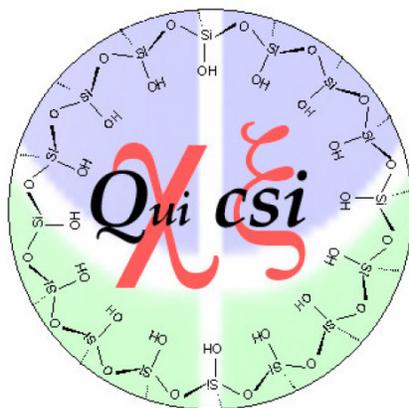


UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
Instituto de Química
Pós-graduação em Química

***Quitosana como catalisador na
transesterificação do óleo de soja para
produção de biodiesel***

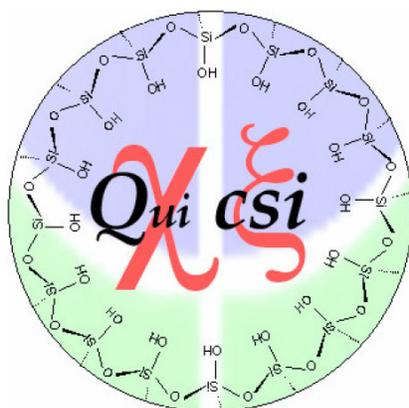


Aluna: Paolla Carminatti Martins
Orientador: Alexandre Gustavo Soares do Prado

Brasília
2008

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
Instituto de Química
Pós-graduação em Química

***Quitosana como catalisador na
transesterificação do óleo de soja para
produção de biodiesel***



Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como exigência parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Aluna: Paolla Carminatti Martins

Orientador: Alexandre Gustavo Soares do Prado

Brasília
2008

Dedico este trabalho aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me dar condições de tornar tudo isso possível.

Aos meus pais, Almeri e Zelma, por todo incentivo aos meus estudos, pela dedicação que sempre tiveram a mim e as minhas irmãs e por sempre acreditarem em mim.

Agradeço as minhas irmãs, pela amizade e por estarem sempre ao meu lado em momentos importantes como este.

Agradeço ao Thiago, pela cumplicidade, pelo amor e por todo incentivo a tudo que me faz crescer.

Agradeço ao professor Alexandre, pela excelente orientação, pelos ensinamentos e por contribuir na minha formação desde minha graduação.

Aos professores membros da banca examinadora: Prof. Dra Elaine Alves de Faria, Prof. Dr. Luiz Fabrício Zara, Prof. Dra Cláudia Jorge do Nascimento pela participação e contribuição nesse trabalho.

À Universidade de Brasília, ao Instituto de Química e ao DDP-UnB pelas condições e pela bolsa concedida.

Agradeço aos colegas do Grupo (QuiCSI): Elaine, Jocilene, Jonas, Leonardo, Honorato, Rômulo, Augusto, Ellen, Jéssica, André, Carol, Alécio, Guilherme e Kênia pela amizade e pela contribuição de muitos destes a este trabalho.

Aos colegas e responsáveis do LAPREM pelo auxílio e disponibilidade.

Agradeço ao Cláudio Magalhães do departamento de geologia pelas imagens de quitosana.

Agradeço à Betânia, Inocência, Júnior, Thiago, Rafael e a todos os outros funcionários e professores do Instituto de Química que colaboraram para a execução deste trabalho.

E por fim, é com grande satisfação, que agradeço a todos aqueles que de algum modo colaboraram para realização deste trabalho.

MUITO OBRIGADA!!!

RESUMO

Este trabalho propõe o uso da quitosana como catalisador na transesterificação do óleo de soja com metanol. Foram feitos testes com a quitosana pura e os resultados mostraram que este catalisador não apresentou atividade para a reação de transesterificação, não ultrapassando 6 % de rendimento. Entretanto, a realização do mesmo procedimento com um óleo antigo obteve excelentes rendimentos chegando a $68,6 \pm 0,54$ %, que pode ter ocorrido por uma possível acidificação da quitosana pela hidrólise dos triglicerídeos. Dessa forma, foram feitos testes da quitosana previamente acidificada com HCl, em óleo novo, que apresentou excelentes atividades. Depois de vários testes para se determinar as melhores condições de reação, obteve-se um máximo de rendimento de $69,4 \pm 0,93$ % para 0,1 mol/L de HCl para acidificar 1,0 g de quitosana; 0,15 g como a melhor quantidade de catalisador para reagir com 10 g de óleo de soja e 1,5 g de metanol; 2 h como o melhor tempo de reação. Por fim, foi realizada a reciclagem e a reutilização do catalisador, que se apresentou ativo para as reações de reciclo e, apesar da diminuição no rendimento, pode ser reutilizado algumas vezes. Este sistema catalítico alternativo é economicamente viável, de fácil aplicação, pode ser reutilizado, ambientalmente correto, com melhor aproveitamento de recursos naturais e principalmente pelo apelo social da maior aplicação da quitosana em relação às comunidades ribeirinhas.

Palavras-chave: quitosana, biodiesel e transesterificação.

ABSTRACT

This work proposes the use of chitosan as a catalyst in the transesterification of soybean oil with methanol. The results showed that pure chitosan had not activity for the reaction of transesterification, did not exceed 6% of income. However, the same procedure with old oil obtained excellent income ($68,6 \pm 0,54$ %), which may have occurred in a possible acidification of chitosan by the hydrolysis of triglycerides. Thus, tests were made of chitosan previously acidified with HCl, in new oil, which has produced excellent activities. After several tests to determine the best conditions of reaction, a maximum yield of $69,4 \pm 0,93$ % was obtained with 0,1 mol/L as the best concentration of HCl to acidify 1,0 g of chitosan; 0,15 g as the best amount as a catalyst to react with 10 g of soybean oil and 1,5 g of methanol; 2 h as the best time of reaction. Finally, was made the recycling and reuse of the catalyst, which showed active for the recycle's reactions and, despite the decrease in income, can be reused some times. This alternative catalytic system is of easy application, presents low-cost, greener, can be reused, presenting a better utilization of natural resources and mainly by the social appeal of wider application of chitosan for poor riverine communities.

Keywords: chitosan, transesterification, biodiesel.

SUMÁRIO

Índice de Tabelas	ix
Índice de Figuras.....	x
1 Introdução.....	1
1.1 Biodiesel.....	2
1.1.1 Histórico do Biodiesel.....	2
1.1.2 Benefícios Sociais e Ambientais.....	4
1.1.3 Produção do Biodiesel.....	6
1.2 Quitosana.....	11
1.1.1 Obtenção da Quitosana e Aspectos Sociais.....	11
1.1.2 Estrutura e Propriedades da Quitosana.....	12
1.1.3 Aplicação da Quitosana e de Seus Derivados.....	14
2 Objetivos.....	17
3 Parte Experimental.....	18
3.1 Preparação do Catalisador.....	18
3.2 Caracterização do Catalisador.....	18
3.2.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	18
3.2.2 Espectroscopia de RMN de ¹ H.....	19
3.2.3 Titulação Condutimétrica.....	19
3.2.4 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	19
3.2.5 Isoterma de Adsorção-Dessorção de Nitrogênio.....	20
3.3 Reação de Transesterificação.....	20
3.3.1 Reciclo do Catalisador.....	21
3.3.2 Análise do Produto da Reação.....	21
4 Resultados e Discussão.....	23
4.1 Caracterização do Catalisador.....	23
4.1.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	23

4.1.2 Espectroscopia de RMN de ^1H	25
4.1.3 Titulação Condutimétrica.....	27
4.1.4 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	29
4.1.5 Isoterma de Adsorção-Dessorção de Nitrogênio.....	30
4.2 Reação de Transesterificação.....	31
5 Conclusão.....	43
6 Referências Bibliográficas.....	44
Anexo.....	48

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Deslocamento químico e hidrogênios correspondentes para o RMN-1H da quitosana.....	26
Tabela 2. Grau de desacetilação (GD) para as três técnicas de caracterização (FTIR, RMN 1H e Titulação condutimétrica).....	29
Tabela 3. Rendimento da reação de transesterificação, usando quitosana pura.....	31
Tabela 4. Rendimento da reação de transesterificação, usando quitosana pura e óleo antigo.....	33
Tabela 5. Rendimento da reação de transesterificação, usando quitina acidificada a várias concentrações de HCl (2h de reação, 0,1g de quito).....	35
Tabela 6. Rendimento da reação de transesterificação, usando quitosana acidificada 0,1M de HCl.....	37
Tabela 7. Rendimento da reação de transesterificação, usando HCl/MeOH 0,1 mol/L como catalisador.....	41

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Reação de transesterificação.....	3
Figura 2. Exemplos de ésteres que compõe o biodiesel: (a) oleato de metila; (b) linolenato de metila; (c) linoleato de metila; (d) palmitato de metila e (e) estearato de metila.....	6
Figura 3. Etapas da reação de transesterificação.....	7
Figura 4. Mecanismo básico para a reação de transesterificação.....	8
Figura 5. Mecanismo ácido para a reação de transesterificação.....	9
Figura 6. Estrutura da celulose, quitina e quitosana.....	13
Figura 7. Desacetilação da quitina.....	13
Figura 8. Alguns derivados de quitina e quitosana.....	16
Figura 9. Sistema de refluxo onde (a) condensador, (b) balão de fundo redondo, (c) banho de óleo mineral, (d) termômetro e (e) placa de aquecimento e agitação.....	20
Figura 10. Cromatograma típico obtido na análise dos produtos da transesterificação em um HPLC.....	22
Figura 11. Espectro de Infravermelho da quitosana.....	24
Figura 12. Espectro de RMN de ¹ H de quitosana.	26
Figura 13. Curva de titulação condutimétrica.....	28
Figura 14. Imagens de MEV da quitosana.....	29

Figura 15. Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para a amostra de quitosana.....	30
Figura 16. Formação de biodiesel aplicando: 0,1g (■); 0,3g (o) e 0,5g (▲) de quitosana pura como catalisador.....	32
Figura 17. Formação de biodiesel aplicando: 0,1g (■); 0,3g (o) e 0,5g (▲) de quitosana pura como catalisador e óleo antigo.....	34
Figura 18. Formação de biodiesel em 2h de reação aplicando 0,1g de quitosana acidificada com 0,01; 0,05; 0,1 e 0,3 mol/L de HCl.....	35
Figura 19. Mecanismo de protonação e degradação da quitosana.....	36
Figura 20. Formação de biodiesel aplicando: 0,05 (A); 0,15 (B) e 0,3 (C) g de quitosana acidificada com 0,1M de HCl.....	38
Figura 21. Hidrólise dos ésteres metílicos.....	39
Figura 22. Reação de glicerólise.....	39
Figura 23. Mecanismo da catálise ácida da quitosana acidificada na transesterificação do triglicerídeo.....	40
Figura 24. Rendimento da reação de transesterificação em cinco ciclos reacionais.....	41
Figura 25. Imagens do catalisador de quitosana acidificada após os ciclos catalíticos: (a) quitosana acidificada; (b) após a primeira reação; (c) após a segunda reação; (d) após a terceira reação; (e) após a quarta reação; (f) após a quinta reação.....	42

1 INTRODUÇÃO

A maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. O petróleo fornece os principais combustíveis utilizados nos veículos automotivos (gasolina e diesel). Entretanto, o crescente uso de combustíveis de petróleo tem tornado cada vez mais limitada sua obtenção, pois se trata de uma fonte não renovável e com previsão de esgotamento no futuro.^{1,2}

Além do petróleo ser uma fonte limitada, existem outras desvantagens em relação ao uso de seus derivados como combustíveis. Uma das questões mais levantadas ultimamente é em relação aos impactos ambientais deste combustível. Um dos principais impactos é o aquecimento global, por lançar dióxido de carbono na atmosfera que é o principal responsável pelo efeito estufa. Outro impacto é em relação à chuva ácida pela geração de óxidos de enxofre.

Diante das limitações de obtenção e dos danos ambientais no uso dos combustíveis fósseis, várias alternativas têm sido propostas para substituir estes combustíveis. Surgem então os biocombustíveis, que são combustíveis obtidos de fontes naturais e renováveis. Além disso, sua importância provém do fato de apresentar menor impacto ambiental, pois praticamente elimina a geração de óxidos de enxofre e contribui menos para o aumento do estoque de CO₂ atmosférico, se comparado à contribuição dos combustíveis fósseis. Pode-se citar como biocombustíveis o álcool, o bio-óleo e o biodiesel. Dentre estes, o biodiesel surge como uma alternativa ao diesel de petróleo, tornando-se uma fonte de energia alternativa e bastante promissora na busca de combustíveis que possam substituir o diesel proveniente do petróleo.^{3,4}

1.1 Biodiesel

O biodiesel é um composto com estrutura química e propriedades semelhantes ao diesel de petróleo. É obtido de fontes naturais e renováveis como de óleos vegetais. Sua aplicação é a substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão.² A seguir serão detalhadas mais informações deste biocombustível como histórico, benefícios sociais, benefícios ambientais e por fim, seu processo de produção.

1.1.1 Histórico do Biodiesel

Rudolph Diesel, inventor do motor a combustão interna, testou há cem anos o uso de óleo vegetal puro como combustível.⁵ Entre 1930 e 1940 os óleos vegetais foram utilizados no lugar do diesel, mas suas aplicações foram restritas a situações emergenciais.⁵ Com a crise do petróleo da década de 70 e a preocupação com os recursos limitados de combustíveis fósseis e com a questão ambiental, desenvolveu-se uma crescente busca de combustíveis alternativos que fossem de fontes renováveis.⁶

No Brasil, o Instituto Nacional de Tecnologia – INT já pesquisava, desde a década de 20, combustíveis alternativos e renováveis.³ O álcool, preparado a partir da cana-de-açúcar, teve grande importância para a potencialidade brasileira na produção de biomassa para geração de energia. Em 1975 foi implantado o Programa Nacional do Álcool – PROALCOOL. A primeira fase deste programa tinha ênfase na produção de álcool anidro para ser misturado à gasolina. Já a segunda fase passou a ser a produção de álcool hidratado para ser usado diretamente como combustível.³ O PROALCOOL teve muito sucesso e hoje os veículos bicombustíveis, que aceitam tanto álcool quanto gasolina, representam cerca de 77% das vendas de automóveis no Brasil.⁷

A viabilidade da aplicação de um combustível alternativo aos derivados de petróleo, como o álcool, impulsionou ainda mais as pesquisas na busca de

outros biocombustíveis. Dessa forma, estimulou-se ainda mais os estudos em relação aos óleos vegetais como combustíveis em diversas universidades e institutos de pesquisa no Brasil.⁷ Porém, a aplicação direta dos óleos vegetais nos motores é limitada por algumas de suas propriedades como alta viscosidade, baixa volatilidade e seu caráter poliinsaturado, implicando em alguns problemas nos motores, como entupimento e combustão incompleta.^{1,6} No intuito de melhorar as propriedades dos óleos vegetais foi proposta uma alternativa tecnológica que aumenta a volatilidade e reduz a viscosidade dos óleos, promovendo a obtenção de um combustível, denominado biodiesel, com propriedades semelhantes às do óleo diesel.¹ Esta reação é conhecida como transesterificação do óleo vegetal, formando como produto reacional uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos (Figura 1).¹

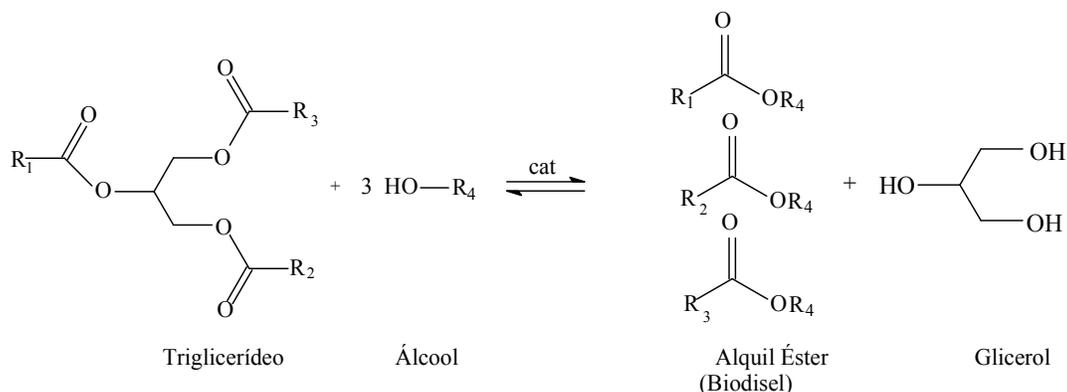


Figura 1. Reação de transesterificação.

