

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR PALOTINA
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM BIOCOMBUSTÍVEIS

**CATALISADORES SUPORTADOS EM QUITOSANA
APLICADOS À REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO**

Acadêmico: Cristie Luis Kugelmeier
Orientador: Prof. Dr. Helton José Alves

PALOTINA - PR
Agosto de 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR PALOTINA
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM BIOCOMBUSTÍVEIS

CATALISADORES SUPTADOS EM QUITOSANA APLICADOS À REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Acadêmico: Cristie Luis Kugelmeier
Orientador: Prof. Dr. Helton José Alves

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito parcial para
conclusão do Curso Superior de
Tecnologia em Biocombustíveis da
Universidade Federal do Paraná – Setor
Palotina.

PALOTINA - PR
Agosto de 2013

*Dedico este trabalho à
minha família, de forma
especial ao meu pai, minha
mãe, meu irmão e à minha
querida nona.*

AGRADECIMENTOS

Tenho muito a agradecer por todas as coisas boas e maravilhosas que vivenciei durante o período de estudos neste curso, das pessoas que conheci e das amizades que vão deixar saudades.

Agradeço primeiramente a **Deus** por sua imensa bondade e por tornar realidade meu sonho de estudar na Universidade Federal do Paraná aqui em Palotina, cidade em que resido. Além disso, agradeço a Ele por estar presente em minha vida, principalmente nos dias em que mais senti dificuldades, e por chegar aqui, na conclusão deste curso.

A toda minha família, em especial a meu pai **Silvio** e minha mãe **Nilma** que, dia-a-dia, sempre me apoiaram e me incentivaram em meus estudos, estando ao meu lado em todos os momentos. Vocês são fundamentais e fazem parte desse meu sucesso, além de serem os melhores pais que um filho poderia ter. A meu irmão **Maicon** pelos momentos de descontração e a minha querida nona **Esterina** por se preocupar comigo em todas as vezes que me ausentei de casa e também por me estimular a ir mais longe todos os dias.

Ao Professor Doutor **Helton**, pela atenção e orientação dada para o desenvolvimento deste trabalho, além de seu incentivo, apoio, compreensão e amizade.

A equipe do CCDM/DEMa da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) responsável pela realização das análises apresentadas neste trabalho. As amigas **Danieli, Flávia, Ariane, Lívia e Sabrina**, por me mostrarem e ensinarem um pouco do que sabem. A **Natália**, ao **Clayton** e ao **Monteiro** pela ajuda e orientações dadas para a realização das análises, e ao **Vinícius** pelas análises de cromatografia gasosa realizadas.

A todos os professores que de alguma forma contribuíram para que eu sempre seguisse em frente, vencendo desafios e superando obstáculos.

E a todos os meus amigos e amigas, pessoas maravilhosas, com quem eu pude conviver e das quais sentirei saudades.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1. Quitina e Quitosana.....	3
3.2. Usos da quitosana.....	5
3.3. Biodiesel.....	6
3.3.1. A reação de transesterificação – Produção de ésteres alquílicos	8
3.4. Catálise Homogênea versus Heterogênea.....	9
3.5. Compostos de coordenação.....	10
3.6. Quitosana e impregnação com íons metálicos.....	12
4. MATERIAL E MÉTODOS	16
4.1. Obtenção da quitosana como suporte catalítico.....	16
4.1.1. Desmineralização da carapaça	16
4.1.2. Desproteinação da carapaça.....	17
4.1.3. Desacetilação da quitina	17
4.1.4. Determinação do grau de desacetilação (GD) da quitosana	18
4.2. Gotejamento e impregnação da quitosana.....	18
4.2.1. Impregnação da quitosana com íons metálicos cobre (II)	18
4.2.2. Método de secagem simples da quitosana	19
4.2.3. Método de secagem por CO ₂ supercrítico.....	19
4.2.4. Impregnação de Cobre (II), gotejamento e secagem por CO ₂ supercrítico	21
4.2.5. Impregnação de Cobre (II) após secagem por CO ₂ supercrítico	22
4.2.6. Testes catalíticos.....	22
4.2.7. Determinação de área superficial e volume de poros	23
4.2.8. Quantificação da conversão em ésteres alquílicos por RMN ¹ H	24
4.3. Caracterização dos Catalisadores.....	27
4.4. Caracterização dos ésteres metílicos.....	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1. Caracterização dos catalisadores	29
5.1.1. Titulação Condutimétrica.....	29
5.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	30
5.1.3. Difractometria de Raios X (DRX)	32

5.1.4. Espectroscopia no Infravermelho (IV)	34
5.1.5. Curvas de termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG).....	36
5.1.6. Fisissorção de Nitrogênio	39
5.2. Quantificação de ésteres metílicos e perfil cromatográfico	41
5.2.1. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹ H)	41
5.2.2. Cromatografia Gasosa (CG).....	43
6. CONCLUSÕES	46
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Estrutura química da quitina	3
FIGURA 2. Estrutura química da quitosana, com unidade acetilada e desacetilada...	4
FIGURA 3. Reação geral de transesterificação de um triacilglicérideo.....	9
FIGURA 4. Representação de duas moléculas de quitosana ligadas ao cobre (II)...	13
FIGURA 5. Complexo cobre-quitosana.....	14
FIGURA 6. Representação do método de secagem por CO ₂ supercrítico.....	20
FIGURA 7. Classificação IUPAC para as isotermas de adsorção/dessorção	24
FIGURA 8. RMN ¹ H com os picos das duas metilenas do triacilglicérol em (A) e com o pico da metila do éster alquílico em (B).	26
FIGURA 9. Titulação condutimétrica de quitosana utilizada para a impregnação de íons metálicos cobre (II).	29
FIGURA 10. MEV quitosana Qs (a) e (b) com secagem em CO ₂ supercrítico.....	30
FIGURA 11. Micrografias das amostras de quitosana (a) e (b) impregnadas com cobre (II) antes da secagem por CO ₂ supercrítico. Aumentos de 500 x em (a) e 1000 x em (b).	31
FIGURA 12. Micrografias das amostras de quitosana (a) e (b) impregnadas com cobre (II) após secagem por CO ₂ supercrítico. Aumentos de 500 x em (a) e 1000 x em (b).....	31
FIGURA 13. DRX quitosana Qs, sem a impregnação de íons cobre (II).	33
FIGURA 14. DRX quitosana Qs e impregnada com íons cobre (II) antes e após secagem por CO ₂ supercrítico.....	33
FIGURA 15. Espectro de infravermelho da amostra de quitosana sem íons metálicos.	34
FIGURA 16. Espectro de infravermelho de quitosana sem impregnação e impregnada com cobre (II).	35
FIGURA 17. Curvas ATG/DTG das amostras de quitosana com e sem impregnação de	36
FIGURA 18. Curva de ATG para a quitosana Qs.....	37
FIGURA 19. Curva de ATG para a quitosana impregnada com cobre (II) antes da secagem por CO ₂ supercrítico – Qs + Cu (II).	37
FIGURA 20. Curvas de ATG para a quitosana impregnada com cobre (II) após secagem por CO ₂ supercrítico – Qs + Cu (II)_A.....	38

FIGURA 21. Isotermas de quitosana Qs com e sem cobre (II).	39
FIGURA 22. Isotermas de quitosana Q1 e Q2.	40
FIGURA 23. Espectros de RMN ¹ H das amostras.	42
FIGURA 24. Região do espectro de RMN ¹ H para quantificação da conversão em ésteres alquílicos.....	42
FIGURA 25. Perfil cromatográfico do óleo de soja.....	43
FIGURA 26. Perfil cromatográfico amostra R1.....	44
FIGURA 27. Perfil cromatográfico amostra R3.....	44
FIGURA 28. Perfil cromatográfico amostra R2.....	45
FIGURA 29. Perfil cromatográfico amostra R4.....	45

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. EDS geral das amostras de quitosana com e sem impregnação.	32
TABELA 2. Características das amostras de quitosana conforme o método de secagem.....	41

RESUMO

Com a industrialização do camarão, parte de sua matéria orgânica é descartada na forma resíduo. Constituindo este resíduo está a carapaça, da qual se pode extrair a quitina através de tratamentos químicos. Da quitina obtém-se a quitosana, a qual é composta em maior quantidade por unidades de β -(1-4)-2-amino-2-desoxi-D-glicose e um menor número de unidades de β -(1-4)-2-acetamido-2-desoxi-D-glicose, e representa um biopolímero obtido através da desacetilação da quitina, a qual constitui os exoesqueletos de crustáceos e outros organismos aquáticos, além de estar presente em insetos e fungos. Devido às características físicas e químicas, a quitosana possui uma ampla faixa de utilização, como aplicações na área de alimentos, na biomedicina, em cosméticos, no tratamento de efluentes e na recuperação de metais pesados em águas residuais. Seu uso é ainda mais extenso quando o intuito for utilizar os vários derivados de quitosana obtidos por meio de reações químicas com o objetivo de inserir diferentes grupos funcionais em sua estrutura, conferindo ao material diferentes propriedades e aplicações. Devido a sua interação com íons metálicos, a quitosana possui ampla faixa de utilização visando a adsorção desses íons. Uma dessas aplicações envolve utilizar a quitosana com íons metálicos para a formação de complexos coordenados com a própria quitosana. Isso se torna possível pelo fato de existir em sua estrutura grupamentos amino e hidroxilas, que são altamente reativos devido a presença de pares de elétrons não compartilhados, os quais servem como sítios ativos para os íons metálicos, possibilitando a atuação destes como catalisadores em algumas reações, sendo o metal utilizado um centro ácido de Lewis. O objetivo do trabalho foi utilizar a quitosana obtida em laboratório, como suporte catalítico, para ser impregnada com íons metálicos Cu (II) para a formação do complexo e sua posterior secagem através da utilização de CO₂ supercrítico, obtendo-se diferentes tipos de catalisadores heterogêneos, sendo eles impregnados antes e após a secagem, apresentando área superficial superior ao da quitosana pura. Os catalisadores obtidos foram caracterizados pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia na região do Infravermelho (IV), Difractometria de Raios X (DRX), Análise Termogravimétrica (ATG) e Titulação Condutimétrica. A Fisissorção de Nitrogênio (BET) realizada revelou que a forma de secagem possibilitou a elevação da área superficial dos catalisadores obtidos, os quais foram testados na reação de transesterificação, sendo o produto analisado por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H) e Cromatografia Gasosa (CG).

Palavras-chave: quitosana, catálise heterogênea, cobre (II), transesterificação.

1. INTRODUÇÃO

A carcinicultura, um dos segmentos da aquicultura que visa a produção de camarão, apresentou nos últimos anos um expressivo crescimento no Brasil. Em 2010, a produção de camarão atingiu 80 mil toneladas, colocando o país entre os 10 maiores produtores mundiais de camarão em cativeiro, sendo o Nordeste a região brasileira responsável por 95% da produção nacional, onde destacam-se os estados do Ceará e Rio Grande do Norte como os maiores produtores [1].

Segundo dados da FAO mencionados por Rodrigues [2], a produção mundial de organismos aquáticos cresceu aproximadamente 88% de 1998 a 2008. Em 1998, a produção de camarão das espécies *Macrobrachium rosenbergii* e *Macrobrachium nipponense* foi de 80 mil toneladas. Dez anos após, a produção chegou a 413 mil toneladas. Contudo, no processamento do camarão, cerca de 40% de toda a massa industrializada torna-se resíduo sólido, o qual precisa ser descartado, podendo causar a contaminação de solos e águas, além do desenvolvimento de doenças.

Presente neste resíduo encontra-se, além da matéria orgânica, a carapaça, da qual se obtém a quitina, precursora da quitosana, um biopolímero, sendo um dos mais abundantes na natureza após a celulose, cujas propriedades vêm sendo exploradas em aplicações industriais e tecnológicas há quase setenta anos [3]. Sabendo-se disso, esse resíduo pode ser utilizado para dar origem a produtos com valor agregado, através do tratamento da carapaça.

Ao trabalhar com a carapaça, Antonino [4] propôs em seu estudo uma forma de otimizar o processo de obtenção da quitina e posteriormente da quitosana, tendo como matéria-prima carapaças de camarões provenientes de indústria pesqueira do estado da Paraíba, obtendo resultados satisfatórios quando comparados com os custos para a obtenção de quitosanas comerciais.

Através de tratamentos ácido e básico, onde visa-se eliminar tanto minerais quanto proteínas da carapaça, respectivamente, tem-se a quitina, um pó amarelado que apresenta estrutura cristalina ou amorfo, insolúvel em água, solvente orgânico e em alguns ácidos e bases diluídas.

Do tratamento básico da quitina obtêm-se a quitosana, que conforme mencionado por Rodrigues [2] em seu trabalho para produção e caracterização de biocatalisador heterogêneo, a quitosana pode ser utilizada como suporte para a

imobilização de enzimas devido à presença de poros em sua estrutura, o que permite a fixação das mesmas.

Além disso, outra aplicação na qual a quitosana vem sendo utilizada, e ainda pouco explorada, é na área de catálise heterogênea [5]. Leonhardt *et al.* [6] utilizaram a quitosana como suporte para o preparo de quatro diferentes catalisadores heterogêneos contendo paládio, sendo aplicados em diferentes reações para se obter um comparativo entre eles. A utilização de quitosana como suporte catalítico aliada à impregnação de íons metálicos cobre (II) possibilita ampliar o uso deste material, permitindo o desenvolvimento de produtos (catalisadores) com potencial aplicação na reação de transesterificação para a produção de biodiesel.

2. OBJETIVOS

Através da quitosana, obter um suporte para catalisador com a impregnação de íons metálicos de cobre (II), conferindo ao material atividade catalítica na transesterificação de óleos vegetais para a produção de ésteres metílicos. Como objetivos específicos:

- i) Obter quitosana com elevado grau de desacetilação;
- ii) Obter catalisadores heterogêneos pelo tratamento da quitosana com íons Cu (II);
- iii) Promover o aumento da área superficial da quitosana e dos catalisadores utilizando a técnica de secagem de CO₂ supercrítico;
- iv) Caracterizar as amostras de quitosana por diferentes técnicas para avaliar o resultado do tratamento com os íons Cu (II);
- v) Avaliar a atividade catalítica do catalisador na reação de transesterificação do óleo de soja para a obtenção de ésteres alquílicos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Quitina e Quitosana

Compondo a carapaça de crustáceos, presente nos exoesqueletos de insetos e nas paredes celulares de fungos [7], a quitina, que após a celulose [8], é um dos mais abundantes polissacarídeos naturais [9], sendo constituída por unidades de 2-acetamido-2-desoxi-D-glicose unidas por ligações β -(1 \rightarrow 4) [7], como se observa na Figura 1. Porém, este polímero na forma na qual se encontra é insolúvel em alguns solventes e modificações químicas são necessárias [9].

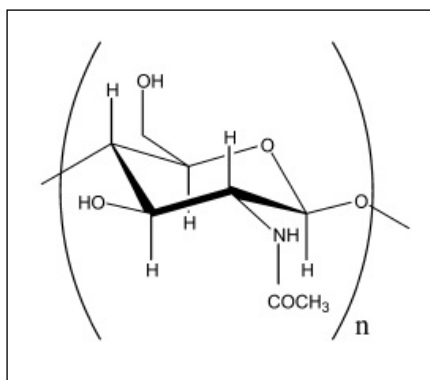


FIGURA 1. Estrutura química da quitina [9].

O derivado heteropolissacarídeo da quitina é a quitosana, preparada a partir da reação de N-desacetilação da própria quitina. A quitosana apresenta-se, quimicamente, na forma de um co-polímero composto por unidades estruturais de 2-amino-2-desoxi-D-glicose e 2-acetamido-2-desoxi-D-glicose, visualizada na Figura 2. Quando a quitina é submetida à reação denominada N-desacetilação uma parte dos grupamentos acetamido (-NHCOCH₃) são convertidos em grupamentos amino (-NH₂), dando origem à quitosana com variados graus médios de substituição.

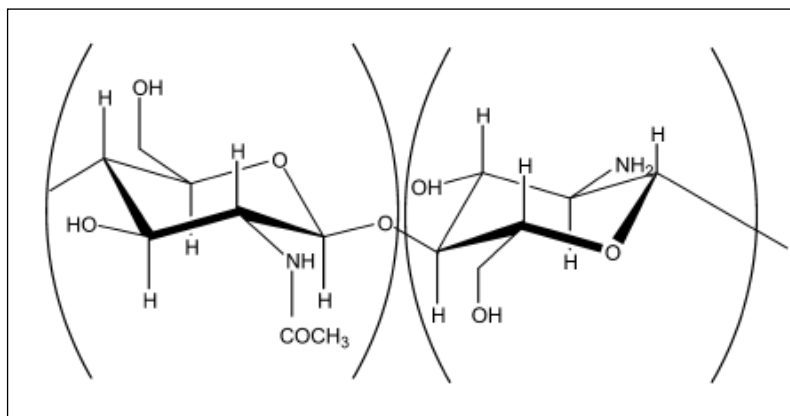


FIGURA 2. Estrutura química da quitosana, com unidade acetilada e desacetilada [9].

O produto da reação de desacetilação passa a ser considerado quitosana quando o seu Grau de Desacetilação (GD) for igual ou maior que 50%, pois assim este biopolímero passa a ser solúvel em soluções ácidas diluídas [10]. Quanto mais elevado for o grau de desacetilação da quitosana, do ponto de vista químico, haverá mais influência sobre algumas de suas propriedades, como hidrofobia, capacidade de sofrer reticulação mediante agentes de entrecruzamento, solubilidade e viscosidade em soluções.

Outras características da quitosana são sua atuação como base fraca, apresentando pKa de grupamentos amino variando de 6,3 e 7,2, e o fato de apresentar, dentro todos os biopolímeros naturais, o maior caráter catiônico [11].

Quando em meio neutro e alcalino, a quitosana apresenta-se estável, pois seus grupamentos reativos hidroxilas e amino formam fortes ligações de hidrogênio, tanto intra como intermoleculares, levando à sua cristalização e, dessa forma, havendo a precipitação do polímero. Possui também a capacidade de formar gel em meio ácido, devido às ligações de hidrogênio, além de poder reter água em sua estrutura devido à sua natureza hidrofílica [12].

