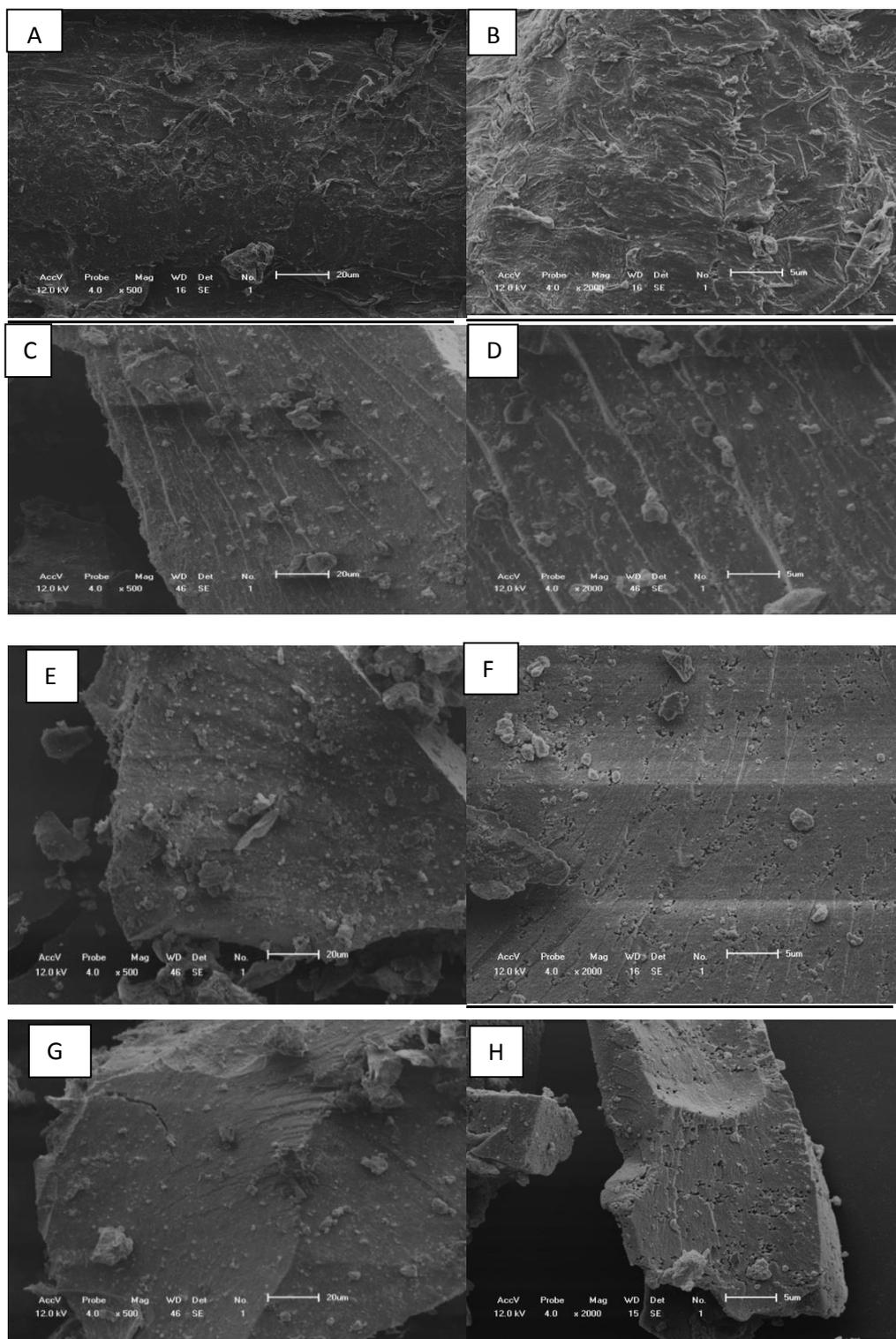
As micrografias obtidas da quitosana pura em estado natural apresentam uma superfície irregular, rugosa e com pequenos grânulos. Essas características também foram relatadas por SILVA, 2017.

As imagens do híbrido Quitosana-Sílica, evidenciam a modificação química através da observação do aumento da quantidade de grânulos (em comparação com a quitosana pura) e o surgimento de filamentos ordenados em paralelo.

Já as micrografias dos materiais adsorventes QSP1 e QSP2, apresentam a superfície sem filamentos e textura menos compacta pois observa-se pontos vazios. Elas sugerem que os materiais apresentam tamanhos e forma de partículas relativamente similares entre si.

Apesar ds materiais produzidos (QS, QSP1 e QSP2) apresentarem em sua composição maior percentual de sílica visto que partiram de aproximadamente 3 % de quitosana, suas morfologias diferenciam da sílica gel como relata Magossi e Carmo (2014) que descrevem a superfície da sílica gel como homogênea e lisa.

Figura 24 – Imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura da Quitosana (A e B), QS (C e D), QSP1 (E e F) e QSP2 (G e H). As imagens estão a 20 micrômetros e zoom de 500x e a 5 micrômetros e zoom de 2000x, respectivamente.



Fonte: Autor

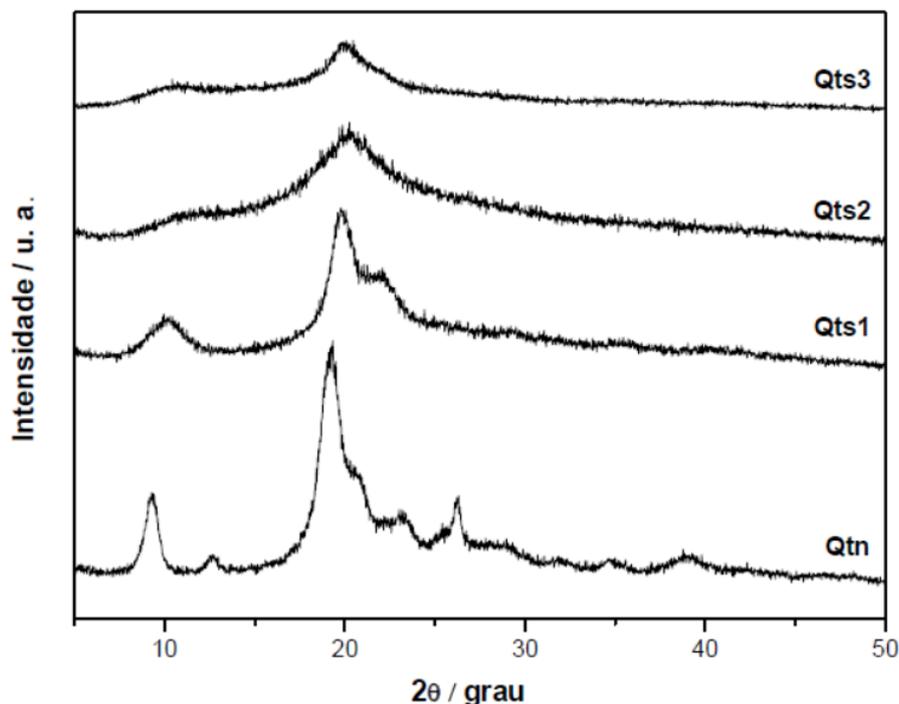
5.3.6 Difractometria de Raio X

De acordo com Zhang et al. (2005), as quitosanas podem apresentar até 5 regiões de reflexão cristalina em 2θ associadas a 020, 110, 120, 101 e 130, sendo os dois primeiros os mais característicos e referentes aos ângulos 10 e 20°.

A quitosana com baixo grau de desacetilação (73%) apresentam difratograma com dois picos de difração, um de baixa intensidade em 10° (semelhante ao da quitina) e um mais intenso em torno de 20°. Porém, com o aumento do grau de desacetilação diminui a evidencia do pico em 10° (OLIVEIRA, 2011).

Os difratogramas das quitosanas com graus de desacetilação 73, 76 e 82 %, juntamente com a quitina em seus estados naturais são apresentados na Figura 25.

Figura 25 – Difratomogramas da quitina (Qtn) e quitosanas (Qts1, Qts2 e Qts3) com graus de desatilação 73, 76 e 82 %, respectivamente.



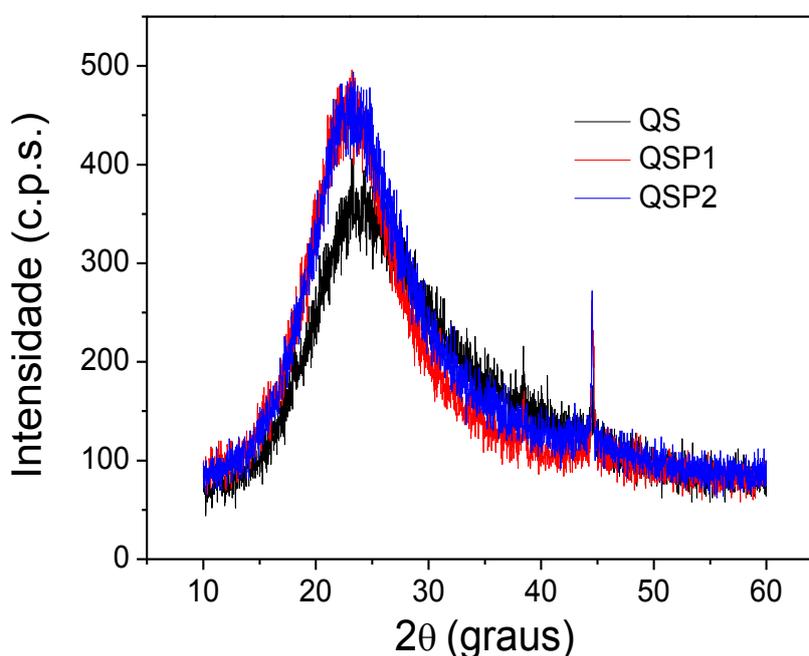
Fonte: Oliveira, 2011.

De acordo com a literatura, verifica-se que as quitosanas possuem menor grau de cristalinidade do que a quitina e, à medida que se aumenta o grau de desacetilação, diminui-se a cristalinidade (Monteiro Júnior, 1999; Zhang et al., 2005).

Os materiais, QS, QSP1 e QSP2 apresentaram difratogramas com apenas um pico, como já era esperado pois a quitosana utilizada neste trabalho possui 80 % de desacetilação.

O híbrido QS, apresentou difratograma com pico com 350 c.p.s. de intensidade e os adsorventes QSP1 e QSP2 apresentaram o pico com intensidade de 475 c.p.s., resultado que sugere uma modificação na disposição dos átomos do QS após a reação com o íon periodato (Figura 26).

Figura 26 – Difratogramas dos materiais adsorventes QS, QSP1 e QSP2



Fonte: Autor

Os difratogramas dos materiais QS, QSP1 e QSP2 apresentaram pico com largura de aproximadamente 20° e halo centrado em torno de 23° , como observado por Silva et al. (2011) e de forma semelhante por Reis (2012) em híbridos de quitosana e sílica, onde evidenciaram o caráter essencialmente amorfo destes materiais.

