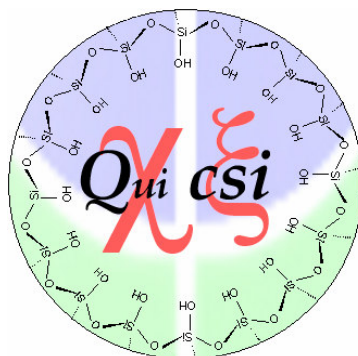


Universidade de Brasília – UnB
Instituto de Química – IQ
Programa de Pós-Graduação em Química

Aplicação de microesferas de quitosana em um sistema de pré-concentração para a determinação de metais em combustíveis fósseis e biocombustíveis



Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade de Brasília, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química

Igor Cardoso Pescara

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Gustavo Soares do Prado
Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Fabrício Zara

Brasília – DF
2008

*Dedico esta dissertação a
minha mãe, Ana Amélia, por
ser a maior incentivadora para
o meu progresso.*

*Você me pergunta aonde eu quero chegar
Se há tantos caminhos na vida e pouca esperança no ar
E até a gaivota que voa já tem seu caminho no ar
O caminho do fogo é a água, o caminho do barco é o porto
O do sangue é o chicote, o caminho do reto é o torto
O caminho do bruxo é a nuvem, o da nuvem é o espaço
O da luz é o túnel, o caminho da fera é o laço
O caminho da mão é o punhal, o do santo é o deserto
O do carro é o sinal o do errado é o certo
O caminho do verde é o cinzento, o do amor é o destino
O do cesto é o cento, o caminho do velho é o menino
O da água é a sede, o caminho do frio é o inverno
O do peixe é a rede, o do vil é o inferno
O caminho do risco é o sucesso, o do acaso é a sorte
O da dor é o amigo, o caminho da vida é a morte!*

*"E você ainda me pergunta:
aonde é que eu quero chegar,
se há tantos caminhos na vida
e pouquíssima esperança no ar!
E até a gaivota que voa
já tem seu caminho no ar!"*

*O caminho do risco é o sucesso
O acaso é a sorte
O da dor é o amigo
O caminho da vida é a morte!*

(Raul Seixas)

Agradecimentos

À minha mãe, **Ana Amélia**, pelo amor, atenção, paciência e pelo grande incentivo na minha carreira profissional e acadêmica;

À namorada **Valéria**, pelo amor, cumplicidade, carinho, atenção, incentivo e, principalmente, pela compreensão nos momentos de ausência;

Ao amigo, chefe e co-orientador, **Luiz Fabrício Zara**, pela amizade, pelo incentivo ao meu crescimento pessoal, acadêmico e profissional. Por permitir o desenvolvimento do trabalho no Laboratório de Espectroscopia Atômica Aplicada e pelos financiamentos necessários;

Ao professor e orientador **Alexandre Gustavo Soares do Prado**, pela pronta disposição em me orientar, pela atenção ao meu projeto, pelos ensinamentos, pela grande ajuda na parte prática e pelos momentos de descontração;

À amiga **Tatiana**, pela amizade, pelo ótimo convívio no laboratório, pelas idéias e pela ajuda no desenvolvimento na parte prática e escrita deste trabalho;

Aos amigos **Daniel e Jonatas**, pela amizade, pela companhia durante as jornadas de graduação e mestrado e pela descontração;

Aos funcionários da UCB **José Galdino, Eluzai e Weverton**, pela prontidão em atender os meus pedidos de emergências;

Aos colegas do grupo **QuiCsi** (xξ), **Jonas, Honorato, Leonardo, Alex, Mateus, Aline e Carolina**, pela ótima convivência e pelos momentos de descontração. Ao Rômulo, pela amizade, pela disposição em ajudar e pela imensurável colaboração no desenvolvimento deste trabalho;

Aos professores **Cláudio** (UEG) e Dr. **Demerval** (IG-UnB), pelas imagens em microscópio.

Aos amigos **Diego, China, André e Marquinhos**, pela amizade e pelas incontáveis horas de descontração;

À todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para o desenvolvimento deste trabalho;

MUITO OBRIGADO!!

Resumo

O biodiesel e o bio-óleo foram obtidos a partir do óleo de soja pelos processos de transesterificação e craqueamento térmico, respectivamente. Estes biocombustíveis foram caracterizados segundo as normas estabelecidas pela ANP, utilizando as devidas metodologias ASTM. Álcool combustível hidratado, gasolina comum e diesel comum foram adquiridos em posto de abastecimento. A quitosana adquirida em pó da Polymar Ciência e Nutrição S/A teve seu grau médio de desacetilação determinado por três diferentes técnicas (condutimetria, FTIR e RMN), sendo o valor médio igual a 78,95%. A partir da quitosana em pó, foram preparadas microesferas de quitosana, sintetizadas pela metodologia de coagulação, as quais depois foram reticuladas com glutaraldeído. A área superficial das microesferas foi determinada pela técnica de BET, sendo as áreas das microesferas reticuladas igual a $9,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. As isotermas de adsorção de cobre, níquel e zinco nas microesferas de quitosana foram determinadas nos derivados de petróleo (gasolina e diesel), bem como nos biocombustíveis (álcool, biodiesel e bio-óleo), sendo mantida a seguinte ordem de adsorção em todos os combustíveis: $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn}$. Os testes de eluições demonstraram fatores de pré-concentração $>4,5$ para álcool, $>4,4$ para gasolina, $>4,0$ para diesel, $>3,8$ para biodiesel e $>3,6$ para bio-óleo. A aplicação da pré-concentração de metais utilizando microesferas de quitosana possibilitou alcançar limites de detecções em um espectrômetro de absorção atômica por chama semelhantes aos encontrados em ICP AES.

Abstract

Biodiesel and diesel-like have been obtained from soybean oil by transesterification and thermal cracking process, respectively. These biofuels were characterized as according to ANP standards by using specific ASTM's methods. Ethanol, gasoline, diesel had been purchased from gas station. Desacetylation degree of the chitosan was determined by three distinct methods (conductimetry, FTIR and NMR), and the average degree is 78,95%. The microspheres of chitosan was prepared from chitosan by split-coating and and this spheres was crosslinked by using glutaraldehyde. The surface area of microspheres was determined by BET method, and the surface area of crosslinked microspheres was $9,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. The adsorption isotherms of cooper, nickel and zinc on microspheres of chitosan were determined in petroleum derivatives (gasoline and diesel oil), as well as in biofuels (alchool, biodiesel and diesel-like). The following adsorption order in all fuels: $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn}$. The elution tests presents preconcentration degree $>4,5$ to ethanol, $>4,4$ to gasoline, $>4,0$ to diesel, $>3,8$ to biodiesel and $>3,6$ to diesel-like. The application of chitosan microspheres in the metal ions preconcentration showed the potential of this biopolymer to enrich fuel sample in order to be analyzed by flame atomic absorption spectrometry.

Índice Geral

1.0 – INTRODUÇÃO

1.1 – Combustíveis	01
1.1.1 – Gasolina	01
1.1.2 – Óleo Diesel	04
1.1.3 – Álcool etílico	06
1.1.4 – Derivados de óleos vegetais	08
1.1.4.1 – Biodiesel	09
1.1.4.2 – Bio-óleo	11
1.2 – Metais em combustíveis	13
1.3 – Análise de metais em combustível	14
1.4 – Pré-concentração de metais	16
1.4.1 – Pré-concentração com adsorção em biopolímeros	16
1.5 – Quitina	17
1.6 – Quitosana	19
1.7 – Microesferas de quitosana	22
1.8 – Glutaraldeído	23

2.0 – OBJETIVO

2.1 – Objetivo Geral	25
2.2 – Objetivos Específicos	25

3.0 - EXPERIMENTAL

3.1 – Limpeza de vidrarias	26
3.2 – Reagentes	26
3.3 – Síntese do biodiesel	26
3.4 – Caracterização do biodiesel	27
3.5 – Síntese do bio-óleo	27
3.6 – Caracterização do bio-óleo	28
3.6.1 – Índice de acidez	28
3.6.2 – Densidade	29
3.6.3 – Viscosidade cinemática	29
3.6.4 – Índice de cetano	29
3.6.5 – Corrosão ao cobre	30
3.6.6 – Resíduo de carbono	31
3.6.7 – Ponto de fulgor	31
3.7 – Caracterização da quitosana	32
3.7.1 – Titulação condutimétrica	32
3.7.2 – Espectroscopia de infravermelho	32
3.7.3 – Ressonância magnética nuclear	33
3.7.4 – Metais presentes na quitosana	33
3.8 – Síntese das microesferas de quitosana	33
3.9 – Área superficial das microesferas	35
3.10 – Isotermas de adsorção	35
3.11 – Estudo de eluição	36
3.12 – Aplicação da metodologia em amostras comerciais	37

4.0 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1 – Síntese de biodiesel	38
4.2 – Caracterização do biodiesel	39
4.3 – Caracterização do bio-óleo	39
4.4 – Caracterização da quitosana	40
4.4.1 – Titulação condutimétrica	40
4.4.2 – Espectroscopia de infravermelho	42
4.4.3 – Ressonância magnética nuclear	43
4.4.4 – Metais presentes na quitosana	45
4.5 – Síntese das microesferas de quitosana	45
4.6 – Área superficial	47
4.7 – Isotermas de adsorção	48
4.8 – Estudo de eluição	54
4.9 – Aplicação da metodologia em amostras comerciais	59
5.0 – CONCLUSÃO	63
6.0 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

Abreviaturas

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ANTT - Agência Nacional de Transportes Terrestres

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM - American Society for Testing and Materials

GNV - Gás Natural Veicular

AEAC - Álcool etílico anidro combustível

AEHC - Álcool etílico hidratado combustível

ProAlcool – Programa nacional do álcool

Pró-óleo – Programa nacional do óleo diesel

FAAS - Espectrômetro de absorção atômica por chama

ETAAS - Espectrômetro de absorção atômica eletrotérmica

ICP AES - Espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado

ICP-MS - Espectrômetro de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado

\overline{GD} - Grau médio de desacetilação

\overline{GA} - Grau médio de acetilação

N_f - Quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente (mol g^{-1}),

C_s - Concentração de soluto em equilíbrio (mol L^{-1})

L.O.D. - Limite óptico de detecção

Índice de Tabelas

Tabela 01	– Especificações exigidas para gasolina, conforme a resolução da ANP nº 06/2005.	03
Tabela 02	– Especificações exigidas para óleo diesel, conforme a resolução da ANP nº 15/2006.	05
Tabela 03	– Especificações exigidas para álcool combustível, conforme a resolução da ANP nº 36/2005.	07
Tabela 04	– Especificações exigidas para biodiesel combustível, conforme a resolução da ANP nº 07/2008.	11
Tabela 05	– Resultados da caracterização do bio-óleo e valores exigidos pela ANP para o diesel originário do petróleo.	40
Tabela 06	– Resultados de \overline{GD} encontrados com as três metodologias empregadas	45
Tabela 07	– Adsorções máximas de cobre, níquel e zinco em microesferas de quitosana nos cinco combustíveis estudados.	53
Tabela 08	– Resultados de cobre ($\mu\text{g L}^{-1}$) determinados pelas pré-concentrações e por ICP-AES nas amostras testadas.	60
Tabela 09	– Resultados de níquel ($\mu\text{g L}^{-1}$) determinados pelas pré-concentrações e por ICP AES nas amostras testadas.	61
Tabela 10	– Resultados de zinco ($\mu\text{g L}^{-1}$) determinados pelas pré-concentrações e por ICP AES nas amostras testadas.	61

Índice de Figuras

Figura 01	–	Reação de esterificação do ácido graxo	10
Figura 02	–	Reação de transesterificação do triglicerídeo	10
Figura 03	–	Reações ocorridas no craqueamento do óleo vegetal	12
Figura 04	–	Estrutura da cadeia polimérica da celulose	17
Figura 05	–	Estrutura da cadeia polimérica da quitina	18
Figura 06	–	Reação de desacetilação da quitina	20
Figura 07	–	Estrutura molecular do glutaraldeído	23
Figura 08	–	Reação de reticulação da quitosana com glutaraldeído	23
Figura 09	–	Esquema do sistema de destilação utilizado no craqueamento do óleo de soja	28
Figura 10	–	Esquema do sistema de gotejamento	34
Figura 11	–	Esquema do sistema de preparação de microesferas por coagulação	34
Figura 12	–	Reação de glicerólise do biodiesel	38
Figura 13	–	Reação de hidrólise do biodiesel	38
Figura 14	–	Curva condutimétrica da titulação da quitosana com NaOH	41
Figura 15	–	Espectro na região do infravermelho da quitosana.	42
Figura 16	–	Espectro de ressonância magnética nuclear da quitosana.	44
Figura 17	–	Imagem do gotejador construído	46
Figura 18	–	Imagem das esferas de quitosana gelificadas	46
Figura 19	–	Imagem das esferas reticuladas	47

Figura 20 –	Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para as amostras: quitosana (A), microesferas de quitosana reticulada (B) e microesferas de quitosana (C)	48
Figura 21 –	Isoterma de adsorção de cobre (▲), níquel (○) e zinco (■) em álcool.	49
Figura 22 –	Isoterma de adsorção de cobre (▲), níquel (○) e zinco (■) em gasolina.	50
Figura 23 –	Isoterma de adsorção de cobre (▲), níquel (○) e zinco (■) em diesel.	51
Figura 24 –	Isoterma de adsorção de cobre (▲), níquel (○) e zinco (■) em biodiesel.	52
Figura 25 –	Isoterma de adsorção de cobre (▲), níquel (○) e zinco (■) em bio-óleo	52
Figura 26 –	Valores máximos de adsorção de cobre, níquel e zinco nos cinco combustíveis estudados dispostos em barras.	54
Figura 27 –	Eluição de cobre (■), níquel (▲) e zinco (●) presentes no álcool	56
Figura 28 –	Eluição de cobre (■), níquel (▲) e zinco (●) presentes na gasolina	56
Figura 29 –	Eluição de cobre (■), níquel (▲) e zinco (●) presentes no diesel	57
Figura 30 –	Eluição de cobre (■), níquel (▲) e zinco (●) presentes no biodiesel	58
Figura 31 –	Eluição de cobre (■), níquel (▲) e zinco (●) presentes no bio-óleo	59

1.0 – Introdução

1.1– Combustíveis

Combustível é o nome dado a todo e qualquer material que seja capaz de produzir energia a partir de sua modificação, química ou física. A energia armazenada em sua estrutura possibilita estes materiais a realizarem determinado trabalho no momento em que liberam sua energia¹

A energia tem papel fundamental no desenvolvimento mundial, tanto nas áreas sociais e econômicas quanto no provimento de qualidade de vida. A maior parte da energia consumida no mundo tem como origem fontes não-renováveis - os derivados do petróleo².

Há mais de uma década, iniciativas privadas e governamentais, em muitos países, buscam encontrar alternativas de combustíveis para dependerem cada vez menos dos derivados de petróleo, uma fonte finita e poluente³.

Dos diversos combustíveis automotivos, existem combustíveis fósseis como gás natural veicular (GNV), gasolina, diesel, e combustíveis renováveis como etanol, biodiesel, bio-óleo, entre outros. Estas substâncias, geralmente, liberam sua energia a partir da reação química de combustão¹.

1.1.1 – Gasolina

A gasolina é uma mistura de hidrocarbonetos saturados, com moléculas que variam de 4 a 12 carbonos em sua cadeia. Estas moléculas podem ser classificadas em quatro grupos: parafinas, parafinas cíclicas, olefinas e aromáticas^{4,5}. É obtida a partir do petróleo, geralmente por meio de destilação ou por processo de craqueamento⁶. O processo de craqueamento para a obtenção da gasolina pode ser realizado na presença ou não de catalisadores. O hidrocraqueamento catalítico do petróleo (craqueamento com presença de hidrogênio) aumenta o rendimento da reação e também contribui para um menor teor de benzeno e compostos olefínicos⁷.