Além destas características, a quitosana pode ser modificada através da reticulação de suas cadeias poliméricas ou reação de entrecruzamento que visa principalmente modificar algumas propriedades do polímero, dentre elas, a estabilidade química e térmica, rigidez estrutural, permeabilidade, cor, eficiência em quelação e capacidade de imobilização protéica e celular. Dessa forma, o GD é uma das variáveis que favorecem as reações promovendo o aumento do grau de reticulação [13].

De acordo com Gonsalves *et al.* [13], a maior parte dos processos de reticulação une covalentemente as cadeias poliméricas de quitosana dependendo do tipo de agente de entrecruzamento utilizado. Com essas reações ocorre a união permanente dos sítios reativos dessas cadeias através de ligações intermoleculares, ou em regiões distintas de uma mesma cadeia através de ligações intramoleculares.

O interesse em utilizar a quitosana como catalisador heterogêneo está na presença dos grupamentos amino, que se originaram devido a perda dos grupamentos acetamido. Nos grupamentos amino há a presença de um par de elétrons não compartilhados, que podem ser utilizados para promover reações químicas.

A presença destes pares de elétrons não compartilhados nos grupamentos amino faz da quitosana um catalisador básico. Cordeiro *et al.* [14] expõem que os sólidos que possuem sítios ácidos e/ou básicos de Lewis estão entre os mais testados como catalisadores em potencial para a produção do biodiesel.

Visando essa utilização, a literatura possui estudos realizados com o objetivo de se obter catalisadores que façam uso da quitosana em sua forma pura [15], com a impregnação de metais que permitam melhorar a sua eficiência catalítica [16], além de modificações em sua estrutura [17].

3.2. Usos da quitosana

Até o ano de 2003 estimava-se o uso potencial da quitina, quitosana e outros derivados da quitina em mais de 200 aplicações, com utilização em cosméticos, na agricultura, em alimentos, na biomedicina e no tratamento de efluentes, por exemplo, devido às propriedades físico-químicas e biológicas que a quitosana apresenta [9]. No ano de 1859 este biopolímero foi isolado pela primeira vez através do aquecimento da quitina em solução concentrada de hidróxido de potássio, resultando em sua desacetilação.

Tradicionalmente, a quitosana tem sido utilizada nos países orientais para o tratamento de queimaduras e cicatrização de feridas. Porém, com a descoberta de seu potencial em diversas áreas, como a alimentícia, a biomedicina e a própria química, a importância tanto da quitina quanto da quitosana, têm aumentado significativamente nos últimos anos por serem fontes renováveis [11].

Na indústria têxtil, de acordo com Oliveira [18], a quitosana é uma alternativa viável no tratamento de efluentes com a presença de corantes, através da adsorção destes, devido ao grande número de grupamentos funcionais amino e hidroxila presentes na quitosana, que possui elevada afinidade com os corantes. Neste caso, o uso da quitosana foi realizado após o corante ter sido degradado com a utilização de fotocatalisador e a posterior adsorção, devido aos sítios ativos presentes na mesma.

Além disso, a quitosana pode ser utilizada em reações com base de Schiff e originar derivados de salicilaldeído conforme realizado por Dos Santos *et al.* [19], onde isso torna-se possível devido a presença de grupamentos amino na cadeia polimérica da quitosana, possibilitando diversas modificações químicas.

Outro uso dado à quitosana foi realizado por Neto [20] para a remoção de arsênio através do uso do complexo esferas reticuladas de quitosana-Fe³⁺. Novamente, a quitosana apresenta vantagens devido aos seus grupamentos amino que oferecerem possibilidades de modificação.

Além disso, a quitosana pode ser utilizada como agente transportador de fármacos no organismo humano, como a insulina para controle da diabetes. Com isso consegue-se uma rota não invasiva, por via oral, para a sua administração, evitando riscos de infecção [21]. Além disso, outras razões para o crescente uso da quitosana são a sua biodegradabilidade, biocompatibilidade e bioadesividade [22].

De acordo com Dumesic *et al.* [23], estima-se que 90% de todos os processos químicos utilizam catalisadores heterogêneos, e expõem também que a catálise heterogênea está encontrando novas aplicações em áreas emergentes como o uso em células combustíveis, na química verde, na nanotecnologia, e na biorefinaria e biotecnologia.

3.3. Biodiesel

Os primeiros estudos concretos envolvendo a criação de uma política para utilização de um combustível que substituísse em parte o uso do diesel de petróleo ocorreu em 2003; porém, foi em 2004 que o governo lançou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). A partir de janeiro de 2008 entrava em vigor a obrigatoriedade de se misturar 2% de biodiesel ao diesel, sendo atualmente misturado 5%, com previsão para ser elevado a 7% [24].

Segundo Ramos *et al.* [25], o biodiesel pode ser produzido pela transesterificação, também conhecida como alcoólise, de óleos vegetais e/ou gorduras animais, ou pela esterificação de ácidos graxos livres, mediante a utilização de um catalisador ácido, básico ou enzimático, que pode ser homogêneo ou heterogêneo.

Trata-se de um biocombustível que possui grande adaptabilidade à tecnologia atual dos motores do ciclo-diesel, configurando-se como uma alternativa técnica capaz de atender de imediato a toda a frota já existente e movida a diesel de petróleo [24].

A Lei nº 11.097 [26], de 13 de janeiro de 2005, considera o biodiesel como “um combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil”.

De acordo com a Resolução ANP Nº 14 de 11/05/2012 [27], Art. 2º, o biodiesel define-se como sendo um 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.

Segundo dados da revista BiodieselBR [28], o biodiesel apresenta inúmeras vantagens frente ao diesel convencional, dentre elas: é uma energia renovável; é um ótimo lubrificante e pode aumentar a vida útil do motor; fácil de ser transportado e armazenado, devido ao seu menor risco de explosão; seu uso colabora para diminuir a poluição e o efeito estufa; na queima do biodiesel, ocorre a combustão completa; número de cetano mínimo de 51; além de seu alto ponto de fulgor e ausência de compostos aromáticos (benzeno).

Com relação ao mercado externo, a União Européia (EU) produz anualmente mais de 1,35 milhão de toneladas de biodiesel, em cerca de 40 unidades de produção, o que corresponde a 90% da produção mundial de biodiesel.

Uma das mais relevantes propriedades do biodiesel é sua característica de autoignição nas temperaturas e pressões presentes no cilindro, quando ocorre a sua injeção na câmara de combustão, caracterizado pelo número de cetano (NC). Conforme Ramos *et al.* [25], combustíveis com elevado número de cetano tendem a apresentar pequenos retardamentos de ignição e muitos biodiesel possuem número de cetano superior ao diesel de petróleo, sendo que o biodiesel de óleo de soja apresenta NC entre 48 e 52.

Outras duas características do biodiesel dizem respeito à capacidade de lubrificação e seu ponto de fulgor. No diesel de petróleo, a lubrificação é favorecida pela presença de enxofre, porém, com a redução em seu teor, também tem-se redução na capacidade de lubrificação do motor.

Nesse ponto, o biodiesel apresenta excelente lubricidade (propriedade de lubrificação do combustível), fazendo com que a adição de uma pequena quantidade (1 a 2%) de biodiesel no diesel permite que o diesel volte a apresentar lubricidade aceitável.

O ponto de fulgor, que caracteriza a inflamabilidade do biodiesel, possui uma temperatura muito superior ao diesel, sendo superior a 150 °C, tornando-o um combustível pouco inflamável, enquanto que o diesel apresenta esta temperatura entre 52 a 66 °C.

3.3.1. A reação de transesterificação – Produção de ésteres alquílicos

Segundo Ramos *et al.* [25], quatro métodos têm sido investigados para reduzir a alta viscosidade de óleos vegetais e, com isso, permitir o seu uso em motores diesel sem a ocorrência de problemas, como a formação de incrustações e depósitos: uso de misturas binárias com petrodiesel, pirólise, microemulsificação (ou mistura co-solvente) e transesterificação. Desses quatro métodos, a transesterificação é o método mais comum para a produção de biodiesel.

Denomina-se transesterificação uma importante classe de reações orgânicas onde um éster é transformado em outro através da troca do resíduo alcoxila, e quando o éster original reage com um álcool, o processo de transesterificação recebe o nome de alcoólise [29].

Como exemplo de reação, quando realiza-se a transesterificação de óleos vegetais, como o óleo de soja, onde uma molécula de triacilglicerídeo reage com uma molécula de álcool na presença de uma base ou ácido forte, produzindo uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol (Figura 3).

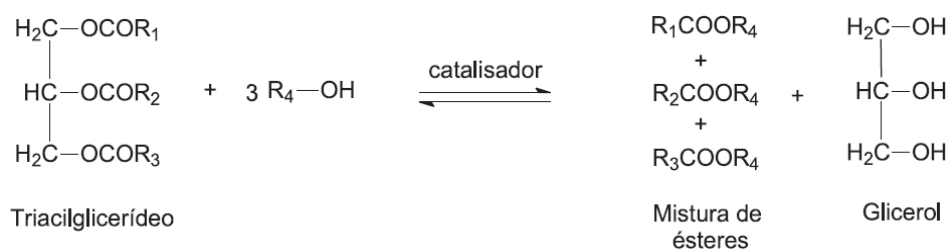


FIGURA 3. Reação geral de transesterificação de um triacilglicerídeo [29].

Por ser uma reação que apresenta reversão, uma adição em excesso de álcool se faz necessária para permitir que o produto seja formado. O excesso permite que se aumente o rendimento do éster, além de propiciar a separação da glicerina formada. Além do óleo de soja, pode-se utilizar também os óleos de girassol, palma, amêndoa, babaçu, cevada entre outros para serem aplicados na reação de transesterificação.

3.4. Catálise Homogênea versus Heterogênea

Segundo Cordeiro [30], a indústria ainda produz grande parte do biodiesel utilizando a catálise alcalina em meio homogêneo, com o uso de alcóxidos metálicos, como NaOH ou KOH dissolvidos em metanol ou etanol, para atuarem como catalisadores. Porém, para que o processo seja viável, o óleo deve apresentar baixo teor de ácidos graxos livres para que se evite o consumo do catalisador alcalino, o que reduz o rendimento da reação de alcoólise.

Além disso, o material graxo deve possuir baixo teor de umidade, pois a água tende a deslocar o equilíbrio químico em favor da hidrólise do alcóxido, levando a formação do álcool correspondente e do hidróxido do metal utilizado como contra-íon do alcóxido. Outro ponto negativo que a presença de água causa é induzir a hidrólise dos monoésteres produzidos, com formação de emulsões e redução no rendimento do processo.

Outra opção para a produção de biodiesel está no uso da catálise ácida, a qual pode ser utilizada para a neutralização de materiais lipídicos que apresentem elevada acidez. Com isso, após a esterificação dos ácidos graxos livres presentes nestas matérias graxas, os triacilgliceróis restantes podem ser transesterificados pela rota alcalina convencional. Mesmo sendo uma reação possível de ser realizada,

todavia, esta apresenta cinética de transesterificação ácida consideravelmente mais lenta em relação à catálise alcalina tradicional.

Uma alternativa para a produção de biodiesel está no uso da catálise heterogênea. Com relação à catálise homogênea, a heterogênea apresenta vantagens técnicas e ambientais pela facilidade de purificação dos monoésteres obtidos de acordo com o álcool (metanol ou etanol), permite que o catalisador, após seu uso, seja recuperado, diminuindo a geração de efluentes, além de facilitar a recuperação da glicerina.

São vários os catalisadores heterogêneos que apresentam potencial para a produção de biodiesel, tanto pelo processo de esterificação quanto de transesterificação, sendo alguns deles: zeólitas, óxidos e sais inorgânicos, compostos de coordenação e líquidos iônicos, resinas trocadoras de íons, ácidos e bases orgânicos.

Além disso, utilizou-se a quitosana (biopolímero) como suporte catalítico para a impregnação de íons metálicos, compondo um catalisador heterogêneo, objeto de estudo deste trabalho.

3.5. Compostos de coordenação

Um composto de coordenação, conforme exposto por Kaliyappan e Kannan [31], pode ser definido como um composto contendo um átomo ou íon central, que são ligados com moléculas ou íons. Os grupos que estão ligados ao centro do metal ou íon de forma orientada simetricamente através de coordenadas ou ligação coordenada covalente são chamados de “ligantes”, e usualmente o átomo central é um metal de transição.

Segundo Rodella [32], complexos se formam porque há diminuição de energia livre no sistema, ou seja, a reação possibilita ganho de estabilidade. Para que a complexação ocorra faz-se necessário um ligante, íon ou molécula, com pelo menos um par de elétrons não compartilhado.

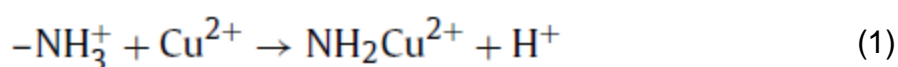
Complexos entre polímeros e metais têm sido de interesse para muitas aplicações em áreas diversas como, na síntese orgânica, no tratamento de águas residuais, na recuperação de íons de metais traço e na química nuclear. Além disso, a utilização de complexos de coordenação revelou que o uso em sistemas

heterogêneos possui melhor potencial econômico e vantagens sobre os sistemas homogêneos [31].

De acordo com Cordeiro [30], diversos complexos bimetálicos de cianeto (designados como $\text{Fe}^{2+}\text{-M}^{2+}$, onde M^{2+} corresponde a Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ou Co^{2+}), baseados na impregnação de copolímeros de polietileno glicol e polipropileno glicol, foram testados como catalisadores da alcoólise de triacilgliceróis e da esterificação do ácido oléico, sendo que o complexo $\text{Fe}^{2+}\text{-Zn}^{2+}$ apresentou melhor atividade catalítica com conversões superiores a 97%, devido à sua maior concentração de sítios ácidos de Lewis.

Dentre muitos biopolímeros, a quitosana apresenta a maior capacidade de adsorção de íons metálicos, conforme descrito por Ghaee *et al.* [33]. Isso se deve à presença de grupamentos amino ($-\text{NH}_2$) e hidroxila ($-\text{OH}$) na estrutura da quitosana (que se localizam nos carbonos 2 e 3, respectivamente), os quais servem como sítios de coordenação. De acordo com a estrutura química da quitosana, os átomos de nitrogênio e oxigênio possuem pares de elétrons livres que podem reagir com os cátions metálicos.

Devido a existência de uma atração mais forte do par de elétrons do átomo de oxigênio em comparação com o átomo de nitrogênio, isso tende a causar a doação do par de elétrons do nitrogênio, compartilhando-o com um íon metálico, formando um complexo com o metal. Dessa forma, os grupamentos amino são responsáveis pela adsorção de cátions de cobre (II), como se observa na Equação 1 a seguir.



Além disso, outro fator determinante para que os grupamentos amino da quitosana formem complexos com os íons de cobre (II) está no pH da solução, sendo fundamental no processo de adsorção do metal na quitosana [5,34].

Silva *et al.* [16] expõem que para que ocorra a formação do complexo cobre (II)-quitosana, faz-se necessário o controle do pH, onde, com o estudo do comportamento da adsorção do cobre (II) na quitosana, verificaram que o pH próximo a 6,0 apresentou melhor resultado. Com isso, observa-se que as soluções de quitosana devem apresentar pH levemente ácido para que haja a adsorção dos íons cobre (II) com melhor eficiência.

3.6. Quitosana e impregnação com íons metálicos

O uso da quitosana para impregnação de íons metálicos torna-se possível devido a presença de grupamentos amino e hidroxila que podem formar complexos com muitos íons metálicos, conforme descrito por Zheng *et al.* [35]. Suas propriedades são exploradas para diversos usos, porém estudos envolvendo a complexação com íons cobre têm sido o foco de sua aplicação em adsorção, separação de íons metálicos e tratamento de águas residuais.

Segundo Palada *et al.* [36], a quitosana é um dos biosorventes mais estudados, podendo reagir com vários íons metálicos, sendo eles, Hg^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{6+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , além do Cu^{2+} . Contudo, os estudos principais se voltam para aplicações que façam usos de íons Cu^{2+} , como a complexação de cobre (II) com nanogéis de quitosana para controle de crescimento microbiano [37].

A imobilização de íons e complexos de metais na superfície de diferentes suportes poliméricos permite o desenvolvimento de catalisadores combinando vantagens de sistemas heterogêneos, fácil manipulação e estabilidade térmica elevada. O uso de diferentes matrizes poliméricas, sintéticas e naturais, permite a combinação de uma ampla faixa de propriedades com aplicações na indústria [38].

Segundo Kramareva *et al.* [39], dentre os biopolímeros mais explorados e os de maior interesse nesses últimos anos, há a celulose, que provém de várias fontes, e a quitina, precursora da quitosana. A quitosana é um polímero conhecido pela suas propriedades adsorventes de íons metálicos, sendo muito utilizada para remoção de metais pesados em águas residuais.

Os efeitos de variação de entalpia (ΔH), energia livre de Gibbs (ΔG), entropia do sistema (ΔS), efeitos térmicos da monocamada (Q) e a constante de equilíbrio (K) da interação quitosana-cátions divalentes são todos termodinamicamente favoráveis, com maior tendência direcionada ao cobre, que se apresenta como um dos metais mais estudados com a quitosana [40].

O que desperta a atenção quanto ao seu uso está relacionado com as propriedades físico-químicas de complexos metálicos, sendo considerada como uma nova geração de catalisadores ecologicamente corretos, com uso promissor para a catálise heterogênea.

Devido a sua larga faixa de utilização, a quitosana combinada com íons cobre (II) na forma de complexos tem sido testada para verificar sua atividade antibacteriana e antitumoral [35].

Cestari *et al.* [41] utilizaram a quitosana reticulada para verificar a eficiência de remoção de íons de cobre (II) e cobalto (II) em soluções aquosas. Com os resultados obtidos, verificaram que houve maior quantidade de íons cobre (II) adsorvidos na quitosana em relação aos íons cobalto (II).