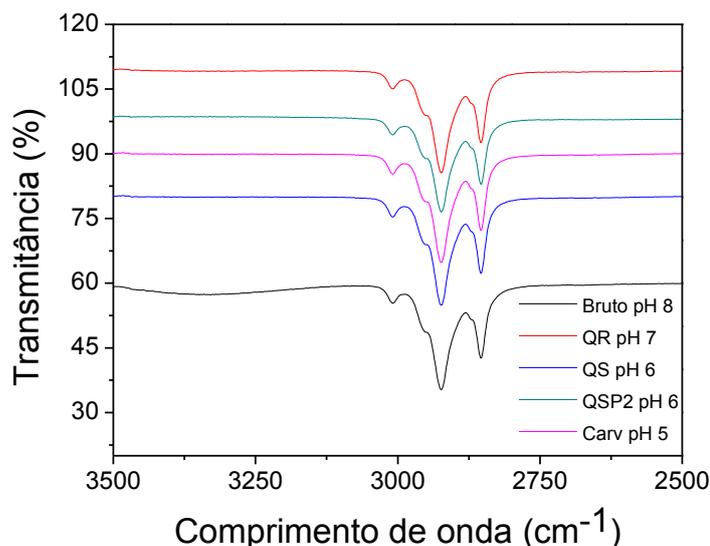
Reis (2012) comparou os difratogramas de duas marcas de quitosanas em estado natural com os materiais híbridos e observou um pico de grande intensidade a 20° nas quitosanas e um halo centrado em 22° de menor intensidade para todos os híbridos sintetizados. Segundo o autor, esse deslocamento poderia estar relacionado às maiores distâncias intermoleculares presentes nas cadeias dos híbridos em relação às das quitosanas, as quais apresentariam maior empacotamento de cadeias.

5.4 Estudos de Adsorção (batelada)

Inicialmente foram realizados ensaios em batelada com biodiesel decantado por apenas 12 hora e foram acompanhados via ATR e pH. Além dos adsorventes produzidos (QS e QSP2), verificou-se também o comportamento do carvão ativado e da quitosana reticulada com glutaraldeído.

As amostras de biodiesel tratadas com os adsorventes sintetizados (QS e QSP2) apresentaram pH de 6, próximo a neutralidade. Já a amostra tratada com carvão apresentou-se mais ácida (pH 5) e a quitosana reticulada conferiu à amostra pH 7 (Figura 27).

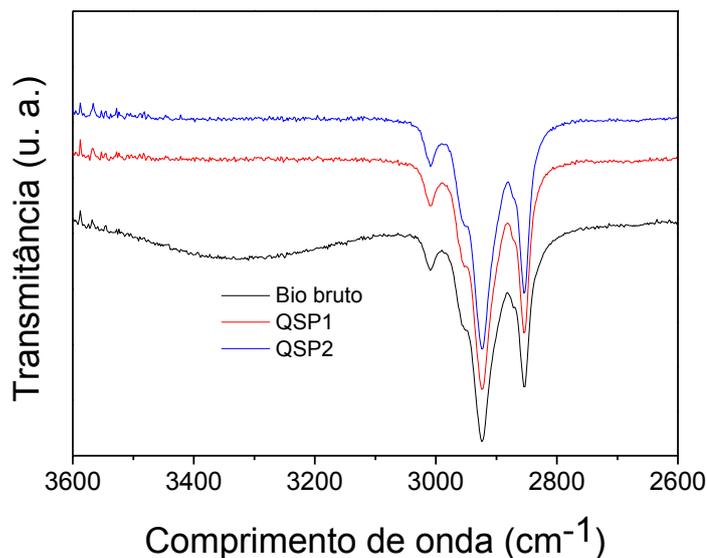
Figura 27– Espectros do biodiesel bruto e purificado com diferentes materiais adsorventes.



Fonte: Autor

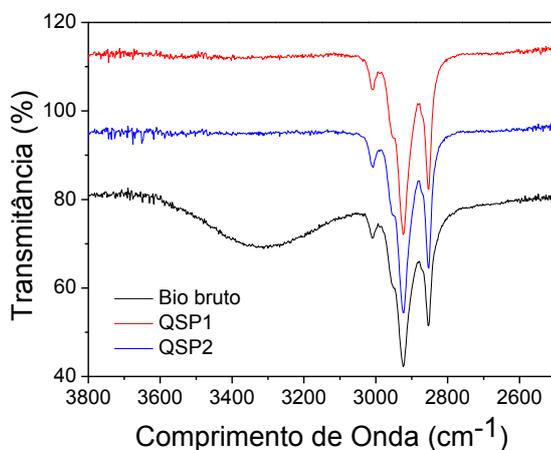
Este teste foi repetido visto que o biodiesel bruto não evidenciou de forma acentuada a banda (3100 e 3500) que é caracterizada pela presença de hidroxilas. Para tal repetição, utilizou-se apenas 2 e 10 mg de adsorvente (QSP1 e QSP2) e o tempo de contato com o biodiesel foi de apenas 30 e 60 min, respectivamente (Figuras 28 e 29). O biodiesel utilizado foi separado da glicerina através de decantação por apenas 1 horas.

Figura 28 – Ensaio de adsorção utilizando-se 10 mg de adsorvente/10 mL biodiesel (60 min agitação)



Fonte: Autor

Figura 29 – Ensaio de adsorção utilizando-se 2 mg de adsorvente/10 mL biodiesel (30 min agitação)



Fonte: Autor

Os espectros apresentados nas Figuras 28 e 29 mostram que a amostra de biodiesel bruto (sem ter sido purificado) apresentou uma banda entre 3100 e 3500 cm^{-1} o que caracteriza a deformação axial de grupos hidroxila em ligações de hidrogênio e evidencia a contaminação do biodiesel com água e glicerol.

Entretanto não se observa a presença dessa banda nas amostras após o processo de purificação nas duas condições estudadas, destacando-se o resultado

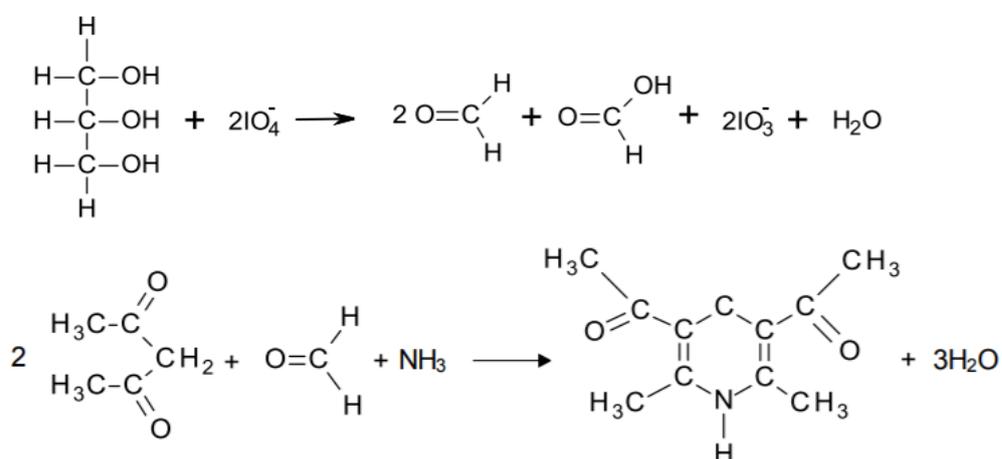
obtido com apenas 2 mg de adsorvente em 30 minutos de contato com biodiesel. Esses primeiros resultados apontaram o potencial de adsorção de impurezas (água e glicerol) dos materiais a ser explorado.

5.4.1 Determinação de glicerol livre – Curva de analíca

A determinação de glicerol livre através do procedimento in situ desenvolvido por Sodré e Ribeiro foi uma alternativa que possibilitou quantificar o contaminante de forma simples e menos dispendiciosa sem manipular solventes tóxicos, como o hexano.

O procedimento tem como partida a reação de oxidação do glicerol presente na amostra pelo íon periodato produzindo dialdeídos. Em seguida, os aldeídos reagem com acetilacetona (reação de Hantzsch) produzindo o complexo 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina que é observado a 410 nm. As reações envolvidas nesta análise são apresentadas na Figura 30.

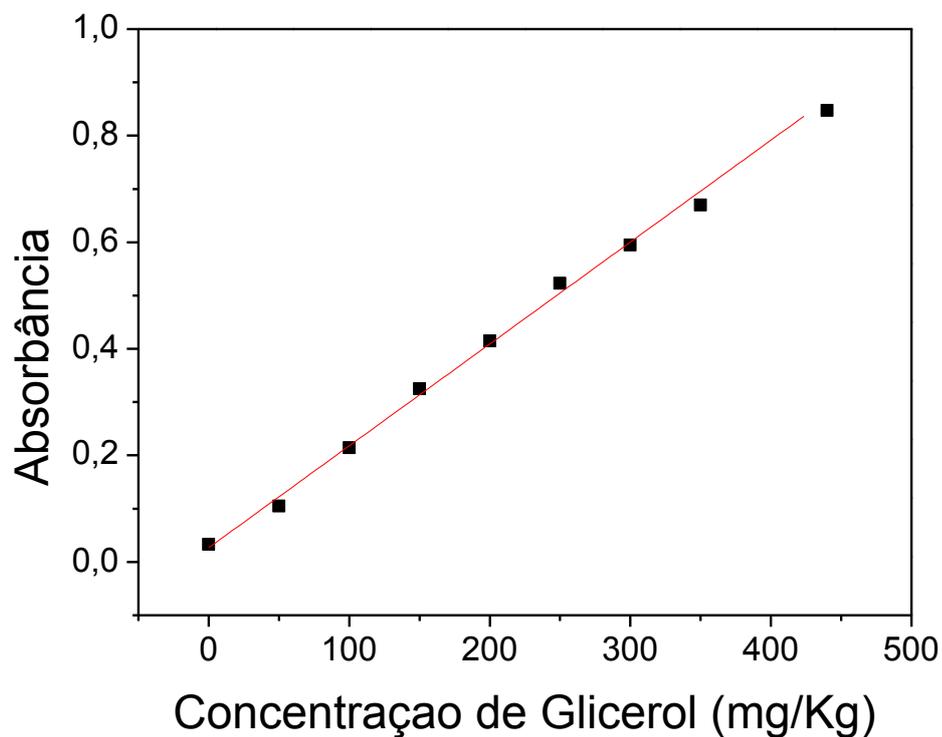
Figura 30 – Esquemas das reações de oxidação do glicerol com o íon periodato (a) e do formaldeído com acetilacetona na presença de amônia produzindo 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina



Curva analítica do glicerol livre

A quantificação do glicerol livre é obtida de forma indireta através da formação do complexo 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina. A construção da curva analítica para análise de glicerol livre in situ de biodiesel foi feita com a medidas triplicata e fazendo-se uma média (Figura 31).

Figura 31 – Curva de calibração para remoção de glicerol livre em sistema de fase única



Fonte: Autor

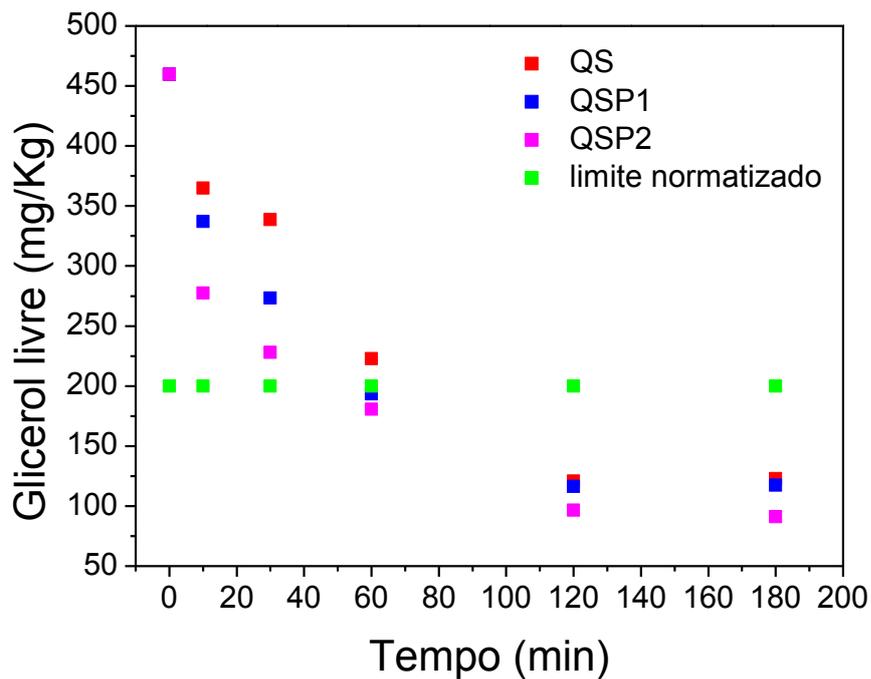
A curva apresentou resposta linear entre 50 e 440 mg Kg⁻¹ de glicerol, descrita pela equação $Y = 0,0267 + 0,0019 C$ glicerol e coeficiente de correlação $r^2 = 0,997$. A especificação estipulada pela ANP de glicerol livre em biodiesel é de 200 mg/Kg⁻¹.