Em 2003 foi implantado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) para organizar a cadeia produtiva, definir as linhas de financiamento, estruturar a base tecnológica e editar o marco regulatório do novo combustível.⁸ O PNPB objetiva a implementação, de forma sustentável, tanto tecnicamente como economicamente da produção e uso do Biodiesel. Neste programa destaca-se o enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda.^{8,9} Em 13 de janeiro de 2005 foi publicada a Lei 11.097, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz

energética brasileira. Segundo a lei, fica estabelecido em 5% (em volume) o percentual mínimo e obrigatório de adição de biocombustível (biodiesel ou bio-óleo) ao óleo diesel comercializado ao consumidor final. O prazo estabelecido para essa aplicação é de oito anos, sendo que ao final dos três primeiros anos tem-se um percentual mínimo e obrigatório intermediário de 2% (em volume).¹⁰ A adição de 2% ou 5% de biodiesel ao diesel de petróleo não exige alteração nos motores e os veículos que utilizam o B2 (nome da mistura de 98% de óleo diesel e 2% de biocombustível) ou o B5 (nome da mistura de 98% de óleo diesel e 2% de biocombustível) têm garantia de fábrica assegurada pela Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (Anfavea).^{11,3}

Dependendo do desempenho deste programa e do próprio mercado de combustíveis, poderão ser estabelecidos novos percentuais no futuro, ampliando mais ainda a participação dos combustíveis renováveis na matriz energética do Brasil. Os resultados mostrados até agora, tanto nas pesquisas quanto na prática, juntamente com a proposta ambientalmente sustentável e socialmente justa de produzir combustíveis, leva-nos a acreditar na promissora utilização do biodiesel.

1.1.2 Benefícios Sociais e Ambientais

A maioria das publicações destacam que a grande contribuição do biodiesel é a inclusão social e a questão ambiental.^{12,13}

A inclusão social deve-se, principalmente, por se tratar de um combustível em que a matéria prima é plantada, trazendo benefícios ao meio rural, especialmente aos agricultores. O programa já incluiu 100 mil famílias no cultivo de oleaginosas em todo o país e suas rendas foram complementadas em até R\$ 3,5 mil ao ano.¹⁴ Ao contrário do que se especulava, a agricultura familiar (responsável por 1% do PIB) há dois anos vem cumprindo os prazos na produção de oleaginosas com produtores que se capacitaram, aprenderam a plantar novas culturas e hoje participam ativamente da cadeia de produção do

biocombustível.¹⁴ Além destas relevantes conquistas, é importante destacar que o Brasil dispõe de um grande número de matéria-prima e terras cultiváveis para a produção de biodiesel.¹³ Entretanto, para o Governo, o principal alvo da produção do biodiesel é que as oleaginosas sejam cultivadas em forma de consórcio com as outras culturas como uma possibilidade de agregação de renda, uma renda adicional. Dessa forma, o agricultor não precisa escolher entre uma cultura ou outra, não substituindo a produção de alimentos na agricultura familiar.¹⁴

Além da geração de renda no campo, a produção de biodiesel está intimamente ligada ao combate de prejuízos ambientais como a chuva ácida e o aquecimento global. Em relação à chuva ácida, a queima de diesel emite SO_x , devido à presença de enxofre no petróleo, que em contato com a água forma H_2SO_4 . Já a utilização de biodiesel como combustível elimina a emissão de SO_x e formação de H_2SO_4 , devido à ausência de enxofre nas matérias-primas oleaginosas.^{3,4} Em relação ao aquecimento global, deve ser considerado o fato de que o biodiesel é proveniente de fonte renovável e o processo global de plantio, produção e uso resulta em um ciclo fechado para o dióxido de carbono. Diferente disso, a extração, produção e queima de diesel de petróleo lança dióxido de carbono na atmosfera que levaria centenas de milhões de anos para retornar a petróleo.⁴ Portanto, o uso de biocombustíveis não contribui efetivamente para aumento do estoque de carbono atmosférico. Além disso, a queima de biodiesel reduz em 90% as emissões de fumaça em relação ao diesel de petróleo.^{3,4}

Outra vantagem que deve ser considerada é o desenvolvimento das indústrias nacionais de pesquisas e equipamentos.¹³ Deste modo, a produção e uso de biodiesel mostra uma grande oportunidade de melhorar a qualidade de vida de diversas pessoas envolvidas neste processo, de construir um novo padrão de desenvolvimento e enfrentar a crise energética e ambiental no mundo.

1.1.3 Produção do Biodiesel

O biodiesel pode ser definido como um derivado mono-álquil éster de ácidos graxos de cadeia longa (Figura 2), proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais, cujas propriedades são semelhantes às do diesel de petróleo. Sua aplicação é a substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores do ciclo Diesel).²

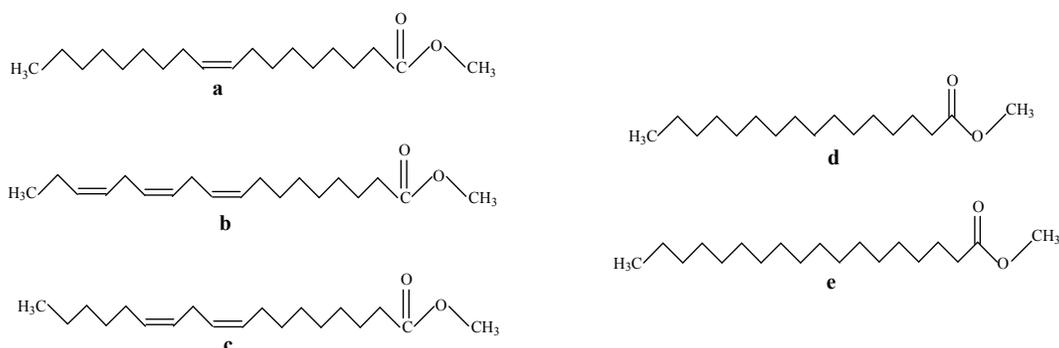


Figura 2. Exemplos de ésteres que compõe o biodiesel: (a) oleato de metila; (b) linolenato de metila; (c) linoleato de metila; (d) palmitato de metila e (e) estearato de metila.

O processo de obtenção do biodiesel surge das diversas alternativas propostas para a modificação do óleo vegetal, devido às limitações da aplicação direta destes óleos nos motores. As alternativas propostas são de diluição, microemulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico, reação de esterificação e reação de transesterificação.¹ Dentre estas, a transesterificação é a mais utilizada para a obtenção do biodiesel.

A transesterificação ocorre com a reação do triglicerídeo com um álcool, na presença de um catalisador, formando ésteres de ácido graxo (biodiesel) e glicerina como subproduto.¹⁵ Detalhadamente, a transesterificação consiste de consecutivas etapas de reações reversíveis (figura 3). Na primeira etapa o triglicerídeo reage com uma molécula de álcool produzindo diglicerídeo e a primeira molécula de éster de ácido graxo. Na segunda etapa o diglicerídeo

reage com outra molécula de álcool produzindo monoglicerídeo e a segunda molécula de éster de ácido graxo. A última etapa consiste na reação do monoglicerídeo com outra molécula de álcool produzindo a última molécula de éster de ácido graxo e formando a glicerina.¹⁵

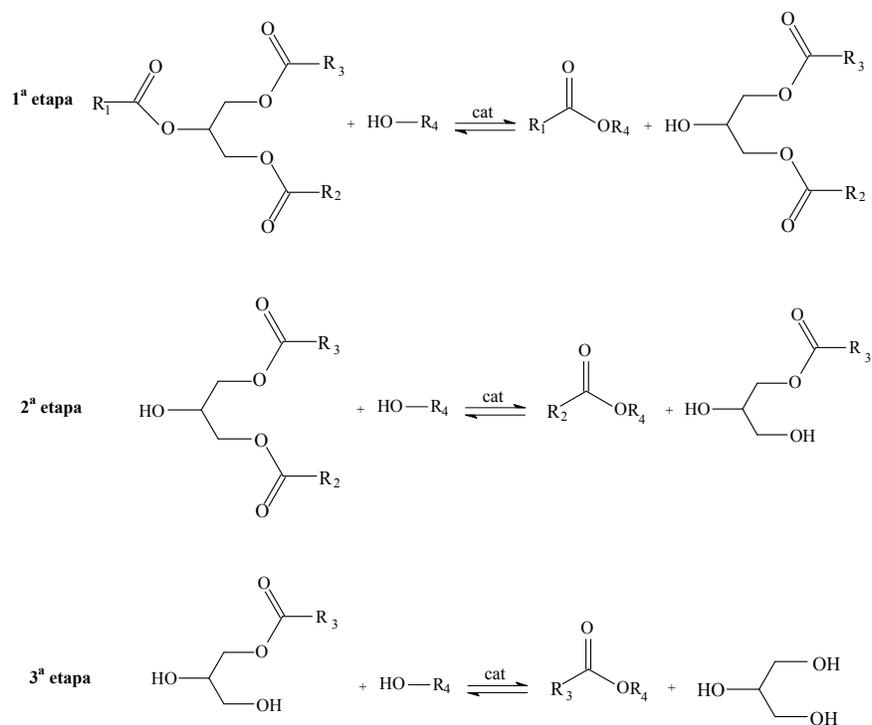


Figura 3. Etapas da reação de transesterificação.

O mecanismo da reação de transesterificação depende do tipo de catálise, ácida ou básica. Na catálise básica o mecanismo ocorre segundo a figura 4. Primeiro ocorre a formação do alcóxido na reação da base com o álcool. Posteriormente, ocorre um ataque nucleofílico do alcóxido na carbonila do triglicerídeo, gerando um intermediário tetraédrico. Com a desprotonação de uma molécula de álcool gera-se a função álcool formando o diglicerídeo e liberando a primeira molécula de éster. As etapas seguintes seguem o mesmo mecanismo, nelas o diglicerídeo forma o monoglicerídeo liberando a segunda molécula de éster e por fim o monoglicerídeo forma o glicerol liberando a última molécula de éster.^{15,5}

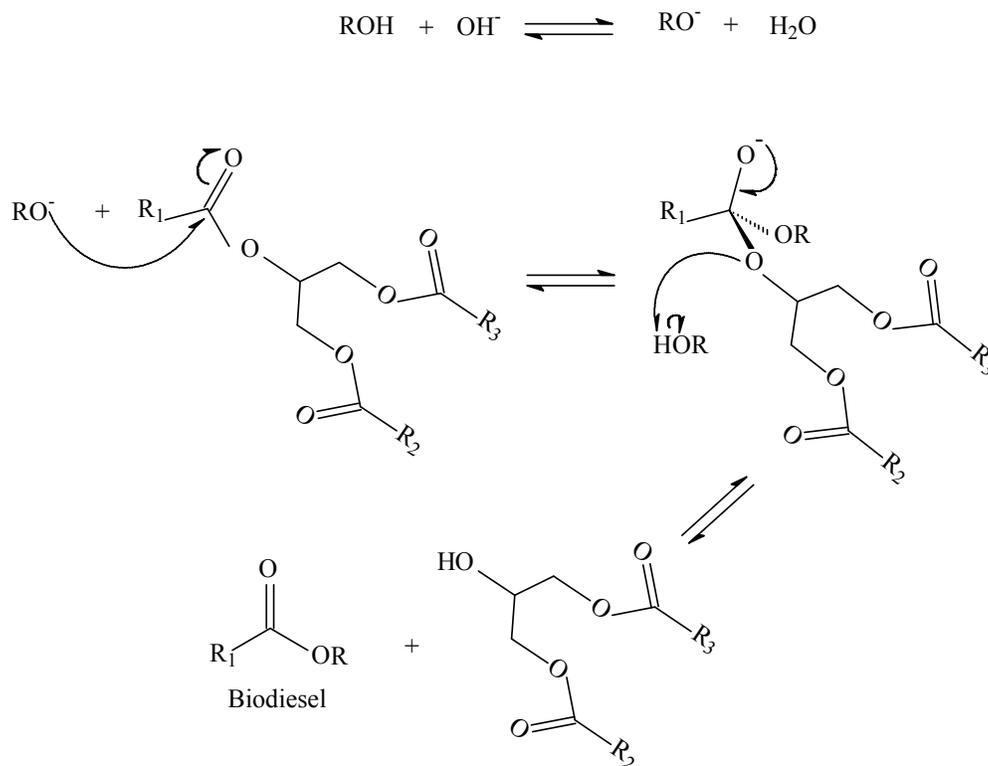


Figura 4. Mecanismo básico para a reação de transesterificação.

Na catálise ácida o mecanismo ocorre segundo a figura 5. Primeiramente ocorre a protonação do oxigênio da carbonila do triglicerídeo, formando um carbocátion. Posteriormente, ocorre o ataque nucleofílico do álcool no carbocátion, produzindo um intermediário tetraédrico e eliminando H^+ . Em seguida, ocorre a protonação do oxigênio ligado aos demais ésteres, gerando a função álcool que forma o diglicerídeo, liberando a primeira molécula de éster e regenerando o catalisador ácido (H^+). As etapas seguintes seguem o mesmo mecanismo, nelas o diglicerídeo forma o monoglicerídeo liberando a segunda molécula de éster e por fim o monoglicerídeo forma o glicerol liberando a última molécula de éster.^{15,5}

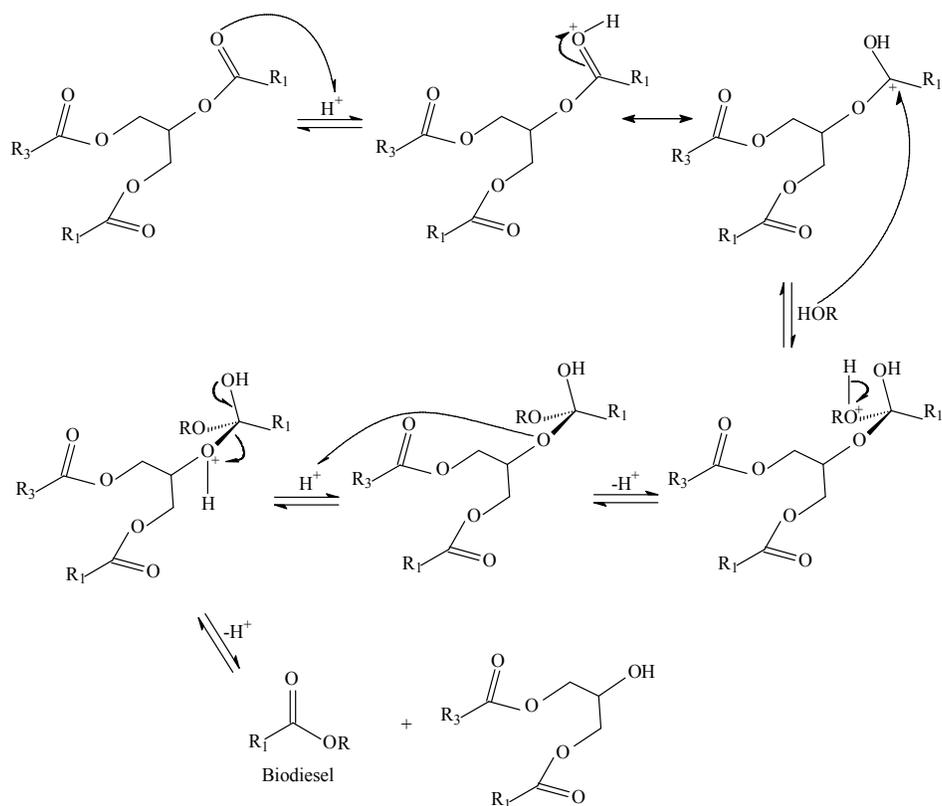


Figura 5. Mecanismo ácido para a reação de transesterificação.