Segundo Rhazi *et al.* [42], a capacidade da quitosana em formar complexos com íons metálicos é uma das mais importantes características que esta apresenta, exibindo seletividade de acordo com o cátion considerado, sendo que, em particular, para os cátions divalentes, a interação com íons metálicos apresenta incremento, sendo o cobre (II) o íon com maior interação com a quitosana, sendo o principal parâmetro no processo de complexação o grau de desacetilação (GD) deste biopolímero.

Na Figura 4, conforme representado por Mekahlia e Bouzid [43], observa-se a estrutura do complexo formado entre o cobre e a quitosana. Pela figura, segundo os mesmos autores, verifica-se que os grupamentos $-OH$ e $-NH_2$ presentes na estrutura da quitosana são bons ligantes para a coordenação com íons de metais de transição para se obter o complexo metal-quitosana.

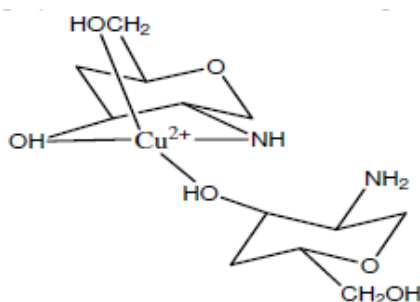


FIGURA 4. Representação de duas moléculas de quitosana ligadas ao cobre (II) [43].

Na figura acima, tem-se o “modelo ponte” no qual ocorre a ligação de íons metálicos com diversos grupamentos amino da mesma cadeia do biopolímero ou de cadeias diferentes, com a complexação via intermolecular ou extramolecular. Na Figura 5 pode-se observar em maior número a formação de complexos envolvendo os sítios ativos dos grupamentos anteriormente citados, de acordo com Usman [44].

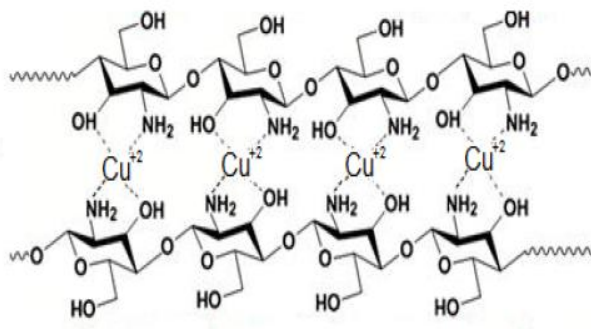


FIGURA 5. Complexo cobre-quitosana [44].

Complexos de metais de transição suportados em diversas superfícies podem ser utilizados como catalisadores, e há um crescente número de estudos que fazem uso especificamente da quitosana como catalisador suportado [45]. Nesse sentido Kucherov *et al.* [46] prepararam diferentes materiais suportados com quitosana para catálise, além de estudo comparativo da atividade catalítica do cobre (II) imobilizado em diferentes suportes poliméricos, incluindo a quitosana.

A capacidade da quitosana em formar complexos com íons metálicos tem despertado o interesse em seu estudo [47]. Conforme exposto por Da Silva *et al.* [16], os íons utilizados podem ser o Cu^{2+} e o Co^{2+} , sendo estes adsorvidos em quitosana e originando catalisadores heterogêneos para serem utilizados na reação de transesterificação para obtenção de biodiesel.

Com esse intuito, Da Costa [48] fez uso dos metais Cu (II) e Co (II) na concentração de 0,05 mol/L, sendo impregnados em quitosana através de agitação por 3 horas e pH ajustado em 6,5. Os resultados obtidos apresentaram conversões em ésteres metílicos superiores a 70%, tanto para o óleo de soja quanto para o óleo de babaçu, porém, cabe ressaltar que neste trabalho, além da utilização do catalisador heterogêneo, fez-se uso também de hidróxido de sódio, o que pode causar alteração na forma como a catálise ocorre, deixando de ser apenas heterogênea, podendo ser um dos fatores que permitiu elevada conversão.

Guibal [5] em seu trabalho destaca os principais avanços na área de catálise heterogênea utilizando a quitosana como suporte para a impregnação de íons metálicos. Segundo o autor, há vários artigos que descrevem a obtenção desses catalisadores, sendo possível a obtenção de:

- i) catalisadores homogêneos (cloreto de cobre misturado em solução de quitosana dissolvida em ácido acético);

- ii) co-precipitação de quitosana com cobre (precipitação em NaOH);
- iii) cobre adsorvido em gel de quitosana com imobilização do complexo cobre-quitosana em sílica gel;
- iv) cobre imobilizado em quitosana suportada em sílica gel;
- v) complexo de cobre e quitosana modificado por reticulação da cadeia polimérica.

Ainda conforme Guibal [5], em sistemas homogêneos a ocorrência de complexação do cobre foi inferior com relação ao sistema heterogêneo, o qual possibilitou que o material apresentasse propriedades substancialmente elevadas. Os catalisadores preparados por adsorção apresentaram acúmulo de cobre na superfície da quitosana, sendo responsável por sua eficiência.

A atividade de diferentes catalisadores suportados envolvendo cobre e quitosana foram comparados por Kucherov *et al.* [38], os quais usaram quitosana em comparação a polímeros sintéticos, verificando que a mesma apresentou-se mais eficiente devido a formação de uma camada contínua na superfície do material inorgânico possibilitando maior existência de sítios ativos no cobre. E conforme exposto por Duff *et al.* [49], a acessibilidade desses sítios ativos exercem influência na performance da catálise.

De acordo com Soares *et al.* [50], o desenvolvimento de catalisadores que sejam eficientes na transesterificação dos triacilglicerídios e esterificação dos ácidos graxos livres presentes em óleos vegetais, representa um dos principais desafios a serem vencidos para se obter um significativo avanço na tecnologia da produção de biodiesel.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Obtenção da quitosana como suporte catalítico

Após o recebimento dos resíduos do processamento dos camarões, estes passaram pela separação das carapaças do seu conteúdo protéico.

Depois da separação, as carapaças foram lavadas em água corrente cuidadosamente para que as impurezas restantes (restos de proteína) fossem removidas ao máximo. Após a lavagem, as carapaças foram levadas para secagem em estufa com temperatura a 60 °C por 24 horas.

Na sequência, as carapaças foram trituradas com o auxílio de um liquidificador até se obter um material fino. Com uma peneira granulométrica a carapaça triturada foi peneirada em peneira de 63 µm (230 mesh). O restante do material que não passou pela malha foi cominuído em moinho de jarros. Com o material obtido, as próximas etapas consistiram em tratamentos químicos, descritos por Tolaimate *et al.* [9], para eliminação de impurezas e obtenção da quitina e, posteriormente, a quitosana.

4.1.1. Desmineralização da carapaça

O tratamento químico visa a máxima remoção de impurezas minerais (cálcio, sódio, magnésio, fósforo, potássio), a desmineralização foi executada 3 vezes, da seguinte forma: sobre um agitador magnético colocou-se um béquer contendo solução de 400 mL de ácido clorídrico (0,55 mol/L) sob agitação com barra magnética, ao qual adicionou-se aos poucos, com auxílio de uma espátula, 20 g de carapaça de camarão que foi peneirada, permanecendo em agitação por 20 minutos em temperatura ambiente (cerca de 25 °C), onde observou-se efervescência, devido a liberação de CO₂. Decorrido o tempo de agitação, a solução ficou em repouso por 1 hora para que o material decantasse e o sobrenadante fosse removido com auxílio de uma pipeta.

Após o último tratamento e remoção da solução ácida, acrescentou-se 400 mL de água deionizada, agitou-se a solução por 1 minuto e procedeu-se com a filtração a vácuo e a medição do pH até se atingir a neutralidade. A adição de água após a última etapa de lavagem com solução ácida foi necessária, pois, dessa

forma, os poros do papel filtro não ficam saturados (entupidos), permitindo que a filtração pudesse ocorrer mais rapidamente.

Após a filtração e com o auxílio de espátula, o material filtrado foi removido ainda com o papel filtro úmido, evitando que, após seco, fibras do papel de filtro fossem raspadas junto com a carapaça. Na sequência, levou-se o material para secar em estufa à 60 °C por 24 horas. Depois de seco, o material foi retirado do papel filtro, sendo colocado em um béquer e guardado em dessecador até se completar a desmineralização do restante da carapaça. Tendo-se completado este primeiro tratamento, toda a carapaça desmineralizada foi desaglomerada em almofariz e passada em malha de 63 µm para garantir a uniformidade do material.

4.1.2. Desproteinação da carapaça

A desproteinação foi executada 3 vezes, da seguinte forma: sobre um agitador magnético colocou-se um béquer contendo solução de 400 mL de hidróxido de sódio ($0,30 \text{ mol.L}^{-1}$) sob agitação com barra magnética, ao qual adicionou-se aos poucos, com auxílio de uma espátula, 20 g de carapaça desmineralizada, permanecendo em agitação por 20 minutos à 80 °C. Decorrido o tempo de agitação, a solução ficou em repouso por 30 minutos para que a solução resfriasse e o material decantasse e o sobrenadante fosse removido com auxílio de uma pipeta.

Após o último tratamento e remoção da solução básica, acrescentou-se 400 mL de água deionizada, agitou-se a solução por 1 minuto e procedeu-se com a filtração a vácuo e a medição do pH até se atingir a neutralidade. A adição de água após a última etapa de lavagem com solução básica foi necessária, pois, dessa forma, os poros do papel filtro não ficam saturados (entupidos), permitindo que a filtração pudesse ocorrer mais rapidamente.

Após, seguiu-se o procedimento descrito no item 4.1.1. (Desmineralização da carapaça).

4.1.3. Desacetilação da quitina

Em um balão de vidro de 2 bocas (3.000 mL) foram adicionados 35 g de quitina e 1.400 mL de solução de hidróxido de sódio (50% m/v). O balão foi colocado em manta de aquecimento permanecendo em sistema de refluxo por 10 horas à

temperatura de 105 °C, aproximadamente. Ao término da reação, deixou-se a solução atingir a temperatura ambiente e procedendo-se com a lavagem com água deionizada e filtragem a vácuo até atingir pH neutro.

Após a filtragem o material foi removido para evitar que fibras do papel de filtro fossem removidas após a secagem. Com isso, o material foi levado à estufa por 24 horas à temperatura de 60 °C. Nesta etapa de desacetilação obteve-se a quitosana, totalizando 25 g, que foi desaglomerada em almofariz e passada em malha de 63 µm para garantir a uniformidade do material. A reação foi repetida mais uma vez nas mesmas condições, totalizando 50 g de quitosana, denominada Qs.

4.1.4. Determinação do grau de desacetilação (GD) da quitosana

Conforme realizado por Dos Santos *et al.* [51], o grau de desacetilação da quitosana, Qs, foi determinado conforme descrito a seguir: em um erlenmeyer de 250 mL adicionou-se 200 mg de quitosana e 40 mL de solução de ácido clorídrico 0,05 mol/L, mantendo-se em agitação por 18 horas. As amostras foram tituladas com solução de hidróxido de sódio 0,17 mol/L à temperatura de $28,0 \pm 1,0$ °C.

Através da Equação 2, determinou-se o grau de desacetilação médio (%GD) para a quitosana Qs.

$$\%GD = \frac{16,1.[base].(V_2-V_1)}{m} \quad (2)$$

Nesta equação, %GD é o grau médio de desacetilação, V_1 é o volume, em mL, de base utilizada para a neutralização de HCl em excesso, V_2 é o volume, em mL, de base utilizada para a neutralização dos grupos ácidos de quitosana, $[base]$ é a concentração da base utilizada e m é a massa da amostra de quitosana que foi adicionada à solução ácida.

4.2. Gotejamento e impregnação da quitosana

4.2.1. Impregnação da quitosana com íons metálicos cobre (II)

A impregnação da quitosana foi realizada em dois momentos distintos para que os materiais resultantes pudessem ser avaliados quanto às suas características,

e identificar qual material mais promissor como catalisador heterogêneo. Após a impregnação, utilizou-se o sistema de gotejamento descrito por Honorato *et al.* [52] e adaptado com o objetivo de promover a modificação na estrutura da quitosana, possibilitando a melhor exposição de grupamentos amino, os sítios ativos. As descrições sobre como as impregnações foram realizadas são descritas nos próximos itens.

4.2.2. Método de secagem simples da quitosana

O processo de secagem da quitosana suspensa em etanol faz com que a mesma apresente variação em suas características, como a área superficial e o volume de poros. Após passarem pelo gotejamento, descrito por Honorato *et al.* [52], duas amostras de quitosana (Q1 e Q2) foram submetidas a dois processos de secagem diferentes (sem serem impregnadas) e as variações em área superficial e volume de poros foram observadas.

Para a amostra Q1, colocou-se o material em placa de Petry com formação de uma camada de 4 milímetros de espessura, com secagem em estufa por 24 horas a 60 °C, sendo posteriormente desaglomerada em almofariz e passada em malha de 63 µm.

Para a amostra Q2, fez-se uma fina camada em placa de vidro, sendo seca em estufa por 10 minutos e raspada com espátula e passada em malha de 63 µm. Após esse procedimento o material permaneceu em estufa por 24 horas a 60 °C.

4.2.3. Método de secagem por CO₂ supercrítico

A utilização da secagem de quitosana utilizando-se CO₂ supercrítico não se aplica somente para a obtenção de materiais com utilização na área de catálise, mas em áreas como a biomedicina, para a obtenção de materiais para transporte de fármacos [53] e no desenvolvimento de materiais biocompatíveis com tecidos humanos [54,55].

O método de secagem requer que a amostra de quitosana esteja ainda úmida, porém com a mínima presença de água. Para isso, as amostras foram mantidas em suspensão em etanol e submetidas à secagem, com uso de CO₂ líquido, à temperatura de 31 °C e pressão de 73 bar. O uso de etanol é justificado

para que ocorra a miscibilidade entre o álcool e o CO₂ supercrítico, uma vez que a água é imiscível ao CO₂ líquido [56,57]. Para esta secagem utilizou-se o equipamento SAS, com fluxo de 3 a 4 mL de CO₂ por minuto.

Com isso, durante o tempo de secagem de duas horas, o etanol presente na quitosana foi sendo removido aos poucos pelo fluxo de CO₂ constante que passava pelo sistema. Na Figura 6 observa-se, em uma representação esquemática, como a referida secagem pode ser realizada.

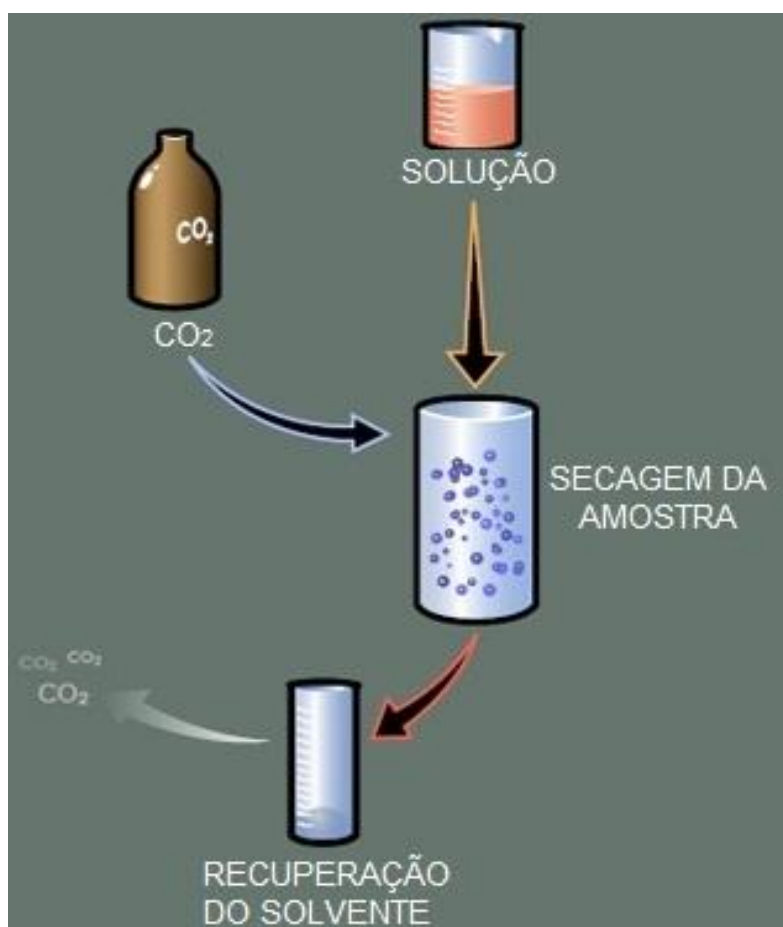


FIGURA 6. Representação do método de secagem por CO₂ supercrítico.

Durante a secagem, que ocorre em um cilindro com capacidade de 1 litro, as partículas de quitosana permanecem em agitação constante devido ao gás ter entrada lateral superior do cilindro e fluxo descendente. Com isso, a movimentação permite que toda a amostra tenha contato com as moléculas de CO₂, possibilitando que a interação do gás com o etanol seja máxima e o material possa estar seco.

Conseqüentemente, o material retirado do sistema apresenta propriedades que a secagem em estufa não permite obter, como a elevação considerável de área superficial e volume de poros.

4.2.4. Impregnação de Cobre (II), gotejamento e secagem por CO₂ supercrítico

A forma de preparo das soluções foi baseada no trabalho de Da Silva *et al.* [16], onde destacaram que o pH exerce importância fundamental no processo de adsorção de íons metálicos na quitosana, onde a protonação dos grupamentos amino diminui a adsorção dos íons metálicos. Com isso, torna-se importante estabelecer o pH ideal para a impregnação, sendo a melhor faixa entre 6,0 e 6,5. Sabendo-se disso, o pH foi ajustado em 6,5 e a impregnação foi realizada como descrito abaixo.

Para o gotejamento utilizou-se 4 g de quitosana e 1,5% em massa do íon metálico referente à massa de quitosana. Em um béquer de 250 mL adicionou-se 0,06 g de cobre (II). Em seguida, acrescentou-se 100 mL de água destilada em pH 6,5. A solução permaneceu em agitação magnética até a total solubilização, momento este em que se fez a adição da quitosana em pó. A solução foi mantida em agitação por 3 horas, em temperatura ambiente.