5.5 Cinética e Isotermas de Adsorção

5.5.1 Cinética

A Figura 32 apresenta a cinética de adsorção do glicerol sobre os adsorventes (massa = 30 mg) em função do tempo de contato à temperatura 25°C. O biodiesel bruto utilizado apresentou 460 mg/Kg de glicerol livre.

Figura 32 – Cinética de adsorção dos matérias adsorvente QS, QSP1 e QSP2.



Fonte: Autor

Obteve-se o tempo de equilíbrio para se alcançar a capacidade máxima de adsorção dos adsorventes. A cinética do glicerol é rápida no estágio inicial (GUIMARÃES et al., 2014) sendo cerca de 50% do glicerol adsorvido no período de 1 h utilizando-se o QS e 60% tratando-se com QSP1 e QSP2.

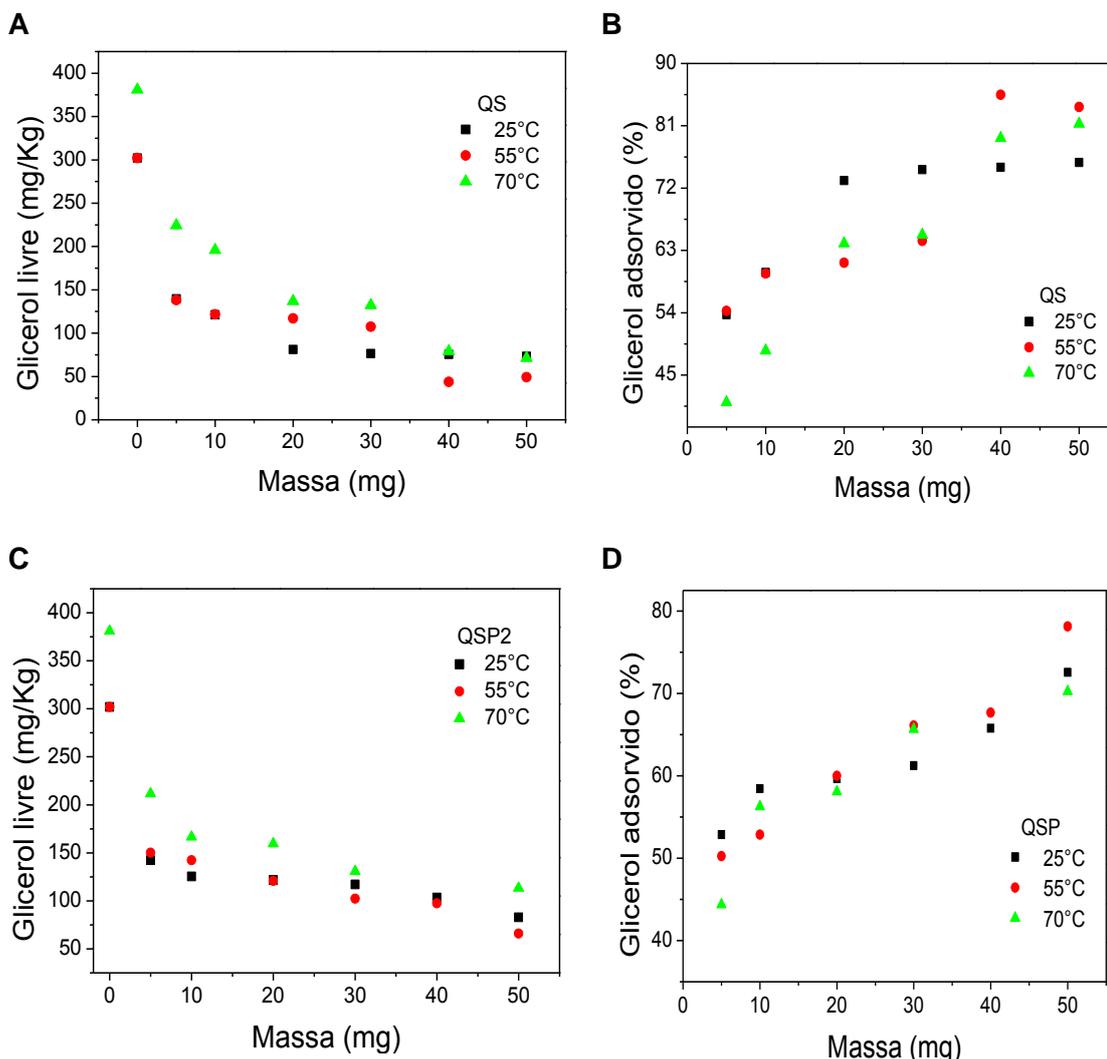
O tempo necessário para atenderem a especificação exigida pelas agências reguladoras foi de 60 min para o QSP1 e QSP2, e 70 min para o QS. A máxima remoção do glicerol é atingida com 2 horas, obtendo as concentrações de 122,78 mg/Kg o QS, 117,53 mg/Kg o QSP1 e 91,21 mg/Kg o QSP2, utilizando-se 30 mg de adsorvente em 5 mL de biodiesel (6mg/mL).

Esses resultados se assemelham aos obtidos por Alves (2016) utilizando-se 3,0% em peso de bagaço de cana-de-açúcar no tempo de 75 min, ou seja, 30 mg/mL).

5.5.2 Isotermas de Adsorção

A Figura 33 apresentam a relação entre a quantidade adsorvida de glicerol e a concentração final de glicerol na solução em relação a massa do adsorvente utilizado nas temperaturas de 25, 55 e 70°C, respectivamente.

Figura 33 – Influencia da temperature na remoção de glicerol utilizando QS (A e B) e QSP2 (C e D)



Fonte: Autor

O processo de adsorção utilizando-se o QS foi favorecido com o aumento da temperatura de 25°C para 55°C, atingindo 85% de remoção na temperatura de 55°C. A máxima remoção alcançada na temperatura de 25°C foi de 74% (Figura 33B).

Já com a utilização do QSP, a máxima remoção ocorreu na temperatura de 55°C obtendo-se 78% e verificou-se também que este adsorvente ainda poderia atingir maiores percentuais de remoção com o aumento da massa. Para os dois adsorventes o aumento da temperatura de 55 para 70°C não favoreceu o processo (Figuras 33 B e 33D).

Contudo, ambos os adsorventes atenderam a concentração mínima de glicerol livre exigida pela ANP (200 mg/Kg) com apenas 5mg de adsorvente em 5 mL de biodiesel (1 mg/mL) nas temperaturas 25°C e 55°C, Figuras 33 A e 33 C.

Gomes et al. (2016), conseguiu total remoção de glicerol livre utilizando-se 10 mg de adsorvente (celulose e amido) para cada mL de biodiesel. Tendo o biodiesel bruto 1290 mg/Kg de glicerol.

5.6 Outros parâmetros

5.6.1 Alcalinidade (sabão) e Acidez

O biodiesel produzido apresentou uma alcalinidade combinada de 1034,96 ppm e índice de acidez de 0,45 mg KOH/g. O processo de purificação se mostrou bastante eficiente em termos de remoção de sabão, com redução de mais 97 % utilizando tanto o QS quanto o QSP2. Este parâmetro ainda não tem limite máximo especificado pela ANP, porém ele fixado em 200 ppm nas normas americana e europeia. Já para o índice de acidez, é estabelecido o limite máximo de 0,5 mg KOH/g (Tabela 7). Desta forma, o biodiesel produzido e purificado apresenta índices de acidez dentro do limite especificado.

Tabela 7 – Propriedades do biodiesel antes e após processo de adsorção com os adsorventes QS e QSP2

| Parameter | Biodiesel bruto | QS | QSP2 | Limites normalizados* |
|-----------------------|--------------------|------|-------|--------------------------|
| Alcalinidade (ppm) | 1034.96 | 21.8 | 29.03 | 200 |
| Acidez (mg NaOH/g) | 0.32 | 0.34 | 0.34 | 0,5 |

*Especificações da ASTM D 6751 e EN 14214 como padrões de qualidade

Fonte: Autor

5.6.2 Monodiglicerídeos, Diglicerídeos e Triglicerídeos

Através da análise cromatográfica obtiveram-se as remoções de monodiglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos partindo-se um biodiesel com alto e baixo teor desses contaminantes, utilizando-se 50 e 100 mg de adsorvente/10mL de biodiesel. Também averiguou-se a remoção utilizando-se uma maior quantidade de adsorvente (100 mg de adsorvente/ 5 mL de biodiesel). Utilizando-se essa concentração, os adsorventes foram testados com e sem secagem prévia. A eficiência de remoção dos contaminante foi determinada de forma qualitativa, correlacionando da área dos picos obtidos às quantidades dos compostos tendo como base o trabalho de Carvalho, 2012.

Na Tabela 8 observa-se que partindo de um biodiesel com baixo teor de ésteres e altos teores de impurezas (mono, di e triglicerídeos), obtém-se a redução dos percentuais de área das amostras tratadas com QSP1 e QSP2 e, conseqüentemente, elevação do teor de ésteres utilizando-se 50 mg dos adsorventes estudados. Porém a mostra tratada com o QS não aumentou o percentual de ésteres após a purificação.

Tabela 8 – Resultados da análise de mono, di e triglicerídeos via HPLC (50 mg de ads/10 mL de bio velho*

| Propriedade | Bio bruto(%) | QS(%) | QSP1(%) | QSP2(%) |
|-------------|-----------------|-------|---------|---------|
| MONO/Ac. | | | | |
| Gr. | 5,5216 | 2,521 | 2,6398 | 2,6398 |
| DIG | 9,0481 | 1,9 | 3 | 3 |
| TRIG | 9,8493 | 21 | 4,5 | 4,1 |
| ESTERES | 75 | 75 | 90 | 90 |

* bio velho: biodiesel preparado há mais de três dias.

Fonte: Autor

Os resultados apresentados na Tabela 9 mostram que ao utilizar uma quantidade maior de adsorvente (100 mg), os três adsorventes conseguiram atuar na remoção dos contaminantes, visto que diminuíram-se os teores das impurezas e aumentaram-se os teores de ésteres. Porém o QPS1 não removeu triglicerídeos.

Algumas análises também foram acompanhadas pela remoção de glicerol para poder ter uma noção mais ampla do processo de adsorção, pois de acordo com Manuale et al. (2014), monoglicerídeos reduzem a capacidade de adsorção de glicerol

pois competem por sítios de adsorção em sílica. Todos os adsorventes obtiveram excelente desempenho na remoção glicerol livre (via UV/Vis).