Para melhorar o rendimento do motor, adiciona-se algum composto para otimizar a sua octanagem (medida das propriedades antidetonantes do

combustível), fazendo com que a mistura gasolina/ar não exploda antes do ponto ideal⁶. Inicialmente utilizava-se como aditivo o tetraetil chumbo, mas devido sua toxidez seu emprego vem sendo reduzido drasticamente. O Brasil e outros países passaram a utilizar o álcool anidro como agente antidetonante⁶⁻⁹. Já os Estados Unidos utilizam o metil-terc-butil-éter (MTBE) como aditivo para melhorar a octanagem de sua gasolina⁷.

No Brasil, as refinarias produzem a gasolina denominada “Tipo A”, que é a gasolina bruta, sem aditivos. Em virtude das leis brasileiras, a gasolina do tipo “A” não é comercializada nos postos de abastecimento. Sendo assim, as refinarias fornecem a gasolina do tipo “A” para as distribuidoras, onde é efetuada a adição de álcool etílico anidro combustível (AEAC) e outros compostos, e o combustível passa a ser chamado de gasolina tipo “C”^{4,7,10}

A gasolina comercializada como “aditivada”, contém em sua mistura compostos como detergentes, que evitam o depósito de sujeira no interior do motor, anticongelantes, para regiões muito frias e antioxidantes, para preservar a composição do combustível^{6,7}.

Devido ao grande valor econômico deste combustível, é comum a prática de adulteração da gasolina, principalmente nas redes varejistas. Esta adulteração pode ser realizada pela adição de diversas substâncias como: álcool, diesel, querosene, tolueno, n-hexano, nafta leve, entre outros^{4,7,10,11}. Este tipo de prática provoca diversos problemas ao motor, fazendo com que o seu desempenho diminua, ocorra um desgaste acelerado de peças, eleve o teor de metais, além de promover um aumento na emissão de poluentes, como CO₂, CO, NO_x e material particulado^{5,12}.

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é o órgão responsável pela fiscalização da qualidade dos combustíveis no Brasil. A resolução nº 06 da ANP, publicada em fevereiro de 2005, define as especificações da gasolina e ainda estipula as metodologias a serem seguidas para cada tipo de análise¹³. A Tabela 01 contém algumas especificações desta resolução e informa os métodos de análise.

Tabela 01 – Especificações exigidas para gasolina, conforme a resolução da ANP nº 06/2005.

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	LIMITES		MÉTODOS	
		Gasolina A	Gasolina C	ABNT	ASTM D
Aspecto		Aprovada (1)	Aprovada (1)	NBR 14954 (2)	4176 (2)
Teor de Álcool Etílico Anidro Combustível - AEAC (3)	% volume	zero	22 1	NBR 13992	
Massa específica a 20°C	kg/m ³	719,5 a 757,9	735,0 a 765,0	NBR 7148	1298
Destilação	°C			NBR 9619	86
PIE (Ponto Inicial de Ebulição)		30,0 a 40,0	-		
10% vol., evaporados		45,0 a 60,0	-		
50% vol., evaporados		90,0 a 110,0	-		
90 % vol., evaporados		160,0 a 190,0	-		
PFE (Ponto Final de Ebulição)		195,0 a 215,0	-		
resíduo, máx	% volume	2,0	-		
Nº de Octano Motor - MON	-	-	82,0 a 85,0	MB 457	2700
Nº de Octano Pesquisa - RON	-	-	93,0 a 98,0		2699
Pressão de vapor a 37,8°C,	kPa	-	54,0 a 64,0	NBR 14149	4953
Goma atual lavada, máx.	mg/100 mL	5,0	5,0	NBR 14525	381
Período de indução a100°C, mín.	min	-	1000	NBR 14478	525
Corrosividade ao cobre, 3h50°C, máx.	-	1	1	NBR 14359	130
Enxofre, máx.	%	0,05	0,04	NBR 6563	1266
Chumbo, máx. (4)	g/L	0,005	0,005	-	3237
Hidrocarbonetos:				NBR 14932	1319
Aromáticos, máx. (5)	% vol.	51,3	40,0		
Olefínicos, máx. (5)	% vol.	25,7	20,0		

(1) Límpida e isenta de água ou material em suspensão, conforme condições determinadas nos métodos especificados para avaliação do Aspecto.

(2) Procedimento 1.

(3) AEAC deverá estar em conformidade com a especificação do Álcool Padrão para ensaios de consumo e emissões estabelecida pela legislação em vigor.

(4) Proibida a adição. Deve ser medido quando houver dúvida quanto à ocorrência de contaminação.

(5) Alternativamente é permitida a determinação dos hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos por cro-matografia gasosa. Em caso de desacordo entre resultados prevalecerão os valores determinados pelos ensaios NBR 14932 e D 1319.

As metodologias NBR e ASTM, são procedimentos propostos pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e American Society for Testing and Materials, respectivamente.

1.1.2 – Diesel

O óleo diesel, assim como a gasolina, é um derivado do petróleo, onde suas moléculas apresentam estruturas formadas por 10 a 20 átomos de carbono⁷. É utilizado como combustível em motores que funcionam pelo “ciclo diesel”, projetado pelo engenheiro alemão Rudolf Diesel. Geralmente este tipo de motor é empregado em grandes veículos, como caminhões, tratores, navios, entre outros¹⁴.

Em 1994 a petrobrás passou a fornecer dois tipos de óleo diesel derivado do petróleo, o óleo diesel interior e o óleo diesel metropolitano. A diferença entre estes dois tipos de óleo está na sua composição química, onde os níveis de enxofre no óleo diesel metropolitano se encontra abaixo dos níveis presentes no óleo diesel interior¹⁴. Esta é uma alternativa criada para promover uma diminuição de emissão de poluentes derivados de enxofre nos grandes centros, onde também se concentra um maior número de veículos.

Em 2007, a produção de óleo diesel no Brasil alcançou a marca dos 39,1 milhões de metros cúbicos, o que representa um aumento de 1,11% em relação ao volume produzido em 2006. Ainda em 2007 o país importou 5,1 milhões de metros cúbicos deste combustível, o que corresponde em um aumento de 43,8% em relação a 2006, custando mais de 3,02 bilhões de dólares¹⁵.

O óleo diesel foi o combustível mais comercializado em 2007, chegando a 42% do total, seguido pela gasolina, que representou 25%¹⁵. O Brasil é um país que depende principalmente do transporte rodoviário, seja no transporte de cargas (caminhões) seja no transporte de passageiros (ônibus). Segundo a Agência Nacional de Transportes Terrestres – ANTT, em 2006 a frota de caminhões somou aproximadamente 1,6 milhões de veículos e 13,4 mil ônibus empresariais para o transporte interestadual e internacional de passageiros^{16,17}.

Tabela 02 – Especificações exigidas para óleo diesel, conforme a resolução da ANP nº 15/2006.

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	LIMITES	MÉTODOS	
			ABNT NBR	ASTM D / ISO
APARÊNCIA				
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	NBR 14954	ASTM D 4176
Cor ASTM, máx.	-	3,0	NBR 14483	ASTM D 1500
COMPOSIÇÃO				
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	-	ASTM D 2622 ASTM D 5453
DESTILAÇÃO				
50% vol. recuperado, mín.	°C	245,0	NBR 9619	ASTM D 86
95 % vol. recuperado		345,0 – 350		
PFE (Ponto Final de Ebulição), máx.		370,0		
Massa específica a 20°C	kg/m ³	835,0 – 845,0	NBR 7148 NBR 14065	ASTM D 1298 ASTM D 4052
Ponto de fulgor, mín.	°C	38,0	NBR 7974 NBR 14598	ASTM D 56 ASTM D 93
			-	ASTM D 3828
FLUIDEZ				
Viscosidade a 40°C	(mm ² /s) cSt	2,5 – 3,5	NBR 10441	ASTM D 445
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	3,0	NBR 14747	ASTM D 6371
COMBUSTÃO				
Número de Cetano		51 – 54	-	ASTM D 613
Resíduo de carbono Ramsbottom no resíduo dos 10% finais da destilação, máx.	% massa	0,20	NBR 14318	ASTM D 524
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, máx.	% massa	3,0 – 6,0	-	ASTM D 5186
Cinzas, máx.	% massa	0,010	NBR 9842	ASTM D 482
CORROSÃO				
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	NBR 14359	ASTM D 130
CONTAMINANTES				
Água, máx.	mg/kg	200	NBR 11348	ASTM D 6304
Água e sedimentos, máx.	% volume	0,05	NBR 14647	ASTM D 1796
ESTABILIDADE				
Índice de neutralização (ácido forte)	mg KOH/g	0,02	NBR 14248	ASTM D 974
Estabilidade à oxidação, máx.	mg/mL	0,025	-	ASTM D 2274
LUBRICIDADE				
Lubricidade, máx. (1)	micron	460	-	ISO 12156

A resolução da ANP nº 15, publicada em julho de 2006, define as especificações do óleo diesel de referência e estipula as metodologias a serem seguidas para cada tipo de análise¹³. A Tabela 02 consta as especificações desta resolução e informa os métodos de análise.

1.1.3 – Álcool Etílico

O etanol é um hidrocarboneto oxigenado líquido derivado da biomassa. No Brasil a matéria-prima para a produção de álcool etílico é a cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*), já os Estados Unidos e Canadá utilizam como matéria-prima o milho, porém a produção de álcool a partir da cana-de-açúcar apresenta melhores rendimentos¹⁸.

O álcool combustível também pode ser produzido a partir de outras matérias-primas já conhecidas, como a mandioca, babaçu e pinhão-manso, mas estas fontes são pouco empregadas¹⁹⁻²².

Em 2004 a petrobrás, em conjunto com a Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ e outras instituições, iniciou o desenvolvimento tecnológico de uma nova via de obtenção de álcool. O etanol é formado a partir da decomposição dos resíduos agroindustriais, realizado por ação enzimática. A nova metodologia é capaz de alcançar um rendimento de 220 litros de etanol a partir de uma tonelada de bagaço de cana-de-açúcar²³.

A crise do petróleo na década de 70, contribuiu para a implantação do programa governamental brasileiro ProAlcool em 1975. A proposta era substituir parte da frota automotiva que utilizava motores movidos à gasolina, por carros movidos somente a álcool hidratado^{3,18,24}.

Antes do ProAlcool, o decreto nº 737 de 23 de setembro de 1938 tornou obrigatório a utilização do álcool anidro como aditivo na gasolina (adição variada entre 20 e 26%), atuando como uma fonte de oxigênio, substituindo o aditivo tetraetil chumbo e reduzindo a emissão de CO₂^{3,4,9,18,24-27}. Esta adição contribui com a minimização da poluição, diminuição do preço da gasolina e aumentou a potência do motor^{3,9,24,25}. Entretanto, supõe-se que a adição de álcool à gasolina pode contribuir para o aumento das espécies metálicas no combustível^{26,27}.

O etanol apresenta um grande potencial para substituir a gasolina no futuro, já que a tecnologia dos motores movidos a álcool já está estabelecida, o combustível é renovável e a poluição proveniente destes motores são menores que a emitida pelos motores movidos a combustíveis derivados do petróleo^{24,25}.

A Tabela 03 apresenta os parâmetros, os valores aceitáveis e as metodologias de análise especificadas pela resolução nº 36 da ANP publicada em dezembro de 2005¹³. Nesta resolução encontram-se as especificações para álcool combustível, tanto para o álcool etílico anidro combustível (AEAC) quanto para o álcool etílico hidratado combustível (AEHC).

Tabela 03 – Especificações exigidas para álcool combustível, conforme a resolução da ANP nº 36/2005.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	ESPECIFICAÇÕES		MÉTODO	
		AEAC	AEHC	ABNT/NBR	ASTM (1)
Aspecto	-	(2)	(2)		Visual
Cor	-	(3)	(4)		Visual
Acidez total (como ácido acético), máx.	mg/L	30	30	9866	D 1613
Condutividade elétrica, máx	µS/m	500	500	10547	D 1125
Massa específica a 20°C	kg/m ³	791,5 máx.	807,6 a 811,0 (5)	5992	D 4052
Teor alcoólico	%INPM	99,3 mín.	92,6 a 93,8 (5)	5992	-
Potencial hidrogeniônico (pH)	-	-	6,0 a 8,0	10891	-
Resíduo por evaporação, máx. (6)	mg/100mL	-	5	8644	-
Teor de hidrocarbonetos, máx.(6)	%vol.	3,0	3,0	13993	-
Íon Cloreto, máx. (6)	mg/kg	-	1	10894 / 10895	D 512(7)
Teor de etanol, mín. (8)	%vol.	99,6	95,1	-	D 5501
Íon Sulfato, máx.(9)	mg/kg	-	4	10894/12120	-
Ferro, máx. (9)	mg/kg	-	5	11331	-
Sódio, máx. (9)	mg/kg	-	2	10422	-
Cobre, máx. (9) (10)	mg/kg	0,07	-	10893	-

(1) Poderão ser utilizados como métodos alternativos para avaliação das características nos casos de importação do álcool, com exceção do método ASTM D4052, que poderá ser sempre utilizado como método alternativo para a determinação da massa específica.

(2) Límpido e isento de impurezas.

(3) Incolor antes da adição de corante, segundo especificação constante da Tabela II deste Regulamento Técnico, que deverá ser adicionado no teor de 15 mg/L proporcionando ao produto a cor laranja.

(4) Incolor.

(5) Aplicam-se na Importação, Distribuição e Revenda os seguintes limites para massa específica e teor alcoólico do AEHC: 805,0 a 811,0 e 92,6 a 94,7 respectivamente.

(6) Limite requerido na Importação, Distribuição e Revenda, não sendo exigida esta análise para emissão do Certificado da Qualidade pelos Produtores.

(7) Procedimento C e modificação constante na ASTM D4806.

(8) Requerido quando o álcool não for produzido por via fermentativa a partir da cana-de-açúcar ou em caso de dúvida quando da possibilidade de contaminação por outros tipos de álcool.

(9) O produtor deverá transcrever no Certificado da Qualidade o resultado obtido na última determinação quinzenal, conforme previsto no § 1º do Art.5º da presente Resolução.

(10) Deverá ser determinado no AEAC que tiver sido transportado ou produzido em local que possua equipamentos ou linhas de cobre, ou ligas que contenham este metal.

1.1.4 – Derivados de óleos vegetais

O número de pesquisas à procura por biocombustíveis alternativos para a substituição parcial ou total do óleo diesel fóssil é cada vez mais crescente²⁸. Esta busca é motivada por fatores econômicos, sociais e ambientais, pois a procura pelos derivados de petróleo é maior a cada ano¹⁵.

Com o aumento da demanda e com as limitações da oferta do produto, o preço do petróleo e seus derivados aumenta em ritmo acelerado. Com a possibilidade do emprego de combustíveis alternativos, a dependência dos derivados do petróleo diminui, sendo ainda possível, o aumento da produção de biomassa específica para esta finalidade. A busca por biocombustíveis também pode beneficiar a sociedade, principalmente a população que sobrevive da agricultura. Pode-se encontrar na literatura, por exemplo, trabalhos que utilizam espécies nativas ou adaptáveis ao sertão nordestino, como a mamona e o girassol, para a produção de combustíveis renováveis²⁸⁻³⁰. O benefício ambiental ocorre à medida que se opta por fontes renováveis, praticamente isentas de enxofre e compostos aromáticos, e também devido a emissão dos gases provenientes da queima dos biocombustíveis serem integrantes do ciclo curto do carbono, amenizando o efeito estufa^{28,30}. A reutilização ou o aproveitamento de subprodutos da indústria alimentícia também são propostos^{28,31}.

Apesar de atualmente se empregar, em maior quantidade, o óleo diesel fóssil como combustíveis para os motores movidos pelo ciclo Diesel, o combustível inicialmente testado neste tipo de motor pelo seu inventor foi o óleo vegetal extraído do amendoim^{28,30}. Mas em virtude da abundância do petróleo e a facilidade em extrair o diesel do óleo cru, o combustível fóssil foi preferido³².