Ao término da impregnação, a solução de quitosana foi adicionada a 1 litro de solução de ácido clorídrico (5% m/v) para obter a solução de quitosana solúvel e assim iniciar o gotejamento.

Em outro béquer adicionou-se 1 litro de solução de hidróxido de sódio (8% m/v), a qual permitiu que ocorresse a precipitação da quitosana. Esta solução permaneceu em agitação enquanto a solução de quitosana foi sendo gotejada, conforme adaptação de Honorato *et al.* [52].

No momento do gotejamento outras variáveis foram levadas em consideração, como a altura da queda da gotícula, mantendo-se sempre a mesma altura; a formação de uma gotícula perfeita para que sua queda ocorresse em linha reta; a velocidade de queda das gotículas e a velocidade de agitação da solução básica para precipitação da quitosana. Ao término do gotejamento, a solução permaneceu em agitação por mais 16 horas antes de ser lavada e filtrada.

Ao término da agitação, a solução permaneceu em repouso por 1 hora para que ocorresse a decantação do material e o sobrenadante fosse removido ao

máximo. A partir desse momento utilizou-se a filtração a vácuo com a lavagem do material com água destilada até pH neutro.

Neste ponto, verificou-se que a solução apresentou aspecto gelatinoso. O processo de lavagem foi seguido conforme descrito por Valentin *et al.* [56] em que utilizaram lavagens sucessivas de 15 minutos cada, feitas em álcool etílico/água, com incremento da concentração de álcool até 100%.

A quitosana contendo cobre (II) apresentou coloração azul claro, sendo armazenada em recipiente de vidro para a posterior secagem por CO₂ supercrítico, conforme descrito por Valentin *et al.* [56], a 74 bar de pressão e a 31 °C.

Além da quitosana impregnada com íons metálicos, preparou-se a mesma sem a presença de íons, sendo seca nas mesmas condições descritas acima, para ser impregnada posteriormente, conforme descrito a seguir.

4.2.5. Impregnação de Cobre (II) após secagem por CO₂ supercrítico

Após a secagem da quitosana, a massa obtida foi dividida em 2 partes iguais, para que se fizesse a impregnação com os íons metálicos de cobre (II).

Novamente utilizou-se 4 g de quitosana e 1,5% em massa do íon metálico cobre (II) referente à massa de quitosana. Em um béquer adicionou-se 0,06 g de cobre (II) e em seguida, acrescentou-se 100 mL de água destilada em pH 6,5. Os íons ficaram em agitação magnética até a total solubilização, momento este em que se fez a adição da quitosana em pó. A solução foi mantida em agitação por 3 horas, como descrito por Da Silva *et al.* [16].

Ao término da reação realizou-se a filtração a vácuo do material, constatando-se que a água utilizada para lavar o material era límpida, fato este que denota a impregnação dos íons metálicos na quitosana. O material foi levado à estufa a 60 °C por 24 horas para a primeira secagem e posteriormente para secar à 105 °C para a completa remoção de água.

4.2.6. Testes catalíticos

Com os catalisadores obtidos realizaram-se os testes catalíticos na reação de transesterificação, utilizando-se para isso óleo de soja refinado e metanol. Para a realização das reações, fez-se uso de um reator de aço inox de 50 cm³ com registro

de pressão autógena, o qual foi mantido submerso em um banho de óleo a uma temperatura constante e controlada de 80 °C. Utilizou-se a razão molar álcool/óleo de 1:12 com 5% (m/m) de cada catalisador obtido. Decorrido o tempo para as reações, o reator foi retirado do banho de óleo e resfriado até temperatura ambiente.

A remoção do catalisador foi realizada pela filtração a vácuo, sendo a fase líquida centrifugada por 15 minutos a 3400 rpm para que houvesse a separação tanto do metanol quanto do material que seguiu para análise. Notou-se que após a centrifugação não houve separação de glicerina em nenhum dos testes.

Os materiais obtidos foram analisados por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) e por Cromatografia Gasosa (CG).

4.2.7. Determinação de área superficial e volume de poros

Na determinação da área superficial, segundo Amgarten [58], um gás inerte limpo (nitrogênio) primeiro adsorve na superfície gelada do material como uma camada monomolecular. Com a admissão de mais gás, ocorre a formação de uma camada mais espessa com uma profundidade de várias moléculas, quando, enfim, uma camada de grossura infinita, faz com que ocorra a condensação para volume líquido e a pressão de vapor saturado é alcançada.

Neste caso, se o sólido que está recebendo o gás nitrogênio for poroso, contendo área superficial interna, o processo de condensação do gás iniciará a partir dos menores espaços de poros existentes e irá progredir até preencher os poros maiores, antes que ocorra a condensação fora dos poros.

Os poros são considerados espaços vazios internos que originam a porosidade do material e se comunicam com a superfície da partícula, quando abertos. Tanto a superfície da partícula quanto os poros influenciam na determinação da área superficial do material quanto no tamanho do poro.

De acordo com a IUPAC [59], os tamanhos dos poros seguem a seguinte classificação:

- 1) Microporos: poros com diâmetro que não excedem 2 nm;
- 2) Mesoporos: poros com diâmetro entre 2 e 50 nm; e
- 3) Macroporos: poros com diâmetro maior que 50 nm.

Quando a análise é realizada, tem-se a isoterma que representa graficamente a adsorção e dessorção do gás no material. Na literatura há um vasto registro de isotermas para diferentes tipos de adsorventes e adsorvatos. Porém, de acordo com a IUPAC, elas podem ser convenientemente agrupadas em seis classes, as quais representam a classificação originalmente proposta por Brunauer, Emmet e Teller (B.E.T.).

Na Figura 7 observam-se as seis classes de isotermas. A isoterma do tipo I é característica de sólidos microporosos. As isotermas dos tipos II e III descrevem a adsorção em sólidos macroporosos com forte e fraca interação entre adsorvente e adsorvato, respectivamente. Os tipos IV e V representam isotermas com histereses. E o tipo VI representa a isoterma em estágios.

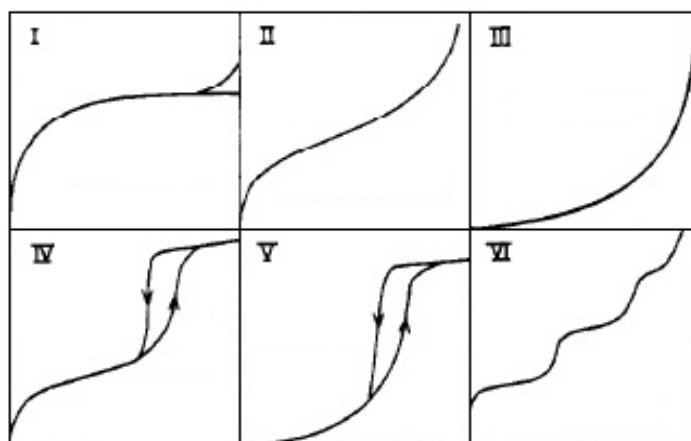


FIGURA 7. Classificação IUPAC para as isotermas de adsorção/dessorção [59].

Para a análise de fisissorção foram utilizadas quatro amostras de quitosana, sendo duas obtidas pela secagem por CO₂ supercrítico, Qs e Qs + Cu (II), e duas por processo de secagem em estufa.

4.2.8. Quantificação da conversão em ésteres alquílicos por RMN ¹H

Segundo Dos Santos [60], a técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H) está baseada na medida da absorção de radiação eletromagnética na região de radiofrequência. Quando os núcleos magnéticos do ¹H são colocados em um forte campo magnético, seus spins se orientam a favor ou contra este.

A partir da irradiação com ondas de radiofrequência, a energia é absorvida e os núcleos são promovidos de um estado de energia mais baixo para um mais alto. Quando a absorção de energia de radiofrequência é detectada, ela é amplificada e apresentada como um espectro de ressonância magnética nuclear.

Para a quantificação da conversão do óleo de soja em ésteres alquílicos (biodiesel), aplica-se em determinadas regiões do espectro a integral dos picos referentes as duas metilenas (CH₂) presentes no triacilglicerol, e o pico referente à metila do biodiesel em (B), como se verifica na Figura 8, através da qual Monteiro *et al.* [61] compararam com o espectro de RMN ¹H do óleo de soja em (A).

Sabendo-se a área do pico dos prótons das metilenas do triacilglicerol e dos ésteres metílicos formados, pode-se calcular a conversão do óleo em biodiesel através da Equação 3.

$$C_{ME} = 100 \times \frac{5 \times I_{ME}}{5 \times I_{ME} + 9 \times I_{TAG}} \quad (3)$$

Sendo:

I_{ME} a integral do valor do pico do metil éster, e

I_{TAG} a integral do valor do pico dos glicerídeos do triacilglicerol.

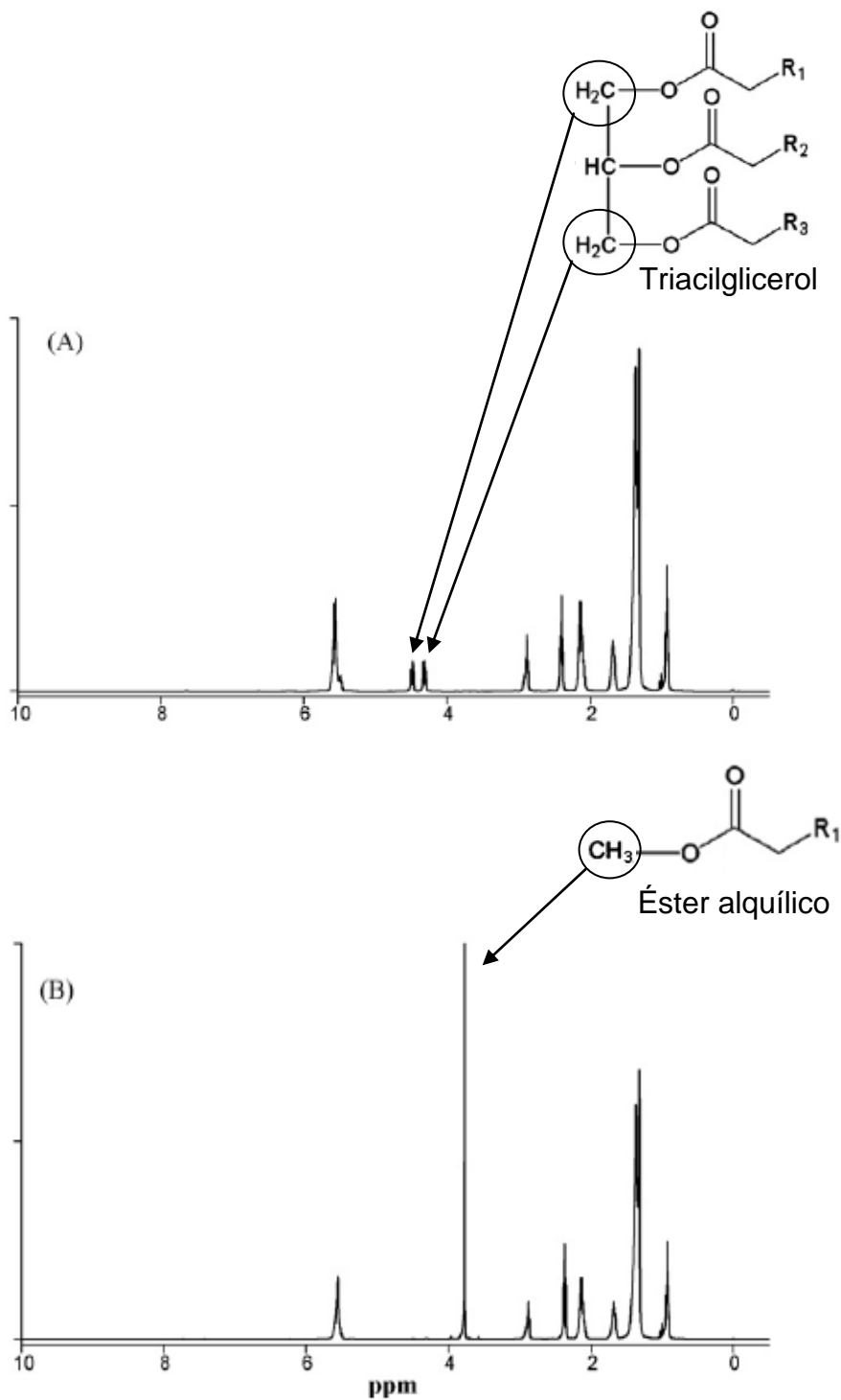


FIGURA 8. RMN ^1H com os picos das duas metilenas do triacilglicerol em (A) e com o pico da metila do éster alquílico em (B) [61].

4.3. Caracterização dos Catalisadores

i) Titulação Condutimétrica: os gráficos para a determinação do grau de desacetilação (GD) da quitosana foram obtidos utilizando-se um Condutivímetro, modelo NT-CVM.

ii) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): esta técnica visa verificar a morfologia, distribuição das partículas e o tamanho das partículas formadas. As amostras foram suspensas em etanol e depositadas sob um porta-amostra, sendo posteriormente secas e metalizadas com uma fina camada de ouro na superfície. As imagens foram obtidas em um equipamento FEI – Quanta 400 com aumentos entre 1.000 x e 8.000 x. Com a Energia Dispersiva de Raios X (EDS), analisou-se a composição química das amostras.

iii) Difractometria de Raios X (DRX): a técnica foi utilizada para a verificação de picos cristalinos relacionados à organização estrutural das amostras. Fazendo-se uso de um Difractômetro Rigaku Multiflex (radiação de Cu K α , 40 kV-40 mA), com base no método do pó, realizou-se a varredura das amostras no intervalo de $5^\circ < 2\theta < 90^\circ$ com velocidade de $2^\circ/\text{min}$.

iv) Espectroscopia no Infravermelho (IV): os espectros na região do infravermelho foram registrados entre 4000 e 400 cm^{-1} em um espectrofotômetro Shimadzu Fourier Transform a partir de pastilhas contendo uma mistura de KBr 1% (m/m). Os espectros obtidos devem evidenciar bandas das espécies correspondentes aos sítios ativos dispersos na estrutura dos catalisadores.

v) Curvas de termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG): as amostras foram analisadas em um equipamento TA Instruments Q-500 com programa controlado de temperatura, variando da temperatura ambiente a 600°C com fluxo de nitrogênio de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 10°C por minuto. Aproximadamente 10 mg de amostra foi pesada e levada para análise, a fim de verificar o perfil de decomposição dos componentes e conseqüentemente sua estabilidade.

vi) Fisissorção de Nitrogênio: as isotermas de adsorção/dessorção foram registradas na temperatura do nitrogênio líquido utilizando o equipamento Quantachrome Surface Area Analyzer. Antes da análise, as amostras foram tratadas sob vácuo a 150°C por 6 h. As áreas superficiais foram estimadas através da equação BET utilizando $p/p_0 \leq 0,3$. Adicionalmente, a técnica permitiu identificar o

tipo de estrutura porosa predominante nos catalisadores obtidos, e ainda, determinar o volume de poros.

4.4. Caracterização dos ésteres metílicos

i) Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H): as amostras foram preparadas com a adição de 100 μL de amostra e 900 μL de solvente (clorofórmio). Com a coleta de 600 μL da mistura as amostras foram analisadas em um equipamento Bruker Avance III, 9,4 T, 400 MHz para a quantificação de ésteres metílicos.

ii) Cromatografia Gasosa (CG): as amostras foram analisadas no cromatógrafo a gás Shimadzu GC-2010 Plus com detector de chamas (FID) e coluna Select Biodiesel – Agilent, com diâmetro interno de 0,32 mm, modo de injeção split, com temperatura máxima de 400 °C e volume de injeção de 1 μL .

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos com a quitosana impregnada com íons metálicos e a aplicação destes materiais na reação de transesterificação são descritos a seguir. Além da utilização dos materiais contendo íons metálicos, testou-se também a quitosana em sua forma pura, para efeito de comparação.

5.1. Caracterização dos catalisadores

5.1.1. Titulação Condutimétrica

Na Figura 9 observa-se o resultado da triplicata da titulação condutimétrica da quitosana obtida em laboratório (Qs), a qual foi utilizada para a impregnação de íons metálicos, onde se verifica a existência de três ramos lineares. Conforme exposto por Dos Santos *et al.* [51], o primeiro ramo representa a neutralização do ácido clorídrico, o segundo ramo corresponde à neutralização de prótons dos grupamentos amino da quitosana e o terceiro ramo corresponde ao excesso de base após o ponto de equivalência.

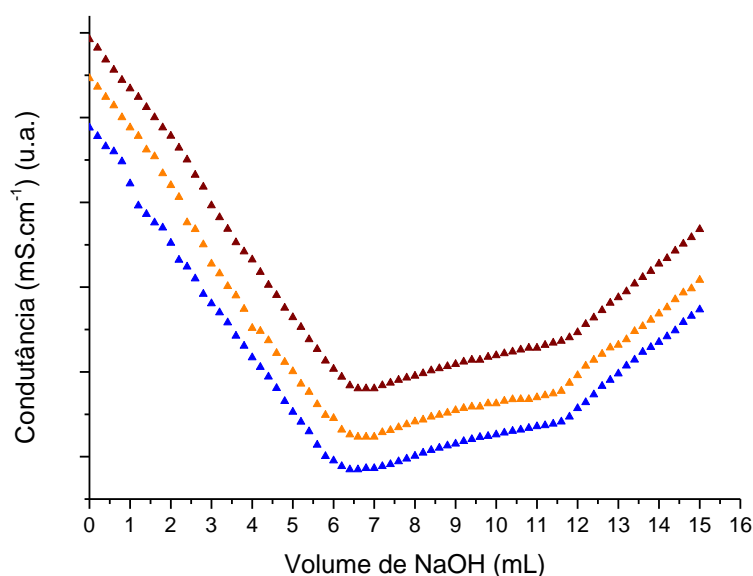


FIGURA 9. Titulação condutimétrica de quitosana utilizada para a impregnação de íons metálicos cobre (II).

A quitosana Qs apresentou grau médio de desacetilação de 70%.