Tabela 9 – Resultados da análise de mono, di e triglicerídeos via HPLC (100 mg de ads/10 mL de bio velho)

| Propriedade | Bio bruto (%) | QS(%) | QSP1(%) | QSP2(%) |
|------------------|---------------|--------|---------|---------|
| MONO/Ac. Gr. | 1,8 | 2,046 | 2,4 | 3,148 |
| DIG | 9,2 | 1,8 | 1,5 | 2,799 |
| TRIG | 17 | 12,8 | 16 | 3,674 |
| ESTERES | 64 | 75,032 | 70 | 90,38 |
| *Glicerol(mg/kg) | 1000 | 240 | 270 | 270 |

Fonte: Autor

A Tabela 10 apresenta o comportamento dos adsorventes em um biodiesel com baixo teor das impurezas (mono, di e triglicerídeos). Os resultados não mostram redução dos percentuais (de área) após purificação utilizando-se 50 mg dos adsorventes estudados.

Tabela 10 – Resultados da análise de mono, di e triglicerídeos via HPLC (50 mg de ads/10 mL de bio novo)

| Propriedade | Bio bruto(%) | QS(%) | QSP1(%) | QSP2(%) |
|--------------|--------------|-------|---------|---------|
| MONO/Ac. Gr. | 2,6 | 3 | 3 | 3,4 |
| DIG | 3 | 3 | 4 | 4 |
| TRIG | 2 | 1,9 | 1 | 2 |
| ESTERES | 92 | 92 | 92 | 92 |

Fonte: Autor

Através da Tabela 11, constatamos que mesmo aumentando a quantidade de adsorvente não foi possível verificar remoção dos contaminantes presentes no biodiesel bruto. Os resultados não apresentaram remoção nesta concentração de ésteres.

Tabela 11 – Resultados da análise de mono, di e triglicerídeos via HPLC (100 mg de ads/5 mL de bio novo)

| Propriedade | Bio Bruto(%) | QS(%) | QSP1(%) | QSP2(%) |
|--------------|--------------|-------|---------|---------|
| MONO/Ac. Gr. | 8 | 11 | 9 | 11 |
| DIG | 1,93 | 2,01 | 2,78 | 2,01 |
| TRIG | 0,52 | 1,236 | 0,46 | 1,236 |
| ESTERES | 90 | 85 | 88 | 85 |

Fonte: Autor

Os resultados apresentados na Tabela 12, mostram que a secagem prévia dos adsorventes, favoreceu a atuação dos mesmos na remoção de triglicerídeos. O QSP1 conseguiu remover 50 % de diglicerídeos e 70 % de triglicerídeos.

Tabela 12 – Resultados da análise de mono, di e triglicerídeos via HPLC (100 mg de ads seco/5 mL de bio novo)

| Propriedade | Bio bruto(%) | QS(%) | QSP1(%) | QSP2(%) |
|--------------------|--------------|-------|---------|---------|
| MONO/Ac. Gr. | 2,72 | 2,40 | 2,70 | 2,68 |
| DIG | 4,00 | 5,00 | 2,00 | 11,00 |
| TRIG | 5,11 | 0,49 | 1,50 | 1,42 |
| ESTERES | 89,00 | 91,00 | 94,00 | 85,00 |
| * GLICEROL (mg/Kg) | 309,63 | 45,42 | 73,32 | 45,95 |

Fonte: Autor

5.7 Testes de adsorção em fluxo com o adsorvente QS

Após os testes de adsorção em batelada, deu-se início aos ensaios em fluxo contínuo com leito fixo. De acordo com Nascimento et al. (2014), o processo em fluxo contínuo apresenta vantagens sobre o processo em batelada, sendo amplamente utilizado na indústria por questões práticas e econômicas. Sendo possível avaliar variáveis como a vazão, altura de leito, diâmetro da coluna, concentração inicial do adsorvato, porosidade do leito, massa de adsorvente etc.

Para esta etapa escolheu-se o adsorvente QS para os ensaios em fluxo contínuo, devido a maior disponibilidade do adsorvente e por seu desempenho (em batelada) também ter sido satisfatório.

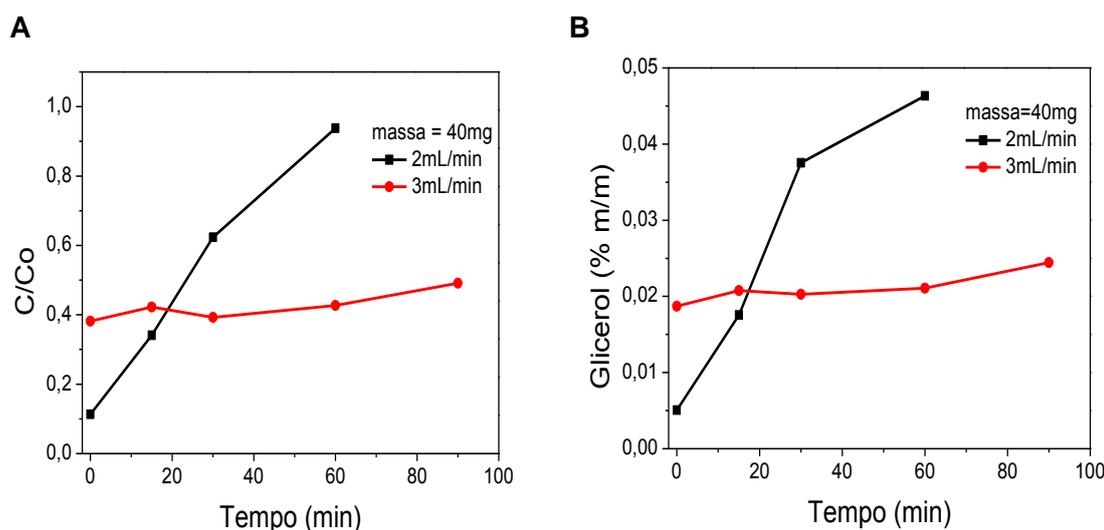
Os ensaios em fluxo tiveram o objetivo de avaliar o processo de adsorção através da variação da vazão, massa de adsorvente e concentração de glicerol livre. Os resultados dos ensaios apresentam-se em três etapas:

5.7.1 (1ª etapa)

Os ensaios de adsorção do glicerol livre de biodiesel metílico foram realizados com descritos na secção 4.5.4 e iniciaram-se com 40 mg de adsorvente, GL = 0,05%, avaliando-se as vazões de 2 e 3 mL/min como mostra a Figura 34.

Através desse experimento percebeu-se na vazão de 2 mL/min uma maior interação (adsorvente-adsorbato), sugerindo a saturação da coluna após uma hora. Já com a vazão de 3 mL/min diminuiu o tempo de contato do adsorbato com o adsorvente e conseqüentemente retardou a saturação da coluna. O aumento da vazão não comprometeu a adsorção, mantendo-se por mais tempo a concentração almejada, considerando o limite máximo de glicerol livre estabelecido pela ANP (0,02% em massa).

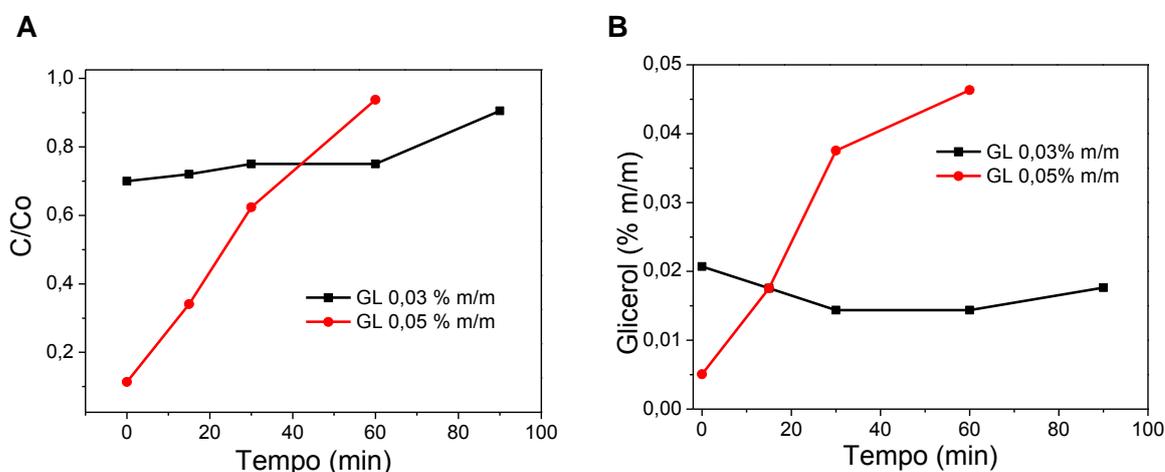
Figura 34 – Purificação em fluxo (massa = 40 mg e GL = 0,05 %). Razão das concentrações final e inicial de glicerol livre (A) e concentração final de glicerol livre (B)



Fonte: Autor

Nesta etapa, também se verificou o comportamento da adsorção utilizando-se um biodiesel com um menor teor de glicerol (0,03 %m/m). Para tal, fixou-se a vazão de 2 mL/min. Na Figura 35 podemos observar que utilizando-se o biodiesel com menor teor de glicerol (0,03% m/m), a concentração desejada se manteve por mais de 90 minutos. Já utilizando-se o biodiesel com 0,05 %m/m a concentração desejava manteve-se por apenas 10 minutos.

Figura 35 – Purificação em fluxo (massa = 40 mg e vazão = 2 mL/min) em concentrações diferentes de glicerol livre. Razão das concentrações final e inicial de glicerol livre (A) e concentração final de glicerol livre (B)

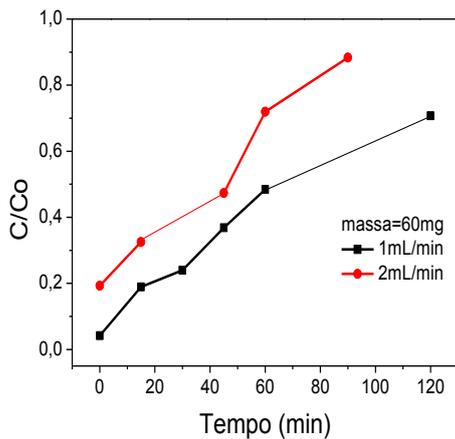
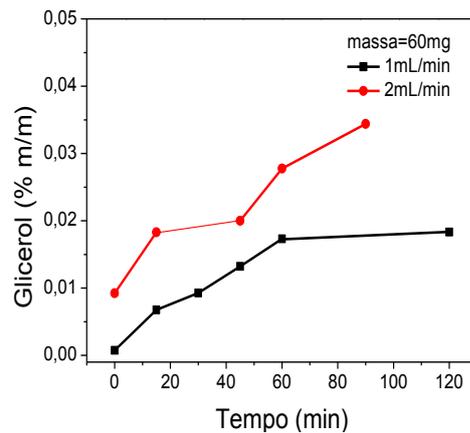


Fonte: Autor

5.7.2 (2ª etapa)

Nesta etapa testou-se o aumento da massa (60 mg) nas vazões de 1 e 2 mL/min. Através da Figura 36, verificou-se que na vazão de 2 mL/min a saturação é prevista após 90 min de operação e na vazão de 1 mL após 120 minutos. A vazão mais baixa (1 mL/min) manteve a concentração almejada (0,02 %m/m) de glicerol livre por mais tempo, ou seja, 120 minutos enquanto a vazão de 2 mL/min manteve por 40 minutos de operação (Figura 36 B).