Na década de 70, o Brasil lançou o programa “Pró-óleo”. Esta campanha era semelhante ao Proálcool, mas com enfoque no óleo diesel. Desta forma, foi proposto a comercialização de uma mistura contendo 30% de óleo vegetal ao óleo diesel fóssil, sendo a composição variada durante certo período até que o

óleo diesel fosse integralmente substituído pelo óleo vegetal. Mas devido a razões econômicas este programa foi esquecido^{32,33}.

Com proposta semelhante ao pró-óleo, em 2004 o Brasil lançou o Programa Nacional de Agroenergia e o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. Em janeiro de 2005, por meio da lei nº 11.097, foi determinada a obrigatoriedade da comercialização de óleo diesel contendo 2% de biodiesel, conhecido como “B2”. A proposta futura, entre 2008 e 2013, é que a composição do óleo diesel comercializado passe a ter 5% de óleo vegetal, e que nos anos seguintes sua composição seja variada até a substituição do óleo diesel pelo biodiesel (B100)^{30,32,33}.

As principais vias de obtenção de biocombustíveis derivados de óleos vegetais e gorduras animais são: a esterificação, a transesterificação e o craqueamento térmico³³⁻⁴². A esterificação consiste na formação de um éster (biodiesel) por meio da reação de um ácido carboxílico com um álcool em meio ácido. A transesterificação é a formação de ésteres etílicos ou metílicos (biodiesel) pela reação de triacilglicerídeo com um álcool na presença de catalisador, ácido ou básico. O craqueamento térmico é o processo que emprega a temperatura para quebrar cadeias moleculares grandes e produzir hidrocarbonetos de cadeias menores (bio-óleo), água e CO₂^{34,35,42}.

1.1.4.1 – Biodiesel

O Brasil é um grande produtor de soja, sendo atualmente o segundo maior exportador do grão deste vegetal para o mundo, ficando atrás apenas dos Estados Unidos⁴³. O óleo vegetal é um dos principais produtos derivados da soja, sendo facilmente obtido pelo processo de esmagamento dos grãos^{31,32}.

Os óleos vegetais em geral, possuem um alto teor de ácidos graxos e mono, di e triglicerídeos. Estas substâncias podem sofrer as reações de esterificação ou transesterificação, como ilustradas nas Figuras 01 e 02, e produzir ésteres com propriedades semelhantes ao diesel fóssil^{28,30}.

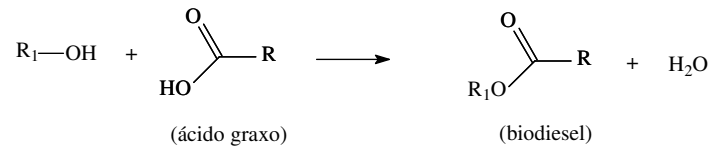


Figura 01 – Reação de esterificação do ácido graxo

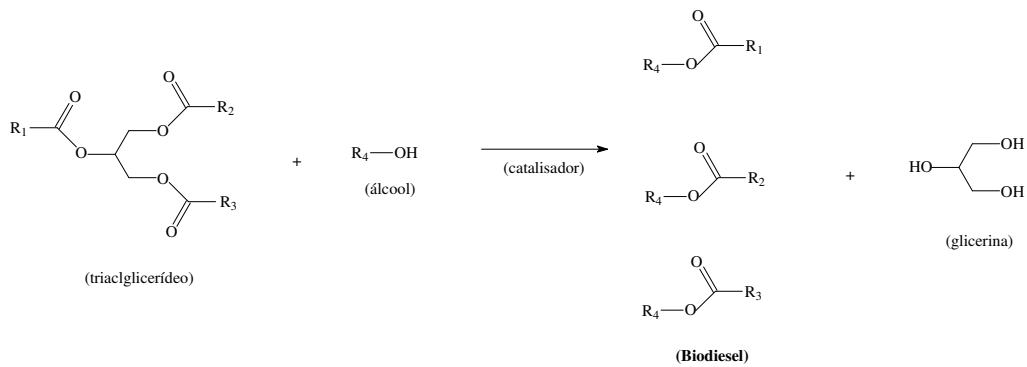


Figura 02 – Reação de transesterificação do triglicerídeo

Costa-Neto e colaboradores²⁸ utilizaram a transesterificação do óleo de soja já utilizado, para a obtenção de biodiesel, demonstrando a possibilidade de reutilização de rejeitos para produzir energia

A Tabela 04 apresenta os parâmetros, os valores aceitáveis e as metodologias de análise para biodiesel especificadas pela resolução nº 07 da ANP, publicada em março de 2008¹³.

Tabela 04 – Especificações exigidas para biodiesel combustível, conforme a resolução da ANP nº 07/2008.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx.	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679 -
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342	-	EN 14103
Resíduo de carbono	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano	-	Anotar	-	613 6890	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448	664	- EN 14104
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341	6584	- EN 14105 EN 14106
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344	6584	- EN 14105
Mono, di, triacilglicerol	% massa	Anotar	15342 15344	6584	- EN 14105
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	6	-	-	EN 14112

1.1.4.2 – Bio-óleo

A obtenção de óleo combustível, com propriedades semelhantes ao diesel, pelo craqueamento térmico de óleos vegetais, já foi utilizada para suprir as necessidades de alguns países em situações emergenciais, como por exemplos, durante as Guerras Mundiais³².

Os óleos vegetais, como já dito, possuem ácidos graxos de longas cadeias em sua composição. Estas substâncias podem ter suas moléculas rompidas, gerando hidrocarbonetos menores, pelo simples aquecimento do óleo vegetal (Figura 03)²⁸⁻³². A mistura dos hidrocarbonetos formados apresenta uma alta semelhança com o diesel e pode ser utilizada como fonte de energia para os motores.

Uma das principais diferenças entre o bio-óleo e o biodiesel é que no processo de craqueamento ocorre uma formação descontrolada dos produtos, podendo ocorrer variações consideráveis na composição de cada óleo craqueado. Já o processo de transesterificação tende a favorecer a formação de determinadas moléculas.

Mesmo que o bio-óleo possa apresentar diferentes misturas a cada procedimento, o craqueamento térmico possui vantagens como a simplicidade do seu sistema e etapas de purificação do produto são desnecessárias.

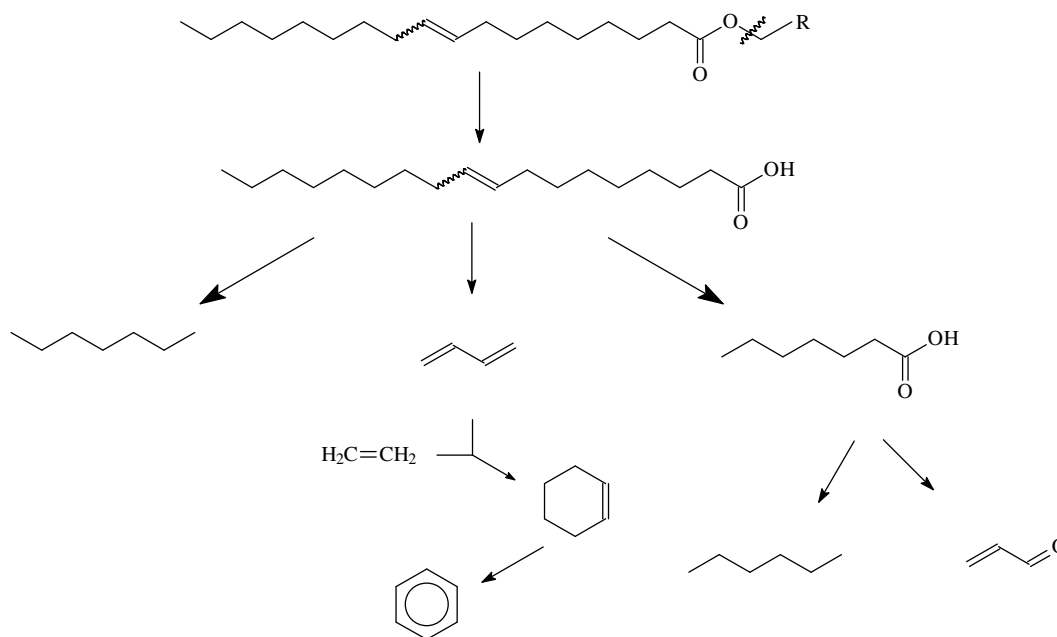


Figura 03 – Reações ocorridas no craqueamento do óleo vegetal

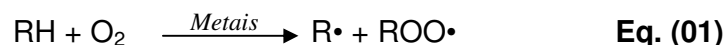
Schwab e colaboradores⁴² estudaram a decomposição térmica do óleo de soja e compararam o produto obtido com o diesel derivado do petróleo. Neste trabalho pode-se verificar a grande potencialidade do bio-óleo de soja em ser utilizado como combustível para os motores a diesel.

1.2 – Metais em combustíveis

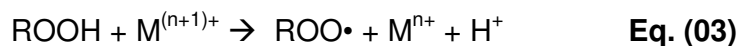
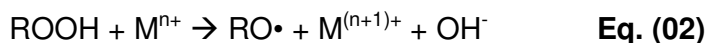
No Brasil, a concentração máxima de alguns metais presentes em combustíveis, como ferro, cobre e sódio, são estabelecidas por legislação, onde cada limite varia de acordo com o tipo de combustível³.

Não é desejável a presença de íons metálicos ou compostos organometálicos nos combustíveis, pois estes podem causar problemas ao motor, mesmo em baixas concentrações. Problemas como aceleração do processo de corrosão e acúmulo de precipitado (sujeira), como também a diminuição do desempenho do motor, devido a reações de oxidação dos combustíveis catalisadas pelas espécies metálicas, degradando sua estabilidade térmica podendo chegar à inutilização do combustível^{3,5,24-27,44,45}. A contribuição dos metais para a formação de gomas é relatada desde a década de 1930⁴⁶.

Sugere-se que os metais dissolvidos nos combustíveis possam desencadear a reação de peroxidação dos hidrocarbonetos, conforme a reação descrita abaixo⁴⁶.



A decomposição de hidroperóxidos, catalisada por metais, também pode acelerar a reação de peroxidação dos hidrocarbonetos. Abaixo seguem as reações sugeridas para esta decomposição⁴⁶.



Um artifício utilizado para impedir a degradação do combustível catalisada por íons metálicos é a adição de substâncias que contém moléculas capazes

de formarem complexos altamente estáveis com os metais. Na forma de complexo, as propriedades catalíticas dos metais são diminuídas podendo chegar à neutralização. Em contrapartida esta adição torna o preço do combustível mais elevado⁴⁶.

Elementos como arsênio, cádmio, mercúrio, chumbo e tálio são metais tóxicos e, se presentes nos combustíveis, podem ser emitidos para a atmosfera durante o funcionamento do motor, prejudicando então o meio ambiente^{24,25,44}.

A introdução indesejada de íons metálicos ou compostos organometálicos nos combustíveis pode ocorrer em vários momentos, desde a sua produção até as bombas dos postos de abastecimento. O surgimento de metais pode ocorrer durante o processo de destilação, quando o petróleo entra em contato com superfícies metálicas dos dutos, durante a estocagem, quando o petróleo bruto ou os seus derivados são armazenados em barris de metal, na refinaria, durante a manipulação do combustível, nos caminhões tanques, onde o reservatório é de metal ou nos reservatórios dos postos de abastecimento²⁴⁻²⁶. No caso de biocombustíveis, os metais podem já estar presentes nas plantas, sendo acumulados durante o crescimento do vegetal^{3,24}.

1.3 – Análise de metais em combustível

Atualmente se encontram trabalhos que sugerem metodologias alternativas distintas para a determinação de espécies metálicas em combustíveis^{1,3-5,24-27}.

A determinação de metais em combustíveis não é uma tarefa fácil, pois a concentração destes elementos neste tipo de amostra é baixa, sendo então necessária a utilização de metodologias de alta sensibilidade^{3,24,44}.

A determinação de elementos traços em combustíveis é complicada, uma vez que a baixa viscosidade e a baixa tensão superficial provocam uma injeção ineficiente da amostra no atomizador^{45,48}. Além disso, as soluções padrões corretas para se construir uma curva de calibração são compostas por

espécies organometálicas, mas o alto custo destes padrões é uma grande desvantagem⁴⁸.

Uma alternativa para a análise de combustíveis utilizando-se padrões aquosos é a mineralização da amostra, empregando-se ácidos oxidantes, podendo ser assistida por microondas para acelerar a decomposição da matéria orgânica. Este tipo de procedimento não é o mais viável, em virtude da possibilidade de contaminação da amostra e perda do analito durante a digestão, além de ser um processo moroso^{45,48,49}.

Outra possibilidade de prévio tratamento de combustível é a formação de emulsões, submetendo a amostra em um sistema ternário (combustível, água e emulsificador)^{45,48}. A mistura final pode ser quantificada utilizando-se padrões aquosos.

Para a quantificação de metais nos combustíveis, uma das técnicas mais utilizadas é a espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS). Também sugerem-se a espectrometria de absorção atômica eletrotérmica (ETAAS) devido sua tolerância para altas concentrações de compostos orgânicos^{3,25,26,45}. Técnicas altamente sensíveis, como espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) também são usadas, mas empregadas em menor escala, devido ao alto custo do equipamento e os diversos interferentes⁴⁴.

Além da baixa concentração de metais nos combustíveis, que demanda o emprego de um pré-tratamento da amostra como artifícios para um aumento do sinal analítico, não é conveniente a introdução direta de combustíveis nos espectrômetros FAAS, pois este tipo de amostra pode tornar a chama extremamente instável devido ao alto teor de combustíveis (amostra, acetileno e óxido nítrico) e a deposição de fuligem no queimador durante a análise^{26,45}.

Alguns autores utilizam a pré-concentração de metais em materiais trocadores iônicos, o que melhora significativamente o limite de detecção das técnicas, além de eliminar a fase orgânica que é uma matriz complexa para análise em espectrômetros^{3,24-26}.

Não só a espectroscopia, mas também a eletroquímica é utilizada na determinação de metais, tendo como vantagem o baixo custo dos

equipamentos necessários para realização da análise. A voltametria de redissolução anódica apresenta bons limites de detecção e pode ser empregada para este tipo de análise^{24,25}.

Devido a falta de materiais de referência certificados para amostras de combustíveis, uma alternativa muito utilizada para determinar a exatidão das metodologias propostas é o teste de recuperação por meio de dopagem da amostra (spikes) com o analito desejado^{3,44}.

1.4 – Pré-concentração de metais

Substâncias que apresentam em sua estrutura bases de Lewis, são amplamente empregadas na determinação de metais. A metodologia consiste na pré-concentração dos metais na superfície do sólido, causada pela adsorção, seguida pela eluição e determinação dos íons em espectrômetros de absorção atômica. A presença de grupos contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio em sua estrutura, tornam as substâncias eficientes para a adsorção de espécies metálicas, podendo também tornar-se específica para alguns elementos e/ou estados de oxidação²⁴⁻²⁶.

1.4.1 – Pré-concentração com adsorção em Biopolímeros

A celulose é o biopolímero mais abundante, presente em todos os vegetais e possui diversos empregos. Este polímero apresenta algumas características desejadas para o emprego em pré-concentração, tais como estabilidade física e química, disponível pura em diversas formas²⁷.

A estrutura da celulose (Figura 04) pode ser facilmente modificada com grupos funcionais, por processos simples, tornando-se um material de alta capacidade de troca iônica^{27,50,51}. Os grupos funcionais são fixados na celulose devido a reatividade do grupo hidroxila presente no carbono 5 do monômero da celulose²⁷.