5.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras de quitosana impregnadas com íons metálicos foram submetidas à análise por microscopia eletrônica de varredura, com a qual foi possível avaliar a morfologia das amostras. Na Figura 10 verifica-se o aspecto da quitosana Qs seca por CO₂ supercrítico, com aumentos de 500 x e 1000 X.

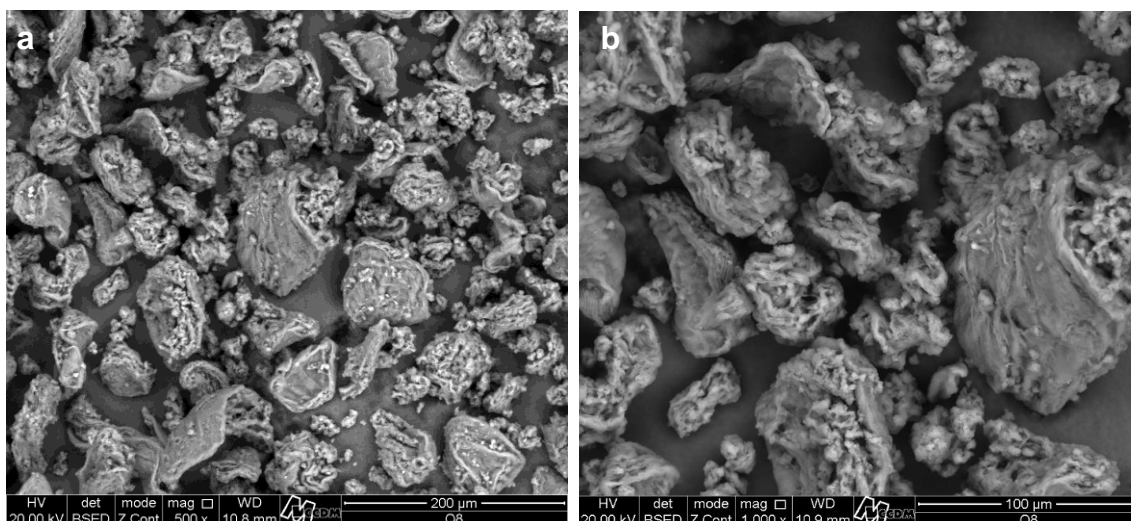


FIGURA 10. MEV quitosana Qs (a) e (b) com secagem em CO₂ supercrítico. Aumentos de 500 x em (a) e 1000 x em (b).

Na figura acima, devido ao método de secagem, as partículas de quitosana (a) e (b) apresentam melhor exposição de sua estrutura, conferindo ao material elevada área superficial, como verificado pela análise de fisissorção de nitrogênio (item 5.1.6).

Na Figura 11, visualizam-se as micrografias de amostras de quitosana impregnadas com cobre (II) em aumentos de 500 x e 1000 x. Em (a) e (b) tem-se a quitosana impregnada com o metal antes da secagem por CO₂ supercrítico.

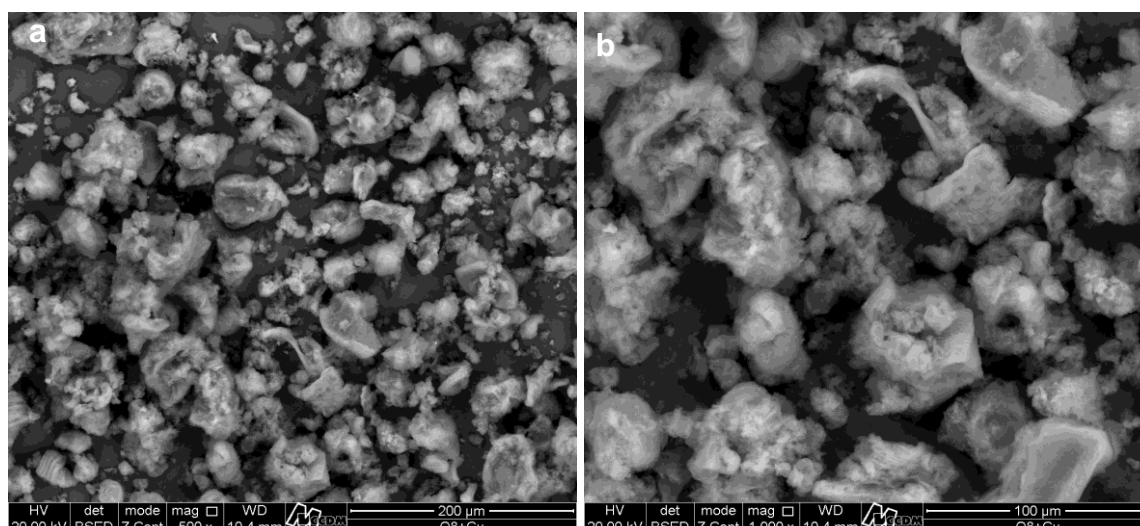


FIGURA 11. Micrografias das amostras de quitosana (a) e (b) impregnadas com cobre (II) antes da secagem por CO_2 supercrítico. Aumentos de 500 x em (a) e 1000 x em (b).

Na Figura 12, visualizam-se as micrografias de amostras de quitosana que foram impregnadas com cobre após a secagem por CO_2 supercrítico em aumentos de 500 x e 1000 x.

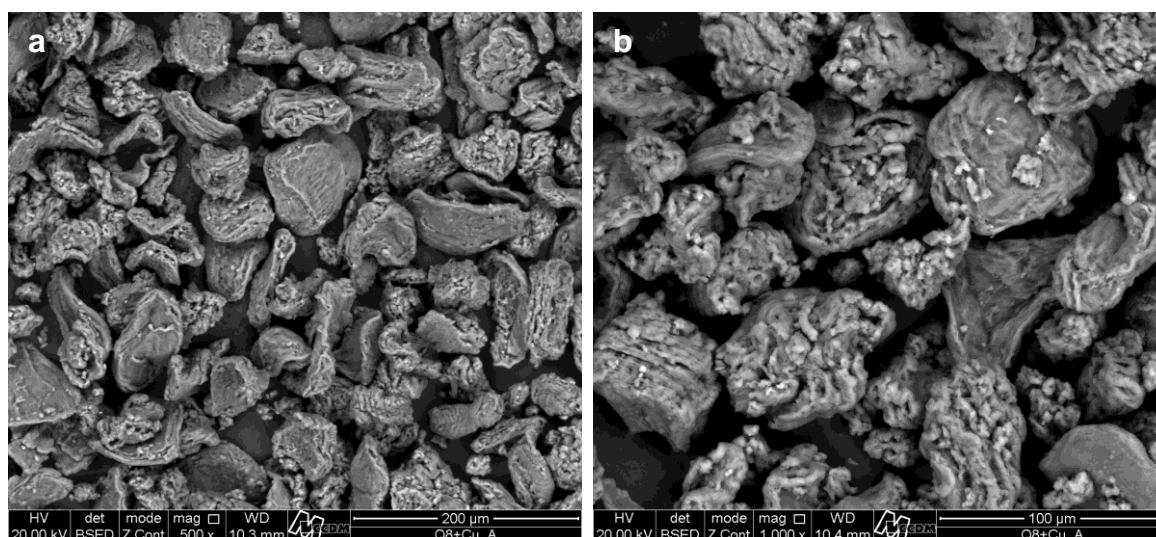


FIGURA 12. Micrografias das amostras de quitosana (a) e (b) impregnadas com cobre (II) após secagem por CO_2 supercrítico. Aumentos de 500 x em (a) e 1000 x em (b)

As diferenças entre os dois tipos de material foram visíveis. A quitosana impregnada com cobre antes de seguir para secagem não necessitou ser desaglomerada, (Figura 11, a e b), enquanto que a quitosana impregnada após a secagem necessitou ser desaglomerada (levemente).

De acordo com os resultados da análise química obtida pela Energia Dispersiva de Raios X (EDS), verifica-se, na Tabela 1, que os percentuais de cobre nas amostras de quitosana impregnadas antes e após a secagem foram de 1,46% e 6,33%, respectivamente.

A presença de Zn em uma das amostras (Tabela 1) pode ser devido ao porta-amostra do microscópio eletrônico de varredura ser constituído de latão. Para ambas as amostras, verifica-se que os constituintes majoritários são carbono e oxigênio.

TABELA 1. EDS geral das amostras de quitosana com e sem impregnação.

Amostra	Composição química (%)										
	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	Fe	Cu	Zn
Qs	51,91	47,7	0,12	0	0,23	0,05	---	---	---	0	---
Qs + Cu (II)	53,1	44,5	---	0,1	0	0	---	---	0,1	1,5	0,6
Qs + Cu (II)_A	48,2	41,9	---	---	0,1	---	0	3,4	---	6,3	---

Através da análise de EDS foi possível constatar que o percentual de cobre (II) existente nas amostras está em níveis baixos, sendo isto fator determinante na atividade dos catalisadores testados, cujos resultados são apresentados adiante.

5.1.3. Difractometria de Raios X (DRX)

A análise de difratometria de raios X para a amostra de quitosana Qs, a qual não foi impregnada com íons cobre (II), apresentou os picos característicos de material semicristalino descritos por Mekalhia e Bousid [43], Peiselt da Silva e Pais da Silva [62] e Yin *et al.* [63], que verificaram que a quitosana apresenta cinco picos característicos de regiões cristalinas, sendo estes localizados nas regiões: i) 9,83°; ii) 10,58°; iii) 19,78°; iv) 22,45°; e v) 27,71°.

Na Figura 13, localizam-se quatro picos em aproximadamente: i e ii) 10°; iii) 20°; e iv) 27°. Além disso, verificam-se dois pequenos picos localizados em 35° e 40°, estando estes relacionados ao próprio arranjo da rede semi-cristalina do biopolímero (rico em carbono e oxigênio).

De acordo com Oliveira [64], a quitosana possui um perfil semicristalino devido às fortes interações intra e intermolecular, caracterizado pelas pontes de

hidrogênio formadas entre os grupamentos amino, hidroxila, amida e outros grupos funcionais presentes na molécula de quitosana, fornecendo certa organização à estrutura cristalina da quitosana.

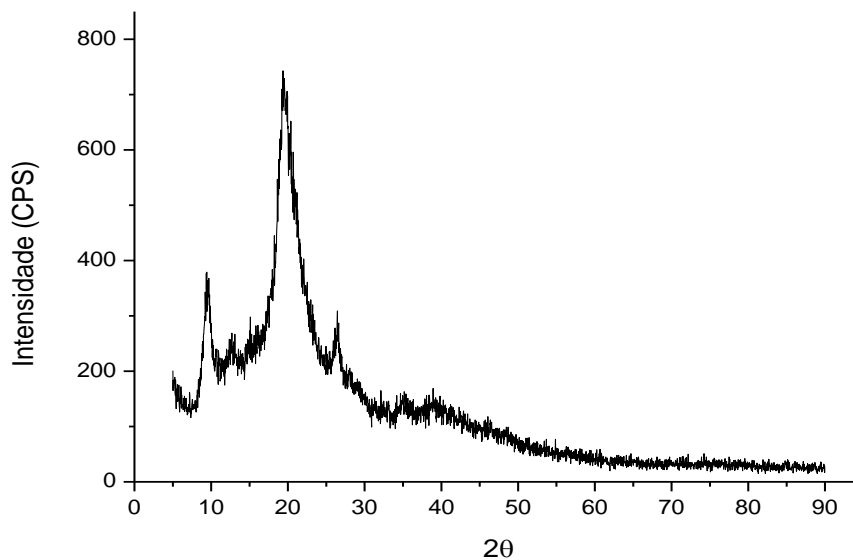


FIGURA 13. DRX quitosana Qs, sem a impregnação de íons cobre (II).

Na Figura 14 observam-se os difratogramas de raios X das amostras de quitosana (Qs), quitosana impregnada com cobre (Qs + Cu (II)) e Qs + Cu (II)_A) antes e após secagem por CO₂ supercrítico, respectivamente.

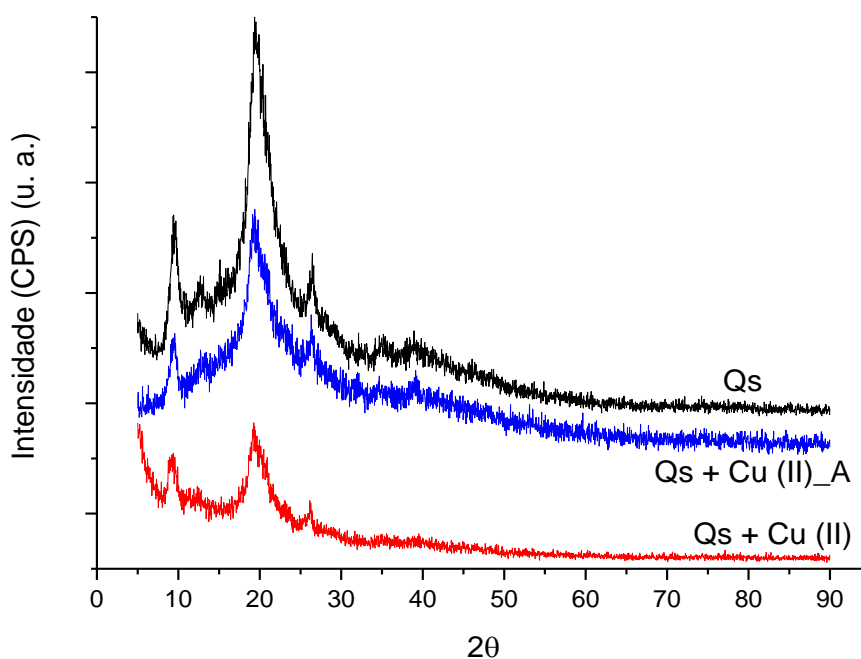


FIGURA 14. DRX quitosana Qs e impregnada com íons cobre (II) antes e após secagem por CO₂ supercrítico.

Segundo Yin *et al.* [63], o complexo cobre-quitosana apresenta difratograma sem a ocorrência de pico característico da região cristalina. Verifica-se na Figura 14 que as amostras de quitosana contendo cobre (II), nas duas formas como foram obtidas, apresentam reduções de cristalinidade, causadas possivelmente pela dispersão do cobre ao longo do material, causando distorções no arranjo cristalino.

5.1.4. Espectroscopia no Infravermelho (IV)

O espectro de infravermelho da quitosana sem a impregnação (Figura 15) apresentou as mesmas bandas que Dos Santos *et al.* [51] identificaram, sendo elas: banda de estiramento axial de OH entre 3440 a 3480 cm^{-1} , a qual aparece sobreposta à banda de estiramento N-H; deformação axial de C=O de amida I (entre 1661 a 1671 cm^{-1}); deformação angular de N-H (entre 1583 a 1594 cm^{-1}); deformação angular simétrica de CH_3 (entre 1380 a 1383 cm^{-1}); deformação axial de -CN de amida (por volta de 1425 cm^{-1}) e deformação axial de -CN de grupamentos amina (entre 1308 a 1380 cm^{-1}), além de bandas de estruturas polissacarídicas na região de 890 – 1156 cm^{-1} . Resultados semelhantes também foram encontrados por Junior e Mansur [47] e Brugneroto *et al.* [65].

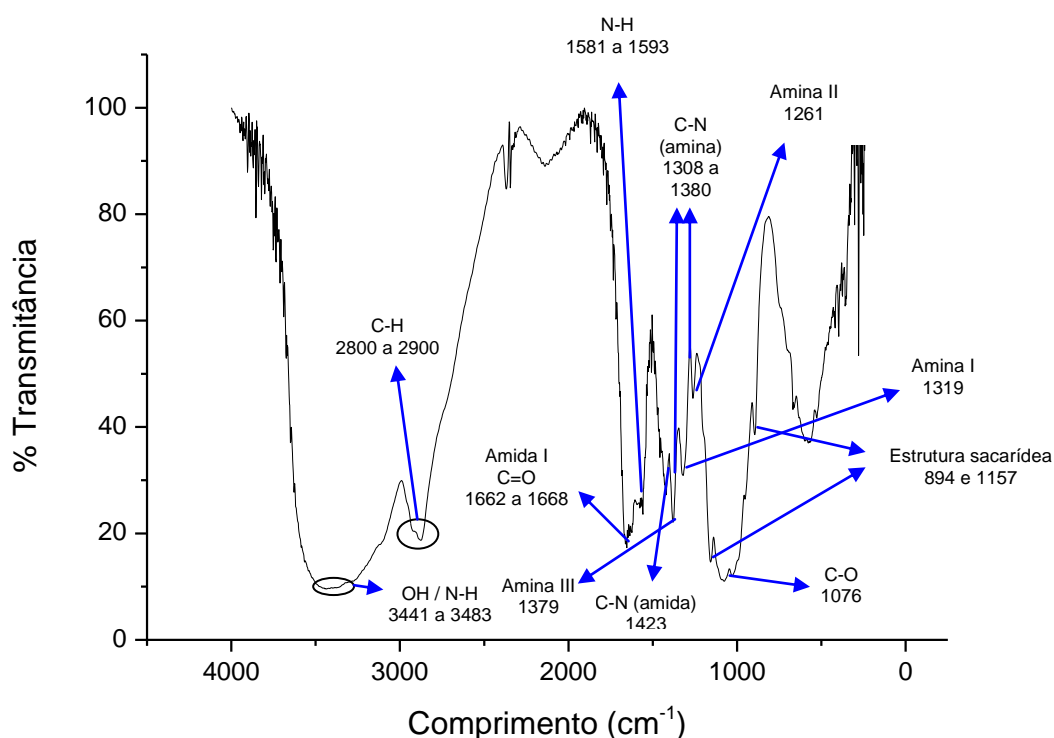


FIGURA 15. Espectro de infravermelho da amostra de quitosana sem íons metálicos.

Na Figura 16 observam-se os espectros de infravermelho das amostras de quitosana que foram impregnadas com o íon metálico cobre (II). Em cada espectro percebe-se a semelhança que há com o espectro da quitosana (Figura 15).