Em relação à matéria-prima para a produção de biodiesel, a maior parte do biodiesel produzido no mundo deriva do óleo de soja como fonte de triglicerídeo. No Brasil, a abundância desta leguminosa favorece ainda mais a utilização do seu óleo como matéria-prima para o biodiesel. É importante destacar que quase 90% da produção de óleo vegetal, no Brasil, provêm desta leguminosa.¹ Entretanto, diversas outras leguminosas podem ser utilizadas para produção de biodiesel, dentre elas podemos citar o milho, amendoim, algodão, babaçu, palma e mamona.¹

Quanto aos alcoóis utilizados na transesterificação, os que podem ser empregados são os de cadeia curta como metanol, etanol, propanol e butanol.¹ O metanol e o etanol são usados com mais frequência, principalmente o metanol devido às facilidades cinéticas que este proporciona à reação por suas propriedades físicas e químicas como maior polaridade e cadeia carbônica

menor. Outra vantagem do uso do metanol em relação aos demais alcoóis é que este gera características mais voláteis aos ésteres formados.^{5,16}

Em relação à catálise da reação de transesterificação, ela pode ser básica, ácida ou enzimática. Esta última, apesar de eficiente, tem custos elevados e rápida desativação na presença de alcoóis, inviabilizando o seu uso comercial.^{5,17} A catálise básica, geralmente feita com NaOH, é a mais utilizada comercialmente.^{5,17} Entretanto, apresenta algumas desvantagens como a formação de sabões, tornando difíceis as etapas de purificação do biodiesel pela formação de emulsões no final da reação. Já na catálise ácida, geralmente feita com H₂SO₄, não ocorre a formação de sabões, porém este sistema catalítico está associado à corrosão. Além destas desvantagens os catalisadores homogêneos (NaOH e H₂SO₄) não podem ser recuperados ao final da reação, portanto não podem ser reutilizados.^{5,17}

Dessa forma, os catalisadores heterogêneos (ácidos ou básicos) apresentam-se como alternativas promissoras aos catalisadores ácidos e básicos homogêneos. Algumas das vantagens são a de não produzir corrosão nem emulsão e a fácil separação dos produtos da reação. A principal vantagem, no entanto, é a possibilidade de recuperação e reutilização do catalisador, diminuindo os custos de síntese.^{2,18,19} Entre os catalisadores heterogêneos, utilizados na transesterificação, podemos citar as enzimas, complexos metálicos, hidróxidos, carbonatos, óxidos, metóxidos, imobilizados ou não em suportes inorgânicos como zeólitas, argilas, sílica, alumina, ou suportes orgânicos como resina, celulose e quitosana.^{18,20-25} Porém, alguns destes catalisadores não são economicamente viáveis como as enzimas imobilizadas, que têm alto custo. Já a quitosana destaca-se como material de baixo custo. Até agora, os trabalhos publicados com a quitosana na transesterificação de óleo vegetal são do seu uso como suporte de enzimas ou metais.^{25,26} Entretanto, este biopolímero possui uma funcionalidade natural que pode ser utilizada no seu uso direto como catalisador da reação de transesterificação, agregando diversas vantagens que serão apresentadas posteriormente.

1.2 Quitosana

A quitosana é um biopolímero utilizado em diversas áreas devido suas propriedades e características específicas. Além disso, seu uso está, geralmente, relacionado a vantagens ambientais, econômicas e sociais.

1.2.1 Obtenção da Quitosana e Aspectos Sociais

A quitosana é obtida da quitina que é um polissacarídeo natural importantíssimo. Considerando a quantidade de quitina produzida anualmente no mundo, é o maior polímero em abundância após a celulose. A quitina é sintetizada por um número enorme de organismos vivos e é encontrada, principalmente, no exoesqueleto de crustáceos como camarão, caranguejo e lagosta.^{27,28}

O derivado mais importante da quitina é a quitosana, obtida pela desacetilação da quitina. A quitosana é um produto natural não-tóxico e, devido à presença dos grupos $-NH_2$ e $-OH$ na estrutura do polímero, possui características que lhe conferem uma ampla aplicação.^{27,28}

Dentre os crustáceos que contém quitina e quitosana o caranguejo se destaca por ser uma excelente fonte destes polímeros e por sua carcaça ser geralmente descartada após seu consumo. As comunidades ribeirinhas da região nordeste, que vivem próximas aos manguezais, tiram seu sustento da abundância de alimentos existente neste ecossistema. Os caranguejos representam uma das maiores fontes de alimento e de geração de renda para grande parte da população.²⁹ Entretanto, os catadores de caranguejo são extremamente pobres e estão, em sua maioria, à margem da participação de organização de produtores e pescadores. Apesar das condições precárias dos catadores, este mercado gera milhares de empregos diretos e indiretos, principalmente no Nordeste brasileiro. A exploração do caranguejo é realizada de forma bem artesanal, a captura é realizada manualmente ou com a

utilização de alguns instrumentos, adaptados pelo próprio catador.³⁰

Como a extração de quitina do caranguejo e a produção de quitosana são procedimentos, eles podem ser realizados em comunidades organizadas sem grandes dificuldades. O primeiro passo é a extração da quitina que é feita moendo-se a casca do caranguejo e acrescentando um solução de HCl 5% para a desmineralização (eliminação de CaCO_3). Posteriormente o material é lavado e colocado em contato com uma solução diluída de NaOH, para efetuar a desproteínação, e em seguida a quitina é lavada e seca. Depois de obtida a quitina faz-se a desacetilação desta com uma solução 50% m/m de NaOH, obtendo-se a quitosana que, por fim, é lavada com água destilada e seca.³¹ Portanto, a organização das comunidades de catadores para extração da quitina e obtenção da quitosana pode ser uma forma de melhoria de vida dessa população. Pode também contribuir para a nacionalização de diversas tecnologias que envolvem este polímero. Principalmente, devido as várias pesquisas que têm sido feitas com a aplicação da quitosana em várias áreas como na agricultura, cosméticos, biofármacos e indústrias químicas.²⁷

1.2.2 Estrutura e Propriedades da Quitosana

A quitosana e a quitina são polímeros com estrutura química semelhante à da celulose, diferenciando-se desta pela presença do grupo acetoamida ou amina no lugar da hidroxila como pode ser verificado na figura 6.³² A desacetilação dos grupos amida da estrutura da quitina, sob condições básicas (NaOH concentrado), fornece os grupos amina característicos da estrutura da quitosana como pode ser observado na figura 7.^{33,34} Como essa desacetilação é parcial, a cadeia polimérica da quitosana possui tanto monômeros acetilados quanto desacetilados, da mesma forma que a quitina nunca é encontrada, naturalmente, totalmente acetilada. Sendo, portanto, considerado um polímero heterogêneo.^{33,34} Não existe uma fronteira definida entre o ponto em que a quitina é suficientemente desacetilada para ser classificada como quitosana,

mas geralmente um grau elevado de desacetilação de forma que o polímero seja dissolvido em ácido diluído.³⁵

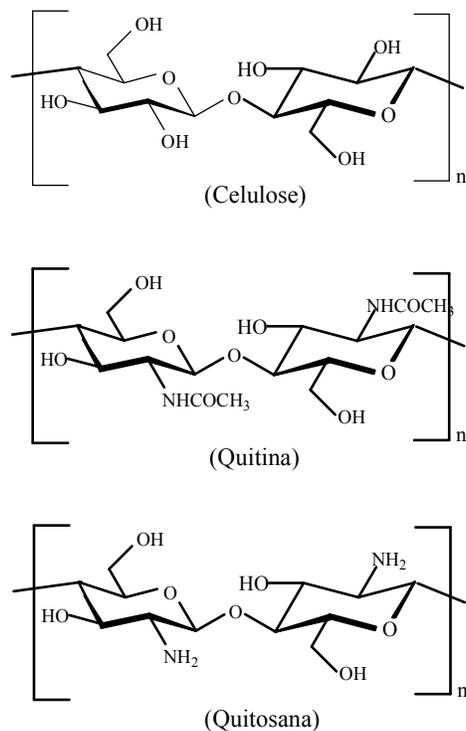


Figura 6. Estrutura da celulose, quitina e quitosana.

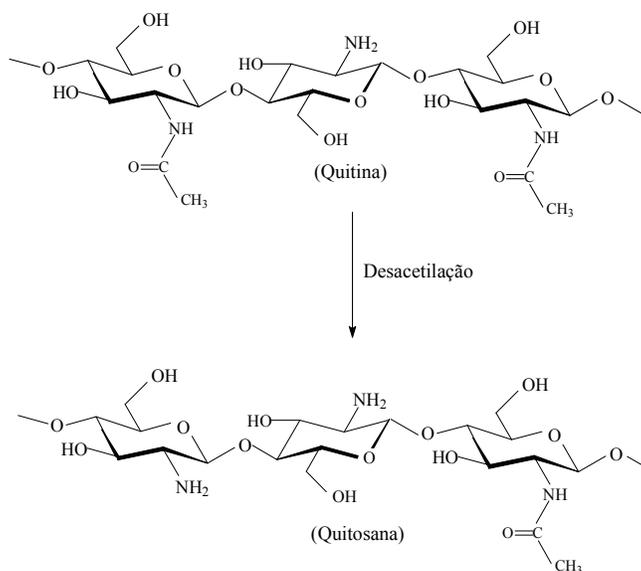


Figura 7. Desacetilação da quitina.

A quitina, como a quitosana e a celulose, são polímeros naturais que têm excelentes propriedades como biocompatibilidade, biodegradabilidade e atoxicidade, diferentemente dos polímeros mais utilizados atualmente que são materiais sintéticos com biocompatibilidade e biodegradabilidade limitadas.³²

Diferentes formas da quitosana podem ser obtidas a partir de mudanças no polímero. Dependendo da aplicação da quitosana, pode-se usar o polímero em várias formas (fibra, flocos, gel, fibras ocas, esferas, etc.). Para a escolha das formas são consideradas as vantagens de cada uma como facilidade no manuseio, propriedades de difusão, entre outras vantagens.^{33,36,37}

Como a quitosana é constituída de unidades acetiladas e desacetiladas o grau de desacetilação (GD) caracteriza várias propriedades do polímero, por exemplo, propriedades ácido-base e solubilidade. A basicidade da quitosana aumenta com o grau de desacetilação devido a uma maior proporção de unidades desacetiladas que contêm o grupo NH₂. Já em relação à solubilidade, a quitosana é insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos. Entretanto a protonação dos grupos amino explica a solubilidade da quitosana em soluções ácidas. A quitosana também possui uma alta viscosidade em solução, que está intimamente ligada à elevada massa molecular do polímero.³³

Uma das vantagens da quitosana em relação a outros polissacarídeos naturais como a celulose, dextrano e a pectina é que a maior parte dos polissacarídeos naturais são neutros ou ácidos, enquanto a quitosana é um polissacarídeo básico. Essa característica a diferencia dos demais e pode ser uma vantagem no seu uso na catálise.³²

1.2.4 Aplicação da Quitosana e de Seus Derivados

Atualmente a utilização da quitina e de seus derivados em escala industrial ainda é muito menos importante que o uso da celulose, mas alguns importantes seguimentos do mercado empregam derivados da quitina. Dentre

estes derivados destaca-se a quitosana. A grande potencialidade de aplicação em diversas áreas (biomédica, alimentícia, agricultura, tratamento de água, cosméticos e fármacos) juntamente com seu baixo custo e suas propriedades - como biodegradabilidade e baixa toxicidade - têm intensificado as pesquisas com a utilização da quitosana e a sua modificação química. Dessa forma, o número de publicações relacionadas à quitina e quitosana teve um acréscimo exponencial de aproximadamente 480 artigos no início dos anos 1970 para 9500 artigos no período 2000-2008.^{27,33,38,9}

Muitas das pesquisas da aplicação da quitosana encontram-se na área da catálise mostrando suas vantagens na catálise heterogênea como suporte, em que a principal vantagem é a recuperação do catalisador ao final da reação, sobretudo quando este agrega um alto valor.³⁹ As primeiras referências da quitosana como suporte catalítico foram citadas no início dos anos 80 para a preparação de catalisadores na hidrogenação.^{33,37} Recentemente, catalisadores de quitosana modificada têm sido preparados para diferentes reações como: reação de oxidação, Suzuki e Heck, ciclopropanação de olefinas, reação de carbonilação, entre outras.⁴⁰⁻⁴⁴ Verifica-se também referências de catálise heterogênea com o uso direto da quitosana como catalisador pela sua funcionalidade natural, como na síntese de monoglicérido.⁴⁵

As modificações na estrutura da quitosana para formar derivados com características adequadas e propriedades ampliadas geralmente envolvem os grupos $-NH_2$ e $-OH$ presentes nas cadeias dos polímeros. Alguns exemplos de derivados de quitosana e quitina que apresentam grande potencialidade de aplicação estão exemplificados na figura 8.¹³ Dentre os derivados da quitosana destacam-se os sais de quitosana que carregam cargas positivas permanentes nas cadeias do polímero devido à quaternização dos átomos de nitrogênio do grupo amina.⁴⁶ Devido as características ácidas destes sais também pode ser investigado seu uso na catálise.⁴⁶