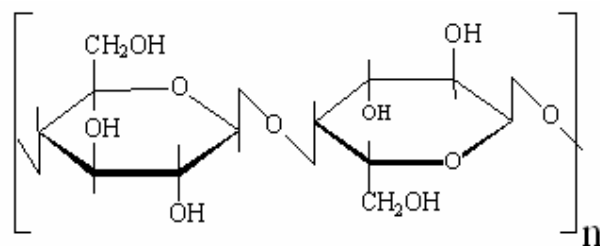


Figura 04 – Estrutura da cadeia polimérica da celulose

A fixação de grupos funcionais contendo nitrogênio, oxigênio, enxofre e fósforo na cadeia polimérica, provêm sítios quelantes à celulose, possibilitando a adsorção de íons metálicos assim como as sílicas modificadas. Estes biopolímeros modificados podem ser utilizados para a pré-concentração de metais, seja em meio aquoso ou em meio não aquoso^{27,50,51}.

Assim como a celulose, outros tipos de biopolímeros já são empregados na pré-concentração de metais, como turfas, substâncias húmicas, quitina, quitosana⁵²⁻⁵⁵. A quitosana e a quitina são substâncias que possuem estruturas poliméricas definidas, apresentando em suas cadeias grupos contendo nitrogênio, o que proporcionam uma boa capacidade de interação com os íons metálicos.

1.5 – Quitina

Em 1811, o químico e farmacêutico Henri Braconnot isolou uma substância presente em fungos, e logo percebeu que se tratava de um material diferente daquele encontrado nas madeiras (celulose). Em 1823, o também francês Odier, observou que as carapaças dos insetos continham uma substância insolúvel, a qual acreditou ser a matéria-prima básica para a formação do exoesqueleto de todos os insetos, e a denominou “Quitina”, que em grego significa cobertura, túnica ou envelope. Odier também verificou a semelhança entre a quitina isolada dos crustáceos e a substância insolúvel

presente nos tecidos vegetais. Apenas em 1843, o químico Anselme Payen detectou a presença de nitrogênio na estrutura da quitina^{56,57}.

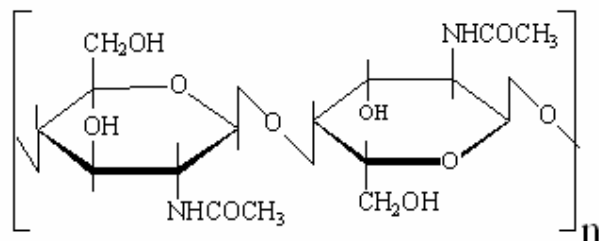


Figura 05 – Estrutura da cadeia polimérica da quitina

A quitina (Figura 05) é um polímero linear, formado pelo monômero N-acetil-2-amino-2-dioxi-D-glicopiranosose unidos por ligações glicosídicas (1 → 4). Este polissacarídeo pode ser representado pela fórmula geral $(C_8H_{13}O_5N)_n$ e estruturalmente se assemelha à celulose, Figura 04. Sua principal diferença se encontra no grupo funcional ligado ao carbono 2 do monômero⁵⁶⁻⁵⁹.

A quitina é o segundo biopolímero mais abundante na natureza, sendo sintetizada por um grande número de organismos vivos, ficando atrás somente da celulose. Este material ocorre naturalmente em formas cristalinas e é o componente majoritário do exoesqueleto dos artrópodes, presente também nas paredes celulares de alguns vegetais. Para alguns seres vivos, a quitina é sintetizada em locais onde é necessário algum reforço estrutural⁵⁶⁻⁵⁹.

A quitina é um polímero insolúvel em água e em muitos solventes orgânicos, entretanto ao interagir com cloreto de lítio é solúvel em solução de dimetilacetamida ou N-metil-2-pirrolidona, também é solúvel em metanol saturado com cloreto de cálcio, álcool hexafluorisopropil e outros poucos meios. Esta insolubilidade é um grande problema, que dificulta o desenvolvimento de processos e aplicações do polímero. Este problema também limita o conhecimento das propriedades físicas da quitina em solução⁵⁶⁻⁵⁹.

A quitina pode ser encontrada naturalmente em três diferentes formas, α , β e γ , onde a forma mais conhecida é a α -quitina seguida pela β -quitina e a forma γ -quitina é uma variável da α -quitina, sendo pouco conhecida devida sua

baixa ocorrência natural^{56,58,59}. Suas formas podem ser distinguidas por análises em infravermelho, RMN de estado sólido e difração de raios X⁵⁸.

As cadeias poliméricas da quitina são organizadas em camadas, onde estas são firmemente presas por várias ligações de hidrogênio. A α -quitina apresenta mais interações entre as camadas do que a β -quitina, devido suas distribuições diferentes de moléculas anti-paralelas ao longo da cadeia polimérica, fazendo com que as duas formas apresentem estruturas cristalinas diferentes^{58,59}.

A quitina na forma β pode ser convertida na forma α por meio de um ataque ácido, com HNO₃ concentrado ou HCl 6-8 molar. O ácido ataca as interações de hidrogênio inter e intra-camadas da β -quitina e quando se recristaliza o polímero, após a retirada do ácido, a estrutura obtida é a α -quitina. Esta conversão é irreversível, indicando que a forma α é mais termodinamicamente estável que a forma β ⁵⁸.

Alguns derivados da quitina são obtidos por meio de transformações simples, sendo a quitosana o derivado mais estudado. Derivados como a carboximetilquitina, hidroxipropilquitina, mercaptoquitina e outros são estudados em menor escala⁵⁸.

1.6 – Quitosana

A quitosana é o principal derivado da quitina, obtida pelo processo de desacetilação do polímero primário (Figura 06), via tratamento alcalino ou via hidrólise enzimática. Em 1859, Rouget foi o primeiro cientista a relatar sobre este polímero⁵⁶⁻⁶⁰.

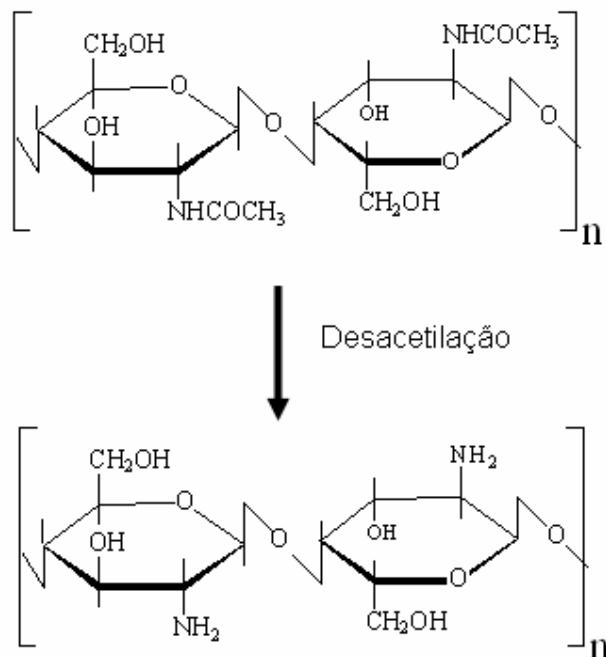


Figura 06 – Reação de desacetilação da quitina

Diferentemente da quitina, a quitosana não é tão abundante na natureza, sendo encontrada em alguns microorganismos. Desta forma, a quitosana é obtida em maior escala via desacetilação da quitina, ainda sendo considerada um biopolímero natural^{56,57}.

A quitina apresenta naturalmente em sua estrutura polimérica, monômeros N-glucosamina, porém sua cadeia não contém mais que 70% deste monômero. Com grau de desacetilação médio (\overline{GD}) acima de 70%, o biopolímero passa a ser denominado quitosana^{56,58}.

O grau médio de desacetilação ou o grau médio de acetilação (\overline{GA}) são alguns dos principais parâmetros de caracterização destes polímeros. Estes parâmetros são a média de unidades monoméricas desacetiladas ou acetiladas do polímero, podendo ser determinadas por diversas metodologias, como espectroscopia na região do infravermelho, ultravioleta, RMN H^1 e C^{13} , análise térmica, cromatografia líquida de alta eficiência, cromatografia gasosa, potenciometria, entre outras, sendo a mais comum a determinação por meio do espectro de infravermelho do polímero⁵⁶⁻⁶⁰.

Ao contrário da quitina, a quitosana é solúvel em muitos ácidos orgânicos diluídos, mas também é insolúvel em solventes orgânicos e em soluções ácidas com pH maiores que 6,5. A solubilização da quitosana ocorre devido a protonação do grupo amina⁵⁶⁻⁶⁰.

O Japão, em 1971, foi o primeiro país a produzir em escala industrial a quitosana, sendo que em 1986 passou a ter 15 indústrias produtoras de quitina e quitosana. Este interesse deve-se ao fato do Japão acreditar que a quitosana será um material muito importante no futuro⁵⁶.

A matéria prima mais barata para a produção da quitina e quitosana tem sido os rejeitos de crustáceos, entre eles os caranguejos, camarões e lagosta^{56,58}. O Brasil produz uma grande quantidade de rejeitos de frutos do mar, por exemplo no nordeste onde se tem um grande consumo de caranguejos durante as “caranguejadas”, evento típico no ceará e outros estados nordestinos que ocorrem semanalmente.

O aproveitamento destes rejeitos, também pode ser uma fonte alternativa de rendimentos para os pescadores destas regiões, promovendo uma melhora sócio-econômica para esta classe trabalhadora⁶⁰. Estes biopolímeros podem ser encontrados em espécies comuns brasileiras, como no camarão-rosa, no caranguejo uçá e na lagosta⁵⁶. Dados de 1999 estimam a produção industrial de quitina, a partir de rejeitos de crustáceos, em 50.000 toneladas, onde os EUA são responsáveis por aproximadamente 15.000 ton⁵⁷.

A obtenção da quitina e quitosana a partir de resíduos de crustáceos pode ser sumarizado em três etapas principais, são elas: I) desproteínização em meio alcalino diluído, uma vez que geralmente se encontram associadas a proteínas; II) desmineralização em meio ácido diluído, devido a presença de carbonatos de cálcio; e III) desacetilação em meio alcalino concentrado, para se obter a quitosana. Ajustes nas etapas são necessários dependendo da matéria-prima e/ou finalidade^{56,58,59}.

Algumas vantagens da quitina e da quitosana é que são biopolímeros extraídos de rejeitos industriais, possuem fontes renováveis, não-tóxicos, são inertes no trato gastrointestinal dos mamíferos, são facilmente biodegradados,

disponíveis em diversas formas (pó, grão, membrana, esponja, algodão, fibra, fios e géis) e apresentam sítios doadores de elétrons^{56,58}.

Estas características possibilitam o emprego destes polímeros em diversas áreas, seja na alimentícia, farmacêutica, médica, têxtil, ambiental e outras⁵⁶⁻⁶⁰. Estes materiais podem ainda ser modificados e, conseqüentemente, tornarem-se mais versáteis ou mais específicos para determinada função^{56,58,60}. O uso da quitina e quitosana vem sendo cada vez mais sugerido, a medida que se testa suas propriedades frente a materiais já utilizados para determinados fins e geralmente estes biopolímeros mostram-se mais vantajosos⁵⁶.

Os grupos acetamino e amino contido na quitina e quitosana, respectivamente, tornam estes polímeros mais reativos que a celulose, a qual apresenta grupos hidroxil reativos. Entretanto, o grupo amino torna a quitosana mais suscetível a modificações que a quitina^{56,57,59,60}.

1.7 – Microesferas de quitosana

Como dito anteriormente, a quitosana pode ser disponibilizada em diversas formas, sendo que a microesfera de quitosana é amplamente empregada em sistemas de pré-concentração^{55,61-64}. As microesferas de quitosana apresentam uma área superficial maior que as partículas em pó, o que proporciona à este material uma maior capacidade de adsorção de íons metálicos⁵⁵.

As microesferas podem ser formadas por técnicas variadas, onde a atomização (*spray dryer*) e coagulação são as mais optadas pelos pesquisadores. A atomização consiste em dispersar uma solução de quitosana em ácido acético, com o auxílio de um forte fluxo de gás e um atomizador (nebulizador), sendo as microesferas secas por uma fonte térmica. A coagulação é um procedimento simples e não necessita de aparatos sofisticados. Nesta metodologia uma solução de quitosana em ácido acético é gotejada em uma solução de hidróxido de sódio e, no momento em que as soluções entram em contato, a quitosana se solidifica^{61-63, 65-68}.

1.8 - Glutaraldeído

Alguns trabalhos^{61,62,69} utilizam o glutaraldeído para modificar a estrutura polimérica da quitina e quitosana. Este composto contém em sua estrutura dois grupos formila, que reagem facilmente com grupos amino e tiol⁵⁶.

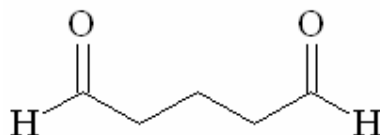


Figura 07 – Estrutura molecular do glutaraldeído

O glutaraldeído (Figura 07) é normalmente utilizado para reticular a quitina e a quitosana, pois age como um formador de ligações cruzadas. Nesta reação, Figura 08, acredita-se que são formadas bases de Schiff, entretanto há autores que supõem que para cada molécula de glutaraldeído, apenas um grupo aldeído forma a base de Schiff e o outro permanece livre. Há também dúvidas se cada ligação cruzada é formada por mais de uma molécula de glutaraldeído⁵⁶.

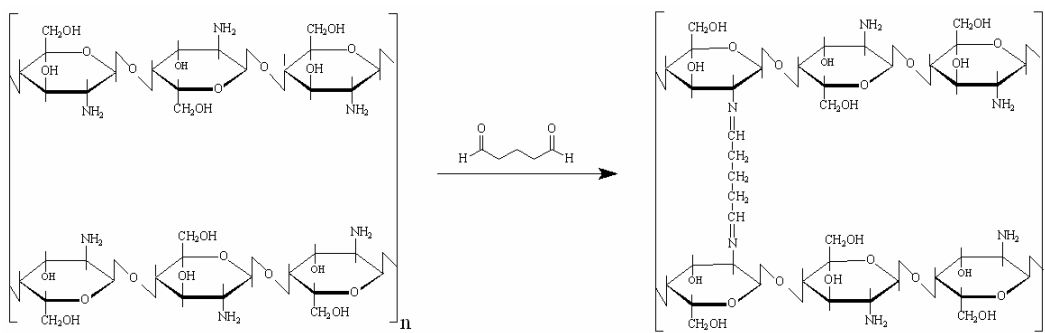


Figura 08 – Reação de reticulação da quitosana com glutaraldeído

A modificação de quitina e quitosana com glutaraldeído é estudada devido ao fato destes biopolímeros, *in natura*, já apresentarem uma capacidade de adsorver cátions metálicos e também por outros materiais terem esta mesma propriedade após modificação com glutaraldeído^{56,57,59,60}. Outra vantagem da

reticulação é a resistência mecânica do produto e a resistência a variações de pH e temperatura⁵⁶.

A capacidade de adsorção de cátions metálicos pode ser relacionada com os grupos doadores de elétron, acetamino e amino, como também pode ser relacionada com os grupos aldeído não reagidos do glutaraldeído⁵⁶.

O complexo formado entre o biopolímero e o cátion metálico dependerá da forma física do material, pó, gel, fibra, filme, etc. Outra variável é o \overline{GD} do polímero e sua distribuição ao longo da cadeia, sendo obtido melhores adsorções com quitosanas com alto grau de desacetilação^{57,58}. A natureza do cátion também é uma importante variável, já havendo trabalhos que citam algumas ordens de afinidade como a seguinte: $\text{Cu}^{2+} \gg \text{Hg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} \sim \text{Ca}^{2+}$; $\text{Eur}^{3+} > \text{Nd}^{3+} > \text{Cr}^{3+} \sim \text{Pr}^{3+}$ ⁵⁸.