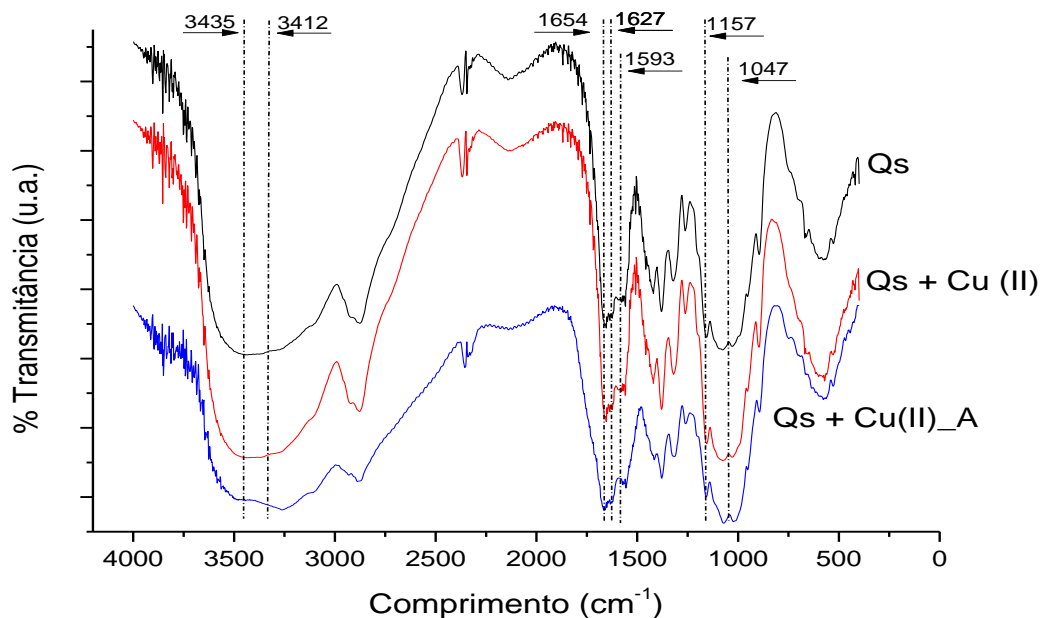


FIGURA 16. Espectro de infravermelho de quitosana sem impregnação e impregnada com cobre (II).

Segundo Sanpo *et al.* [66], o espectro de infravermelho do complexo cobre-quitosana apresenta na região de 3430 cm^{-1} um estiramento vibracional de grupamentos NH_2 e OH e uma pequena mudança em 3415 cm^{-1} , referente ao complexo, indica que estes grupamentos participam da complexação. A banda de absorção próxima a 1628 cm^{-1} é considerada como uma banda característica da associação da quitosana com o metal.

De acordo com De Paiva [67], a localização de bandas na faixa de 1050 a 1150 cm^{-1} estão relacionados às vibrações da ligação C-N, e a ausência destas bandas indica que o metal liga-se preferencialmente aos átomos de nitrogênio da cadeia da quitosana.

No espectro de infravermelho da Figura 16 não se visualizam mudanças que ocorrem entre a quitosana e o cobre (II), sendo uma possibilidade devido ao espectro ser no infravermelho médio e assim não identificar a interação cobre-quitosana e possíveis mudanças nos espectros.

5.1.5. Curvas de termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG)

Através da análise térmica dos materiais foi possível verificar em quais temperaturas ocorrem perdas de massa e sua quantificação. Através da Figura 17, observa-se a existência de regiões onde ocorrem as perdas de massa. Inicialmente ocorre a volatilização de resíduos de etanol abaixo de 100 °C, o qual foi utilizado para manter a quitosana em suspensão quando de sua secagem por CO₂ supercrítico.

Nota-se que a quitosana sem metais não apresentou perda de massa significativa até a temperatura próxima de 250 °C. Para as amostras contendo metais, os materiais não apresentaram perdas maiores que 1% em massa até a temperatura de aproximadamente 200 °C, demonstrando que em condições reacionais não ocorre a degradação térmica dos mesmos.

Entre 220 e 300 °C ocorre a primeira perda de massa em todas as amostras, (30% para Qs, 34% para Qs + Cu (II) e 29% para Qs + Cu (II)_A), resultado da degradação térmica do biopolímero. De 300 a 400 °C ocorre a segunda perda de massa, (26% para Qs, 22% para Qs + Cu (II) e 18% para Qs + Cu (II)_A), referente à material carbonizado. Acima de 400 °C as perdas de massa foram diminuído devido à presença de material inorgânico da quitosana e pela presença de cobre (II). Curvas semelhantes foram obtidas por Antonino [4] para amostras de quitosana.

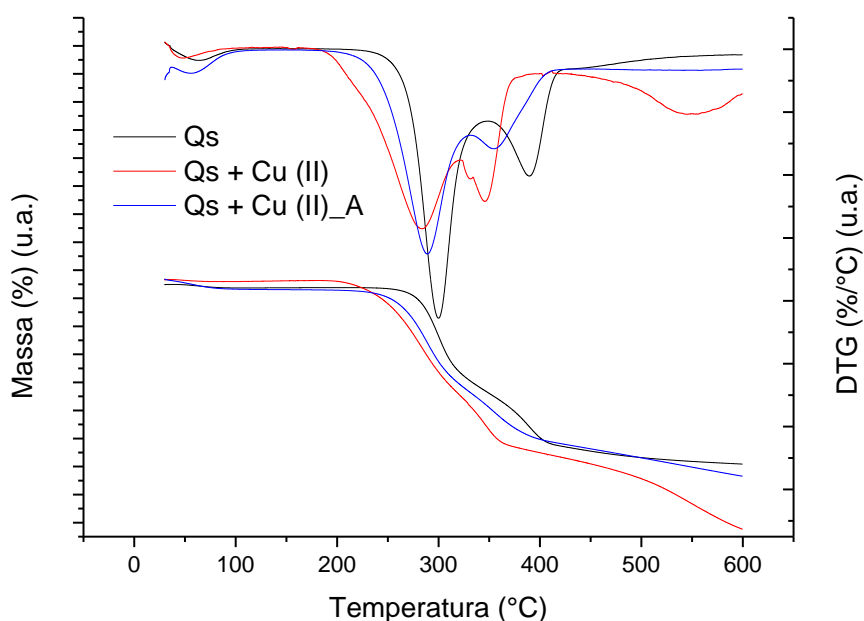


FIGURA 17. Curvas ATG/DTG das amostras de quitosana com e sem impregnação de cobre (II) em função da temperatura.

Através da Figura 18 pode-se verificar as perdas de massa, em percentual, que ocorrem para a quitosana Qs conforme a elevação da temperatura e a temperatura em que ocorrem as perdas de massa.

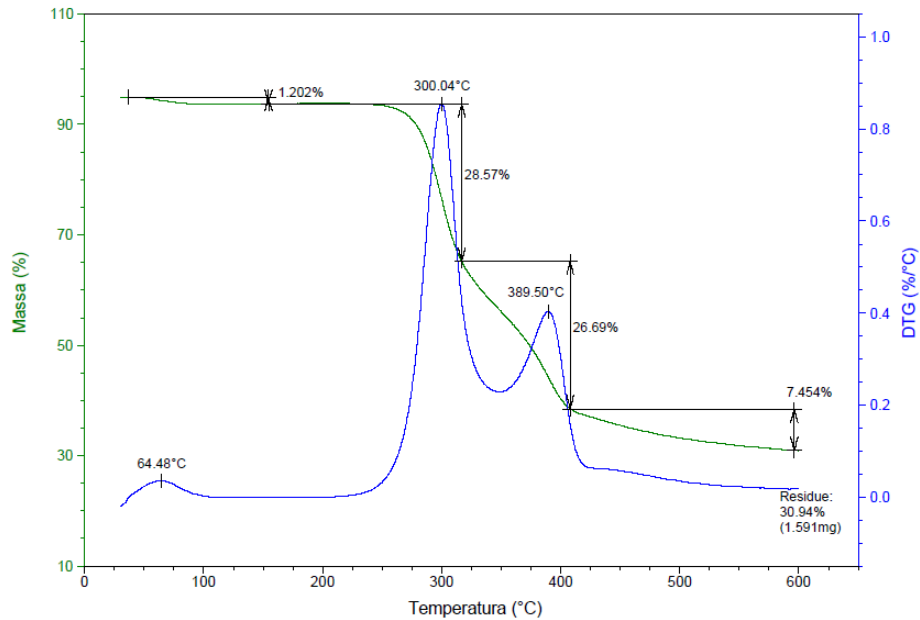


FIGURA 18. Curva de ATG para a quitosana Qs.

O mesmo pode ser verificado nas Figuras 19 e 20, referentes às amostras Qs + Cu (II) e Qs + Cu (II)_A, respectivamente.

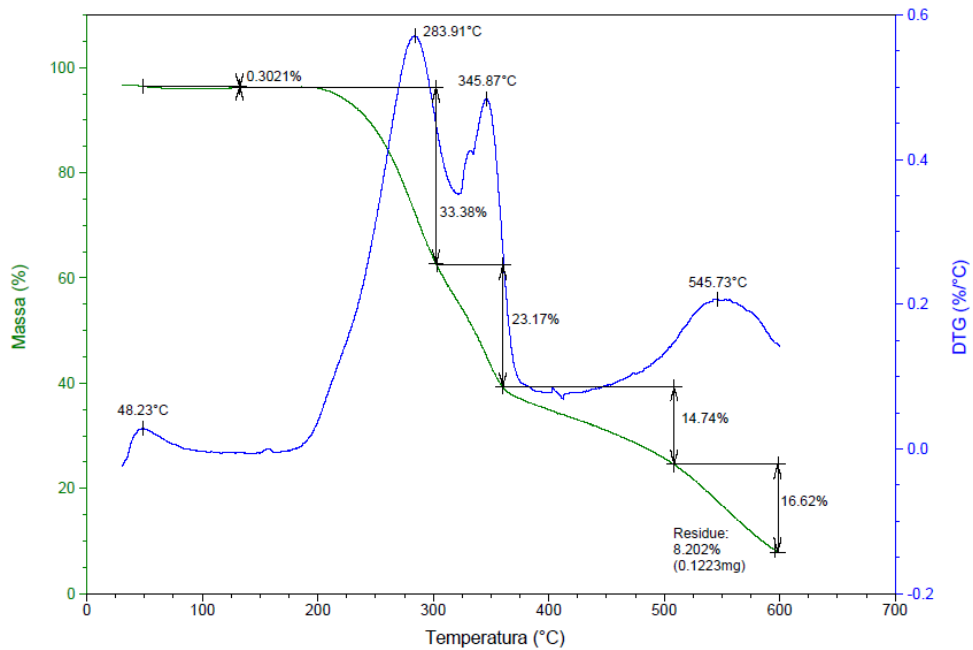


FIGURA 19. Curva de ATG para a quitosana impregnada com cobre (II) antes da secagem por CO₂ supercrítico – Qs + Cu (II).

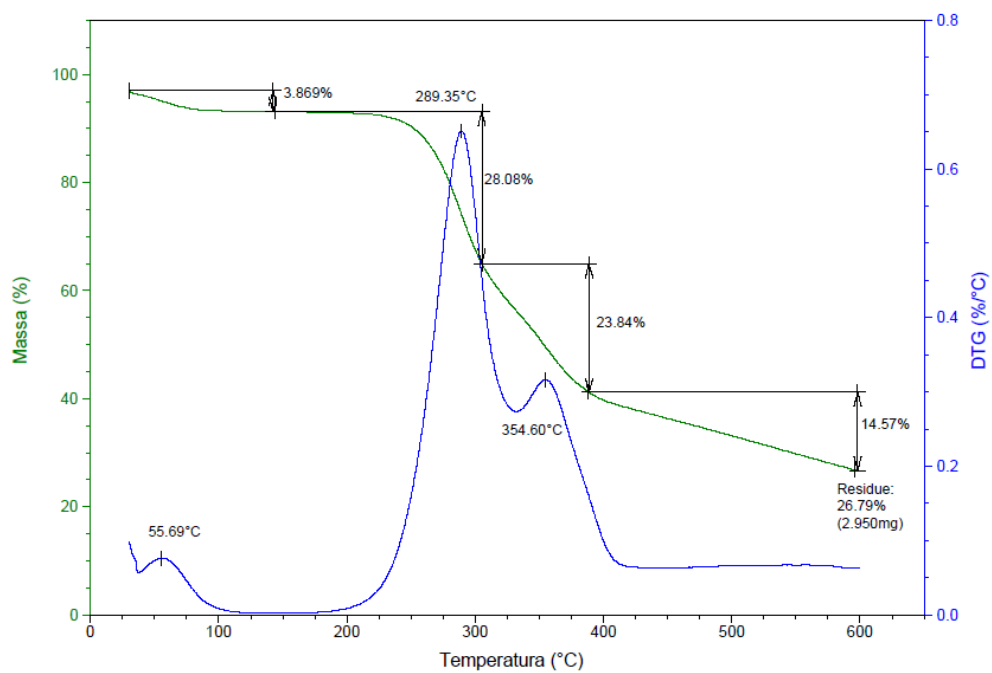


FIGURA 20. Curvas de ATG para a quitosana impregnada com cobre (II) após secagem por CO₂ supercrítico – Qs + Cu (II)_A.

5.1.6. Fisissorção de Nitrogênio

Com base nas informações sobre a fisissorção de nitrogênio pode-se analisar as isotermas da Figura 21. Na análise das duas amostras, Qs e Qs + Cu (II), verifica-se que, pelo comportamento das curvas de adsorção e dessorção, os materiais possuem mesoporos e, conforme a IUPAC, seus isotermas são classificados como sendo do tipo V.

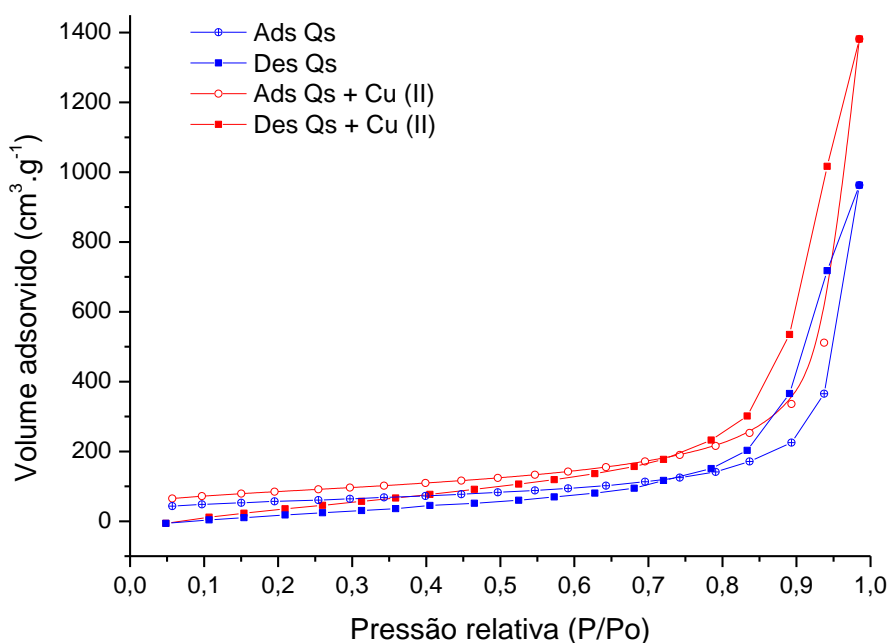


FIGURA 21. Isotermas de quitosana Qs com e sem cobre (II).

Outra informação pertinente diz respeito a uniformidade dos poros. Tanto para a quitosana Qs quanto para Qs + Cu (II), a curva de adsorção e a curva de dessorção não coincidem seus pontos entre as pressões relativas (P/P_0) entre 0,8 a 0,0. Esse comportamento mostra que durante a adsorção muitos dos poros foram sendo recobertos pelas moléculas de gás (formando camadas) sem que ocorresse a condensação do gás nesses poros (curva de adsorção), enquanto que em outros poros houve a condensação do gás, pois os poros menores são preenchidos antes dos poros maiores.

Com isso, quando a pressão foi sendo retirada (curva de dessorção), o gás foi sendo removido. Nos poros onde não houve a condensação, a saída do gás foi ocorrendo camada por camada, enquanto que nos poros onde houve condensação

ocorre primeiro a mudança de estado do nitrogênio. Esse tempo necessário para a troca de estado faz com que a curva de dessorção não coincida com a curva de adsorção. Isso revela a existência de poros com diferentes diâmetros.

Além disso, as histereses que ocorrem acima do ponto de pressão parcial (P/P_0) 0,8, estão relacionadas com diferenças entre os processos de adsorção e dessorção, que estão associadas ao fenômeno de condensação capilar nos mesoporos, e sua ocorrência é função do formato do poro [68].

Comparativamente, analisaram-se as amostras de quitosana Q1 e Q2 (Figura 22) que passaram por processos de secagem diferentes citados anteriormente. Nas isotermas de Q1 e Q2 visualiza-se como o método de secagem possibilita a elevação de área superficial e volume de poros.

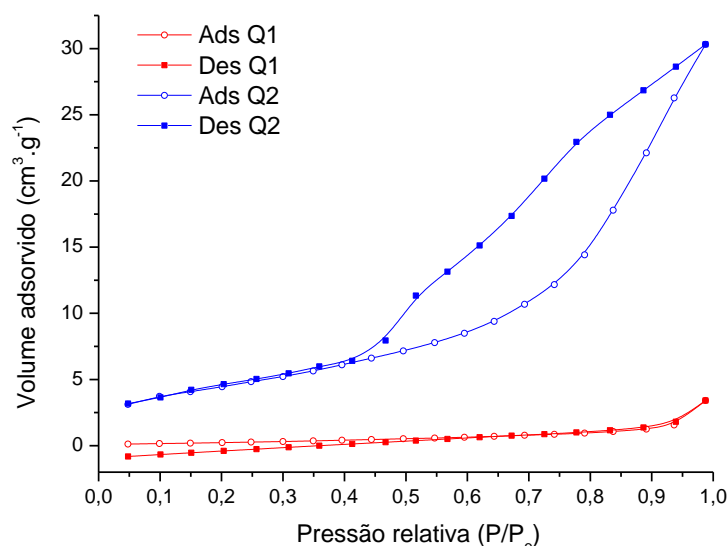


FIGURA 22. Isotermas de quitosana Q1 e Q2.