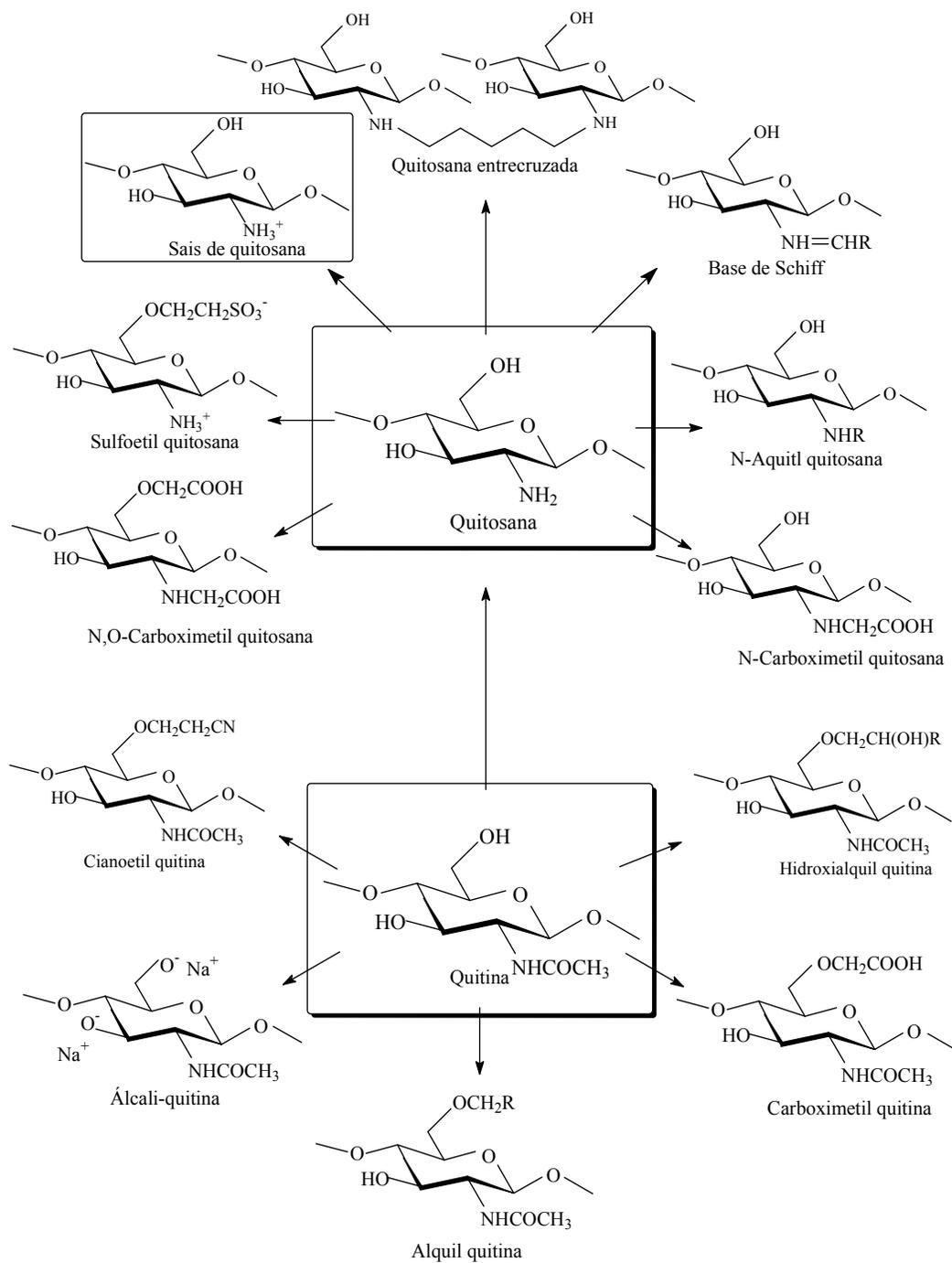


Figura 8. Alguns derivados de quitina e quitosana.⁴⁶

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é analisar a eficiência catalítica da quitosana, pura e acidificada, na reação de transesterificação de óleo vegetal para produção de biodiesel. Numa perspectiva geral de oferecer um sistema catalítico alternativo, de fácil aplicação, que possa ser reutilizado, ambientalmente viável, com melhor aproveitamento de recursos naturais e principalmente pelo apelo social da maior aplicação da quitosana em relação às comunidades ribeirinhas.

Para tanto, este trabalho tem os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar a quitosana em relação à sua estrutura e ao seu grau de desacetilação;
- Aplicar a quitosana pura e acidificada na reação de transesterificação para determinar sua eficiência catalítica;
- Propor as melhores condições para acidificar a quitosana;
- Otimização dos processos catalíticos para determinar as melhores condições reacionais para a quitosana acidificada;
- Reciclar e reutilizar o catalisador nas reações de transesterificação para verificar seu desempenho.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Preparação do Catalisador

Como catalisador na reação de transesterificação foi usada a quitosana da Polymar (lote H 2005 0910), tanto na forma pura quanto na forma acidificada.

O procedimento de acidificação da quitosana foi feito com 1,0 g de quitosana suspensa em 50,0 mL de solução de HCl em várias concentrações (0,01; 0,05; 0,10 e 0,3 mol L⁻¹), a suspensão ficou sob agitação magnética por 10 min. Após a agitação, a quitosana foi filtrada e em seguida foi seca em uma linha de vácuo à 135°C por 2 h. Obtendo-se, dessa forma, a quitosana acidificada que foi usada como catalisador na reação de transesterificação.

3.2 Caracterização do Catalisador

3.2.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros na região de infravermelho foram registrados em um espectrofotômetro BOMEM MB, na região de 400 a 4000 cm⁻¹, com uma resolução de 4 cm⁻¹ com 64 varreduras. Os espectros de FTIR foram obtidos usando pastilhas de KBr, previamente seco em estufa, com amostra de quitosana, seca em linha de vácuo à 135°C por 2 h. A quitosana e o KBr foram macerados em almofariz de ágata formando uma mistura homogênea. Posteriormente foi feita a pastilha que foi prensada em uma prensa hidráulica para posterior análise no espectrofotômetro.

3.2.2 Espectroscopia de RMN de ^1H

O grau de desacetilação da quitosana foi determinado por espectroscopia de RMN- ^1H dissolvendo-se a quitosana em $\text{D}_2\text{O}/\text{HCl}$ (100:1 v/v) à temperatura ambiente. O espectro de RMN- ^1H da quitosana foi registrado em um espectrômetro Varian Mercury Plus 7,05 T (300 MHz para ^1H).⁴⁷

3.2.3 Titulação Condutimétrica

Para a titulação condutimétrica foi suspensa 0,2181 g de quitosana em 5,0 mL de uma solução de HCl a 0,1 mol/L. Esta suspensão ficou sob agitação constante por 18 h à temperatura ambiente. Posteriormente, essa amostra de quitosana acidificada foi titulada com NaOH a 0,163 mol/L, previamente padronizado com biftalato de potássio. As variações de condutância foram medidas em um condutivímetro da Cole-Parmer EC Meter 19101-10.^{48,49}

3.2.4 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As microscopias eletrônicas de varredura (MEV) foram obtidas para se determinar a morfologia e a distribuição média do tamanho das partículas dos catalisadores. Todos os materiais foram recobertos com filme condutor de ouro em um metalizador Balzer modelo MED-020. As imagens de microscopia foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura da Zeiss EVO50.

3.2.5 Isoterma de Adsorção-Desorção de Nitrogênio

A área superficial da quitosana foi determinada através da isoterma de adsorção-desorção de nitrogênio a 77 K, usando um analisador Quantachrome Nova 2200. Para os cálculos da área superficial da quitosana foi utilizada a equação de BET.⁵⁰

3.3 Reação de Transesterificação

A reação de transesterificação foi feita com 10,0 g de óleo de soja; 1,5 g de metanol; diferentes quantidades dos catalisadores (quitosana pura e acidificada a diferentes concentrações de HCl) e diferentes tempos de reação (0,5; 1; 2; 3; 4; e 5 h).⁴⁸ Essa reação foi realizada segundo o esquema da figura 9: em um sistema de refluxo, para garantir que o metanol condense retornando ao meio reacional; sob agitação magnética e em banho de óleo a 80^oC.⁴⁸

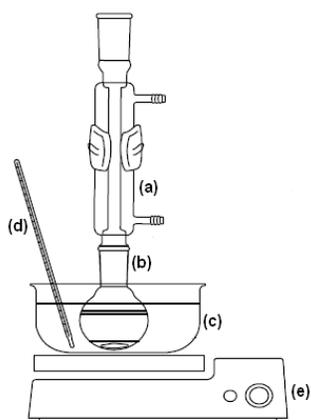


Figura 9. Sistema de refluxo: (a) condensador, (b) balão de fundo redondo, (c) banho de óleo mineral, (d) termômetro e (e) placa de aquecimento e agitação.

Ao final da reação, os produtos foram lavados com solução saturada de NaCl em um funil de separação. Após a separação da fase oleosa acrescentou-se ciclohexano para reduzir a viscosidade e facilitar a retirada de água com o agente secante $MgSO_4$ (seco à $400^{\circ}C$ por 2h em uma mufla). Posteriormente, a fase oleosa foi filtrada e o excesso de ciclohexano foi removido em um evaporador rotativo Quimis Q344M. Por fim, o produto foi seco em uma linha de vácuo a $70^{\circ}C$.

3.3.1 Reciclo do Catalisador

A primeira reação foi feita nas mesmas condições descritas na parte experimental da reação de transesterificação, utilizando-se 10,0 g de óleo de soja; 1,5 g de metanol; sob agitação e a $80^{\circ}C$. Os testes de reciclagem foram feitos com 0,15 g de catalisador acidificado a 0,1 mol/L de HCl no tempo de reação de 2 h. Ao final da primeira reação o produto foi analisado e o catalisador foi filtrado e reutilizado por mais quatro vezes nas mesmas condições reacionais.

3.3.2 Análise do Produto da Reação

O rendimento da reação, de acordo com a conversão de triglicerídeos a ésteres metílicos, foi analisado por cromatografia líquida de alta eficiência (Shimadzu CTO-20), utilizando detector UV-VIS ($\lambda = 205 \text{ nm}$) e coluna Shim-Pack VP-ODS (C-18, 250 mm, 4.6 mm id). Os solventes foram filtrados em um filtro de 0,45- μm antes do uso. Um volume de injeção de 10 μL e um fluxo de 1 mL/min foram usados em todos os experimentos. A temperatura da coluna foi mantida em $40^{\circ}C$. As amostras de 25 μL foram dissolvidas em 2 mL de uma mistura 2-propanol/hexano (5:4, v:v). Um gradiente ternário de 35 min foi empregado: 30 % de água e 70 % de acetonitrila em 0 min, 100 % de

acetonitrila em 10 min, 50 % de acetonitrila e 50 % da mistura 2-propanol/hexano (4:5 v:v) em 20 min, seguida por uma eluição isocrática com 50 % de acetonitrila e 50 % da mistura 2-propanol/hexano (4:5 v:v) nos últimos 15 min.⁵¹

A figura 10 representa um cromatograma típico obtido na análise dos produtos da transesterificação em um HPLC. Os picos referentes ao tempo de retenção de 0 a 5,79 min correspondem a ácidos graxos ou monoglicerídeos; de 5,79 a 7,79 min correspondem a ésteres metílicos (biodiesel); de 7,79 a 12,5 min são referentes aos diglicerídeos e acima de 12,5 min corresponde a triglicerídeos. Dessa forma, a porcentagem de cada componente da mistura reacional foram determinados pela relação das áreas ocupadas pelos picos.⁵¹

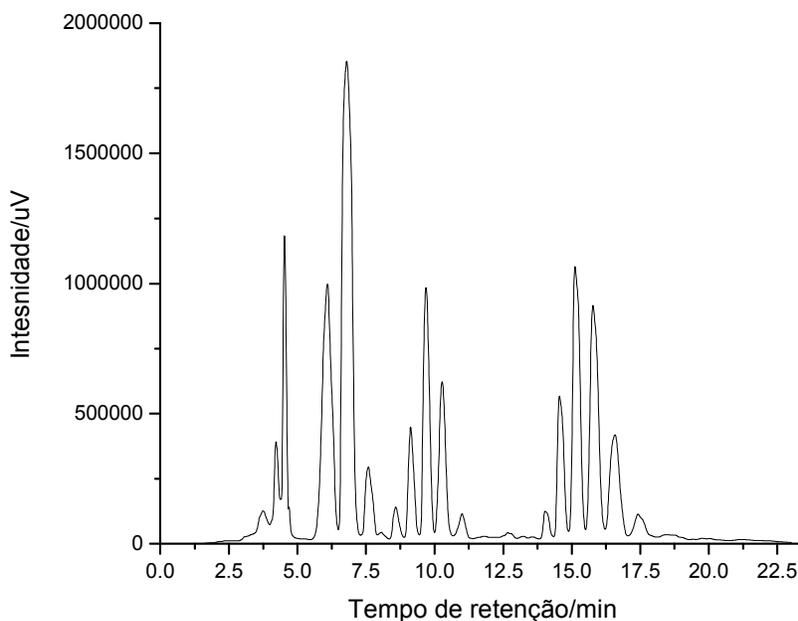


Figura 10. Cromatograma típico obtido na análise dos produtos da transesterificação em um HPLC.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do Catalisador

O grau de desacetilação (GD) do polímero é fundamental para caracterizá-la como quitosana e suas propriedades serão mais acentuadas quanto maior o grau de desacetilação. Diversas técnicas são utilizadas para identificar a desacetilação da quitosana como ressonância magnética nuclear, espectroscopia na região do infravermelho, titulação condutimétrica, entre outras.

4.1.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho

O espectro da quitosana (figura 11) apresenta diversas bandas características deste polissacarídeo. A região entre 3600 a 3000 cm^{-1} é atribuída ao estiramento O-H da quitosana; a região entre 2950 e 2830 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-H de carbono tetraédrico; o pico em 1655 cm^{-1} está relacionado ao estiramento C=O do grupo amida; o pico em 1590 cm^{-1} está relacionado à deformação fora do plano do NH_2 ; os picos entre 1421 e 1350 cm^{-1} estão relacionados ao estiramento e a vibração do anel glicosídico; em 1320 cm^{-1} tem-se a deformação C-N do grupo amida; o pico em torno de 1000 cm^{-1} é referente a ligação C-O.

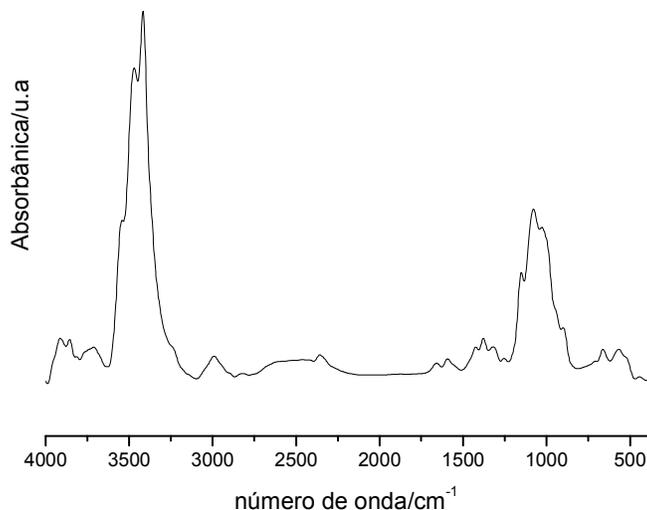


Figura 11. Espectro de Infravermelho da quitosana.

Dentre as técnicas utilizadas, a maioria dos trabalhos publicados utiliza a espectroscopia na região do infravermelho para determinar o grau de desacetilação.³⁴ Um dos métodos é baseado na relação entre os valores de absorbância em 1320 cm^{-1} , atribuído ao grupo amida, e em 1420 cm^{-1} , correspondentes a deformação angular dos grupos $-\text{CH}_2$, mediante aplicação na equação 1. A primeira banda varia conforme o grau de desacetilação da quitosana, diminuindo da quitina para a quitosana e a segunda está presente tanto no espectro da quitina quanto no espectro da quitosana, portanto não sofre alteração.^{34,52,53} Outro método é baseado na relação entre os valores de absorbância em 1655 cm^{-1} , atribuído à carbonila dos grupos acetil, e em 3450 cm^{-1} , correspondentes aos grupos hidroxilas, mediante aplicação na equação 2. A primeira banda varia conforme o grau de desacetilação da quitina, diminuindo da quitina para a quitosana e a segunda está presente tanto no espectro da quitina quanto no espectro da quitosana, portanto não sofre alteração.^{34,52}

$$\overline{GD} = 100 - \left[\frac{\left(\frac{A_{1320}}{A_{1420}} \right) - 0,3822}{0,03133} \right] \quad \text{Eq. 1}$$

$$\overline{GD} = 100 - \left(\frac{\frac{A_{1655}}{A_{3450}} \cdot 100}{1,33} \right) \quad \text{Eq. 2}$$

Aplicando-se os valores de absorvância referentes a 1320 cm⁻¹ e 1420 cm⁻¹ na equação 1, obtém-se o valor de grau de desacetilação de 80,07%. Utilizando-se os valores de absorvância referentes a 3450 cm⁻¹ e 1655 cm⁻¹ na equação 2, obtém-se o valor de grau de desacetilação de 79,94%. Com esses valores de grau de desacetilação em torno de 80%, confirma-se que a amostra corresponde à quitosana devido à grande porcentagem de unidades desacetiladas na estrutura da amostra.