Figura 36 – Purificação em fluxo (massa = 60 mg) com variação da vazão. Razão das concentrações final e inicial de glicerol livre (A) e concentração final de glicerol livre (B)

A**B**

Fonte: Autor

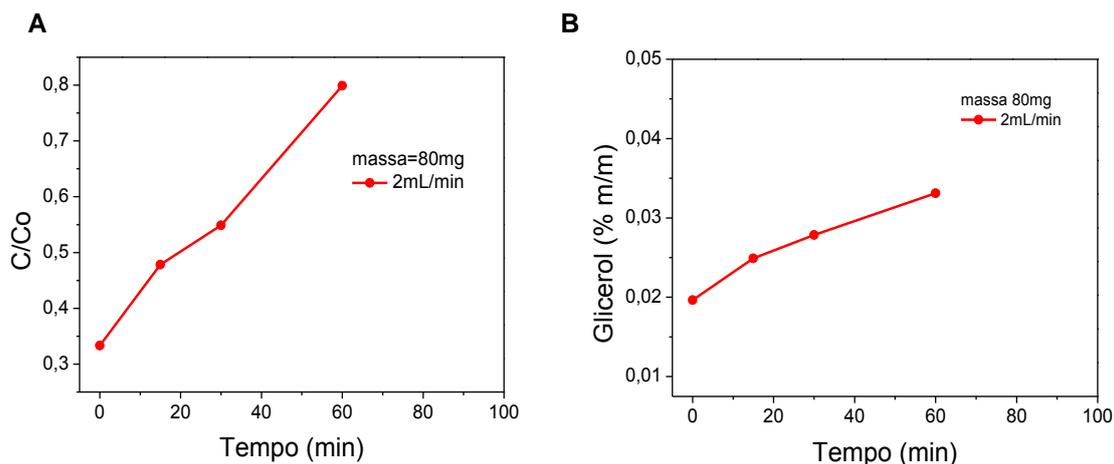
5.7.3 (3ª etapa)

Nesta etapa uma coluna foi preenchida com 80 mg de adsorvente na vazão de 2 mL/min. Vale salientar que ao utilizar esta quantidade de massa, o biodiesel encontrou resistência para fluir, sendo necessário aumentar a rotação de bombeamento para se obter a vazão desejada. Fato este que impediu a realização de experimentos com maior quantidade de adsorvente na condição de pressão ambiente.

O biodiesel preparado para esse experimento apresentou teor de glicerol acima da média (0,05% m/m) e, conseqüentemente, aproximou-se da saturação após 60 minutos (Figura 37).

Através da Figura 37.B observamos que nas condições testadas (massa do adsorvente, concentração do adsorbato e vazão), a concentração almeja do glicerol livre de 0,02% m/m não foi obtida.

Figura 37 – Purificação em fluxo (massa ads = 80 mg e vazão = 2 mL/min). Razão das concentrações final e inicial de glicerol livre (A) e concentração final de glicerol livre (B)



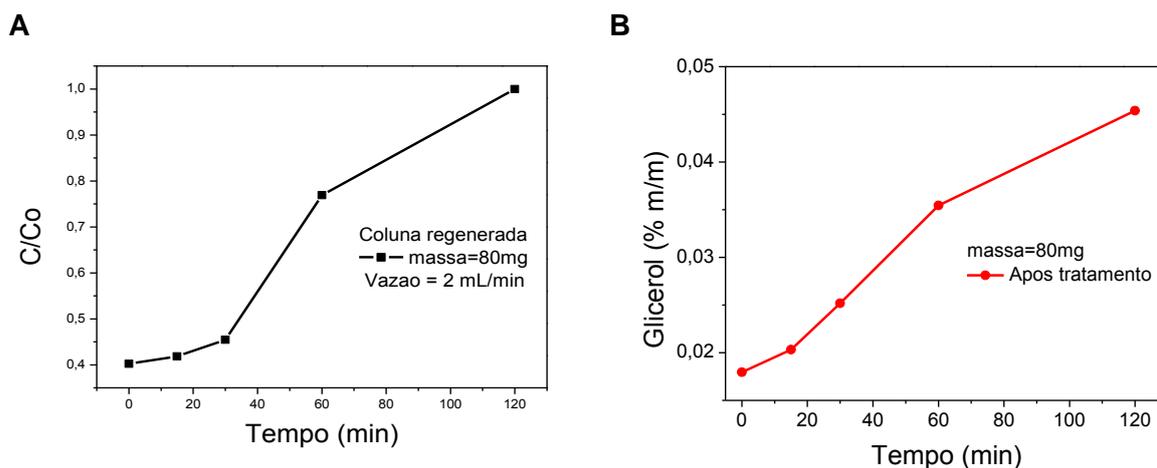
Fonte: Autor

Ainda nesta etapa, selecionou-se a coluna utilizada no experimento anterior (massa = 80mg de adsorvente), buscando-se verificar a possibilidade de reutilização do adsorvente.

A literatura apresenta a utilização do álcool etílico na regeneração de argilas (DA COSTA, 2010) e do álcool metílico na regeneração de sílica gel (YORI et al., 2007), sendo esses materiais adsorventes provenientes da purificação (em fluxo) de biodiesel. E tanto o álcool etílico quanto o metílico conseguiram recuperar a capacidade de adsorção dos materiais.

Para o presente estudo selecionou-se o álcool etílico por ser de fonte renovável e possuir menor toxicidade. Para tal, verteu-se 10 mL de álcool etílico antes de iniciar o novo experimento. Este procedimento de regeneração promoveu no novo ciclo de remoção de glicerol porém, não conseguiu purificar dentro do limite (0,02% m/m) por mais de 20 minutos (Figura 38).

Figura 38 – Purificação em coluna regenerada com álcool etílico (massa = 80 mg e Vazão = 2 mL/min). Razão das concentrações final e inicial de glicerol livre (A) e concentração final de glicerol livre (B)



Fonte: Autor

A Tabela 13 apresenta uma comparação entre o ensaio que utilizou 40 mg de adsorvente e o que utilizou 60 mg, na vazão de 2 mL/min. Través desses ensaios percebe-se que ao aumentar a quantidade de adsorvente de 40 mg para 60 mg, a relação $M(ads) / V(bio)$ é menor, ou seja, mais eficiente. Squissato et al. (2015), em experimentos de purificação de biodiesel em fluxo utilizando diferentes quantidade de adsorvente, observou o aumento da remoção dos contaminantes com o aumento da massa e relacionou com um maior número de sítios ativos responsáveis pela retenção dos contaminantes.

Tabela 13 – Massa de adsorvente pelo volume de biodiesel purificado (vazão: 2 mL/min)

| Massa de adsorvente Utilizada (mg) | Tempo total (min) | Tempo* (min) | Volume bio tratado (mL) | $M(ads) / V(bio)$ (mg/mL) |
|------------------------------------|-------------------|--------------|-------------------------|---------------------------|
| 40 | 60 | 17 | 34 | 1,2 |
| 60 | 90 | 45 | 90 | 0,67 |

* Tempo em que a concentração de glicerol ficou dentro do limite especificado pela ANP

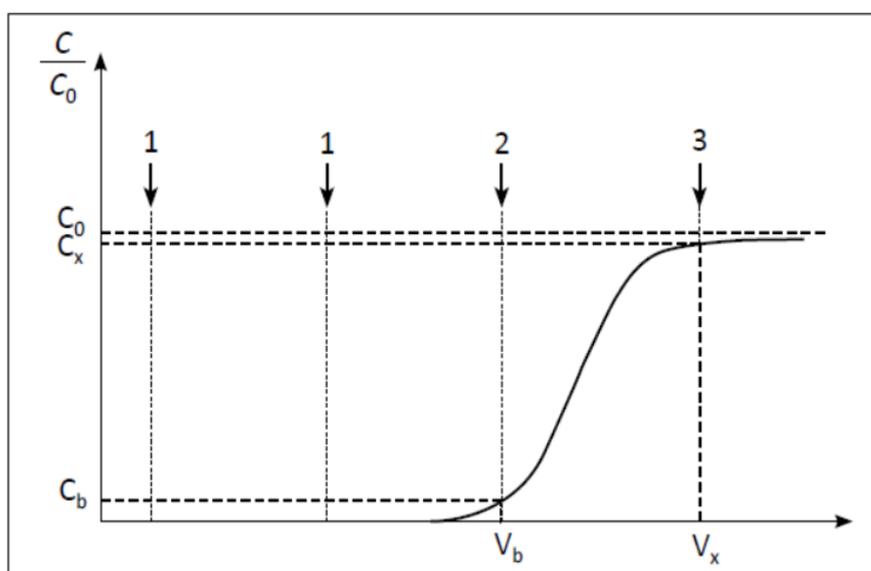
Fonte: Autor

A relação $M(\text{ads}) / V(\text{bio})$ obtida com 60 mg de adsorvente (0,67 mg/mL) no processo de adsorção em fluxo contínuo foi ainda melhor que a obtida no processo em batelada (Figura 33 A, pag. 75), onde atendeu a concentração mínima de glicerol exigida pela ANP com 1 mg/mL.

Os experimentos em fluxo contínuo apresentaram a necessidade redimensionar a coluna de adsorção (maior diâmetro interno, maior altura) para se utilizar uma maior quantidade de adsorvente e obter a curva de ruptura. Segundo Nascimento et al. (2014) o comportamento dinâmico e a eficiência de uma coluna de leito fixo são descritos pela curva de ruptura através da concentração efluente/afluente *versus* tempo ou volume de líquido tratado.

DA Costa (2010) obteve curvas de ruptura de glicerol livre nas vazões 1, 2 e 3 mL/min, utilizando 1 g de diferentes adsorvente (Bentonita, Diatomita e resina Purolite PD 206). Sendo os experimentos em sistema composto por bomba peristáltica, coletor automático e uma coluna de 8 cm de altura e 1,7 cm de diâmetro interno. A Figura 39 apresenta o esquema de uma curva de ruptura.

Figura 39 – Esquema de uma curva de ruptura



Fonte: Nascimento, 2014.

Segundo Nascimento et al. (2014) faz-se a seguinte leitura de uma curva de ruptura:

1ª linha vertical 1: inicialmente, a solução efluente está praticamente livre de soluto e a adsorção ocorre em uma zona de transferência de massa relativamente estreita.

2ª linha vertical 1: parte do leito já está saturado com o soluto, porém a concentração no efluente é ainda substancialmente zero.

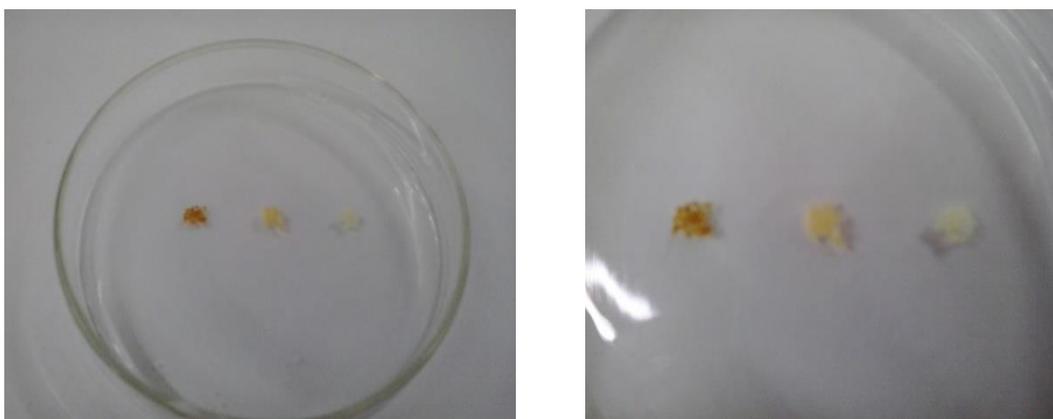
Linha 2: inicia-se a ruptura do sistema na concentração C_b que corresponde ao V_b .