2.0 – Objetivos

2.1 – Objetivo Geral

Analisar os metais cobre, níquel e zinco presentes em diferentes combustíveis utilizando a quitosana como adsorvente para pré-concentrar os elementos seguido pela quantificação em espectrômetro de absorção atômica por chama.

2.2 – Objetivos Específicos

- I. Sintetizar e caracterizar biodiesel a partir do óleo de soja
- II. Sintetizar e caracterizar bio-óleo pelo processo de craqueamento do óleo de soja
- III. Caracterizar a quitosana comercial
- IV. Preparar e caracterizar as microesferas de quitosana;
- V. Determinar as isotermas de adsorção para cobre, níquel e zinco em quitosana nos combustíveis fósseis (gasolina e diesel) e biocombustíveis (álcool, biodiesel e bio-óleo); e
- VI. Aplicar as microesferas de quitosana na pré-concentração de Cu, Ni e Zn em amostras de combustíveis: álcool hidratado, gasolina comum, diesel comum, biodiesel e bio-óleo

3.0 – Experimental

3.1 – Limpeza de vidrarias

Todas as vidrarias utilizadas no trabalho foram lavadas em abundância com detergente, enxaguadas com água desionizada e mantidas submersas em banho de HNO₃ 10% (v/v) por 48 h. Posteriormente as mesmas foram enxaguadas com água desionizada.

3.2 – Reagentes

A quitosana utilizada no trabalho foi adquirida na forma de pó produzida pela empresa Polymar Ciência e Nutrição S/A. Os reagentes químicos empregados apresentavam alto grau de pureza (P.A.). Os padrões elementares certificados, utilizado para a construção das curvas de calibração nos espectrômetros, foram produzidos pela Alpha Resources.

3.3 – Síntese do biodiesel

Inicialmente preparou-se uma solução de metóxido a partir do metanol (40,0 mL) e hidróxido de potássio (1,0 g), onde a mistura foi agitada até a completa solubilização da base. Adicionaram-se a esta solução 100 mL de óleo de soja comercial, e em seguida a mistura foi submetida a agitação constante à temperatura de 80 °C por 2 h em um sistema de refluxo.

Ao completar o tempo de reação, o excesso de metanol presente no produto foi eliminado por evaporação, utilizando-se um rota-evaporador (Marconi MA120). Depois de eliminar o resíduo de metanol, o biodiesel foi submetido a um processo de lavagem, com a finalidade de se obter um óleo mais puro, isento de subprodutos e reagentes não consumidos.

O processo de lavagem foi realizado em um funil de decantação, onde a primeira etapa foi a remoção do excesso de hidróxido, adicionando-se uma solução de ácido fosfórico 5% (v/v). Na segunda etapa utilizou-se água, para eliminar outras impurezas, especialmente a glicerina. Esta etapa foi realizada diversas vezes com o objetivo de remover ao máximo as impurezas.

A água remanescente no biodiesel foi eliminada pela adição de sulfato de magnésio, previamente seco em forno mufla a temperatura de 400 °C por um

período de 04 h. O agente secante foi mantido em contato com o óleo por uma hora e então a mistura biodiesel/sulfato de magnésio foi separada por filtração simples⁷⁰.

3.4 – Caracterização do biodiesel

A caracterização do biodiesel se deu por meio de análise do óleo em um equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência (Shimadzu CTO-20A), equipado com uma coluna *Shim-Pack VP-ODS* (C-18, 250 mm, 4.6 mm id) e um detector UV-VIS ($\lambda = 205 \text{ nm}$)³⁶.

Os analitos de interesse quantificados foram os ésteres metílicos, triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos e ácidos graxos, que são formados durante a reação de transesterificação do óleo vegetal.

3.5 – Síntese do bio-óleo

Para se obter o bio-óleo, empregou-se o processo de craqueamento térmico do óleo de soja. Para isso, foram adicionados 100,0 mL de óleo vegetal em um balão de fundo redondo de 250 mL, e este balão foi fixado em um sistema de destilação simples.

A temperatura do processo foi monitorada em dois pontos do sistema, sendo um no seio da reação e outro na cabeça de destilação, conforme Figura 09.

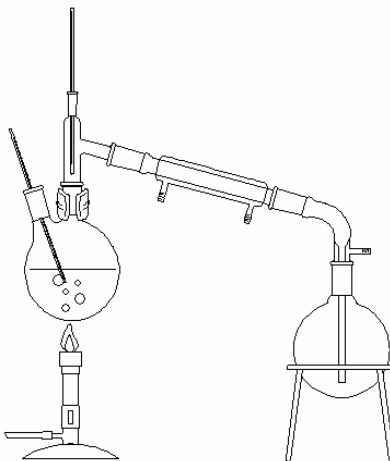


Figura 09 – Esquema do sistema de destilação utilizado no craqueamento do óleo de soja

O processo de craqueamento se desenvolveu até a temperatura do óleo atingir 400° C, sendo coletada como destilado uma mistura de óleo e água. Concluída a destilação, foram separadas as fases orgânica e aquosa da mistura, utilizando-se um funil de decantação.

3.6– Caracterização do bio-óleo

3.6.1 – Índice de acidez

Para determinar o índice de acidez (IA), foi transferido para um erlenmeyer 1,0 g da amostra, 10,0 g de uma solução 1:1 de tolueno e isopropanol e 3 gotas de solução etanólica de fenolftaleína 1,0 %, segundo o método AOCS Cd3d63⁷¹.

A mistura do erlenmeyer foi então titulada, realizando-se uma agitação constante, por uma solução etanólica de hidróxido de potássio 0,1 mol L⁻¹ padronizada até o ponto de viragem do indicador. Efetuou-se este ensaio em triplicata e a média dos volumes gastos foi inserida na Equação 04^{29,32,72}.

$$IA = \frac{V.C.56,1}{m} \quad \text{Eq. (04)}$$

Onde “V” é o volume gasto de titulante; “C” é a concentração do titulante; 56,1 é a massa molecular do KOH; e “m” é a massa de óleo utilizada.

3.6.2 – Densidade

A análise da densidade do óleo foi realizada em triplicata, sendo medida por um densímetro eletrônico Anton Paar (Modelo DMA 35N) em duas temperaturas distintas.

As amostras foram acomodadas em dois banhos térmicos, um mantido a 15° C e outro a 20° C. Após as amostras entrarem em equilíbrio térmico com os banhos, efetuou-se as medidas, conforme a norma ASTM D4052^{29,32,73}.

3.6.3 – Viscosidade cinemática

A viscosidade da amostra foi determinada em triplicata por um viscosímetro Herzog (modelo HVB-438), equipado com tubo capilar de ubbelohde e banho térmico, como sugerido pelo método ASTM D 445⁷⁴.

O tempo de escoamento do óleo pelo viscosímetro foi determinado e a viscosidade da amostra foi calculada utilizando-se a Equação 05^{29,32}.

$$\eta = t.C \quad \text{Eq. (05)}$$

Nesta equação, “ η ” (eta) representa a viscosidade, “t” representa o tempo de escoamento pelo viscosímetro em segundos e “C” representa a constante inerente às dimensões do viscosímetro empregado.

3.6.4 – Índice de cetano

Para a determinação do índice de cetano (IC), destilou-se 100 mL da amostra de bio-óleo em um destilador automático Herzog (modelo HDA 627),

de acordo com o método ASTM D86⁷⁵. O equipamento forneceu as temperaturas do processo de destilação, e estas foram anotadas.

De posse das temperaturas a 10, 50 e 90 % do volume do destilado e da densidade da amostra, calculou-se o índice de cetano utilizando a Equação 06. O intervalo aceitável pela ANP para este parâmetro em óleo diesel é de 51 a 54^{13,29,32,76}.

$$IC = \{45,2 + (0,0892 \cdot T_{10N}) + T_{50N}[0,131 + (0,901 \cdot B)] + T_{90N}[0,0523 - (0,420 \cdot B)] + 0,00049[(T_{10N})^2 - (T_{90N})^2] + (107,0 \cdot B) + (60,0 \cdot B^2)\} \quad \text{Eq. (06)}$$

Onde:

- $B = [e^{(-3,5 \cdot DN)}] - 1$;
- $D =$ Densidade a 15 °C, determinada pelo método ASTM D 1298;
- $DN = D - 0,85$;
- T_{10} , T_{50} e $T_{90} =$ São as temperaturas a 10, 50 e 90 % de líquido destilado, em °C, corrigidas para pressão barométrica padrão;
- $T_{10N} = T_{10} - 215$;
- $T_{50N} = T_{50} - 260$; e
- $T_{90N} = T_{90} - 310$.

3.6.5 – Corrosão ao cobre

Em um tubo de ensaio, adicionaram-se 30 mL de bio-óleo e uma lâmina de cobre polida. Em seguida, o frasco foi mantido em banho-maria a uma temperatura de $50,0 \pm 1,0$ °C durante um período de $03 \text{ h} \pm 5 \text{ min}$.

Findado o tempo, a lâmina de cobre foi retirada do tubo de ensaio e interpretou-se o grau de corrosão, comparando-a com uma placa de referência conforme o método ASTM D130 determina^{32,77}.

3.6.6 – Resíduo de carbono

Para se determinar o resíduo de carbono do bio-óleo de acordo com o método ASTM D189⁷⁸, adicionaram-se 10,0 g da amostra em um cadinho de porcelana previamente pesado. Utilizando um bico de Bunsen, aqueceu-se o cadinho a altas temperaturas até que foi percebida a liberação de fumaça pelo óleo. Neste momento, o bico de Bunsen foi deslocado para a borda do recipiente, o que provocou a ignição dos vapores. Uma vez em combustão, aguardou-se a extinção espontânea da chama alimentada pelos vapores.

Após a extinção da chama, o cadinho foi novamente aquecido utilizando-se o bico de Bunsen até se tornar incandescente, manteve-se nesta situação enquanto havia a liberação de vapores.

Posteriormente, o cadinho foi transferido para um dessecador e aguardou-se o seu resfriamento. Em seguida a massa do resíduo foi medida e então se calculou a porcentagem em relação à massa inicial da amostra³².

3.6.7 – Ponto de fulgor

O ponto de fulgor do combustível foi determinado por um equipamento Pensky-Martens manual, conforme método ASTM D93⁷⁹, que consiste de um copo de bronze de dimensões especificadas, preenchido até uma determinada marca com a amostra a ser testada.

O recipiente é fechado com tampa também com dimensões especificadas, aquecido e agitado a taxas específicas. Uma fonte de chama é direcionada ao interior do copo a intervalos regulares simultaneamente com a interrupção da agitação, até que se perceba a labareda e se registre o ponto de fulgor³².

3.7 – Caracterização da quitosana

O grau médio de desacetilação da quitosana foi determinado por meio de 3 diferentes técnicas, titulação condutimétrica, espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H .

A possível presença de cobre, níquel e zinco na quitosana foi verificada pela degradação do material por um ataque ácido assistido por microondas e posterior quantificação em ICP AES.

3.7.1 – Titulação condutimétrica

A titulação condutimétrica foi realizada conforme sugerido por Fatibello-Filho e colaboradores⁸⁰. Em um béquer de 100 mL foram adicionados 200 mg de quitosana, 50 mL de água desionizada e 0,1 mL de HCl concentrado. Após a completa dissolução do biopolímero, a titulação foi desenvolvida com adições sucessivas de 0,1 mL de solução padronizada de hidróxido de sódio 0,17 mol L^{-1} . A titulação foi monitorada por um condutivímetro (Adamo modelo Mca150).

3.7.2 – Espectroscopia de infravermelho

A caracterização da quitosana por espectroscopia de infravermelho, como já dito, é uma técnica amplamente difundida e citada por vários autores^{56-60,81,82}. Para esta análise, preparou-se uma pastilha de brometo de potássio com 1,0 mg de pó de quitosana, previamente seca a 60° C e pressão reduzida por 12 horas. O espectro foi analisado na região de 4000 a 400 cm^{-1} em um equipamento de infravermelho com transformada de Fourier (Bomem MB Series)⁸².

3.7.3 – Ressonância magnética nuclear

O grau médio de desacetilação da quitosana também foi quantificado pela análise do biopolímero em um espectrômetro de ressonância magnética de 300 MHz (Varian Mercury Plus). A metodologia adotada foi a mesma empregada por Signini e Campana-Filho⁸³, onde dissolve-se 10,0 mg de quitosana em solução 1% de HCl (v/v) em água deutérica e as análises são realizadas à 80°C.

3.7.4 – Metais presentes na quitosana

A quitosana (0,25 g) foi transferida para um tubo de teflon e neste foram adicionados 5,0 mL de HNO₃ concentrado. Os frascos foram fechados e acondicionados nas cavidades de um sistema de digestão assistida por microondas (Milestone modelo Ethos D). O programa de digestão consistiu em aquecimento a 250 Watts por 20 minutos.

Os volumes dos digeridos foram completados até 10 mL com água desionizada e os elementos cobre, níquel e zinco foram determinados em ICP AES.

3.8 – Síntese das microesferas de quitosana

A preparação das micro-esferas de quitosana foi realizada conforme adaptações do método proposto por Rorrer e Hsien⁶¹. O sistema de gotejamento utilizado foi uma adaptação do sistema proposto por Dias e colaboradores⁶⁵.

O sistema de gotejamento (Figura 10) foi construído utilizando-se partes de uma caneta esferográfica (tubo externo, tubo da carga e tampa) e uma agulha de insulina (0,45 mm Ø; 13 mm). Um fluxo de ar de 5 mL min⁻¹ foi obtido com a ajuda de um compressor (Schulz modelo MSL 10ML/175).

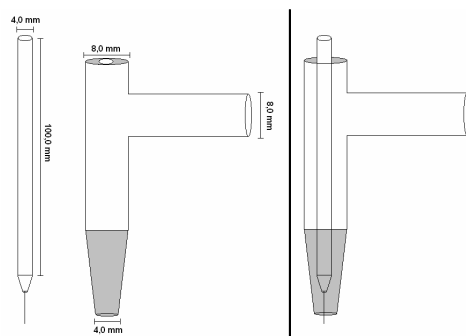


Figura 10 – Esquema do sistema de gotejamento

Uma solução de quitosana 10% (m/v) foi preparada em ácido acético 10% (v/v) e, com o auxílio de uma bomba peristáltica, foi gotejada a um fluxo de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ em uma solução coagulante de hidróxido de sódio 12% mantida sob leve agitação, como mostra a Figura 11. Em seguida, as micro-esferas gelificadas foram enxaguadas com água desionizada até pH 7,0.



Figura 11 – Esquema do sistema de preparação de microesferas por coagulação

Depois de neutralizadas, as microesferas gelificadas foram reticuladas em uma solução 25% de glutaraldeído, sem agitação por duas horas. Posteriormente, as microesferas reticuladas foram filtradas e lavadas com água desionizada em excesso, para retirar qualquer resíduo de glutaraldeído não reagido. Ao término do enxágüe, as microesferas foram imersas em acetona

por 24 h, para facilitar a extração de água, e depois secas a temperatura ambiente^{63,64,66}.

3.9 – Área superficial das microesferas

As áreas superficiais das amostras de quitosana (quitosana em pó, microesfera de quitosana sem reticulação e microesfera de quitosana reticulada) foram obtidas por meio da isoterma de adsorção de nitrogênio usando a equação de BET em um analisador Quantachrome (modelo Nova 2200). Uma secagem prévia do material foi realizada a 60° C em pressão reduzida por 12 horas.

3.10 – Isotermas de adsorção

Prepararam-se 03 soluções distintas, com concentração de 5 mmol L⁻¹ de cobre, níquel e zinco para os 05 diferentes meios: álcool, gasolina, diesel, biodiesel e bio-óleo. Para este preparo, as quantidades apropriadas de cloreto de cobre, cloreto de níquel e cloreto de zinco foram medidas e dissolvidas em álcool combustível, gasolina comum e diesel comum, adquiridos em posto de abastecimento, bem como em biodiesel e bio-óleo, preparados em laboratório, conforme descrito nos itens 3.3 e 3.5.