4.2.2 Espectroscopia de RMN de ¹H

O espectro de RMN de ¹H (Figura 12) apresentou quatro picos característicos da quitosana. Os deslocamentos químicos e os hidrogênios correspondentes podem ser verificados na tabela 1. Observa-se um pico em 2 ppm, relacionado aos hidrogênios da metila do grupo acetamida; um tripleto em 2,9 ppm, atribuído aos hidrogênios **H2** do anel glicosídico; em 3,17 ppm, relacionado aos hidrogênios **H5** e **H6** do anel glicosídico; um duplete entre 3,4 e 4,1 ppm, relacionado aos hidrogênios **H3**, **H4** e **H6** do anel glicosídico. O pico do carbono 1 não foi identificado, pois ele fica totalmente encoberto pelo pico do solvente (HCl), para identificá-lo seria necessário a obtenção do espectro a 70°C.^{47,54}

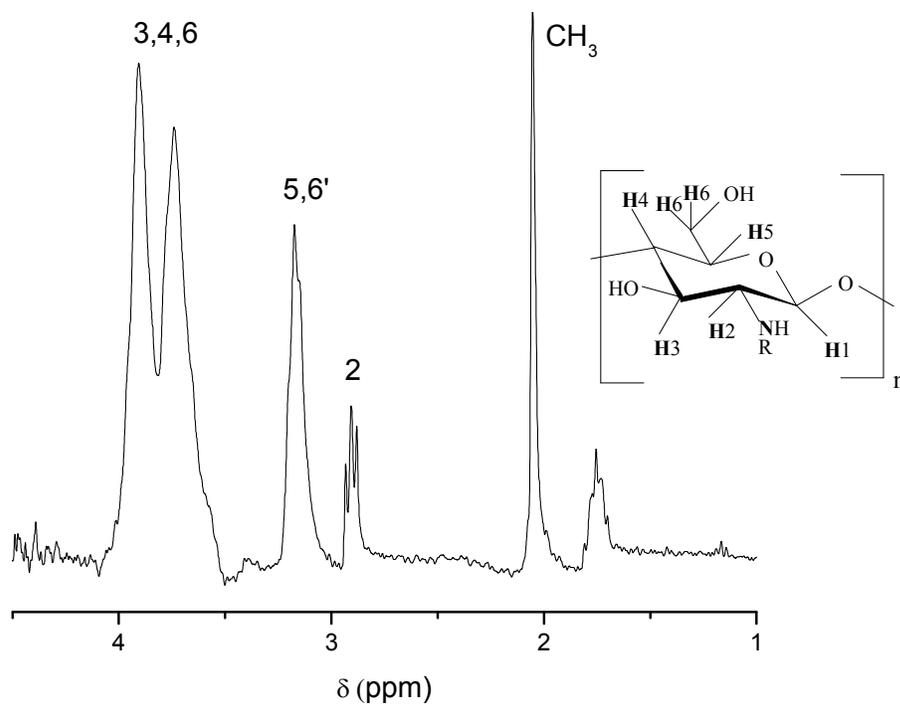


Figura 12. Espectro de RMN de ^1H de quitosana.

Tabela 1. Deslocamento químico e hidrogênios correspondentes para o RMN- ^1H da quitosana.

$\delta(\text{ppm})$	Hidrogênios correspondentes
2	R(NHCOCH ₃)
2,9	H2
3,17	H5,H6
3,4 - 4,1	H3,H4,H6

O cálculo do grau de desacetilação é feito aplicando-se a equação 3, em que I_{Met} corresponde à integral do pico referente aos hidrogênios do $-\text{CH}_3$ do grupo amida, na região de 2 ppm; $I_{\text{H}_{2-6}}$ corresponde à soma das integrais dos picos dos hidrogênios H2, H3, H4, H5 e H6, na região entre 3 e 4 ppm.^{47,54}

$$\overline{GD} = 100 - \left(\frac{\frac{I_{met}}{3}}{\frac{I_{H2-6}}{6}} \times 100 \right) \quad \text{Eq. 3}$$

Substituindo-se os valores das integrais obtidas a partir do espectro da figura 12 ($I_{Met} = 1$ e $I_{H2-6} = 11,5$) na equação 3, obteve-se um grau de desacetilação de 82,61%, confirmando a presença dos grupos amina referente à estrutura da quitosana.

4.2.3 Titulação Condutimétrica

A técnica de titulação condutimétrica, utilizada para se determinar o GD, é baseada no princípio das diferentes condutividades de diferentes íons em solução. Para essa análise, com a quitosana, deve-se adicionar um excesso de ácido que protona os grupos amina da quitosana. Em seguida faz-se a titulação com uma base monitorando-se a condutividade da solução. Obtém-se, então, uma curva de condutividade por volume de base adicionada. O primeiro conjunto linear de pontos corresponde à neutralização do excesso de ácido; o segundo corresponde à neutralização dos sítios ácidos da quitosana protonada e o terceiro refere-se ao excesso de base. Tendo-se os dois pontos de inflexão, que corresponde ao volume de base necessário para neutralizar dos sítios ácidos da quitosana protonada, podemos determinar o GD utilizando a equação 4.^{48,49}

$$\overline{GD} = \frac{16,1.C(V_2 - V_1)}{m} \quad \text{Eq. 4}$$

Na equação 4 \overline{GD} é o grau médio de desacetilação; V_1 é o volume de base necessário para neutralizar o excesso de ácido em mL; V_2 é o volume de

base necessário para neutralizar os prótons do grupo amino em mL; C é a concentração da base utilizada em mol/L; 16,1 é referente a massa molecular da unidade monomérica da quitosana; m é a massa da amostra de quitosana em gramas.^{48,49}

A análise da curva de titulação condutimétrica obtida para a quitosana (Figura 13) mostra o primeiro conjunto linear de pontos formando uma reta decrescente, referente a neutralização do excesso de ácido clorídrico. Posteriormente tem-se um conjunto de pontos referente à neutralização dos sítios ácidos da quitosana protonada. Quando os pontos começam a seguir uma nova , formando uma reta crescente, significa que está sendo adicionado um excesso de NaOH.

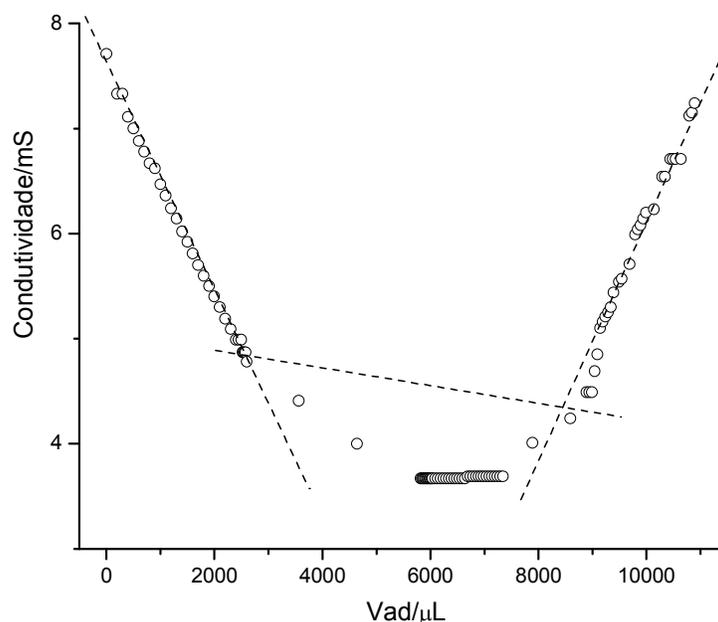


Figura 13. Curva de titulação condutimétrica.

Da figura 13 obtém-se $v_1 = 2,60$ mL e $v_2 = 9,14$ mL, correspondentes ao início e ao final do conjunto de pontos referente à neutralização dos sítios ácidos da quitosana protonada. Aplicando-se os valores de v_1 e v_2 ; a

concentração da base de 0,163 mol/L e a massa de quitosana de 0,2181 g na equação 3 foi obtido o grau de desacetilação de 78,69%.

Os graus de desacetilação obtidos para as três técnicas de caracterização (FTIR, RMN ¹H e titulação condutimétrica) estão expressos na tabela 2. De acordo com esses valores, em média 80%, confirma-se que a amostra corresponde a quitosana e não à quitina, pois contém uma maior porcentagem de unidades desacetiladas.

Tabela 2. Grau de desacetilação (GD) para as três técnicas de caracterização (FTIR, RMN ¹H e Titulação condutimétrica).

Métodos de caracterização	GD(%)
Método 1 do FTIR*	80,07
Método 2 do FTIR*	79,94
RMN- ¹ H	82,61
Titulação condutimétrica	78,69

* Método1: considerando os picos referentes a 1420 e1320 cm⁻¹. Método 2: considerando os picos referentes a 1655 e3450 cm⁻¹.

4.2.3 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV estão apresentadas na figura 14.

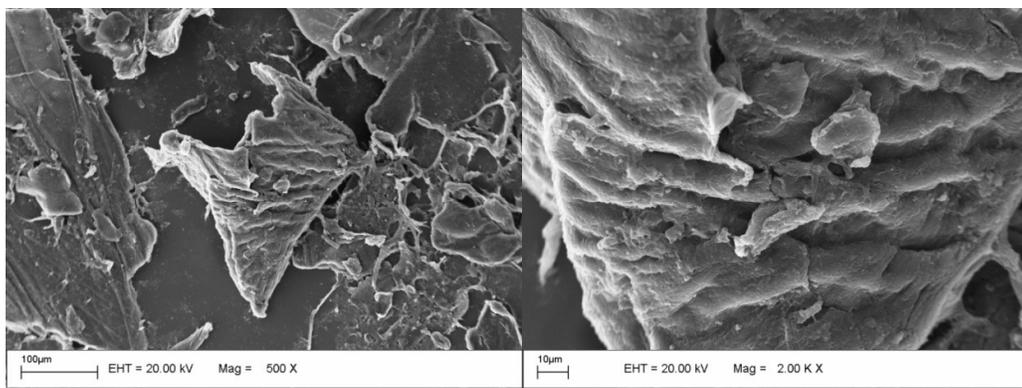


Figura 14. Imagens de MEV da quitosana.

A imagem de MEV mostra que a morfologia da quitosana é amorfa e extremamente heterogênea, apresentando desde partículas menores com um 1 μm até próximas da região milimétrica, como já descrito na literatura.⁵⁵ Esta estrutura não-organizada pode resultar em um material de área superficial baixa, o que pode ser confirmado com as análises de adsorção de nitrogênio.

4.2.4 Isoterma de Adsorção-Dessorção de Nitrogênio

A isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio obtida para a quitosana está na figura 15.

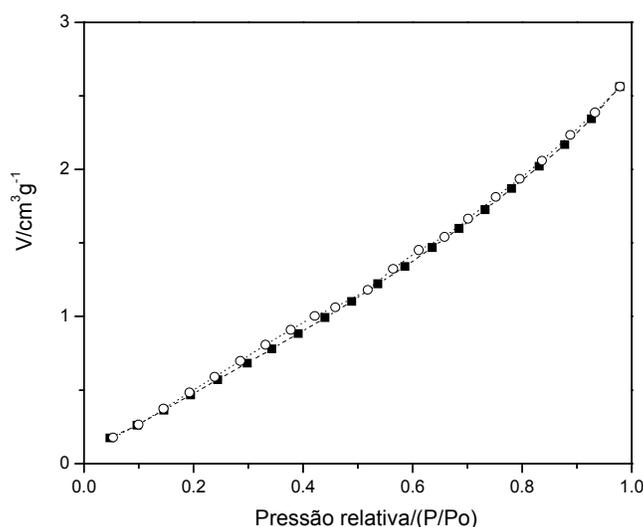


Figura 15. Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio para a amostra de quitosana.

A amostra de quitosana apresentou uma curva típica de materiais microporosos, pois apresenta uma total ausência de histerese, comprovando apenas a presença de poros com diâmetros inferiores a 2 nm, não causando a condensação capilar nos poros. A partir da aplicação da equação de BET nos dados da isoterma, foi obtida a área superficial de $4,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, valor condizente com a literatura.⁵⁰

4.2 Reação de Transesterificação

As primeiras reações de transesterificação do óleo vegetal foram feitas para analisar a eficiência da quitosana pura como catalisador na produção de biodiesel. Para isso utilizou-se quantidades diferentes de quitosana (0,1; 0,3 e 0,5 g) para tempos de reação de 0,5; 1; 2; 3; 4 e 5 h. A Tabela 3 apresenta a análise dos produtos dessas reações. Nesta tabela pode-se verificar que a porcentagem de triglicerídeo que se converte a biodiesel é baixíssima para todas as quantidades de catalisador e para todos os tempos de reação, não ultrapassando 6 % de rendimento para a produção de biodiesel.

Tabela 3. Rendimento da reação de transesterificação, usando quitosana pura.

Tempo (h)	Ácido Graxo e Monoglicerídeo(%)	Diglicerídeo (%)	Triglicerídeo (%)	Biodiesel (%)
0,1 g de Quitosana				
0,5	2,5 ± 0,98	5,9 ± 1,21	85,8 ± 1,30	5,9 ± 1,07
1	2,6 ± 0,25	6,2 ± 0,14	90,0 ± 0,52	1,2 ± 0,13
2	2,4 ± 0,18	6,3 ± 0,00	89,8 ± 0,01	1,4 ± 0,02
3	0,9 ± 0,03	6,6 ± 0,04	88,7 ± 0,46	3,9 ± 0,52
4	2,0 ± 1,01	9,8 ± 1,19	87,1 ± 1,25	1,1 ± 0,88
5	2,1 ± 0,23	9,7 ± 0,16	87,1 ± 0,55	1,1 ± 0,55
0,3 g de Quitosana				
0,5	1,3 ± 0,39	6,1 ± 0,41	91,8 ± 0,88	0,9 ± 0,08
1	3,5 ± 0,05	6,0 ± 0,17	89,8 ± 0,43	0,7 ± 0,21
2	2,3 ± 0,33	5,7 ± 0,09	91,6 ± 0,61	0,5 ± 0,18
3	1,5 ± 0,71	6,2 ± 0,28	91,0 ± 1,27	1,2 ± 0,28
4	2,0 ± 0,12	5,7 ± 0,17	91,9 ± 0,37	0,4 ± 0,08
5	2,6 ± 0,44	5,6 ± 0,11	91,4 ± 0,56	0,4 ± 0,03
0,5 g de Quitosana				
0,5	3,3 ± 0,54	6,5 ± 0,25	89,5 ± 0,16	0,7 ± 0,11
1	2,2 ± 0,04	6,3 ± 0,12	86,5 ± 0,01	5,0 ± 0,17
2	2,0 ± 0,10	10,0 ± 5,33	86,1 ± 6,71	1,9 ± 1,48
3	2,1 ± 0,26	6,6 ± 0,02	90,7 ± 0,26	0,6 ± 0,01
4	2,7 ± 0,57	6,4 ± 0,23	89,9 ± 0,81	1,0 ± 0,20
5	2,2 ± 0,01	6,7 ± 0,16	89,9 ± 0,22	1,2 ± 0,07

A baixa formação de biodiesel pode ser verificada na figura 16, que mostra a porcentagem de biodiesel formado de acordo com o tempo de reação para cada quantidade de quitosana. Podemos verificar que o máximo de conversão é de apenas $5.9 \pm 1,07$ % para 0,1 g de quitosana em 30 min de reação. Dessa forma, a quitosana pura não apresentou atividade catalítica satisfatória para a transesterificação do óleo vegetal.