Linha 3: a concentração do soluto no efluente aumenta rapidamente quando a zona de adsorção passa através da parte final do leito e a concentração final do soluto (C_x) iguala-se ao valor da concentração na solução inicial (C_0).

5.8 Interação dos adsorventes com biodiesel

Após o estudo de adsorção amostras de biodieséis purificados, com QS e QSP, foram estocadas em recipientes transparentes e após 3 meses realizou-se medidas de acidez e de espectroscopia de fluorescência. Também foram realizadas análises de FTIR dos adsorventes após filtração (à vácuo) e secagem em dessecador (Figura 40).

Figura 40 – Adsorventes após filtração: QS, QSP1 e QSP2 (da esquerda para direita)

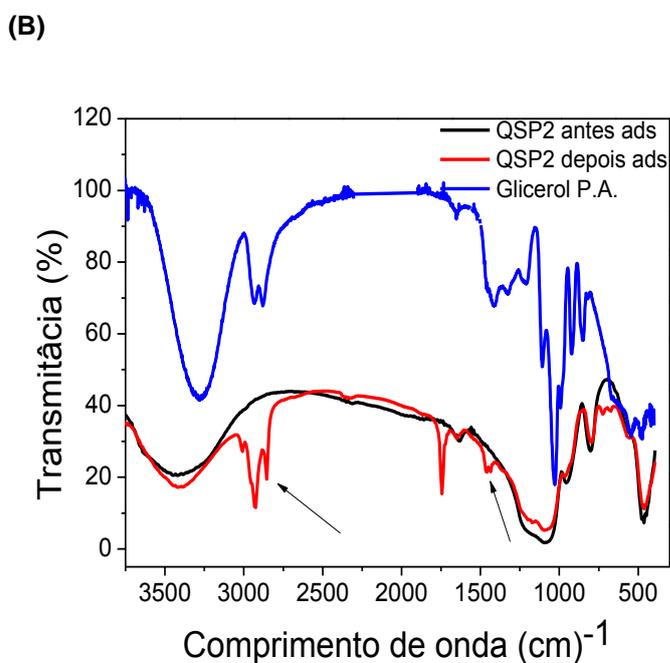
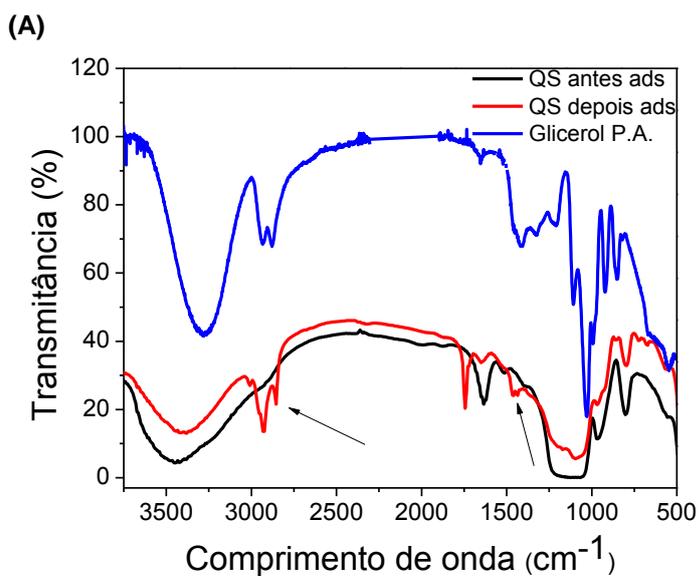


Fonte: Autor

5.8.1 FTIR

A Figura 41 apresenta os espectros dos adsorventes antes e depois do processo de adsorção, juntamente com o espectro do glicerol P. A. Onde observa-se alguns picos característicos do glicerol nos espectros dos adsorventes após o processo de purificação.

Figura 41 – Espectros de FTIR do QS (A) e QSP2 (B) antes e depois do processo de adsorção

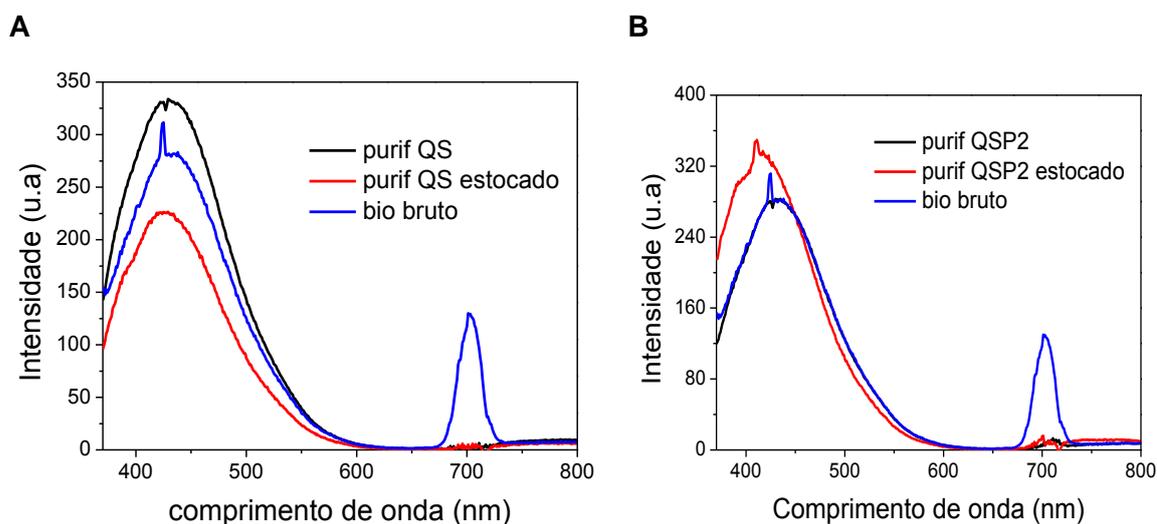


Fonte: Autor

5.8.2 Fluorescência e acidez

A Figura 42 mostra os espectros de fluorescência das amostras de biodiesel bruto e estocados (após purificação) diluídas a 10^{18} moléculas/cm³ em n-hexano.

Figura 42 – Espectros de fluorescência dos materiais Qs e QSP2 antes e após estocagem



Fonte: Autor

Nos espectros observa-se que todas as amostras apresentam fluorescência em torno de 410nm quando excitadas em 350nm, característica dos compostos que compõem o biodiesel. No espectro do biodiesel bruto verifica-se o aparecimento de mais uma região em torno de 700nm, característico de clorofila proveniente do óleo de soja utilizado. Tal região não é observada após a purificação com ambos adsorventes.

Os resultados indicam que os adsorventes interagem de forma diferente com o biodiesel (purificado) após a estocagem. O biodiesel quando tratado com QS tem sua fluorescência intensificada e após estocagem ocorreu uma acentuada diminuição, devido formação de compostos oriundos da oxidação do biodiesel que diminuem a transparência do meio. Já no espectro do biodiesel tratado com o QSP2 verifica-se apenas a remoção da clorofila e após a estocagem um aumento na intensidade da fluorescência na região característica dos ésteres.

Já em relação a análise do índice de acidez, estudos mostram que esta tem potencial para avaliar a estabilidade à oxidação e monitorar a qualidade biodiesel durante o armazenamento (YAAKOB et al., 2014; DUNN, 2002). Verificou-se através desse parâmetro que as amostras purificadas com QS e QSP2 apresentaram acidez de 1,6 mg NaOH/g e 0,4 mg NaOH/g respectivamente. Dessa forma, a amostra purificada com QSP2 praticamente não teve a acidez alterada, visto que o biodiesel purificado e estocado apresentou acidez de 0,34 mg NaOH/g. Percebeu-se também que a coloração da amostra tratada com QS também foi alterada com o tempo, torna-se mais amarelada (Figura 43).

Figura 43 – Amostras de biodiesel purificadas com QSP (bécker à esquerda) e QS (bécker à direita) e estocadas



Fonte: Autor

Os resultados da análise acidez e observação da coloração das amostras, sugerem que o adsorvente QSP2 apresente ação antioxidante, ou seja, ele possui potencial para prolongar a estabilidade do biodiesel. Através do mecanismo de oxidação do biodiesel (Tabela 14), podemos supor que grupos hidroxilos ativos na superfície do adsorvente (proveniente de silanóis e da reação com periodato) podem fornecer prótons que inibem a formação de radicais livres e, conseqüentemente, diminuir a velocidade de oxidação.

Tabela 14 – Principal mecanismo de oxidação do biodiesel: auto-oxidação

| Etapas | Reações |
|------------|--|
| Iniciação | $RH \longrightarrow R^\cdot + H^\cdot$ |
| Propagação | $R^\cdot + O_2 \longrightarrow ROO^\cdot$ |
| | $ROO^\cdot + RH \longrightarrow ROOH + R^\cdot$ |
| Término | $ROO^\cdot + R^\cdot \longrightarrow ROOR$ |
| | $ROO^\cdot + ROO^\cdot \longrightarrow ROOR + O_2$ |
| | $R^\cdot + R^\cdot \longrightarrow RR$ |

Fonte: Adaptado de Ramalho e Jorge, 2006.

Sendo, RH: ácido graxo insaturado; R[•]: radical livre; ROO[•]: radical peróxido; ROOH: hidroperóxido.

Contudo, os resultados sugerem que a reação com periodato proporcionou ao QSP2 uma distribuição de densidade eletrônica mais favorável a fornecer prótons. Entretanto, contribuiu para sua estrutura apresentar mais sítos ácidos, sendo possível neutralizar os radicais livres e impedir a formação de peróxidos no biodiesel no período de estocagem.

6 Conclusões

Os materiais sintetizados neste trabalho, QS e QSP2, foram caracterizados por FTIR, TGA, BET, MEV e RAMAN. E apresentaram características importantes, como por exemplo, a área superficial e o diâmetro dos poros para remoção de impurezas presentes em biodiesel de óleo de soja.

A cinética de remoção mais rápida foi obtida com QSP2 pois em uma hora já atendeu a concentração especificada pelas agencias regulamentadoras (0,02%). E através das isotermas de adsorção percebeu-se que o aumento da temperatura, de 25°C para 55°C, favorece o processo de adsorção para ambos os adsorventes.

Os ensaios em fluxo utilizando-se uma coluna de vidro preenchida com 60 mg do adsorvente Quitosa-Sílica (QS), partindo um biodiesel bruto com teor de glicerol livre de 500 mg/Kg conseguiu obter um biodiesel dentro do limite especificado de glicerol livre (200 mg/Kg), com apenas 0,67 mg de adsorvente por mL de biodiesel.

Os adsorventes sintetizados também foram eficientes na remoção de sabão, diglicéridos e triglicérideos, sendo estes últimos contaminantes observados apenas de forma qualitativa. E a análise do índice de acidez, apresentou resultados positivos, ou seja, abaixo do limite especificado.

Amostras de biodiesel purificadas com QS e QSP2, foram estocadas por três meses e através das análises de fluorescência e índice de acidez, constatou-se que com tempo o adsorvente QSP2 interagiu de forma diferente com do biodiesel de soja. Os resultados sugerem que a superfície do QSP2 apresentou mais sítos ácidos, sendo possível neutralizar os radicais livres e impedir a formação de peróxidos (responsáveis pela oxidação do biodiesel) no biodiesel no período de estocagem.