Por meio da diluição apropriada da solução de 5 mmol L⁻¹, prepararam-se 10 soluções de 50 mL em um gradiente de concentração para cada metal nos cinco combustíveis. Em cada solução do gradiente de concentração, foi adicionado 0,25 g de microesferas de quitosana. Também se prepararam ensaios em branco, ao adicionar 0,25 g de microesferas de quitosana em 50 mL de cada combustível. Em seguida, os frascos foram acomodados em uma mesa agitadora (Tecnal modelo TE 141) e submetidos à agitação constante por 12 h.

Ao término da agitação, alíquotas de 100 µL do sobrenadante das soluções foram diluídos em 10 mL de solução de dodecil sulfato de sódio 5%

(m/v). As microemulsões obtidas foram então quantificadas em um espectrômetro de absorção atômica por chama (Varian 220FS).

3.11 – Estudo de eluição

Em alguns trabalhos sobre pré-concentração de metais em trocadores iônicos, foram utilizadas soluções de concentrações variadas de HCl como eluente destes íons metálicos⁸⁴⁻⁸⁶.

Soluções distintas de 0,2 mg L⁻¹ de Cu, Ni e Zn foram preparadas, nos diferentes combustíveis estudados, por meio da diluição apropriada das soluções de aproximadamente 1000 mg L⁻¹ destes metais, também preparadas em seus respectivos meios.

Em frascos tipo “falcon” de 50 mL, foram adicionados 0,1 g de microesferas de quitosana e 25,0 mL de solução de cada combustível contendo 0,2 mg L⁻¹ dos metais. Após as adições das soluções, as microesferas ficaram em contato com os combustíveis por uma hora, sendo os frascos eventualmente agitados em um agitador automático de tubos (Quimis Q220A). Findado o tempo de adsorção, a mistura foi centrifugada e separada por decantação.

Ainda nos frascos “falcon”, adicionou-se 5,0 mL de soluções de ácido clorídrico nas concentrações 0,10, 0,25, 0,50, 1,0 e 1,5 mol L⁻¹. Estas soluções ficaram em contato com as micro-esferas por 30 min, com agitações periódicas em agitador automático. Terminado o tempo de eluição, a mistura foi centrifugada e separada por decantação.

As fases aquosas foram diretamente analisadas em um espectrômetro de absorção atômica por chama e os analitos (Cu, Ni e Zn) quantificados.

Para se comparar os dados obtidos pelo processo de pré-concentração em micro-esferas de quitosana, as soluções de 0,2 mg L⁻¹ de cada metal em cada combustível foram analisadas em espectrômetro de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado – ICP AES (Varian Liberty II Radial).

Para quantificar os metais em álcool combustível, empregou-se a metodologia utilizada por Brüning e Malm¹⁹. Realizou-se a pré-concentração de

50,0 mL da amostra por evaporação, aquecendo-se em chapa a 70°C até secura. Em seguida o resíduo foi solubilizado em 1,0 mL de ácido nítrico concentrado e o volume final foi completado até 5,0 mL. Posteriormente o diluído foi analisado.

As amostras de gasolina, diesel, biodiesel e bio-óleo foram analisadas em forma de microemulsão, conforme feito por Santelli e colaboradores⁸⁷. Em um balão volumétrico de 5,0 mL, adicionou-se 1,0 mL de amostra, 0,5 mL de HNO₃ concentrado, 0,5 mL de solução de Triton X-100 10% (v/v) e o volume foi completado com água desionizada. A mistura foi submetida a banho de ultrassom e agitada manualmente, em seguida a emulsão foi então analisada.

3.12 – Aplicação da metodologia em amostras comerciais

Em frascos plásticos, foram adicionados 100 mL de combustível (álcool, gasolina, diesel, biodiesel e bio-óleo), sem prévio tratamento, e 0,1 g de micro-esferas de quitosana. As micro-esferas foram mantidas em contato com os combustíveis por 01 h, e neste período os frascos foram periodicamente agitados em um agitador automático.

Em seguida as micro-esferas foram separadas por decantação e submersas em 5,0 mL de solução de ácido clorídrico 1,0 mol L⁻¹ por 30 minutos. O sobrenadante foi separado e analisado em FAAS.

O ensaio em branco foi preparado ao adicionar 0,1 g de micro-esferas de quitosana secas em 5,0 mL de HCl 1,0 mol L⁻¹, permitindo o ataque ácido por 30 minutos. Depois do intervalo de eluição, o sobrenadante foi separado e analisado em FAAS.

As amostras de combustível também foram analisadas em ICP AES, conforme descrito no item anterior, para comparar os dados obtidos pelo método de pré-concentração.

4.0 – Resultados e Discussão

4.1 – Síntese do biodiesel

Após a síntese do biodiesel, o procedimento de lavagem do produto foi uma etapa realizada com grande cautela, em razão das possíveis degradações do combustível desencadeadas por algumas impurezas.

A lavagem do produto com água em excesso, tem como maior finalidade a extração da glicerina presente no biodiesel. Esta substância pode reagir com o biodiesel e formar o mono, di e triglicerídeo, como mostrado na Figura 12³⁷.

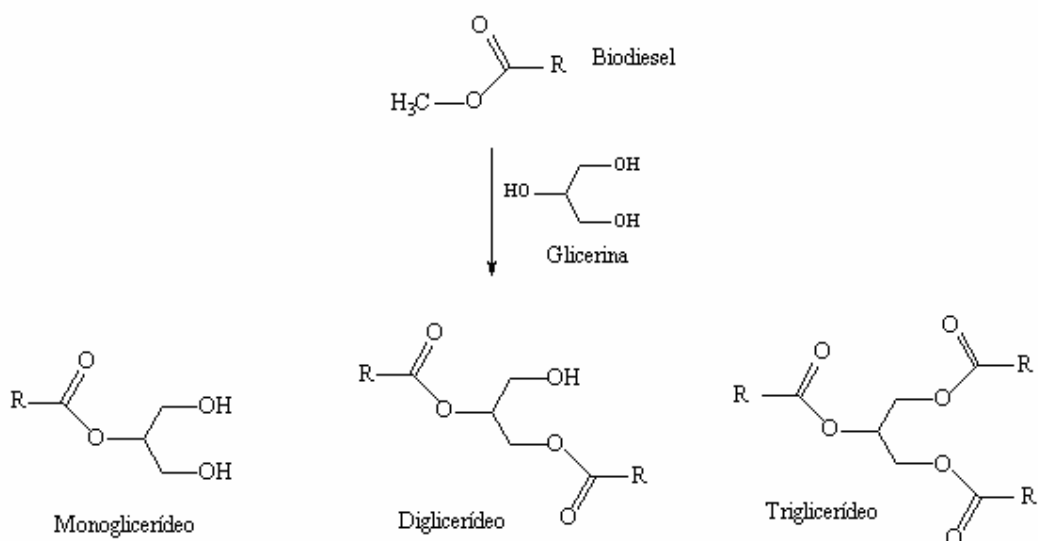


Figura 12 – Reação de glicérolise do biodiesel

A secagem do biodiesel utilizando sulfato de magnésio tem como objetivo a extração do resíduo de água, utilizada para a lavagem do produto. A água pode reagir também com o biodiesel e formar ácidos graxos (Figura 13)³⁷.

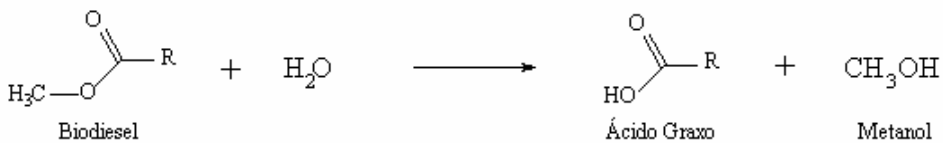


Figura 13 – Reação de hidrólise do biodiesel

4.2 – Caracterização do biodiesel

O resultado da reação de transesterificação de óleo de soja com metanol foi observado por HPLC, o qual comprovou que o produto final apresentou de 96 % de biodiesel, 1 % de triglicerídeo e 3 % de compostos não identificados. Diglicerídeos, monoglicerídeos e ácidos graxos não foram detectados.

4.3 – Caracterização do bio-óleo

O bio-óleo foi caracterizado ao se determinar os seguintes parâmetros: índice de acidez, densidade, viscosidade cinemática, índice de cetano, corrosão ao cobre, resíduo de carbono e ponto de fulgor. A Tabela 05 apresenta os resultados para estes parâmetros, determinados na amostra de bio-óleo, bem como os valores exigidos pela ANP para o óleo diesel. A maioria dos parâmetros desta amostra de bio-óleo se encontra de acordo com as normas da ANP. O resíduo de carbono foi superior a norma nacional e o índice de cetano foi inferior ao do diesel de petróleo. Porém, estes dados estão condizentes com os valores de bio-óleo encontrado na literatura³⁴.

Tabela 05 – Resultados da caracterização do bio-óleo e valores exigidos pela ANP para o diesel originário do petróleo.

		Bio-óleo	Diesel de petróleo ¹³
Densidade 20°C (Kg/m ³)		872,5	820-880
Viscosidade 40°C (mm ² /s)		4,93	2,0-5,0
Índice de acidez (mg KOH/g de óleo)		90,15	---
Destilação automática (°C)	10 %	147,2	anotar
	50 %	293,1	245-310
	85 %	318,8	370 (max)
	90%	345,2	370 (max)
Ponto de fulgor (°C)		64	38 (min)
Índice de cetano		36,7	51 - 54
Corrosão ao cobre		1	1
Resíduo de carbono (%)		0,51	0,25

4.4– Caracterização da quitosana

4.4.1 – Titulação condutimétrica

Ao realizar a titulação condutimétrica, coletaram-se os dados de condutividade no titulado após cada adição de titulante. Utilizando-se os valores de condutividade e os respectivos volumes de titulante adicionados, pode-se construir uma curva condutimétrica, ilustrada na Figura 14.

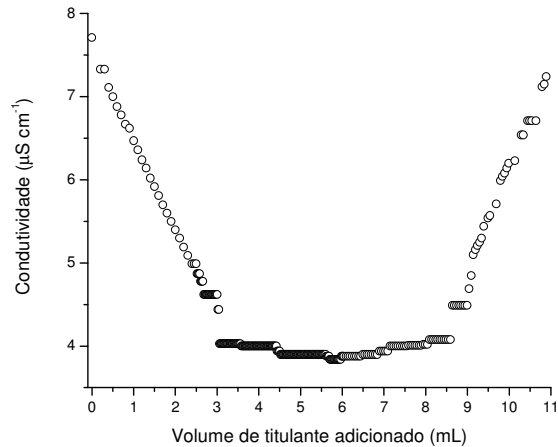


Figura 14 – Curva condutimétrica da titulação da quitosana com NaOH

Como pode ser observado, a primeira etapa da curva (0,0 a 3,0 mL de titulante) corresponde a neutralização do excesso de ácido clorídrico presente na amostra. A condutividade da solução no intervalo de 3,0 a aproximadamente 8,6 mL, corresponde à neutralização do hidrogênio que se encontrava ligado aos grupos amino da quitosana. A terceira etapa, de 8,6 a 11,0 mL, corresponde à condutividade da solução devido ao aumento de íons OH^- proveniente do titulante.

O cálculo do grau médio de desacetilação da quitosana foi realizado substituindo-se na Equação 07 os volumes correspondentes a primeira e a segunda inflexão da condutividade da solução, V_1 e V_2 respectivamente, a massa de quitosana utilizada 0,1988 g e a concentração da solução de hidróxido de sódio padronizada 0,171 mol/L. Desta forma, encontrou-se 77,55 % de \overline{GD} .

$$\overline{GD} = \frac{16,1.C(V_2 - V_1)}{m} \quad \text{Eq. (07)}$$

4.4.2 – Espectroscopia de infravermelho

O espectro da quitosana, Figura 15, apresenta diversas bandas características deste polissacarídeo. A região de 3600 a 3200 cm^{-1} apresenta um pico atribuído ao estiramento O-H da quitosana e provavelmente o pico característico da deformação do grupo NH_2 está sobreposto. A absorção entre 3100 e 2800 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-H de carbono tetraédrico. O pico em 1655 cm^{-1} está relacionado ao estiramento da ligação C=O do grupo amida. Em virtude da baixa concentração de unidades acetiladas em quitosana, o pico em 1655 cm^{-1} é menos pronunciado, mesmo o grupo carbonil apresentar um intenso momento de dipolo⁶⁸. O pico em 1590 cm^{-1} está relacionado a deformação fora do plano do NH_2 , os picos entre 1421 e 1340 cm^{-1} estão relacionados ao estiramento e a vibração do anel glicosamino. E o pico entre 1200 e 900 cm^{-1} está relacionado ao estiramento da ligação C-O presente no anel glicosamino.

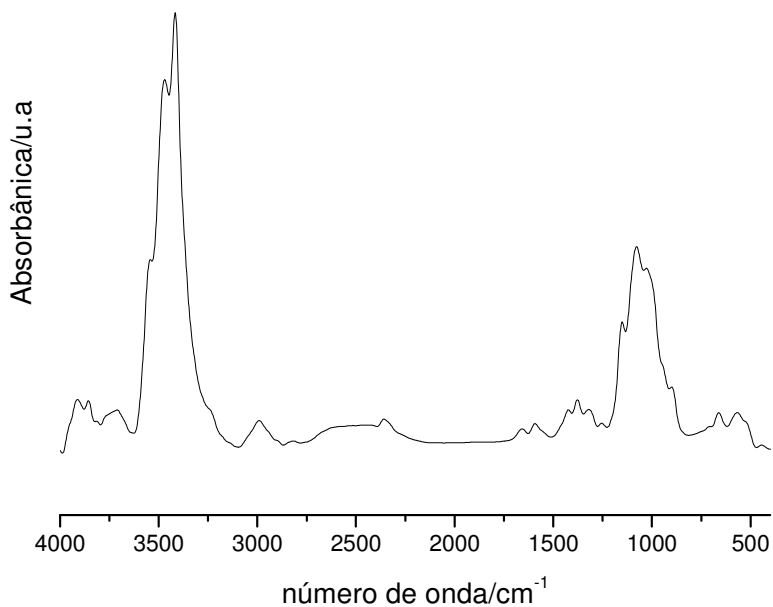


Figura 15 – Espectro na região do infravermelho da quitosana.

As intensidades de absorção adequadas foram inseridas nas Equações 08 e 09, onde encontrou-se como 79,4 e 80,01 % de grau de desacetilação, segunda a Equações 08 e 09, respectivamente

$$\overline{GD} = 100 - \left(\frac{\frac{A_{1655}}{A_{3450}}}{1,33} \cdot 100 \right) \quad \text{Eq. (08)}$$

$$\overline{GD} = 100 - \left[\frac{\left(\frac{A_{1320}}{A_{1420}} \right) - 0,3822}{0,03133} \right] \quad \text{Eq. (09)}$$

4.4.3 – Ressonância magnética nuclear

O espectro de RMN de ^1H (Figura 16) apresentou 5 picos característicos da quitosana. O singleto em 2 ppm está relacionado a metila do grupo acetamido, presente nas unidades acetiladas do polímero. Um tripleto entre 2,85-2,95 ppm é atribuído ao hidrogênio do carbono 2 do anel glicosamino, um singleto em 3,17 ppm relacionado aos hidrogênios dos carbonos 5 e 6 e um dubleto entre 3,4 e 4,1 ppm relacionados aos hidrogênios dos carbonos 3,4,6 do anel. O pico proveniente do hidrogênio do carbono 1 não foi identificado, pois ele fica totalmente encoberto pelo pico do solvente (HCl). Para identificá-lo, seria necessária a obtenção do espectro à 70°C, o que não foi possível devido a um problema com o equipamento.