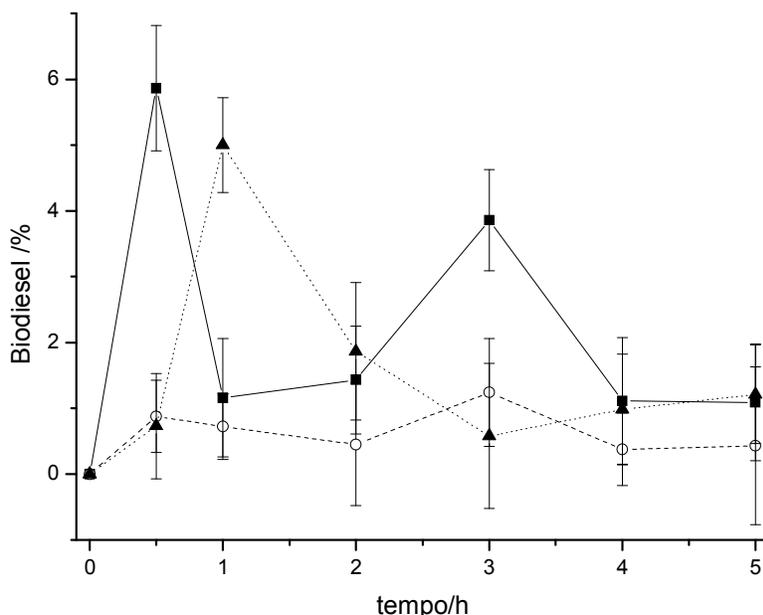


Figura 16. Formação de biodiesel aplicando: 0,1g (■); 0,3g (○) e 0,5g (▲) de quitosana pura como catalisador.

O experimento foi realizado novamente devido aos baixos rendimentos encontrados. Porém, neste novo experimento foi utilizado um óleo de soja antigo e os resultados foram drasticamente distintos dos resultados preliminares (Tabela 4), chegando a um rendimento de $68,6 \pm 0,54$ %. Para ilustrar essa drástica diferença foi feito um gráfico com os resultados obtidos com o óleo antigo (figura 17). Pode ser verificado que o processo de transesterificação usando o óleo de soja antigo teve rendimentos superiores a 60 % em quaisquer quantidades de quitosana presente na reação, enquanto a

aplicação da quitosana no óleo de soja novo não ultrapassou 6 % de rendimento.

Tabela 4. Rendimento da reação de transesterificação, usando quitosana pura e óleo antigo.

Tempo (h)	Ácido Graxo e Monoglicerídeo (%)	Diglicerídeo (%)	Triglicerídeo (%)	Biodiesel (%)
0,1 g de Quitosana				
0,5	10,2 ± 0,02	14,7 ± 0,03	20,5 ± 0,13	54,6 ± 0,14
1	6,9 ± 0,92	12,1 ± 0,02	19,5 ± 0,58	61,5 ± 1,51
2	5,5 ± 0,35	8,8 ± 0,14	17,1 ± 0,04	68,6 ± 0,54
3	8,3 ± 0,40	10,5 ± 0,14	18,8 ± 0,01	62,5 ± 0,53
4	9,8 ± 2,62	10,5 ± 1,10	18,2 ± 0,75	61,5 ± 4,48
0,3 g de Quitosana				
0,5	9,8 ± 0,62	16,0 ± 0,11	26,4 ± 0,16	47,8 ± 0,88
1	8,5 ± 0,82	14,2 ± 0,79	23,7 ± 2,00	53,7 ± 1,97
2	6,3 ± 0,08	13,9 ± 0,06	24,0 ± 0,07	55,9 ± 0,21
3	5,8 ± 0,25	13,5 ± 0,04	23,6 ± 0,01	57,2 ± 0,28
4	6,1 ± 0,11	12,8 ± 0,09	23,1 ± 0,18	58,1 ± 0,15
0,5 g de Quitosana				
0,5	11,4 ± 0,34	18,6 ± 0,11	23,8 ± 0,02	46,3 ± 0,47
1	13,0 ± 0,67	17,4 ± 0,16	18,5 ± 0,21	51,1 ± 1,03
2	14,9 ± 1,13	20,1 ± 0,09	18,0 ± 0,28	47,0 ± 1,52
3	14,4 ± 0,59	19,3 ± 1,39	20,3 ± 2,35	46,0 ± 0,37
4	15,6 ± 0,01	20,6 ± 0,05	17,8 ± 0,04	46,0 ± 0,09

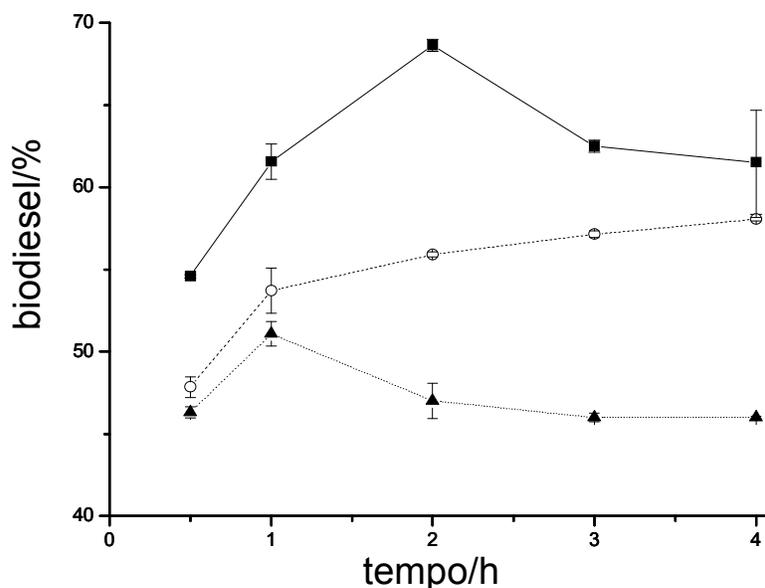


Figura 17. Formação de biodiesel aplicando: 0,1 g (■); 0,3 g (○) e 0,5 g (▲) de quitosana pura como catalisador e óleo antigo.

Uma hipótese para a grande diferença observada nos resultados está no fato de que a segunda batelada de experimentos foi realizada com um óleo muito antigo, o qual poderia estar acidificado pela presença de ácidos graxos decorrente da hidrólise dos triglicerídeos. Essa decomposição, comum em óleos antigos, pode ter ativado a quitosana como catalisador. Isso pode ter ocorrido pela acidificação dos grupos amina pelos ácidos graxos, possibilitando uma catálise ácida na reação de transesterificação.

No intuito de verificar que a acidificação da quitosana tenha sido realmente a explicação para os resultados obtidos com o óleo antigo foram feitos alguns testes. Para isso, a quitosana foi previamente acidificada com HCl a diferentes concentrações (0,01; 0,05; 0,10 e 0,30 mol/L). Em seguida foram feitas as reações de transesterificação utilizando 0,1g das amostras de quitosana acidificadas por duas horas de reação. É importante destacar que

nessas reações foi utilizado óleo de soja novo. Os rendimentos das reações podem ser verificados na tabela 5 e na figura 18.

Tabela 5. Rendimento da reação de transesterificação, usando quitina acidificada a várias concentrações de HCl (2 h de reação e 0,1 g de quitosana)

[HCl] (mol/L)	Ácido Graxo e Monoglicerídeo(%)	Diglicerídeo (%)	Triglicerídeo (%)	Biodiesel (%)
0,01	22,3 ± 0,70	11,8 ± 0,3	16,2 ± 1,76	49,8 ± 1,19
0,05	22,1 ± 0,18	12,9 ± 0,15	16,3 ± 0,66	48,7 ± 0,69
0,10	6,2 ± 0,19	14,5 ± 0,44	25,0 ± 3,64	54,2 ± 3,03
0,30	23,4 ± 0,40	12,6 ± 0,40	16,5 ± 0,61	47,6 ± 0,62

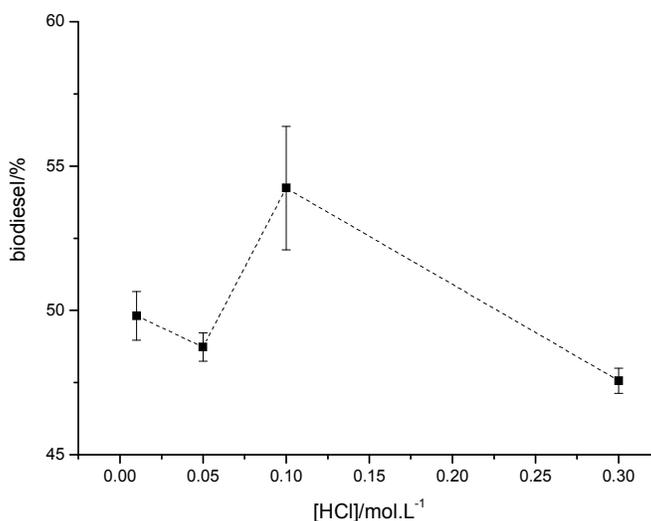


Figura 18. Formação de biodiesel em 2 h de reação aplicando 0,1 g de quitosana acidificada com 0,01; 0,05; 0,10 e 0,30 mol/L de HCl.

Os resultados mostram que a quitosana acidificada com HCl apresentou excelentes atividades. Também foi possível determinar que 0,1 mol/L é a melhor concentração de ácido para acidificar a quitosana, pois obteve-se a maior porcentagem de biodiesel (54,2 ± 3,03 %).

O fato da atividade aumentar com a concentração 0,1 mol/L de HCl e depois decrescer, pode estar relacionado com a estabilidade da quitosana em

meio ácido, visto que o ácido pode atacar as ligações glicosídicas.⁵⁶ O mecanismo da figura 19 mostra a protonação da quitosana, que ocorre na sua acidificação, e a degradação que ocorre com a quitosana quando esta é submetida a condições muito ácidas. Isso pode esclarecer a diminuição do rendimento das reações de transesterificação quando o catalisador é acidificado a concentrações maiores de HCl como a 0,3 mol/L (figura 18). A figura 19 também mostra que a diminuição da estabilidade da quitosana deve ocorrer pela quebra da ligação C-O-C, em solução ácida. Resultando em uma degradação parcial da estrutura do biopolímero pela quebra das ligações entre os anéis glicosídicos, formando monômeros, ou pela ruptura dos anéis glicosídicos.⁵⁶

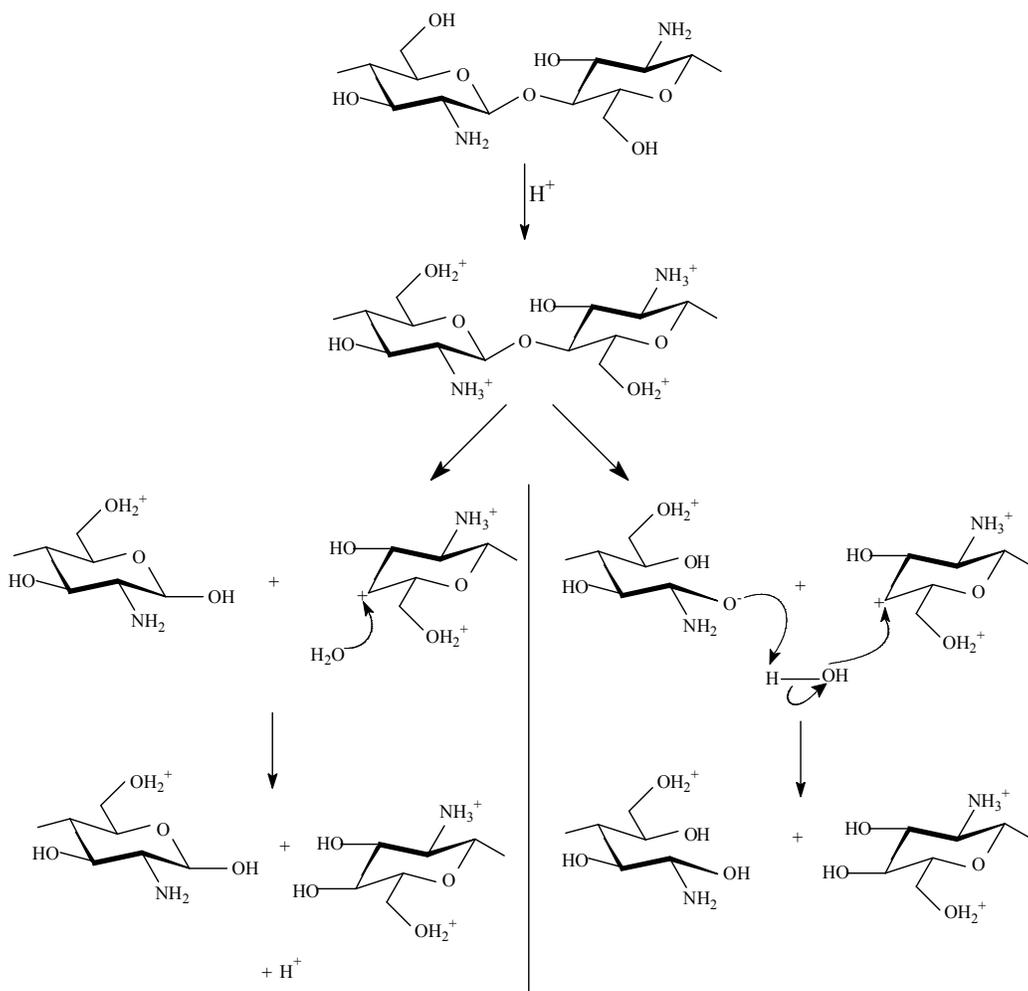


Figura 19. Mecanismo de protonação e degradação da quitosana.

Uma vez determinada a concentração ideal de HCl para acidificar a quitosana (0,1 mol/L), foram realizadas reações de transesterificação com diferentes quantidades de quitosana acidificada. A tabela 6 e a figura 20 apresentam os excelentes resultados, em que se pode verificar a baixa porcentagem de triglicerídeo para todas as quantidades de quitosana e excelentes resultados de porcentagem de biodiesel.

Tabela 6. Rendimento da reação de transesterificação, usando quitosana acidificada 0,1 mol/L de HCl.