O trabalho apresentou a possibilidade de produzir novos materiais híbridos a partir da quitosana através de processos sol-gel e oxidação com íon periodato para aplicação na área de adsorção.

REFERÊNCIAS

ALLAN, G.G. ; PEYRON M. Molecular weight manipulation of chitosan I: kinetics of polymerization by nitrous acid. **Carbohydrate Research**, 277, 257-272, 1995.

ALVES, M.J. et al. Biodiesel dry purification with sugarcane bagasse, **Ind. Crops Prod.**, 89, 119–127, 2016.

AL-SAGHEER, F.; MUSLIM, S. **Jornal Nanomaterials**, Research Article, 1, December 2010, 1-7.

ANDRADE JÚNIOR, M. A. S. Síntese e caracterização de um novo adsorvente a base de sílica-epóxi-quitosana para remoção de Hg (II) em meio aquoso. 2012. 91 f. Dissertação (mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, são Cristovão, SE, 2012.

ANGARITA et al., Biocombustíveis de primeira geração: Biodiesel. In: Lora, E. E. S.; Venturini, O. J. **Biocombustíveis**. Rio de Janeiro: Interciência, 2012.

AOAC - Association of Official Analytical Chemists; **Official methods of analysis of AOAC international**, 17thed., AOAC: Arlington, 2000.

ATADASHI, I.M.; AROUA M.K. ; AZIZ A. High quality biodiesel and its diesel engine application: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 14, 1999-2008, 2010.

ATADASHI, I.M. ET AL. Refining technologies for the purification of crude biodiesel. **Applied Energy**, 88, 4239-4251, 2011.

BANGA, S.; VARSHNEY, P. K.; KUMAR, N. Purification of *Jatropha curcas* based biodiesel by dry washing, using banana peel and mushroom powder as natural adsorbents. **Biofuels**, 6, 1-7, 2015.

BATENI H.; SARAEIAN A.; ABLE, C. A comprehensive review on biodiesel purification and upgrading. **Biofuel Research Journal**, 15, 2017, 668-690.

BAYRAMOĞLU, G. M. Chitosan Based UV Curable Support for Enzyme Immobilization. **Materials Research**. 20, 2, 452-459. 2017.

BERRIOS, M. ET AL. Purificação of biodiesel from used cooking oils. **Applied Energy**, 88, 3625-3631, 2011.

Biocombustíveis. Disponível em:
<<https://sites.google.com/site/scientiaestpotentiaplus/biocombustiveis>>. Acesso em: 15 de abril 2015.

BORDENAVE, N.; Grelier S.; Coma V. Advances on Selective C-6 Oxidation of Chitosan by TEMPO. **Biomacromolecules**, 9, 2377–2382, 2008.

BRAGA, A. N. S. Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 2, 60-73, 2014.

BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Boletim Mensal do Biodiesel**, Janeiro 2017. Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br>>. Acesso em: 09 de março de 2017.

BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Resolução nº 45**, de 25.8.2014 - DOU 26.8.2014. Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br>>. Acesso em: 20 de maio de 2015.

BUDNYAK, T. M. Synthesis and adsorption properties of chitosan-silica nanocomposite prepared by sol-gel method. **Nanoscale Research Letters**, v.10, n. 87, 2015.

CAREY, F. A.; SUNBERG, R. J. **Advanced Organic Chemistry Part B: Reactions and Synthesis**. 5ª ed. New York, Springer, 2007.

CARVALHO, M. S. Chromatographic Analyses of Fatty Acid Methyl Esters by HPLC-UV and GC-FID. **Braz. Chem. Soc**, 23, 763-769, 2012.

CAVALLARI, P. I. Avaliação dos processos de Purificação do Biodiesel por Via Seca. 2012. 46 f. Trabalho (Graduação) – Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

CESTARI A R.; VIEIRA E.F.S. adsorption of anionic dyes on silica/chitosan hybrid 1. Comparative kinetic data from liquid- and solid-phase models. **Journal Colloid and Interface Science**, 2005, 363-372.

CHARHOUF, A. et al. Characterization of a Dialdehyde Chitosan Generated by Periodate Oxidation. **International Journal of Sciences: Basic and Applied Research (IJSBAR)**, 2014, v. 16, n. 2, p 336-348.

CHEN, B. et al. Adsorption Study of Glycerol in Biodiesel on the Sulfonated Adsorbent. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, 12933–12939, 2012.

CHIMENEZ T. A. Espectroscopia de fluorescência como Ferramenta para caracterização de biodiesel e monitoramento de processos de degradação. 2011. 53 f. Dissertação (mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, MS, 2011.

CHRISTENSEN, B. E.; VOLD, I. M. N.; VÅRUM, K. M. Chain stiffness and extension of chitosans and periodate oxidised chitosans studied by size-exclusion chromatography combined with light scattering and viscosity detectors. **Carbohydrate Polymers**, 74, 559-565, 2008.

CHOPIN, N. et al. Collic-Jouault S. Design Polysaccharides of Marine Origin: Chemical Modifications to Reach Advanced Versatile Compounds. **Current Organic Chemistry**, v. 18, n. 7, p. 867-895, 2014.

- CRINI, G.; BADOT, P. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Prog. Polym. Sci.** 33, 399-447, 2008.
- CIOLA, REMOLO. **Fundamentos da Catálise**. Editora Moderna. São Paulo, 1981.
- DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica dos status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química nova**, v. 32, n. 3, 776-792, 2009.
- DA COSTA, ADRIANA ELAINE. Purificação de biodiesel com uso de adsorventes alternativos. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2010.
- DE AZEVEDO, E. P. Aldehyde-functionalized chitosan and cellulose:chitosan composites: application as drug carriers and vascular by-pass Grafts. **Tese doutoral**. The University of Iowa. July 2011.
- DE BONI, L.A.B. et al. Tratamento Físico-Químico da Água de Lavagem Proveniente da Purificação do Biodiesel. **Periódico Tchê Química**. Porto Alegre, RS, v. 4, N. 7, jan/2007.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I., MACHADO G. **Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**, Porto Alegre, EDIPUCRS, 2007.
- DE PAULA, A. J. A. et al. Use of clays for biodiesel purification. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 91-95, 2011.
- DUARTE, M. L. An optimized method to determine the degree of acetylation of chitin and chitosan by FTIR spectroscopy. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2002, v. 31, p. 1-8.
- DUNN, R. O. Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of methyl soyate biodiesel. **J. Am. Oil Chem. Soc**, 2002, 79, 915-920.
- DUTTA, P.K. et al. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. **Food Chem**, 114, 1173-1182, 2009.
- EN 14104, Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of acid value, European Committee for Standardization, 2001.
- FACCINI, C. S. et al. Dry Washing in Biodiesel Purification: a Comparative Study of Adsorbents. **Journal of Brazilian Chemical Society**, 2011, 22, 558-563.
- FADHIL A. B. E ABDULAHAD W. S. Production of chicken fat ethyl esters via optimized protocols with dry washing by silica gel. **International Journal of Green Energy**, 2016, v. 13, n. 6. 538-545.

FADHIL, A. B.; SAEED, L.I. Sulfonated tea waste: A low-cost adsorbent for purification of biodiesel. **International Journal of Green Energy**, 2016, v. 13, n. 1, 110–118.

FELIZARDO, P. M. G. Relatório de estágio QUERCUS - Centro de informações de resíduos, Instituto Superior Técnico. Lisboa, Portugal, 2013. 127p.

FELSE, P.; PANDA, T. Studies on applications of chitin and its derivatives. **Journal Bioprocess Engineering**, 1999, v. 20, p. 505-512.

FENG, Y.; YANG L.; Li, F., A novel sensing platform based on periodate-oxidized chitosan, **Anal. Methods**, 2, 2011–2016, 2010.

FEDERMAN, S. R. Estudo da Tecnologia Sol-Gel e avaliação do seu processo de patenteamento. 2004. 144 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.

FERRERO, G.O. et al. Water-free process for eco-friendly purification of biodiesel obtained using a heterogeneous Ca-based catalyst. **Fuel Processing Technology**, n.121, p. 114–118, 2014.

GOMES, M. G. Purification of biodiesel by dry washing, employing starch and cellulose as natural adsorbents. **Fuel**,155, p. 1–6, 2015.

GONSALVES, A. A. et al. Diferentes estratégias para a reticulação de Quitosana. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1215-1223, 2011.

GRANADOS, M. L. et al. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, p. 317- 326, 2007.

GUAN-SAJONZ, H. et al. Study of the physico-chemical properties of some packing materials. III. Pore size and surfasse área distribution. **J. Chromatogr. A**. 773, 1997, p. 33-51.

GUIMARÃES, R. et al. Purificação de Biodiesel produzido com óleo de Frituras por sorção em vermiculita. **In: Proceedings of the Blucher Chemical Engineering**; 2014 dezembro; Vassouras, Rio de Janeiro, Brasil.p.1-7.

HEIN, S. et al. Chitosan composites for biomedical applications: status, challenges and perspectives. **Materials Science and Technology**. v. 24, n. 9, p. 1053-1061, 2008.

HIRATSUKA, R.S.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H. O processo sol-gel: Uma Visão Físico-Química. **Química Nova**, v. 18, n.2, 171-180, 1995.

HUNTER, R. J. Introduction to modern colloid science. New York, Oxford University Press, 1993. 338p.

JANSSON-CHARRIER, M. G. E. Dynamic removal of uranium by chitosan: influence of operating parameters. **Water Science and Technology**, v. 34, n. 10, 169-177, 1996.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. *Química Nova*, v. 28, N. 2, p. 281-288, 2005.

KAMARI, A.; NGAH, W. S. W.; LIEW, L. K. Chitosan and chemically modified chitosan beads for acid dyes sorption. *J. Environ. Sci.* **2009**, 21, 296-302.

KNOTHE, G. et al. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Blucher, 2006.

KRAJEWSKA, B. Application of chitin- and chitosan-based materials for enzyme immobilizations: a review. *Enzyme Microb Technol*, 35, p. 126-139, 2004.

KRISTIANSEN, K. A.; POTTHAST, A.; CHRISTENSEN, B. E. Periodate oxidation of polysaccharides for modification of chemical and physical properties. *Carbohydr. Res.*, 345, 1264-1271, 2010.

KRYSTEVA, M. et al. Modification Of Chitosan And Possibilities Of Its Application. *Biotechnol. & Biotechnol.* v. 9, n. 1, p. 66-70, 1994.

KUMAR, M.N.V.R. et al. Chitosan Chemistry and Pharmaceutical Perspectives. *Chemical Reviews*. v. 104, n. 12, p. 6017-6084, 2004.

Kumirska, J. et al. Influence of the Chemical Structure and Physicochemical Properties of Chitin- and Chitosan-Based Materials on Their Biomedical Activity. *Biomedical Engineering, Trends in Materials Science*, Mr Anthony Laskovski, ISBN: 978-953-307-513-6, InTech, 2011.

LAN, W. et al. One-step synthesis of chitosan-silica hybrid microspheres in a microfluidic device. *Biomed Microdevices*, v. 12, p. 1087–1095, 2010.

LV, Y. et al. Preparation of Dialdehyde Chitosan and its Application in Green Synthesis of Silver Nanoparticles. *BioResources*, v.8, n. 4, p. 6161-6172, 2013.

MAGALHÃES, K. F. Investigação dos fluoróforos presentes no biodiesel produzido a partir de diferentes óleos vegetais. 2012. 63 f. Dissertação (mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, MS, 2012.