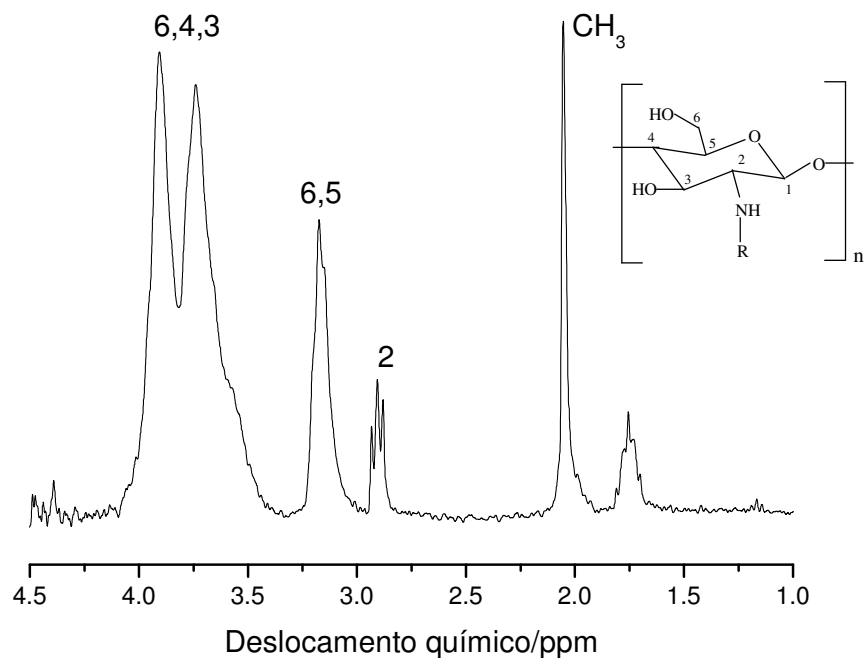


Figura 16 – Espectro de ressonância magnética nuclear da quitosana.

O espectro de RMN- ^1H também permite a determinação do GD, o qual pode ser calculado a partir da integral do hidrogênio da metila (que está relacionado com o material ainda acetilado), I_{met} e a partir da integral dos do carbono, 2,3,4,5 e 6, $I_{\text{H}2-6}$, aplicando a Equação 10. De acordo com os cálculos nesta equação, o \overline{GD} encontrado foi 79,2 %.

$$\overline{GD} = 100 - \left(\frac{\frac{I_{\text{met}}}{3}}{\frac{I_{\text{H}2-6}}{6}} \times 100 \right) \quad \text{Eq. (10)}$$

Os valores de grau de desacetilação da quitosana obtido pelas distintas técnicas apresentam valores muito próximos (Tabela 06) com um desvio de 1,77.

Tabela 06 – Resultados de \overline{GD} encontrados com as três metodologias empregadas

Metodologia	Condutividade	Infravermelho	Infravermelho	RMN ^1H
		Equação 08	Equação 09	
$\overline{GD}\%$	77,55	79,04	80,01	79,2

4.4.4 – Metais presentes na quitosana

A avaliação da concentração de metais em quitosana demonstrou que o material utilizado apresentou 3,86 mg de cobre, 4,05 mg de níquel e 5,43 mg de zinco por quilo de material.

Desta forma, os ensaios em branco são fundamentais para se eliminar a interferência dos metais presentes no polímero nos resultados de cada análise.

4.5 – Síntese das microesferas de quitosana

A solução de quitosana 10% (m/v), preparada com 10 % (v/v) de ácido acético, apresentou uma alta viscosidade e coloração castanha escuro. Com ausência de um fluxo de ar pelo sistema de gotejamento construído, Figura 17, a solução de quitosana, ao chegar à ponta da agulha formava gotas com aproximadamente 3 mm de diâmetro. Assim, para produzir um diâmetro de gota de aproximadamente 1,0 mm encontrou-se como um fluxo de ar ideal 5,0 mL min⁻¹.

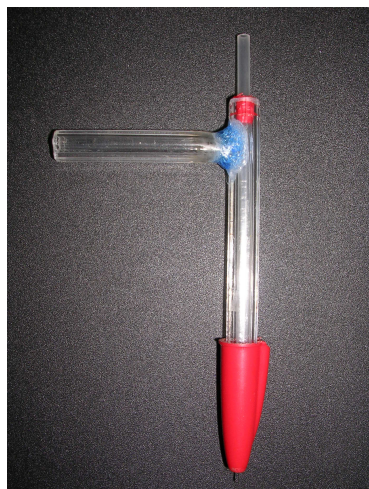


Figura 17 – Imagem do gotejador construído

Ao entrar em contato com a solução de hidróxido de sódio, a gota de solução de quitosana se gelifica em alguns segundos. Estas esferas gelificadas (Figura 18) foram mantidas na solução coagulante por 12 h, para assegurar sua completa formação e a total neutralização do ácido⁶⁷.



Figura 18 – Imagem das esferas de quitosana gelificadas

As esferas gelificadas, após o período de coagulação, foram enxaguadas com água desionizada até $\text{pH} = 7,0$, e em seguida, foram reticuladas em banho com solução de glutaraldeído 25% por 2 h. Ao final da reticulação, as esferas apresentaram um diâmetro médio de $789 \mu\text{m}$ e uma coloração ligeiramente verde (Figura 19).



Figura 19 – Imagem das esferas reticuladas

Para finalizar, as esferas de quitosana reticuladas foram enxaguadas com água desionizada em excesso, imersas em acetona por 24h e secas a temperatura ambiente, tendo como produto final microesferas com diâmetro médio de 631 μm e de coloração marrom escuro^{63,64,66}.

4.6 – Área superficial das microesferas

As isotermas de adsorção-dessorção são obtidas a partir dos valores de volume de nitrogênio adsorvido no material em função da pressão relativa P/P_0 , em que P_0 é a pressão de saturação do gás. Deste modo, a isoterma mostra a relação entre a quantidade molar “n” de gás adsorvido ou desorvido por um sólido, a uma temperatura constante em função da pressão do gás^{88,89}.

Ao analisar as isotermas de adsorção-dessorção das amostras, mostradas na Figura 20, verifica-se que as curvas são típicas 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 poros⁸⁹.

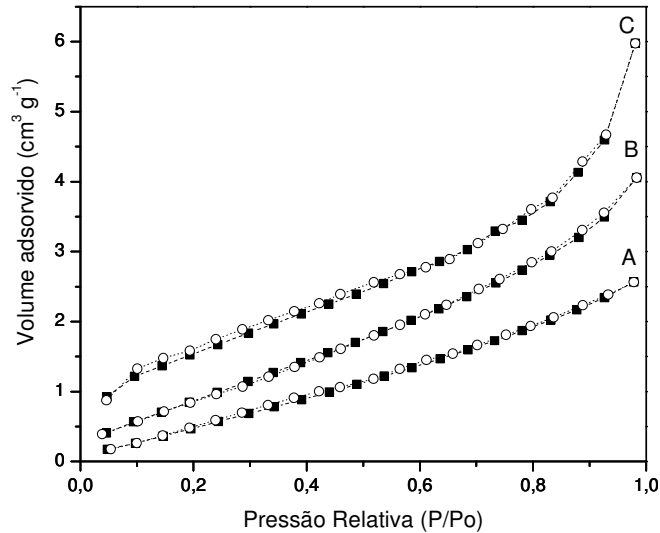


Figura 20 - Isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio para as amostras: quitosana (A), microesferas de quitosana reticulada (B) e microesferas de quitosana (C)

A partir da aplicação da equação de BET nos dados das isotermas, foram obtidos os seguintes resultados para área superficial: a quitosana apresentou uma área de $4,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, as micro-esferas de quitosana apresentaram uma área superficial de $14,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, e as micro-esferas reticuladas apresentaram uma área de $9,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

O aumento da área da quitosana para a microesferas deve-se ao fato da re-organização da estrutura da quitosana em esferas de diâmetros inferiores resultando no aumento da área superficial. A reticulação das microesferas causa uma diminuição da área devido a formação das ligações cruzadas entre camadas, as quais bloqueiam a passagem do gás, consequentemente, resultam em uma diminuição da área superficial.

4.7 – Isotermas de Adsorção

A quantidade de metais adsorvida (N_f) pela quitosana foi determinada pela Equação 11.

$$N_f = \frac{n_i - n_s}{m} \quad \text{Eq. (11)}$$

Onde n_i é o número de moles do metal adicionado, n_s é o número de moles de metal no sobrenadante e m é a massa de adsorvente. Os dados obtidos nos estudos de adsorção foram ajustados para a isoterma de Langmuir (Equação 12).

$$\frac{C_S}{N_F} = \frac{1}{N_S \cdot K} + \frac{C_S}{N_S} \quad \text{Eq. (12)}$$

Em que N_f é a quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente (mol g^{-1}), C_s corresponde a concentração de soluto em equilíbrio (mol L^{-1}), N_s é a capacidade máxima de adsorbato por grama de adsorvente (mol g^{-1}) e K é a constante de equilíbrio.

As Figuras 21, 22, 23, 24 e 25 apresentam as curvas das isotermas de adsorção obtidas em álcool, gasolina, diesel, biodiesel e bio-óleo, respectivamente.

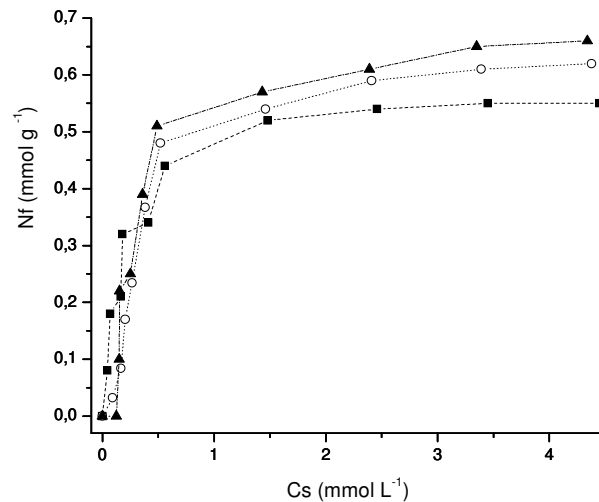


Figura 21 – Isotherma de adsorção de cobre (▲), níquel (○) e zinco (■) em álcool.

As isotermas de adsorções realizadas em álcool demonstraram a existência de uma forte complexação dos íons metálicos com as micro-esferas de quitosana em soluções pouco concentradas, C_s de 0,1 a 0,5 mmol L^{-1} . Em aproximadamente 1,49 mmol L^{-1} de Zinco em solução, a adsorção do metal pelas microesferas tende a se estabilizar. Já as capacidades de adsorção para

os íons Cu e Ni se estabilizaram a partir de C_s igual a $3,36 \text{ mmol L}^{-1}$. As adsorções máximas de cobre, níquel e zinco em álcool foram $0,71$; $0,68$ e $0,58 \text{ mmol g}^{-1}$, respectivamente.

Assim como no estudo realizado em álcool, as isotermas de adsorções em gasolina demonstraram um aumento significativo de adsorções dos íons pelas micro-esferas em soluções menos concentradas. Porém, a adsorção de cobre em gasolina alcançou um valor de N_f próximo a $0,7 \text{ mmol g}^{-1}$ quando C_s é igual a $0,3 \text{ mmol L}^{-1}$, demonstrando uma maior interação metal-microesfera em gasolina, quando comparado com a interação ocorrida em álcool. A partir de C_s igual a $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$, o aumento da adsorção dos metais em é menos pronunciado e o valor de N_f tende a manter-se constante.

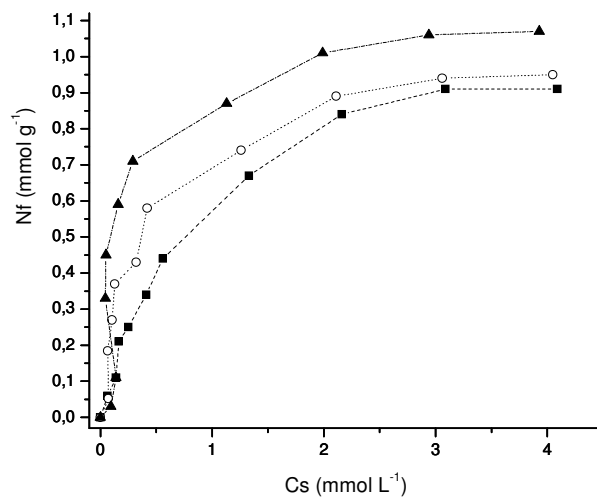


Figura 22 – Isoterma de adsorção de cobre (▲), níquel (○) e zinco (■) em gasolina.

Os valores máximos de adsorção em gasolina foram $1,18 \text{ mmol g}^{-1}$ para cobre, $1,09 \text{ mmol g}^{-1}$ para níquel e $1,02 \text{ mmol g}^{-1}$ para zinco. Estes valores máximos de adsorção em gasolina são mais de 55% maiores que os valores encontrados para álcool, demonstrando que os íons possuem pouca interação com a gasolina e tendem a complexarem com a quitosana.

No estudo das isotermas de adsorções em diesel, observa-se um aumento considerável na adsorção dos metais até valores de C_s por volta de

1,1 mmol L⁻¹, em seguida uma diminuição da adsorção e uma tendência a constância é observada a partir de 2,0 mmol L⁻¹.

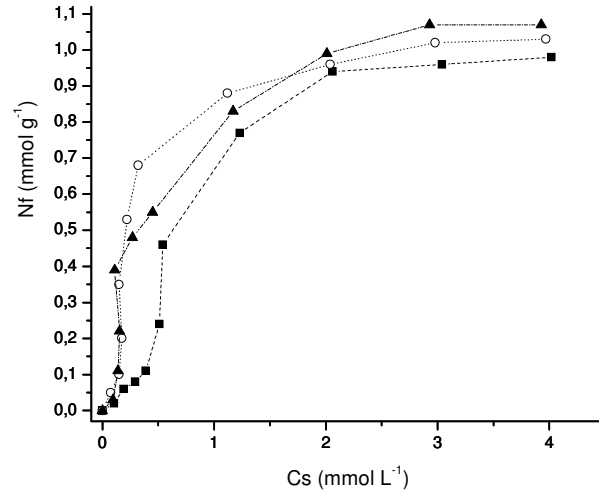


Figura 23 – Isoterma de adsorção de cobre (▲), níquel (○) e zinco (■) em diesel.

Os valores máximos de adsorção dos íons cobre, níquel e zinco em diesel foram 1,19; 1,18 e 1,09 mmol g⁻¹, respectivamente. Estes valores são muito próximos aos encontrados para gasolina, corroborando a baixa afinidade dos íons com solventes apolares e tendência à adsorção em sítios que contenham bases de Lewis.

Em biodiesel, assim como nos casos anteriores, as isotermas de adsorção ilustram uma forte interação metal-microesfera em soluções mais diluídas. Entretanto, em biodiesel, a capacidade de adsorção das espécies metálicas pelas microesferas tendeu a manter-se constante em soluções menos concentradas, em Cs próximo a 1,0 mmol L⁻¹, em relação à gasolina e diesel.

As capacidades máximas de adsorção dos íons cobre, níquel e zinco pelas microesferas em biodiesel foram 1,38; 1,31 e 1,26 mmol g⁻¹, respectivamente. A maior adsorção pela quitosana dos íons presentes em biodiesel, em relação aos outros combustíveis, pode ser explicada pela maior viscosidade do óleo, o que dificulta uma boa solubilização do metal neste meio.