Tempo (h)	Ácido Graxo e Monoglicerídeo(%)	Diglicerídeo (%)	Triglicerídeo (%)	Biodiesel (%)
0,05 g de Quitosana				
0,5	22,3 ± 0,29	17,9 ± 2,50	18,8 ± 2,03	41,0 ± 0,19
1	22,6 ± 0,20	15,5 ± 0,10	16,9 ± 0,12	45,0 ± 0,02
2	22,1 ± 0,40	13,5 ± 0,20	15,6 ± 0,12	48,8 ± 0,49
3	7,5 ± 0,45	15,6 ± 0,31	18,6 ± 0,95	58,4 ± 0,81
4	22,3 ± 0,51	13,2 ± 0,15	16,2 ± 0,65	48,3 ± 0,02
5	21,1 ± 0,19	13,8 ± 0,51	19,5 ± 0,22	44,6 ± 0,91
0,15 g de Quitosana				
0,5	7,7 ± 0,08	20,6 ± 0,03	32,1 ± 0,11	39,6 ± 0,07
1	4,6 ± 0,23	10,6 ± 0,25	22,7 ± 0,33	62,2 ± 0,30
2	6,6 ± 0,88	10,4 ± 0,02	13,6 ± 0,03	69,4 ± 0,93
3	10,2 ± 0,48	9,7 ± 0,54	13,1 ± 0,44	67,1 ± 1,46
4	25,6 ± 0,47	8,3 ± 0,01	11,3 ± 0,25	54,9 ± 0,23
5	23,9 ± 0,25	9,0 ± 0,32	12,5 ± 0,18	54,6 ± 0,40
0,30 g de Quitosana				
0,5	20,3 ± 0,88	19,8 ± 0,11	24,5 ± 1,93	35,4 ± 0,95
1	12,5 ± 0,93	21,0 ± 0,13	25,8 ± 2,37	40,8 ± 1,30
2	21,8 ± 0,57	17,5 ± 0,99	19,8 ± 1,26	41,0 ± 2,83
3	21,3 ± 1,19	18,1 ± 0,42	21,2 ± 2,53	39,5 ± 1,79
4	21,6 ± 0,95	18,9 ± 0,03	21,2 ± 0,74	38,3 ± 0,23
5	21,7 ± 1,37	17,7 ± 0,25	22,2 ± 0,60	38,5 ± 0,52

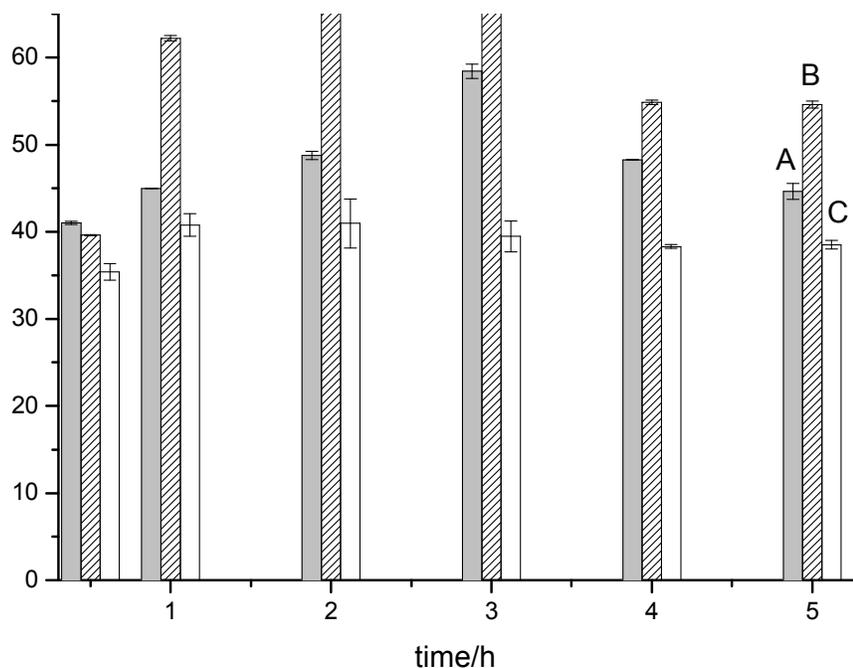


Figura 20. Formação de biodiesel aplicando: 0,05 (A); 0,15 (B) e 0,30 (C) g de quitosana acidificada com 0,1 mol/L de HCl.

Observando a figura 20 pode-se verificar os excelentes rendimentos para as diferentes quantidades de quitosana acidificada. Os resultados encontrados com 0,15 g de quitosana acidificada são superiores aos resultados com 0,05 g e 0,30 g de quitosana acidificada, comprovando-se a melhor atividade com esta quantidade deste catalisador. Para 0,15 g de quitosana acidificada o melhor tempo de reação é de 2 h (69.4 ± 0.93 % de biodiesel), após esse tempo ocorre uma queda no rendimento da reação e um aumento de ácido graxo, mono-, di- ou triglicerídeos (tabela 6). Este comportamento também é verificado para as demais quantidades de quitosana e pode ser explicado pela hidrólise dos ésteres metílicos (figura 21) ou pela reação de glicerólise (figura 22).⁵⁷ Esta última reação é o inverso da reação de transesterificação, em que os ésteres metílicos reagem com a glicerina formando mono-, di- ou triglicerídeos.

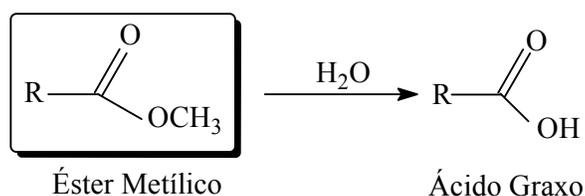


Figura 21. Hidrólise dos ésteres metílicos.

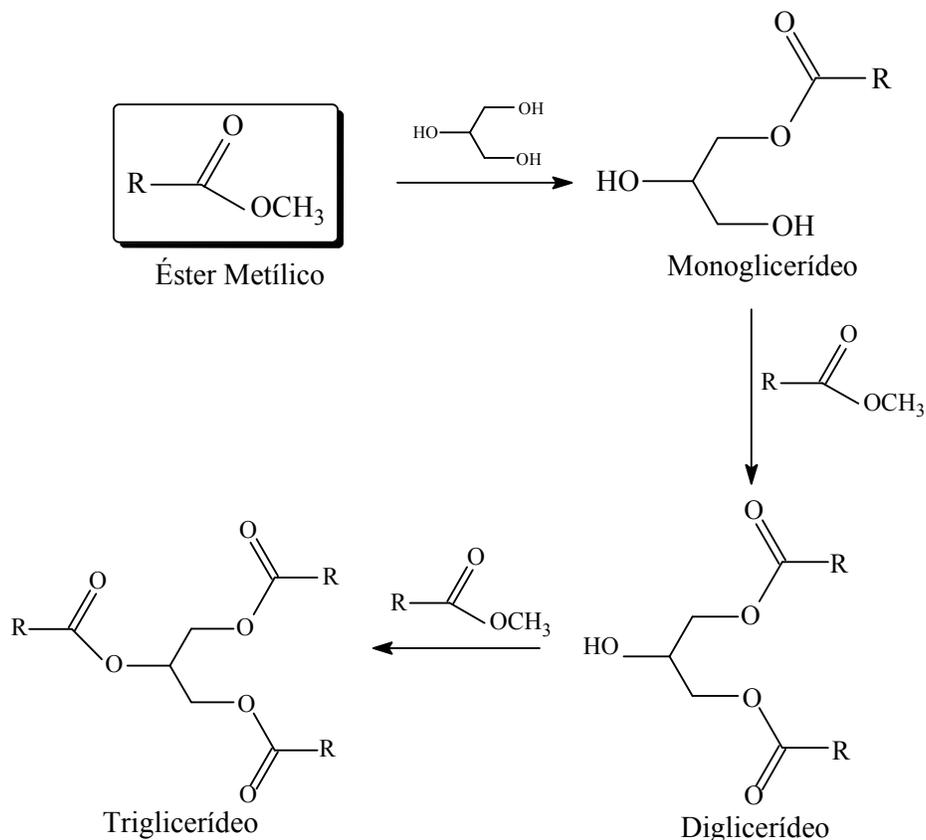


Figura 22. Reação de glicerólise.

A atividade da quitosana acidificada pode ser explicada pelo fato da quitosana funcionar como um fornecedor de prótons na transesterificação. Estes prótons se tornam livres ao desprotonar o grupo amina da quitosana, portanto a reação segue um mecanismo de catálise ácida segundo a figura 23. Primeiramente, ocorre a protonação do próton do grupo amina no oxigênio da carbonila do triglicerídeo, formando um carbocátion. Posteriormente, ocorre o ataque nucleofílico do álcool, produzindo um intermediário tetraédrico. Em

seguida, ocorre a protonação do oxigênio ligado ao R₂, gerando a função álcool que forma o diglicerídeo, liberando a primeira molécula de éster (biodiesel) e regenerando o catalisador (quitosana protonada). As etapas seguintes seguem o mesmo mecanismo, nelas o diglicerídeo forma o monoglicerídeo, liberando a segunda molécula de éster e por fim o monoglicerídeo forma o glicerol, liberando a última molécula de éster.^{15,5}

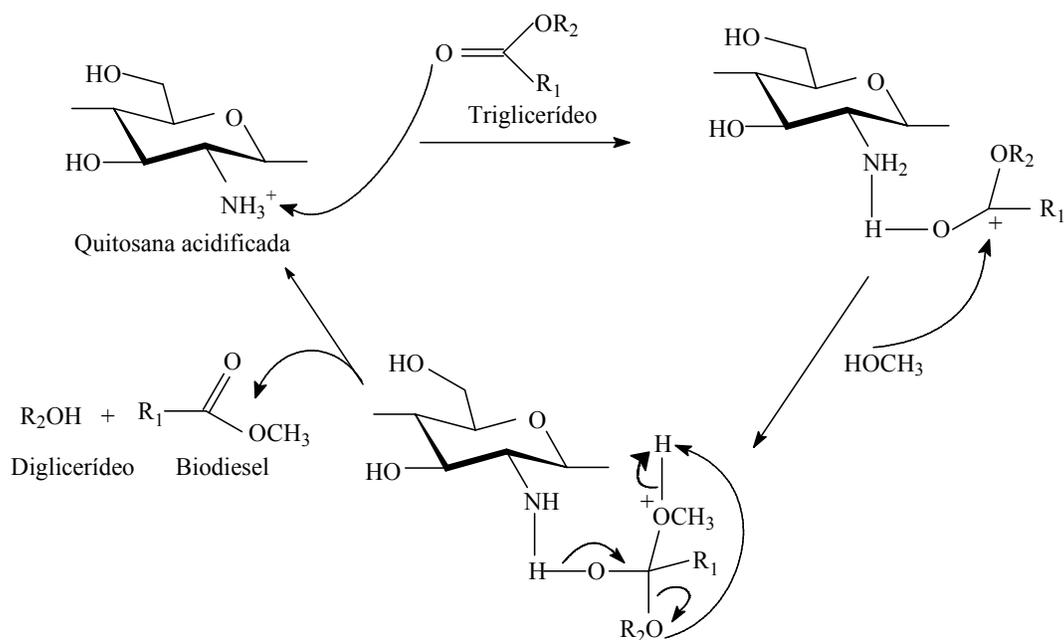


Figura 23. Mecanismo da catálise ácida da quitosana acidificada na transesterificação do triglicerídeo.

Para garantir que o processo catalítico dependa da quitosana como suporte de prótons para a transesterificação, foram realizados experimentos de transesterificação somente na presença do ácido clorídrico (tabela 7).

Tabela 7. Rendimento da reação de transesterificação, usando HCl/MeOH 0,1 mol/L como catalisador.

T (h)	Ácido graxo e monoglicerídeo	Diglicerídeo	Triglicerídeo	Biodiesel
0,5	4,9	18,5	68,5	8,1
1	4,4	17,8	69,5	8,4
2	4,3	18,6	68,7	8,4
3	4,4	18,5	68,9	8,2
4	4,4	18,6	68,4	8,6
5	4,7	20,3	66,1	8,9

A tabela 7 mostra claramente que o ácido chega a formar o biodiesel em apenas 30 min, porém o rendimento é muito baixo e se mantém constante com o passar do tempo, o que comprova a necessidade da quitosana nesta proposta de reação.

Uma vez determinado as melhores condições catalíticas, foram realizados testes de reciclagem do catalisador. Os testes de reciclagem foram feitos considerando o melhor tempo de reação de 2 h, a melhor concentração de 0,1 mol/L de HCl para acidificar a quitosana e 0,15 g que é a melhor quantidade de catalisador. O reciclo pode ser observada na figura 24.

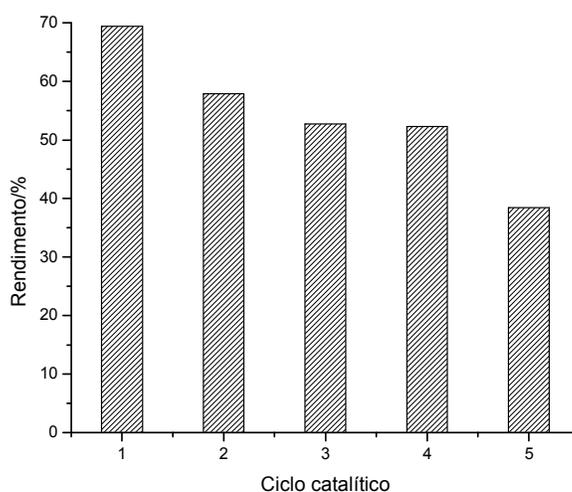


Figura 24. Rendimento da reação de transesterificação em cinco ciclos reacionais.

O catalisador mostrou-se ativo nas reações. Entretanto, observa-se uma diminuição de rendimento em alguns ciclos de repetição. Na primeira reação obteve-se 69,5 % de rendimento. No primeiro reuso o rendimento diminuiu para 57,9 %. No segundo reuso houve uma queda menor para 52,6 %. No terceiro reuso sua atividade foi praticamente mantida tendo um rendimento de 52,4 %. Por último, houve uma queda para 38,4 %. O estudo de reciclagem mostra a eficiência da quitosana acidificada na transesterificação do óleo de soja, com uma pequena queda na atividade durante o reciclo, a qual pode ser explicada pela perda de catalisador no processo de filtração e/ou pela degradação do mesmo durante os processos catalíticos. Essa degradação pode ser confirmada pela análise da figura 25, que mostra a formação de aglomerados de quitosana conforme os ciclos catalíticos. Estes aglomerados podem ter se formados pela reorganização da estrutura da quitosana após a destruição de alguns sítios ativos.

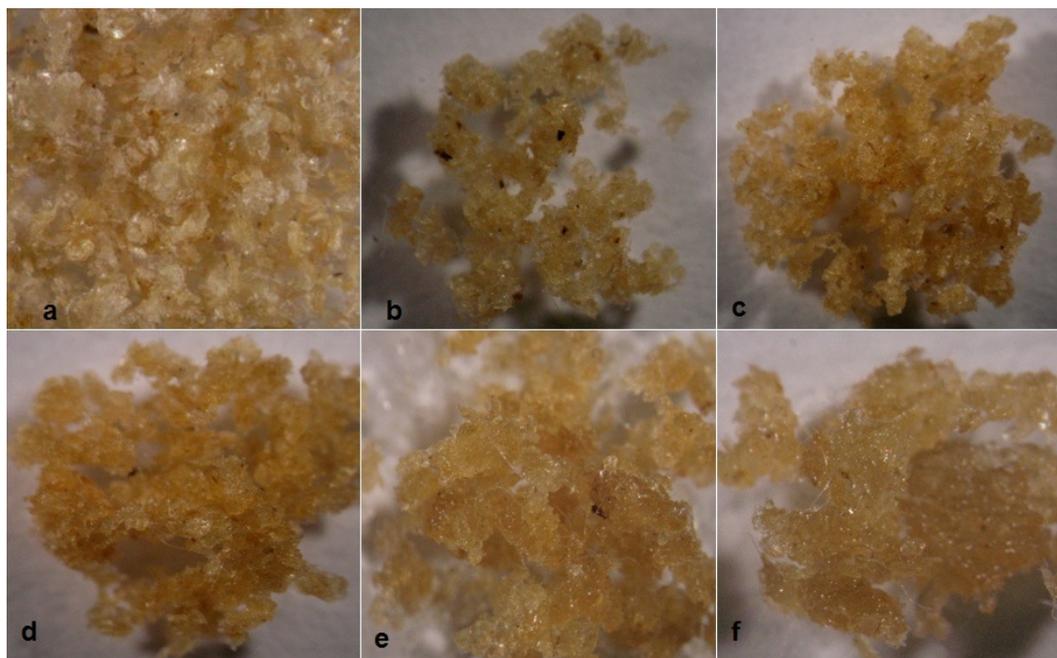


Figura 25. Imagens do catalisador de quitosana acidificada após os ciclos catalíticos: (a) quitosana acidificada; (b) após a primeira reação; (c) após a segunda reação; (d) após a terceira reação; (e) após a quarta reação; (f) após a quinta reação.