Magossi, M. S.; Carmo, D. R. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA GEL ORGANOFUNCIONALIZADA COM 4-AMINO-5-(4-PIRIDIL)-4H-1,2,4-TRIAZOL-3-TIOL (APTT). **21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Novembro de 2014, Cuiabá, MT, Brasil.

MANIQUE, M. C. et al. Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. *Fuel*, v.92, p. 56-61, 2012.

MANUALE, D. L. Biodiesel purification in one single stage using silica as adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 256, 372–379. MAZZIERI, V. A.; VERA, C. R.; YORI, J. C. Adsorptive Properties of Silica Gel for Biodiesel Refining. *Energy & Fuels*, 22, 4281-4284, 2008.

Mazzieri, V. A.; Vera, C. R.; Yori, J. C. Adsorptive Properties of Silica Gel for Biodiesel Refining, **Energy & Fuels**, v. 22, p.4281-4284, 2008.

MENDES, A. A. et al. Aplicação de Quitosana como Suporte para Imobilização de Enzimas de Interesse Industrial. **Química Nova**. v. 34, n. 5, 831-840, 2011.

MONTEIRO JÚNIOR, O. A. C. Preparação, modificação química e calorimetria do biopolímero quitosana. 1999. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1999.

MORAIS, F. R. et al. Influence of Temperature and Molar Ratio on Continuous Biodiesel Production. **Scientia Plena**, v. 9, p. 1-8, 2013.

NASCIMENTO, R. F. et al. **ADSORÇÃO: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NAVARRO, KAUANNA. Melhora o cenário para a produção de biodiesel no Brasil. (2016). <www.valor.com.br/agro/.../melhora-o-cenario-para-producao-de-biodiesel-no-brasil> Acesso em: 13 de agosto de 2017.

NETZ, P. A.; ORTEGA, G. G. **Fundamentos de Físico-Química - Uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas**. Porto Alegre: Artmed, 2002.

NGAMCHARUSSRIVICHAI, C.; TOTARAT, P.; BUNYAKIAT, K. Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil. **Applied Catalysis A: General**, v. 341, p. 77-85, 2008.

NO H.K., MEYERS S.P. Application of Chitosan for Treatment of Wastewaters. In: Ware G.W. (eds) **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, vol 163. Springer, New York, 2000.

OLIVEIRA, MARGARETE. O biopolímero quitosana, modificado quimicamente ou reticulado com metais, em forma de pó ou esfera, aplicado no estudo termoquímico da interação com cobre e aminas alifáticas. 2011. Tese (doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

ORREGO, C. E. et al. Novel chitosana membranes as support for lipases immobilization: Characterization aspects, **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 9-16, 2010.

ÖZGÜL-YÜCEL S.; TÜRKAY S. Purification of FAME by rice hull ash adsorption. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 2003, v. 80, n. 4, p. 373-376.

PALACIO, J. C. E. et al. Biocombustíveis, Meio Ambiente, tecnologia e Segurança Alimentar. In: Lora, E. E. S.; Venturini, O. J. **Biocombustíveis**. Rio de Janeiro, Interciência, 2012.

PICCIN, J. S. Purificação de biodiesel por adsorventes: uma revisão. **Vetor**, Rio Grande, v. 25, n. 2, p. 68-75, 2015.

PINOTTI, A. et al. Study on microstructure and physical properties of composite films based on chitosan and methylcellulose. **Food Hydrocolloids**, v. 21, p. 66-72, 2007.

Produção de Biodiesel. Disponível em:

<www.statista.com/statistics/271472/biodiesel-production-in-selected-countries/>.

Acesso em: 10 de maio 2017.

QUILLES JUNIOR, J. C. Imobilização de lipases por adsorção e ligação covalente em derivados de agarose e quitosana e a aplicação em biocatálise. 2014. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, SP, 2014.

RAMALHO, V. C. E JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 29, N. 4, p. 755-760, 2006.

RASHIDOVA, S. S. et al. Bionanocompositional chitosan-silica sorbent for liquid chromatography. **Journal the Chromatography B**, 2004, v. 800, 49-53.

REIS, EMMERSON MOISÉS. Síntese E Caracterização De Híbridos Porosos À Base De Sílica E Quitosana Obtidos Através Do Processo Sol-Gel Para Aplicação Em Engenharia De Tecidos. 2007. Tese (doutorado em) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2007.

RIBEIRO, M. S. Desenvolvimento de procedimento analítico para determinação *in situ* de glicerol livre em Biodiesel. 2011. 76 f. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2011.

RIBEIRO, M. S.; ROCHA, F.R.P. A single-phase spectrophotometric procedure for *in situ* analysis of free glycerol in biodiesel. **Microchemical Journal**, 2013, 106, 23-26.

RUBIM, CRISTIANE. Brasil se sobressai na produção e consumo de biodiesel. Edição Nº 61 - Março/Abril de 2013 - Ano XI. Disponível em:

<<http://www.meiofiltrante.com.br/internas.asp?id=14575&link=noticias>>

Acesso em: 10/10/2015.

SABOURIAN, V. et al. Fabrication of chitosan/silica nanofibrous adsorbent functionalized with amine groups for the removal of ni(ii), cu(ii) and pb(ii) from aqueous solutions: batch and column studies. **RSC Advances**, v. 6, p. 40354-40365, 2016.

SABUDAK, T.; YILDIZ, M. Biodiesel production from waste frying oils and its quality control. **Waste Management**, v. 30, p. 799-803, 2010.

SAEGUSA, T. Organic-inorganic polymers hybrids. **Pure and Applied Chemistry**, v. 67, n. 12, p. 1965-1970, 1995.

SAIFUDDIN N.; REFAL H.; KUMARAN P. Rapid Purification of Glycerol by-product from Biodiesel Production through Combined Process of Microwave Assisted Acidification and Adsorption via Chitosan Immobilized. **Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology**, 2014, v. 7, n. 3, 593-602.

SAIFUDDIN, N.; CHUA K.H. Production of ethyl ester (biodiesel) from used frying oil: Optimization of transesterification process using microwave irradiation. **Malaysian Journal Chemistry**, 2004, v.6, n. 1, p.77-82.

SALEH, J.; TREMBLAY, A. Y. Separation of glycerol from FAME using ceramic membranes. **Fuel Process Technol**, v. 92, p. 1305-1310, 2011.

SCHRADER, B. **Infrared and Raman Spectroscopy, Methods and Applications**. VCH Publishers. Inc., New York, N Y, 1995.

SEADER, J.D.; HENLEY, E.J. **Separation Process Principles**, 2 ed. New York: John Wiley and Sons, 2006. 791 p.

SHIMIZU, I. et al. Raman scattering study of the interaction of 3-aminopropyltriethoxy silane on sílica gel. Time-dependent conformational change of aminopropylsilyl segments. **Vibrational Spectroscopy**, 14, 125-132, 1997.

SILVA, ANDRÉA CLAUDIA OLIVEIRA. Estudo de adsorção do corante reativo laranja 16 com quitosana e seus derivados. 2017. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas, Maceio, AL, 2017.

SILVA, G. S. et al. Chitosan/Siloxane Hybrid Polymer: Synthesis, Characterization and Performance as a Support for Immobilizing Enzyme. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2011, v. 22, p. 1407-1417.

SIMÕES, A. S. et al. Desempenho da matriz híbrida SiO₂-quitosana na imobilização da lipase microbiana de *Candida rugosa*. **Química Nova**, V. 34, N. 33, p. 33-38, 2011.

SING, K.S.W. Adsorption methods for the characterization of porous materials. **Advance Colloid Interface Sci**. 76, 3–11, 1998.

SKOOG. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. Thomson, São Paulo, 2006.

SMITHA, S. P. et al. Sol-gel synthesis of biocompatible silica-chitosan hybrids and hydrophobic coatings. *Journal Materials Research*, 2008, v. 23, n. 8, 2053-2060.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B., Química Orgânica volume 2. 9ª Ed., Rio de Janeiro, LTC, 2009, 228p.

SQUISSATO A, et al. Eucalyptus pulp as an adsorbent for biodiesel purification. **Cellulose**, v. 22, p. 1263-1274, 2015.

SRIVASTAVA, P. K.; VERMA, M. Methyl ester of karanja oil as an alternative renewable source energy. **Fuel**, v. 87, p. 1673–7, 2008.

STOJKOVIĆ, I. J. et al. Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 1–15, 2014.

SYMONDS, B. L. Chitosan as a rainfastness adjuvant for agrochemicals. **RSC Advance**, v. 6, p. 102206–102213, 2016.

TERADA, N. Regioselective synthesis and biological activity of oxidized chitosan derivatives. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 14, p. 40–51, 2003.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO F. M. B.; GOMES A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

TIAN, F. et al. The depolymerization mechanism of chitosan by hydrogen peroxide. **Journal of Materials Science**, 2003, v.38, p. 4709-4712.

TOMMERAAS K. et al. Preparation and characterisation of oligosaccharides produced by nitrous acid depolymerisation of chitosans. **Carbohydrate Research**, v. 333, p.137-144, 2001.

VASQUES, E. C. Adsorção de glicerol, mono- e diglicerídeos presentes no biodiesel produzido a partir de óleo de soja. 2010. 86 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

VASQUES E. C. et al. Purification of glycerol, monoglycerides and diglycerides present in biodiesel produced from soybean oil. **Environmental Technology**, v. 34, p. 2361-2369, 2013.

VELJKOVIĆ V. B. , STAMENKOVIĆ O. S., TASIĆ M. B. The wastewater treatment in the biodiesel production with alkali-catalyzed transesterification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 40–60, 2014.

VERA, C. et al. 2011. **Adsorption in Biodiesel Refining - A Review, Biodiesel - Feedstocks and Processing Technologies**, Dr. Margarita Stoytcheva (Ed.), ISBN: 978-953-307-713-0.

VOLD, I. M. N.; CHRISTENSEN, B. E.; Periodate oxidation of chitosans with different chemical compositions. **Carbohydrate Research**, v. 340, p. 679–684, 2005.

VOLD, INGER MARI NYGÅRD. Periodate oxidised chitosans: structure and solution properties. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia) - Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Noruega, 2004.

WALL, J., VAN GERPEN, J., THOMPSON, J. Soap and glycerin removal from biodiesel using waterless processes. **Transactions of the ASABE**. v. 54, n. 2, p. 535-541, 2011.

WANG, Y., LIU, S.O. P., ZHANG, Z. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. **Energy Convers Manage**, v. 48, p. 184–8, 2007.

WU, L. et al. Utilizing renewable resources to create functional polymers: chitosan-based associative thickener environmental. **Science & Technology**. v.36, p. 3446-3454, 2002.

YAAKOB, Z. et al. A review on the oxidation stability of biodiesel. **Renew. Sustainable Energy Rev.** v. 35, p. 136–153, 2014.

YORI, J. C. et al. Deglycerolization of biodiesel streams by adsorption over silica beds. **Energy Fuels**, v. 21, n. 1, p. 347-353, 2007.

YUE, W. et al. Ultraviolet radiation-induced accelerated degradation of chitosan by ozone treatment. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 639–642, 2009.

ZALDIVAR, MAYTÉ PAREDES. Materiais híbridos ureasil-polióxido de etileno/quitosana para aplicação na liberação controlada de fármacos. 2015. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP, 2015.

ZHANG, Y. et al. Determination of the degree of deacetylation of chitin and chitosan by X-ray powder diffraction. **Carbohydrate Research**, v. 340, n. 11, p. 1914-1917, 2005.