A análise da área superficial foi determinada pelo método de B.E.T, e os resultados são descritos na Tabela 1, onde observa-se com mais detalhes as características dos materiais analisados.

Para Q1, sua área foi de apenas $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, enquanto que para Q2 a área foi $16,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Estas duas amostras foram classificadas como macroporosas, porém, quando se observa o tamanho médio de poros, Q2 apresentou tamanho próximo à materiais mesoporosos. As amostras Qs e Qs + Cu (II) apresentaram resultados superiores, tanto em área superficial quanto em volume e tamanho de poros.

TABELA 2. Características das amostras de quitosana conforme o método de secagem.

Amostra	Tamanho médio de poros (nm)	Volume de poros (cm³.g⁻¹)	Área superficial (m².g⁻¹)
Q1	98,18	0,0053	1,0
Q2	56,17	0,0469	16,7
Qs	14,73	1,4890	202,0
Qs + Cu (II)	14,18	2,1370	301,0

A diferença entre a maior área superficial e a menor, está diretamente relacionada com a forma de secagem pela qual as amostras de quitosana foram submetidas.

5.2. Quantificação de ésteres metílicos e perfil cromatográfico

5.2.1. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H)

Com os espectros de RMN ¹H constante na Figura 23, verificou-se que houve baixíssima conversão em ésteres metílicos. A amostra R0 corresponde ao óleo de soja refinado, utilizado como branco. As amostras R1 e R2 correspondem, respectivamente, às amostras testadas com os catalisadores Qs + Cu (II) e Qs + Cu (II)_A pelo tempo de 1 hora à 80 °C, as amostras R3 e R4 correspondem, respectivamente, às amostras testadas com os catalisadores Qs + Cu (II) e Qs + Cu (II)_A pelo tempo de 3 horas à 80 °C, e a amostra R5 corresponde ao teste realizado com a quitosana Qs.

As conversões para as amostras R1, R2, R3, R4 e R5 foram de 0,8%, 0,6%, 0,2%, 0,3% e 0%, respectivamente.

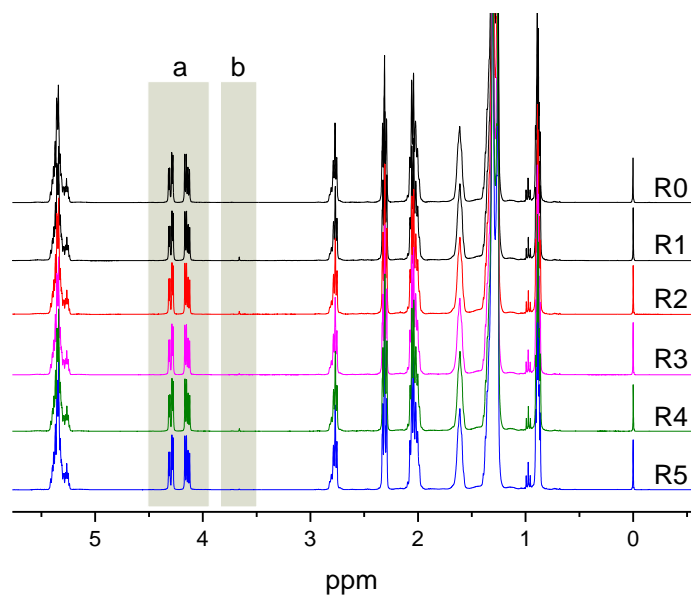


FIGURA 23. Espectros de RMN ^1H das amostras.

O cálculo da taxa de conversão dos sinais de CH_2 em (a) entre 4,100 e 4,350 ppm e CH_3 em (b) entre 3,650 e 3,674 ppm foram as mesmas em todos os experimentos, constatando que a conversão em ésteres metílicos foi inferior a 1%. Através da Figura 24 visualiza-se em detalhes as regiões (a) e (b).

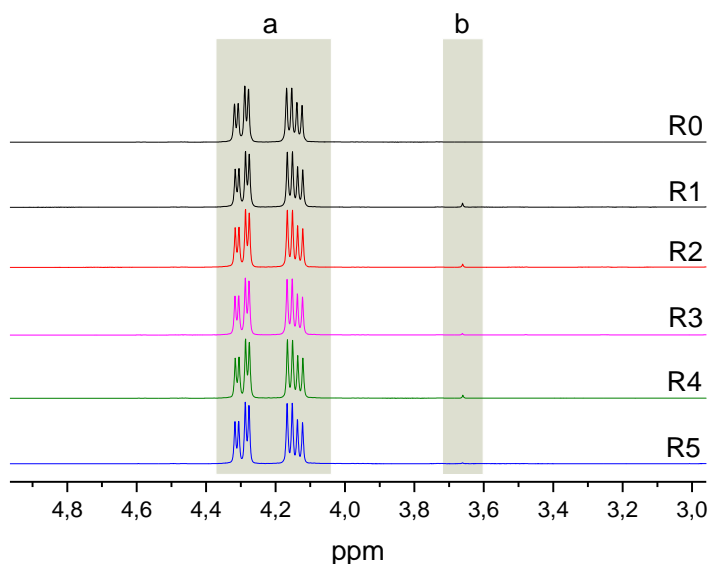


FIGURA 24. Região do espectro de RMN ^1H para quantificação da conversão em ésteres alquílicos.

5.2.2. Cromatografia Gasosa (CG)

Na Figura 25 observa-se o cromatograma da amostra de óleo de soja, enquanto que nas Figuras 26 a 29 verificam-se os cromatogramas das amostras R1, R3, R2 e R4, respectivamente.

A comparação da análise cromatográfica das amostras, inclusive do óleo de soja refinado, revelou que o perfil dos ácidos graxos que compõem o óleo de soja foi modificado após as reações de transesterificação com as amostras R1, R2, R3 e R4. A amostra R5 não foi analisada por cromatografia gasosa.

No cromatograma para o óleo de soja (Figura 25) nota-se maior concentração do ácido esteárico seguido do ácido palmítico, com aproximadamente 86% e 10%, respectivamente.

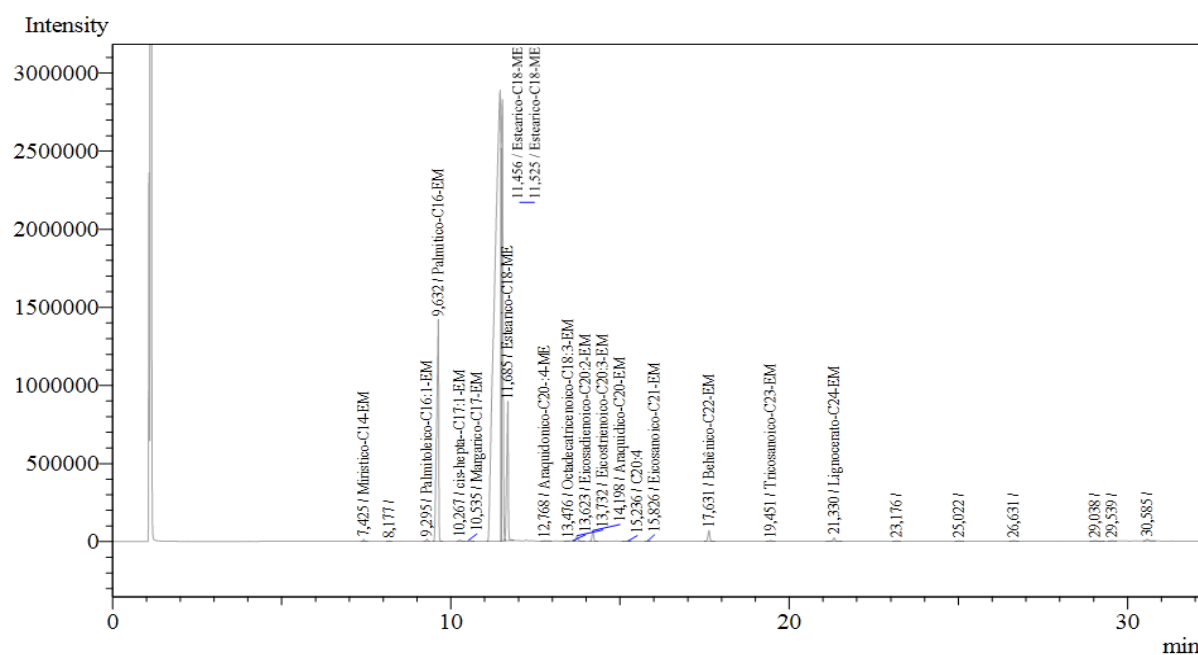


FIGURA 25. Perfil cromatográfico do óleo de soja.

Para as amostras R1 e R3 (Figuras 26 e 27) nota-se que há a presença do ácido caprílico (C8), o qual não consta no óleo de soja. Essa presença pode estar associada à quebra das moléculas do triacilglicerol (óleo), originando um produto com menor número de carbonos (C8) do que o normalmente observado no biodiesel (entre C16 e C20).

Isso indica que o catalisador desenvolvido não é capaz de catalisar a reação de transesterificação do óleo de soja para a produção de ésteres metílicos (biodiesel). Entretanto, outros compostos estão sendo obtidos, dentre eles, alguns que possuem cadeia curta, o que pode ser interessante do ponto de vista de obtenção de outros tipos de biocombustíveis, como a biogasolina ou a bioquerosene.

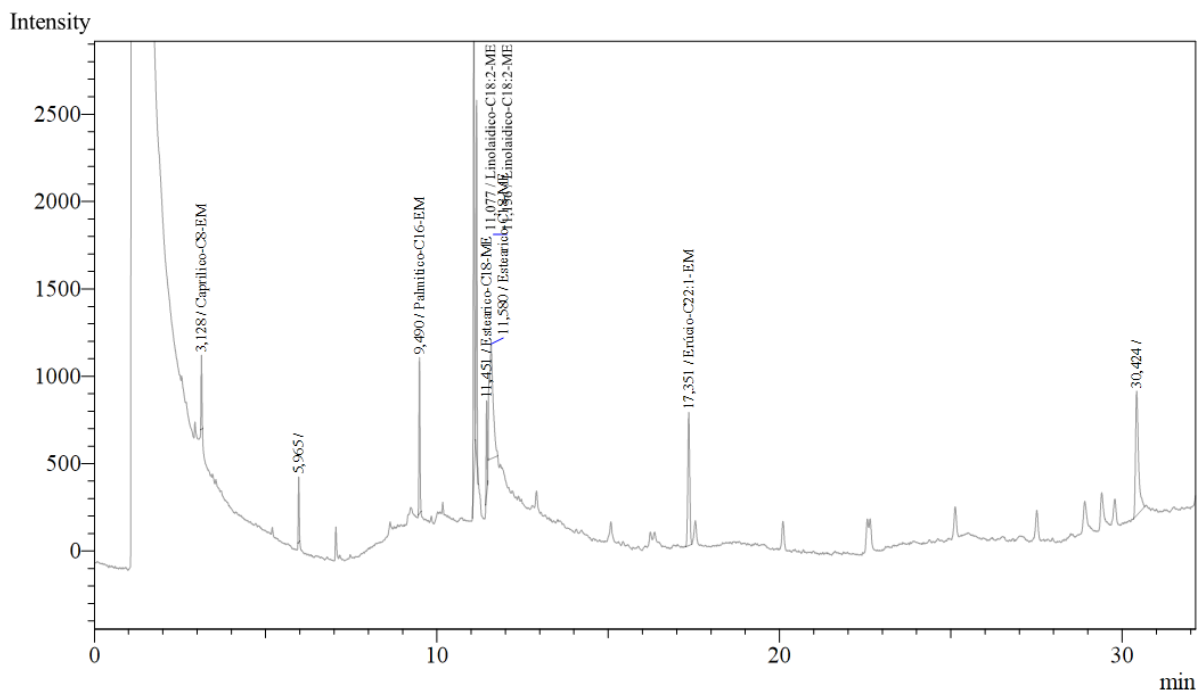


FIGURA 26. Perfil cromatográfico amostra R1.

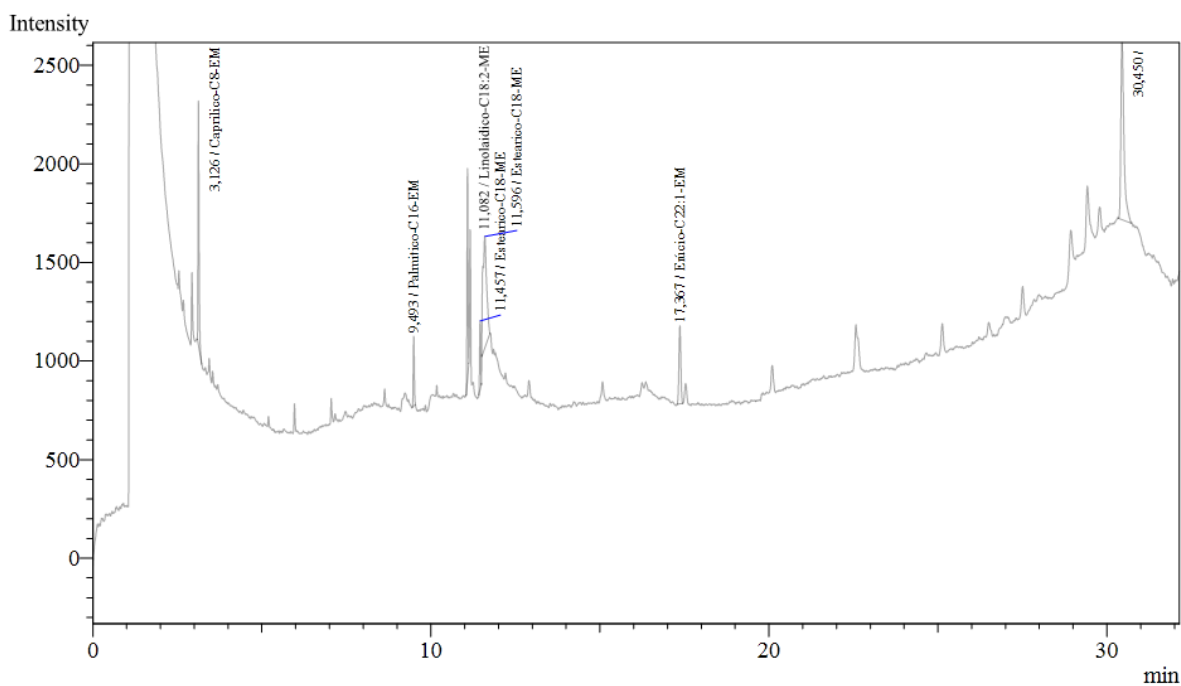


FIGURA 27. Perfil cromatográfico amostra R3.

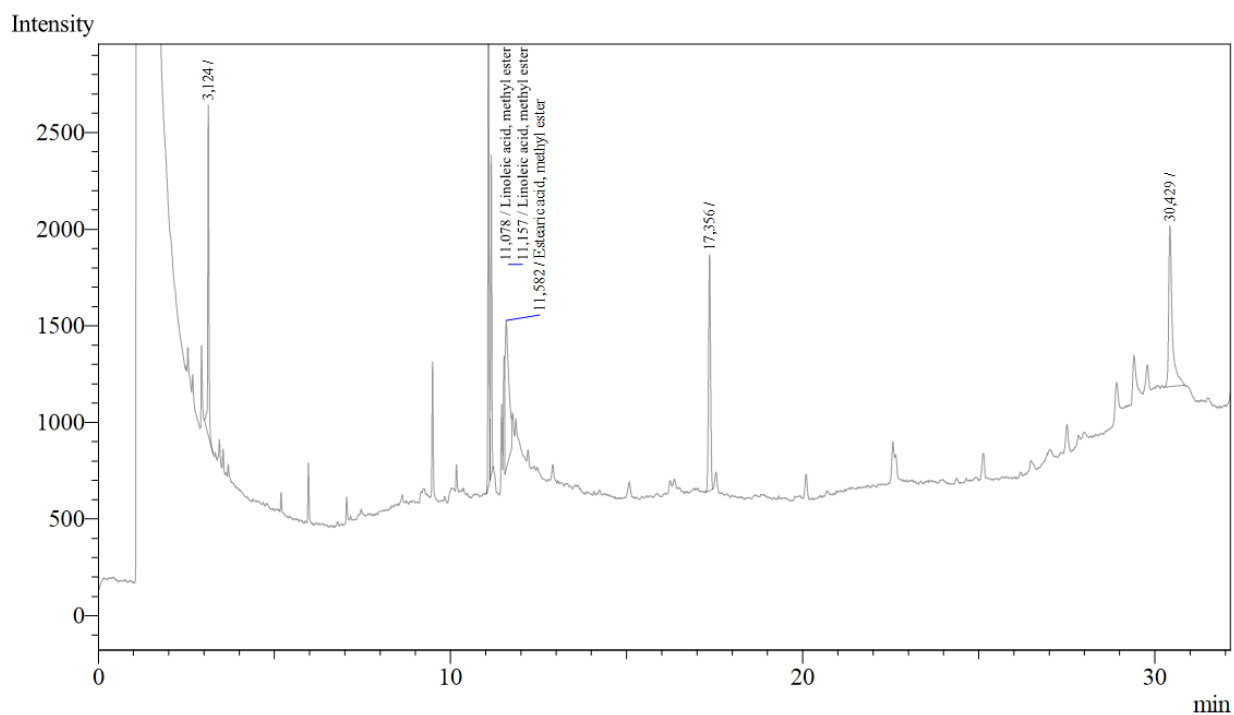


FIGURA 28. Perfil cromatográfico amostra R2.