5 CONCLUSÃO

A caracterização da quitosana em relação à sua estrutura mostrou que se trata de um material amorfo, heterogêneo, microporoso e com área superficial de $4,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, conforme literatura. Em relação ao seu grau de desacetilação os métodos de caracterização (FTIR, RMN- ^1H e titulação condutimétrica) apresentaram bons resultados, mostrando cerca de 80% de desacetilação e confirmando que a amostra corresponde a quitosana e não à quitina.

A aplicação da quitosana pura na transesterificação do óleo vegetal não obteve bons resultados, chegando a um máximo de rendimento de apenas 6%. Entretanto a quitosana acidificada apresentou excelentes resultados na reação de transesterificação. Foi possível determinar o melhor tempo de reação de duas horas, a melhor quantidade de catalisador de 0,15 g e a melhor acidificação da quitosana com 0,1 mol/L de HCl. Para estas condições obteve-se o rendimento de $69,4 \pm 0,93 \%$ de biodiesel.

Apesar da diminuição do rendimento das reações nos ciclos de repetição o catalisador mostrou-se ativo para as reações de reciclo, podendo ser reutilizado algumas vezes. Agregando vantagens ao uso da quitosana como catalisador na obtenção do biodiesel por eliminar os custos dos processos adicionais associados a catalisadores homogêneos tradicionais. Além disso, apresenta vantagens na regeneração e reutilização do catalisador, estando de acordo com o 7º princípio da química verde.

Dessa forma, torna-se viável a utilização da quitosana acidificada como catalisador na transesterificação por apresentar boa atividade, pela possibilidade de reciclagem e reuso, por se tratar de um composto de baixo custo, pelos benefícios ambientais e pela questão social em poder promover a inclusão social dos catadores de caranguejo.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 19.
2. Neto, P. R. C.; Rossi, L. F. S.; Zagonel, G. F.; Ramos, L. P.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 531.
3. Holanda, A.; *Biodiesel e Inclusão Social*, Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações: Brasília - DF **2004**, *1*.
4. Pereira, E. A.; Tavares, M. F. M.; Stevanato, A.; Cardoso, A. A.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 66.
5. Fangrui, M.; Milford, A. H.; *Biores. Technol.* **1999**, *70*, 1.
6. Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 2068.
7. <<http://anfavea.com.br/noticias/flexfuel.html>> acessado em junho de 2007.
8. <<http://www.biodiesel.gov.br/>> acessado em abril 2008.
9. <<http://apps.isiknowledge.com>> acessado em agosto de 2008.
10. <http://www.biodiesel.gov.br/docs/lei11097_13jan2005.pdf> acessado em abril 2008.
11. <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp>> acessado em abril 2008.
12. Oliveira, E.; Quirino, R. L.; Suarez, P. A. Z.; Prado, A. G. S.; *Thermochim. Acta* **2006**, *450*, 87.
13. <http://www.serpro.gov.br/noticias-antigas/noticias-2004/20040819_05/?searchterm=biodiesel> acessado em abril 2008.
14. <<http://www.mda.gov.br/portal/index/show/index/cod/137/codInterno/1647>> acessado em abril de 2008.
15. Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A.; *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044.
16. Lang, X.; Dalai, A. K.; Bakhshi, N. N.; Reaney, M. J.; Hertz, P. B.; *Biores. Technol.* **2001**, *80*, 53.
17. Goff, M. J.; Bauer, N. S.; Lopes, S.; Sutterlin, W. R.; Suppes, G. J.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2004**, *81*, 415.

18. Liu, Y.; Lotero, C.; Goodwin Jr., J. G.; Lu, C.; *J. Catal.* **2007**, *246*, 428.
19. Abreu, F. R.; Alves, M. B.; Macêdo, C. C. S.; Zara, L. F.; Suarez, P. A. Z; *J. Mol. Cat. A.* **2005**, *227*, 263.
20. Kim, H. J.; Kang, B. S.; Kim, M. J.; Park, Y. M.; Kim, D. K.; Lee, J. S.; Lee, K. Y.; *Catal. Today* **2004**, *93*, 315.
21. Suppes, G. J.; Dasari, M. A.; Doslak, E. J.; Mankidy, P. J.; Goff, M. J.; *Appl. Catal. A.* **2004**, *257*, 213.
22. Iso, M.; Chen, B.; Eguchi, M.; Kudo, T.; Shrestha, S.; *J. Mol. Cat. B.* **2001**, *16*, 53.
23. Gryglewicz, S.; *Biores. Technol.* **1999**, *70*, 249.
24. Shibasaki-Kitakawa, N.; Honda, H.; Kuribayashi, H.; Toda, T.; Fukumura, T.; Yonemoto, T.; *Biores. Technol.* **2007**, *98*, 416.
25. da Silva R. B.; Neto, A. F. L.; dos Santos, L. S. S.; Lima, J. R. O.; Chaves, M. H.; Jr Santos, J. R.; Lima, G. M.; Moura, E. M.; Moura, C. V. R.; *Biores. Technol.* **2008**, *99*, 6793.
26. Kise, H.; Hayakawa, A.; *Enzym. Microb. Technol.* **1991**, *13*, 584.
27. Rinaudo, M.; *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 603.
28. Clark, J. D.; Budarin, V.; Deswarte, F. E. I.; Hardy, J. J. E.; Kerton, F. M.; Hunt, A. J.; Luque, R.; Macquarrie, D. J.; Milkowski, K.; Rodriguez, A.; Samuel, O.; Tavener, S. J.; White, R. J.; Wilson, A. J.; *Green Chem.* **2006**, *8*, 853.
29. Simões, M. F.; *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi. Nova Série: Antropologia* **1981**, *78*, 1.
30. Ivo, C. T. C.; Gesteira, T. C. V.; *Bol. Tec. Cient. CEPENE* **1999**, *7*, 9.
31. Azevedo, V. V. C.; Chaves, S. A.; Bezerra, D. C.; Lia Fook, M. V.; Costa, A. C. F. M.; *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* **2007**, *2.3*, 27.
32. Kumar, M. N. V. R.; *Reac. Funct. Pol.* **2000**, *46*, 1.
33. Guibal, E.; *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 71.
34. Prado, A. G. S.; Torres, J. D.; Faria, E. A.; Dias, S. C. L.; *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *277*, 43.

35. Macquarrie, D. J.; Hardy, J. J. E.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 8499.
36. Kramareva, N. V.; Koklin, A. E.; *Kinetic. Catal.* **2004**, *45*, 784.
37. Guibal, E.; *Sep. Pur. Technol.* **2004**, *38*, 43.
38. Filho, S. P. C.; Signini, R.; Cardoso, M. B.; *Revista Processos Químicos* **2007**, *1*, 9.
39. Finashina, E. D.; Isaeva, V. I.; Kustov, L.; Gulyukina, N. S.; Bondarenko, G. N.; Beletskaya, I. P.; *Russ. J. Org. Chem.* **2006**, *42*, 990.
40. Wu, W.; Li, W.; Zhang, M.; Tao, K.; *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2007**, *23*, 1311.
41. Guo, C. C.; Huang, G.; Zhang, X. B.; Guo, D. C.; *Appl. Catal. A.* **2003**, *247*, 261.
42. Hardy, J. J. E.; Hubert, S.; Macquarrie, D. J.; Wilson, A. J.; *Green Chem.* **2004**, *6*, 53.
43. Sun, W.; Xia, C. G.; Wang, H. W.; *New J. Chem.* **2002**, *26*, 755.
44. Zhang, J.; Xia, C. G.; *J. Mol. Cat. A.* **2003**, *206*, 59.
45. Valentin, R.; Molvinger, K.; Quignard, F.; Brunel, D.; *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1690.
46. Filho, S. P. C.; Signini, R.; Cardoso, M. B.; *Revista Processos Químicos* **2007**, *1*, 9.
47. Signini, R.; Campana Filho, S. P.; *Polym. Bull.* **1999**, *42*, 159.
48. Arbatskii, A. P.; Traktina, E. P.; Smirnova, L. A.; *Russ. J. Appl. Chem.* **2006**, *79*, 273.
49. Torres, M. A.; Vieira, R. S.; Beppu, M. M.; Santana, C. C.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2005**, *15*, 305.
50. Ng, J. C. Y.; Cheung, W. H.; McKay, G.; *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *255*, 64.
51. Neto, B. A. D.; Alves, M. B.; Lapis, A. A. M.; Nachtigall, F. M.; Eberlin, M. N.; Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; *J. Catal.* **2007**, *249*, 154.
52. Kasaai, M. R.; *Carbohydr. Polym.* **2008**, *71*, 497.

53. Qin, C.; Li, H.; Xiao, Q.; Liu, Y.; Zhu, J.; Du, Y.; *Carbohydr. Polym.* **2006**, 63, 367.
54. Megia, E. F.; Carballal, R. N.; Quiñoá, E.; Riguera, R.; *Carbohydr. Polym.* **2005**, 61, 155.
55. Torres, J. D.; Faria, E. A.; Souza De, J. R.; Prado, A. G. S.; *J. Photochem. Photobiol. A.* **2006**, 182, 202.
56. Faria, E. A.; Prado, A. G. S.; *React. Funct. Polym.* **2007**, 67, 655.
57. Faria, E. A.; Ramalho, H. F.; Marques, J. S.; Suarez, P. A. Z.; Prado, A. G. S.; *Appl. Catal. A.* **2008**, 338, 72.

ANEXO

Paolla Carminatti Martins
Curriculum Vitae

Julho/2008

Paolla Carminatti Martins

Curriculum Vitae

Dados Pessoais

Nome Paolla Carminatti Martins
Filiação Almeri da Silva Martins e Zelma Carminatti Martins
Nascimento 13/07/1984 - Brasília/DF - Brasil
Carteira de Identidade 2184817 SSP DF - DF - 04/09/1999
CPF 00961105119

Endereço residencial QI 25 lote 14 bloco D Apto 120
Guara II - Brasília
71060-262, DF - Brasil
Telefone: 61 81286902

Endereço profissional Universidade de Brasília, Instituto de Química
Instituto de Química, Universidade de Brasília
- Brasília
70919-970, DF - Brasil
Telefone: 61 33072157

Endereço eletrônico

e-mail para contato : paollacm@gmail.com
e-mail alternativo : paollacm@gmail.com

Formação Acadêmica/Titulação

- 2006** Mestrado em Química Inorgânica.
Universidade de Brasília, UNB, Brasília, Brasil
Título: Quitosana como catalisador na transesterificação do óleo de soja para produção de Biodiesel.
Orientador: Alexandre Gustavo Soares do Prado
Bolsista do(a): Decanato de Pesquisa e Pós-graduação
- 2002 - 2006** Graduação em Química Bacharelado.
Universidade de Brasília, UNB, Brasília, Brasil
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- 2004 - 2007** Graduação em Química Licenciatura.
Universidade de Brasília, UNB, Brasília, Brasil
Título: INVESTIGAÇÃO SOBRE ABORDAGEM DE RESÍDUOS QUÍMICOS E PROCEDIMENTOS DE SEGURANÇA NA REVISTA QUÍMICA NOVA NA ESCOLA.
Orientador: Patrícia Fernandes Lootens Machado
-

Formação complementar

- 2005 - 2005** Curso de curta duração em Química Forense.
Sociedade Brasileira de Química, SBQ, Sao Paulo, Brasil
- 2008 - 2008** Curso de curta duração em Tratamento de afluentes e qualidade da água.
Universidade de Brasília, UNB, Brasília, Brasil

Atuação profissional

1. Centro Educacional Certo - CEC

Vínculo institucional

2006 - 2006 Vínculo: Celetista , Enquadramento funcional: Professora de Química para o Ensino Médio , Carga horária: 12, Regime: Parcial

2. Colégio Projeção - CP

Vínculo institucional

2006 - 2006 Vínculo: estagio , Enquadramento funcional: monitoria de química , Carga horária: 22, Regime: Parcial

Idiomas

Inglês Compreende Bem , Fala Bem, Escreve Bem, Lê Bem

Produção em C, T & A

Produção bibliográfica

Artigos completos publicados em periódicos

1. AO Moura, LB Bolzon, LBFR Cunah, J Pertussati, AGS Prado, Martins, P. C. Estudos cinéticos da aquação do trans-[Co(en)(2)Cl-2]Cl aquation.. Química Nova. , v.29, p.385 - 387, 2006.

2. Martins, P. C., AGS Prado, JD Torres, EA Faria, J Pertussati, LB Bolzon Studies on copper(II)- and zinc (II)-mixed ligand complexes of humic acid. Journal of Hazardous Materials. , v.136, p.585 - 588, 2006.

Demais produções bibliográficas

1. POZZEBOM, ER, EA Faria, Martins, P. C., AGS Prado
Aplicação de quitosana para transesterificação de óleo de Soja, 2008. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

2. LB Bolzon, Martins, P. C., LBFR Cunah, AGS Prado
Utilização de pentóxido de nióbio como catalisador para fotodegradação de corantes, 2006. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

3. AGS Prado, Martins, P. C., LB Bolzon, LBFR Cunah
Efeito da força iônica e do pH na atividade fotocatalítica no NB2O5 na degradação de indigo de Carmina, 2005. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

4. Martins, P. C., J Pertussati, AO Moura, LBFR Cunah, LB Bolzon, AGS Prado
Estudo cinetico e energetico da aquação do trans-[Co(en)2Cl2]Cl: um novo experimento de ensino para laboratório de graduação., 2005. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

5. LB Bolzon, LBFR Cunah, Martins, P. C., AGS Prado
Utilização de pentóxido de nióbio como catalisador para fotodegradação de corantes, 2005. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

6. Martins, P. C., AGS Prado
Estudos Cinéticos da Termodecomposição de Ácido Húmico Livre e Imobilizado em Superfície de Sílica Gel, 2004. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

Eventos

Participação em eventos

1. Apresentação de Poster / Painel no(a) **Sociedade Brasileira de Química 31o Reunião Anual**, 2008. (Congresso)
Aplicação de Quitosana para transesterificação de óleo de soja.

2. Apresentação de Poster / Painel no(a) **I Incontro Regional do Distrito Federal**, 2006. (Congresso)
Estudos Cinéticos da aquação do trans-[Co(en)2Cl2]Cl: um novo experimento de ensino para laboratório de graduação.

3. Apresentação de Poster / Painel no(a) **13o ENQA**, 2005. (Congresso)
Efeito da força iônica e do pH na atividade fotocatalítica no NB2O5 na degradação de índigo de Carmina.

4. Apresentação de Poster / Painel no(a) **Sociedade Brasileira de Química 28a Reunião Anual**, 2005. (Congresso)
Estudos Cinéticos da aquação do trans-[Co(en)2Cl2]Cl: um novo experimento de ensino para laboratório de graduação.

5. Apresentação de Poster / Painel no(a) **Sociedade Brasileira de Química 28a Reunião Anual**, 2005. (Congresso)
Utilização de pentóxido de nióbio como catalisador para fotodegradação de corantes.

6. Apresentação de Poster / Painel no(a) **X Congresso de Iniciação Científica da Universidade de Brasília e 1o Congresso de Iniciação Científica do DF**, 2004. (Congresso)
Estudos Cinéticos da Termodecomposição de Ácido Húmico Livre e Imobilizado em Superfície de Sílica Gel.

Totais de produção

Produção bibliográfica

Artigos completos publicado em periódico..... 2
Apresentações de Trabalhos (Congresso)..... 6

Eventos

Participações em eventos (congresso)..... 6