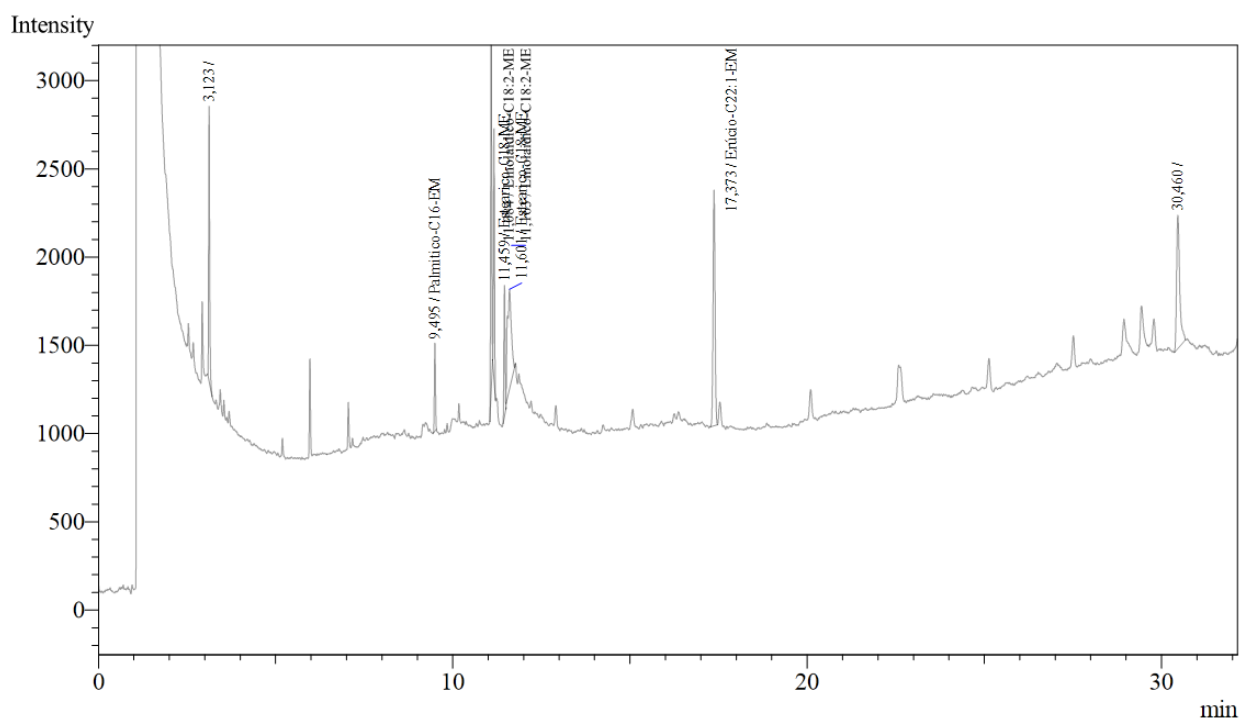


FIGURA 29. Perfil cromatográfico amostra R4.

6. CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos conclui-se que

- i) Foi possível obter quitosana com elevado grau de desacetilação através da utilização do método simples, o qual apresenta fácil reprodutibilidade;
- ii) A quitosana obtida foi utilizada para a obtenção de catalisadores que apresentaram elevada área superficial e porosidade, percebendo-se que o método de secagem influenciou nas características do material, como evidenciado pelas análises, além de ser termicamente estável até a temperatura de 250 °C;
- iii) Não houve a produção de ésteres metílicos de forma satisfatória, sendo um dos principais fatores a pequena percentagem de cobre (II) presente nas amostras de quitosana;
- iv) Nas análises por cromatografia gasosa verificou-se a existência de um produto, que não ocorre naturalmente no óleo utilizado nas reações de transesterificação, produto este que contém uma cadeia carbônica menor que o biodiesel, com característica próxima ao qual se enquadra o bioquerosene. Esse produto formado e como obtê-lo deve ser melhor estudado.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AGÊNCIA PRODETEC. Criação de camarão: setor vence crise no Nordeste e aposta no crescimento. Dezembro 2011. Disponível em: <<http://www.agenciaprodetec.com.br/especiais/211-criacao-de-camarao-setor-vence-crise-no-nordeste-e-aposta-no-crescimento.html>>. Acesso em: 15/04/2013.
- [2] RODRIGUES, M. M. **Efeito da alimentação e densidade de estocagem no desempenho zootécnico e perfil celular do hepatopâncreas do camarão-da-amazônia *Macrobrachium amazonicum* (Heller, 1862) (Crustacea, Palaemonidae)**. 65 f. Dissertação (Mestrado em Aquicultura), Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2011.
- [3] AZEVEDO, V. V. C.; CHAVES, S. A.; BEZERRA, D. C.; LIA FOOK, M. V.; COSTA, A. C. F. M. Quitina e Quitosana: aplicações como biomateriais. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 2.3, p. 27-34, 2007.
- [4] ANTONINO, N. A. **Otimização do processo de obtenção de quitina e quitosana de exoesqueletos de camarões oriundos da indústria pesqueira paraibana**. 88 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica), Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2007.
- [5] GUIBAL, E. Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: a review. Progress in Polymer Science, v. 30, p. 71-109, 2005.
- [6] LEONHARDT, S. E. S; STOLLE, A.; ONDRUSCHKA, B.; CRAVOTTO, G.; DE LEO, C.; JANDT, K. D.; KELLER, T. F. Chitosan as a support for heterogeneous Pd catalysts in liquid phase catalysis. Applied Catalysis A: General, v. 379, p. 30-37, 2010.
- [7] DIAS, F. S.; QUEIROZ, D. C.; NASCIMENTO, R. F.; LIMA, M. B. Um sistema simples para preparação de microesferas de quitosana. Química Nova, v. 31, p. 160-163, 2008.
- [8] GOY, R. C.; ASSIS, O. B. G.; CAMPANA-FILHO, S. P. Produção de esferas de quitosana. Revista Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento, ed. 33, p. 30-34, 2004.
- [9] TOLAIMATE, A.; DESBRIERES, J.; RHAZI, M.; ALAGUI, A. Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties. Polymer, v. 44, p. 7939-7952, 2003.
- [10] DALLAN, P. R. M. **Síntese e caracterização de membranas de quitosana para aplicação na regeneração de pele**. 212 f. Tese (Doutorado em Desenvolvimento de Processos Biotecnológicos), Setor de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2005.
- [11] DAMIAN, C. Quitosana: um amino polissacarídeo com características funcionais. Alimentos e Nutrição Araraquara, v. 16, p. 195-205, 2005.

- [12] CARONI, A. L. P. F. **Estudos de adsorção de tetraciclina em partículas de quitosana**. 145 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2009.
- [13] GONSALVES, A. A.; ARAUJO, C. R. M.; SOARES, N. A.; GOULART, M. O. F.; ABREU, F. C. Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana. *Química Nova*, v. 34, p. 1215-1223, 2011.
- [14] CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). *Química Nova*, v. 34, p. 477-486, 2011.
- [15] MARTINS, P. C. **Quitosana como catalisador na transesterificação do óleo de soja para produção de biodiesel**. 48 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade de Brasília, Brasília, 2008.
- [16] DA SILVA, R. B.; NETO, A. F. L.; DOS SANTOS, L. S. S.; DE LIMA, J. R. O.; CHAVES, M. H.; DOS SANTOS JR, J. R.; DE LIMA, G. M.; DE MOURA, E. M.; DE MOURA, C. V. R. Catalysts of Cu (II) and Co (II) ions adsorbed in chitosan used in transesterification of soy bean and babassu oils – A new route for biodiesel syntheses. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 6793-6798, 2008.
- [17] SHANTHA, K. L.; HARDING, D. R. K. Synthesis and characterization of chemically modified chitosan microspheres. *Carbohydrate Polymers*, v. 48, p. 247-253, 2002.
- [18] OLIVEIRA, J. L. **Fotodegradação de corantes têxteis e aplicação da quitosana como tratamento terciário destes efluentes**. 83 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Maringá, Paraná, 2006.
- [19] DOS SANTOS, J. E. Synthesis and characterization of Schiff bases from chitosan and salicylaldehyde derivatives. *Carbohydrate Polymers*, v. 60, p. 277-282, 2005.
- [20] NETO, J. O. M. **Remoção de arsênio de águas por adsorção em esferas de quitosana-ferro(III)-reticulada**. 132 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2010.
- [21] LIMA, R. S. C. **Desenvolvimento de sistemas de liberação controlada de fármacos: quitosana/insulina**. 112 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos), Curso de Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2010.
- [22] JOSE, S.; FANGUEIRO, J. F.; SMITHA, J.; CINU, T. A.; CHACKO, A. J.; PREMALETHA, K.; SOUTO, E. B. Cross-linked chitosan microspheres for oral delivery of insulin: Taguchi design and in vivo testing. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 92, p. 175-179, 2012.

[23] DUMESIC, J. A.; HUBER G. W.; BOUDART, M. Principles of Heterogeneous Catalysis. Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH, v. 1, 2008.

[24] MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel. Disponível em <<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/pnpb.html>>. Acesso em: 20/04/2013.

[25] RAMOS, L. P.; KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. Manual de Biodiesel. Tradução: Luis Pereira Ramos. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

[26] Lei nº 11.097. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>. Acesso em: 01/05/2013.

[27] AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP Nº 14. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml>. Acesso em: 01/05/2013.

[28] BIODIESELBR.COM. Biodiesel no Mundo. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/mundo/biodiesel-no-mundo.htm>>. Acesso em: 02/05/2013.

[29] GERIS, R.; DOS SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. Química Nova, v. 30, n. 5, p. 1369-1373, 2007.

[30] CORDEIRO, S. C. **Compostos lamelares como catalisadores heterogêneos em reações de (trans)esterificação (m)etílica**. 189 f. Tese (Doutorado em Química), Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2008.

[31] KALIYAPPAN, T.; KANNAN, P. Co-ordination polymers. Progress in Polymer Science, v. 25, p. 343-370, 2000.

[32] RODELLA, A. A. Equilíbrio de complexação. Departamento de Ciências Exatas, Setor de Química, ESALQ/USP. Disponível em: <<http://www.gape-esalq.com.br/portal/apresentacao-fertilizantes-quelatados-curso-esalq-14-05-2012.pdf>>. Acesso em: 07/05/2013.

[33] GHAEI, A.; SHARIATY-NIASSARB, M.; BARZIN, J.; ZARGHAN, A. Adsorption of copper and nickel ions on macroporous chitosan membrane: Equilibrium study. Applied Surface Science, v. 258, p. 7732- 7743, 2012.

[34] LU, P.-J.; HU, W.-W.; CHEN, T.-S.; CHERN, J.-M. Adsorption of copper–citrate complexes on chitosan: Equilibrium modeling. Bioresource Technology, v. 101, p. 1127-1134, 2010.

- [35] ZHENG, Y.; YI, Y.; QI, Y.; WANG, Y.; ZHANG, W.; DU, M. Preparation of chitosan–copper complexes and their antitumor activity. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, v.16, p. 4127-4129, 2006.
- [36] PALADA, A. N.; BHASKARAPILLAI, A.; VELMURUGAN, S.; NARASIMHAN, S. Sorption behaviour of Co (II) and Cu (II) on chitosan in presence of nitrilotriacetic acid. *Journal of Hazardous Materials*, v. 191, p. 110-117, 2011.
- [37] BRUNEL, F.; EL GUEDDARI, N. E.; MOERSCHBACHER, B. M. Complexation of copper (II) with chitosan nanogels: Toward control of microbial growth. *Carbohydrate Polymers*, v. 92, p. 1348-1356, 2013.
- [38] KUCHEROV, A. Comparative study of Cu (II) catalytic sites immobilized onto different polymeric supports. *Macromolecular Symposia*, v. 204, p. 175-189, 2003.
- [39] KRAMAREVA, N. V.; FINASHINA, E.; KUCHEROV, A. V.; KUSTOV, L. M. Copper complexes stabilized by chitosans: peculiarities of the structure, redox, and catalytic properties. *Kinetics and Catalysis*, v. 44, n. 6, p. 793–800, 2003.
- [40] FARIAS, R. F. Química de coordenação: fundamentos e atualidades. p. 151-152, ed. Átomo, Campinas – SP, 2005.
- [41] CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F. S.; DE OLIVEIRA, I. A.; BRUNS, R. E. The removal of Cu (II) and Co (II) from aqueous solutions using cross-linked chitosan—Evaluation by the factorial design methodology. *Journal of Hazardous Materials*, v.143, p. 8-16, 2007.
- [42] RHAZI, M. Influence of the nature of the metal ions on the complexation with chitosan. Application to the treatment of liquid waste. *European Polymer Journal*, v. 38, p.1523-1530, 2002.
- [43] MEKAHLIA, S.; BOUZID, B. Chitosan-Copper (II) complex as antibacterial agent: synthesis, characterization and coordinating bond- activity correlation study. *Physics Procedia*, v. 2, p. 1045-1053, 2009.
- [44] USMAN, M. S. Copper Nanoparticles Mediated by Chitosan: Synthesis and Characterization via Chemical Methods. *Molecules*, v. 17, p. 14928-14936, 2012.
- [45] CASTRO, U. I.; SANCHEZ, I.; FORTUNY, A.; STÜBER, F.; FABREGAT, A.; FONT, J.; HAURE, P.; BENGUA, C. Synthesis of copper catalysts by coprecipitation of Cu (II) and Chitosan onto Alumina. *Proceedings of European Congress of Chemical Engineering*, p. 16-20, 2007.
- [46] KUCHEROV, A. V. Heterogenized redox catalysts on the basis of the chitosan matrix 1. Copper complexes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 198, p. 377-389, 2003.
- [47] JUNIOR, E. S. C.; MANSUR, H. S. Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli(álcool vinílico) reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido. *Química Nova*, v. 31, p. 1460-1466, 2008.

- [48] DA COSTA, M. M. E. **Aplicação de quitosana com íons metálicos impregnados na reação de transesterificação de óleo vegetal para produção de biodiesel**. 56 f. Trabalho de Graduação. (Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – Ceará, 2009.
- [49] Duff D. G.; Mallat T.; Schneider M.; Baiker A. Catalysts derived from polymer-stabilised colloidal platinum: effects of support and calcination on the catalytic behaviour in hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, v. 133, p. 133-148, 1995.
- [50] SOARES, A. B.; DA SILVA, P. R. N.; STUMBO, A. M.; FREITAS, J. C. C. F. Emprego de catalisadores heterogêneos de CaO e SnO₂ suportados em cinza de casca de arroz na obtenção de biodiesel. *Química Nova*, v. 35, n. 2, p. 268-273, 2012.
- [51] DOS SANTOS, J. E.; SOARES, J. P.; DOCKAL, E. R. Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, p. 242-249, 2003.
- [52] HONORATO, F. N.; PESCARA, I. C.; ALBUQUERQUE, R. D. A.; ALMEIDA, C. M.; PRADO, A. G. S. Sistema de baixo custo para a produção de microesferas de quitosana. *Sociedade Brasileira de Química*, ed. 32, 2009.
- [53] NIE, H.; LEE, L. Y.; TONG, H.; WANG, C-H. PLGA/chitosan composites from a combination of spray drying and supercritical fluid foaming techniques: New carriers for DNA delivery. *Journal of Controlled Release*, v.129, p. 207-214, 2008.
- [54] CARDEA, S. Generation of chitosan nanoporous structures for tissue engineering applications using a supercritical fluid assisted process. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 54, p. 290-295, 2010.
- [55] JUNIOR, E. S. C. **Desenvolvimento de matriz de Quitosana/PVA, quimicamente reticulado para aplicação potencial em engenharia de tecido epitelial**. 151 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica), Setor de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- [56] VALENTIN, R.; MOLVINGER, K.; QUIGNARD, F.; BRUNELA, D. Supercritical CO₂ dried chitosan: an efficient intrinsic heterogeneous catalyst in fine chemistry. *New Journal of Chemistry*, v. 27, p. 1690–1692, 2003.
- [57] VIEIRA, R. S. **Adsorção competitiva dos íons cobre e mercúrio em membranas de quitosana natural e reticulada**. 162 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Área de Engenharia de Processos, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2008.
- [58] AMGARTEN, D. R. **Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso**. 80 f. Dissertação (Mestrado em Química), Área em Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2006.

[59] IUPAC: a new classification of adsorption isotherms. Disponível em: <<http://www.nigelworks.com/mdd/PDFs/NewClass.pdf>>. Acesso em: 18/06/2013.

[60] DOS SANTOS, N. A. **Propriedades termo-oxidativas e de fluxo do biodiesel de babaçu (*Orbignya phalerata*)**. 131 f. Dissertação (Mestrado em Química), Área de Físico-Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

[61] MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; SANTOS, M. S.; BOFFO, E. F.; PEREIRA-FILHO, E. R.; LIÃO, L. M.; FERREIRA, A. G.. Evaluation of biodiesel-diesel blends quality using ¹H NMR and chemometrics. *Talanta*, v. 78, p. 660-664, 2009.

[62] PEISELT DA SILVA, K. M.; PAIS DA SILVA, M. I. Copper sorption from diesel oil on chitin and chitosan polymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 237, p. 15-21, 2004.

[63] YIN, X.; ZHANG, X.; LIN, Q.; FENG, Y.; YU, W.; ZHANG, Q. Metal-coordinating controlled oxidative degradation of chitosan and antioxidant activity of chitosan-metal complex. *ARKIVOC*, v. 9, p. 66-78, 2004.

[64] OLIVEIRA, R. A. Síntese e caracterização de compósito quitosana com carbonato de cálcio extraído de casca de ovo para possíveis aplicações como curativo. Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2011.

[65] BRUGNEROTTO, J.; LIZARDI, J.; GOYCOOLEA, F. M.; ARGUÈELLES-MONAL, W.; DESBRIERES, J.; RINAUDO, M. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer*, v. 42, p. 3569-3580, 2001.

[66] SANPO, N.; ANG, S. M.; CHEANG, P.; KHOR, K. A. Antibacterial Property of cold sprayed chitosan-Cu/Al coating. *Journal of Thermal Spray Technology*, v. 18(4), p. 600-608, 2009.

[67] DE PAIVA, R. G. **Obtenção e caracterização de membranas multicamadas de quitosana e alginato contendo cobre**. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Área de Engenharia de Processos, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2009.

[68] LOUREIRO, L. F. **Avaliação da adsorção do herbicida 2,4-D em carvão ativado em pó e granular por meio de análises de isotermas de adsorção utilizando diferentes qualidades de água**. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Área de Saneamento, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.