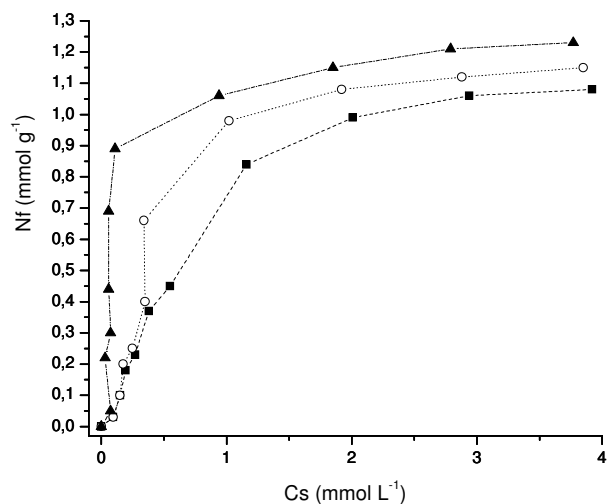


Figura 24 – Isoterma de adsorção de cobre (▲), níquel (○) e zinco (■) em biodiesel.

Para o bio-óleo, as isotermas demonstraram um acentuado aumento na adsorção em soluções menos concentradas, e a partir de C_s $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ obteve-se uma elevação mediana. Em C_s igual a $2,11 \text{ mmol L}^{-1}$, a adsorção de cobre tendeu a manter-se constante e para os elementos níquel e zinco esta tendência passou a ser obtida em C_s próximo a $3,1 \text{ mmol L}^{-1}$.

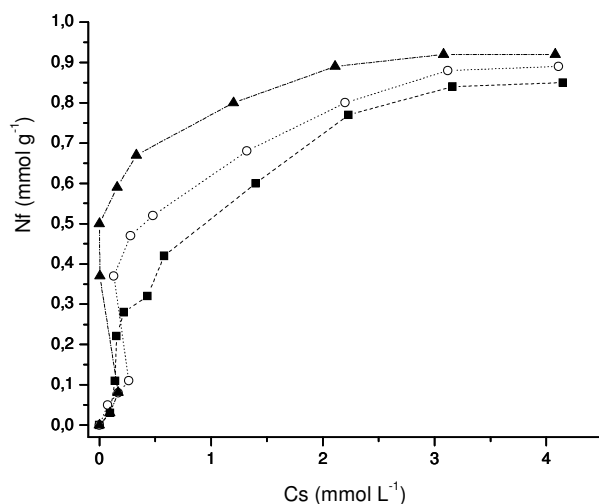


Figura 25 – Isoterma de adsorção de cobre (▲), níquel (○) e zinco (■) em bio-óleo

Os valores máximos de adsorção em bio-óleo foram $1,0 \text{ mmol g}^{-1}$ para cobre, $0,96 \text{ mmol g}^{-1}$ para níquel e $0,93 \text{ mmol g}^{-1}$ para zinco. Nota-se uma diminuição da capacidade máxima de adsorção quando compara-se as isotermas determinadas em biodiesel e bio-óleo, onde esta diminuição pode ser relacionada com a presença de moléculas capazes de solvatar os íons, tornando-os mais estáveis no bio-óleo.

Tabela 07 – Adsorções máximas de cobre, níquel e zinco em microesferas de quitosana nos cinco combustíveis estudados.

		Álcool	Gasolina	Diesel	Biodiesel	Bio-óleo
Cobre	mmol g^{-1}	$0,71 \pm 0,02$	$1,18 \pm 0,12$	$1,19 \pm 0,04$	$1,38 \pm 0,02$	$1,00 \pm 0,02$
	mg g^{-1}	$45,12 \pm 1,10$	$74,98 \pm 7,50$	$75,61 \pm 2,34$	$87,69 \pm 1,49$	$63,54 \pm 1,14$
Níquel	mmol g^{-1}	$0,68 \pm 0,01$	$1,09 \pm 0,09$	$1,18 \pm 0,01$	$1,31 \pm 0,08$	$0,96 \pm 0,03$
	mg g^{-1}	$39,91 \pm 0,55$	$63,97 \pm 5,37$	$69,25 \pm 0,90$	$76,88 \pm 4,46$	$56,34 \pm 1,86$
Zinco	mmol g^{-1}	$0,58 \pm 0,01$	$1,02 \pm 0,05$	$1,09 \pm 0,06$	$1,26 \pm 0,07$	$0,93 \pm 0,04$
	mg g^{-1}	$37,92 \pm 0,49$	$66,70 \pm 3,07$	$71,28 \pm 3,78$	$82,39 \pm 4,86$	$60,81 \pm 2,49$

A Tabela 07 apresenta um resumo das capacidades máximas de adsorção dos íons metálicos cobre, níquel e zinco nas microesferas de quitosana nos diversos combustíveis estudados. Ao visualizar os resultados dispostos na Tabela 07 organizados em barras, conforme a Figura 26, observa-se facilmente a seguinte ordem de capacidade máxima de adsorção por combustível: álcool < bio-óleo < gasolina < diesel < biodiesel. Também pode ser visto que em todos os casos o elemento cobre foi o metal que mais se adsorveu nas microesferas, independente do combustível, e o zinco foi o metal menos adsorvido nos cinco combustíveis.

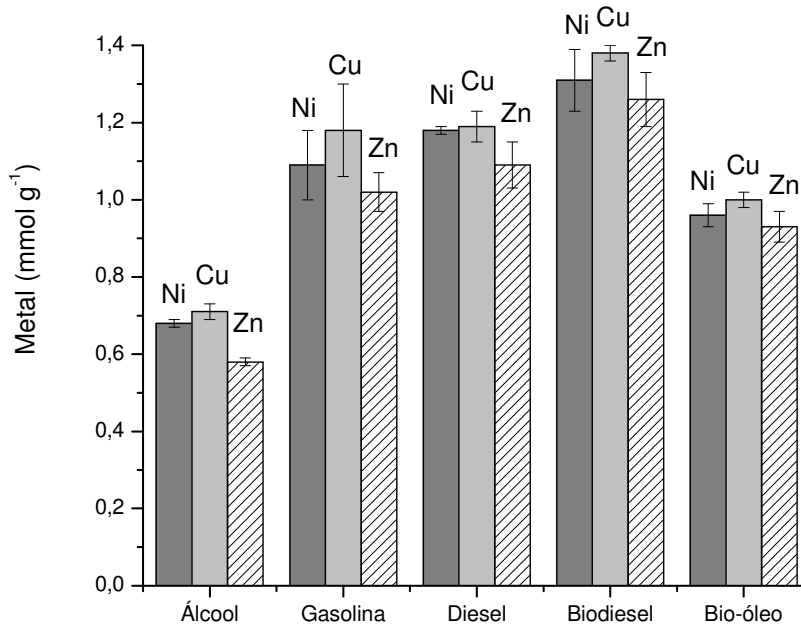


Figura 26 – Valores máximos de adsorção de cobre, níquel e zinco nos cinco combustíveis estudados dispostos em barras.

4.8 – Estudo de eluição

A otimização da solução eluente foi realizada empregando-se a análise univariada para cada combustível. Assim, a concentração da solução de HCl foi variada e manteve-se constantes os demais fatores, como concentração da solução de metais em combustível, massa de adsorvente, tempo de adsorção, tempo de eluição e outros.

Devido à falta de material de referência certificado e a diferença de solubilização dos sais metálicos nos combustíveis estudados, foi necessária a comparação dos resultados encontrados pela metodologia proposta com a análise das mesmas soluções por alguma técnica já estabelecida.

Desta forma, adotou-se a análise de álcool combustível pela metodologia empregada por Brüning e Malm¹⁹, que consiste na evaporação do etanol à baixas temperaturas, solubilização do resíduo por um pequeno volume de solução ácida e sua quantificação em ICP AES. Com esta metodologia há uma

pré-concentração dos metais, causada pela diminuição do volume final da solução em relação ao volume inicial.

As análises de gasolina, diesel, biodiesel e bio-óleo foram realizadas pela metodologia empregada por Santelli e colaboradores⁸⁷, que consiste na micro-emulsão das amostras em solução ácida, utilizando como surfactante uma solução de triton X-100. Com esta metodologia a emulsão é diretamente quantificada em ICP AES utilizando-se padrões aquosos preparados em meio semelhante.

A opção pela análise em ICP AES é devida a melhor sensibilidade do equipamento, quando comparada com a sensibilidade de um espectrômetro de absorção atômica por chama. Neste sentido, os limites ópticos de detecção do ICP AES são menores que os limites alcançados pelo FAAS, proporcionando uma maior confiança nos resultados obtidos.

As Figuras 27, 28, 29, 30 e 31 ilustram os resultados obtidos pela eluição dos metais por diferentes concentrações de soluções de HCl em álcool, gasolina, diesel, biodiesel e bio-óleo, respectivamente.

Os resultados ilustrados na Figura 27 mostram que as soluções mais diluídas de HCl (0,1 e 0,2 mol L⁻¹) não foram muito eficientes na pré-concentração desses metais. Também pode ser observado que o fator de enriquecimento aumenta com a concentração do ácido até 0,5 mol L⁻¹, a partir dessa concentração o fator de pré-concentração começa a ficar constante. A metodologia de pré-concentração de cobre, níquel e zinco presentes em álcool combustível, utilizando microesferas de quitosana, foi capaz de aumentar a concentração de todos os elementos estudados. Os fatores de pré-concentração foram 4,56; 4,75; 4,78 vezes para o zinco, níquel e cobre, respectivamente.

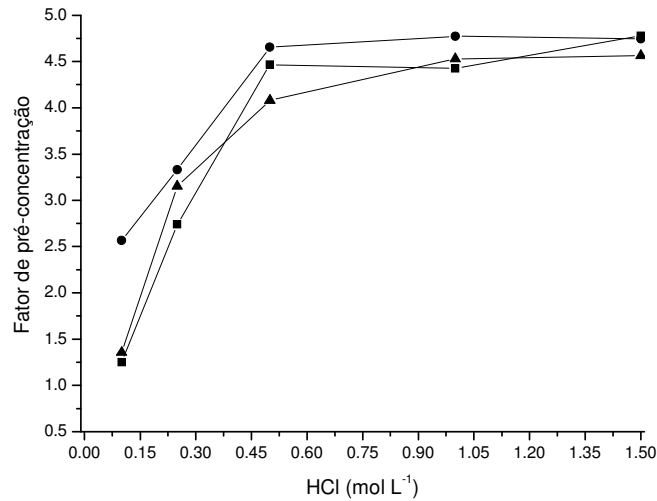


Figura 27 – Eluição de cobre (■), níquel (▲) e zinco (●) presentes no álcool

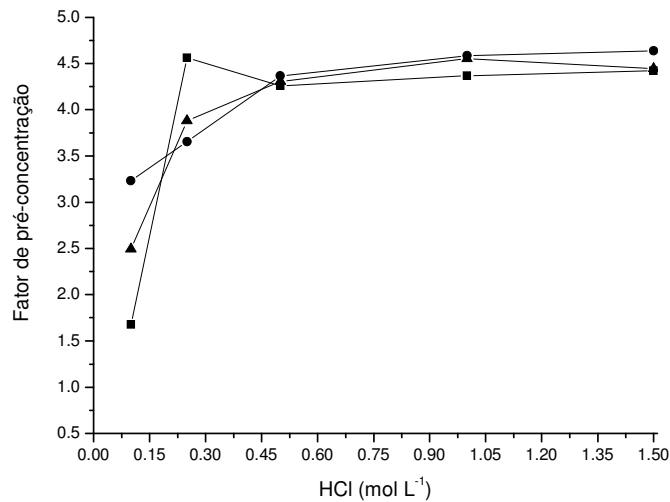


Figura 28 – Eluição de cobre (■), níquel (●) e zinco (▲) presentes na gasolina

A Figura 28 mostra o estudo de pré-concentração dos cátions cobre, zinco e níquel na gasolina, o qual teve comportamento similar à pré-concentração no álcool, onde o fator de enriquecimento aumento com a concentração de HCl, estabilizando em 0,5 mol L⁻¹ para o zinco e o níquel. No caso do cobre, o fator de pré-concentração se estabilizou em 0,2 mol L⁻¹ de HCl.

A aplicação das microesferas de quitosana nas amostras de gasolina foi capaz de aumentar a concentração em 4,42; 4,64 e 4,45 vezes para o cobre, níquel e zinco, respectivamente.

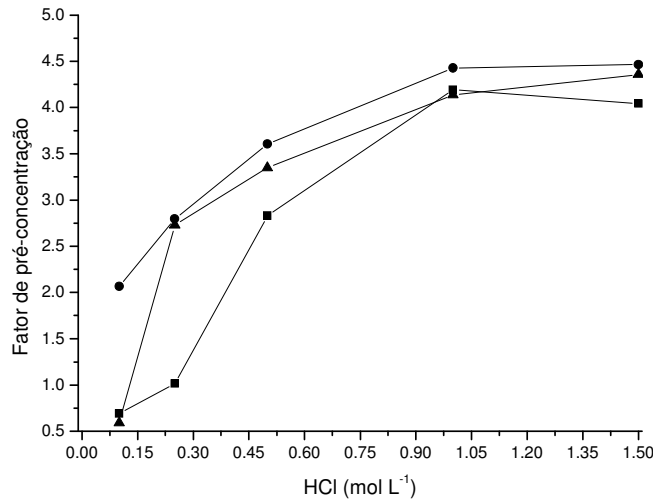


Figura 29 – Eluição de cobre (■), níquel (●) e zinco (▲) presentes no diesel

A pré-concentração dos metais em diesel apresentou resultados parecidos com os combustíveis anteriores, onde o fator de enriquecimento aumentou com a concentração de HCl até 1 mol L^{-1} , estabilizando a partir desse valor. O fator de pré-concentração para o diesel foi de 4,04; 4,47, 4,36 vezes para cobre, níquel e zinco, respectivamente.

Diferentemente das curvas obtidas nas eluições em álcool e gasolina, a curva de eluição dos metais presentes no diesel apresentou um pequeno desvio em sua forma. As eluições dos metais pré-concentrados em álcool e gasolina com a solução de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ alcançaram fatores de pré-concentração muito próximos daqueles encontrados com a solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. No caso do diesel, as eluições com a solução de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foram menos eficazes. Uma explicação para estes resultados pode ser a maior viscosidade do óleo diesel em relação ao álcool e a gasolina. Após a etapa de separação do óleo diesel das microesferas de quitosana, um resíduo de óleo pode ter permanecido aderido na superfície do biopolímero. Este resíduo pode ter funcionado como uma “camada protetora”, impedindo o acesso do ácido aos sítios quelantes.

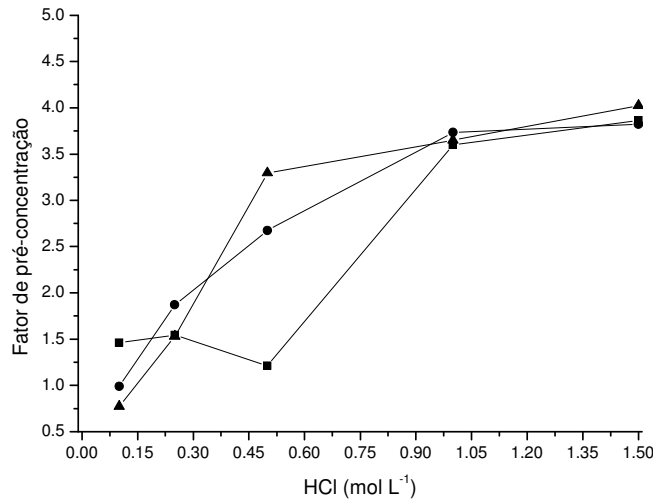


Figura 30 – Eluição de cobre (■), níquel (▲) e zinco (●) presentes no biodiesel

A figura 30 mostra a pré-concentração dos cátions em biodiesel, o qual apresentou um aumento do enriquecimento com a concentração do ácido, mas foi necessário a eluição dos metais por soluções mais concentradas de HCl para chegar a um resultado satisfatório. Este fato deve ocorrer pelo biodiesel ser composto por ésteres, os quais possuem sítios básicos que podem interagir com os metais, dificultando a eluição do mesmo. Para o biodiesel, o fator de enriquecimento foi de 3,87; 3,82 e 4,03 para o cobre, níquel e zinco, respectivamente.

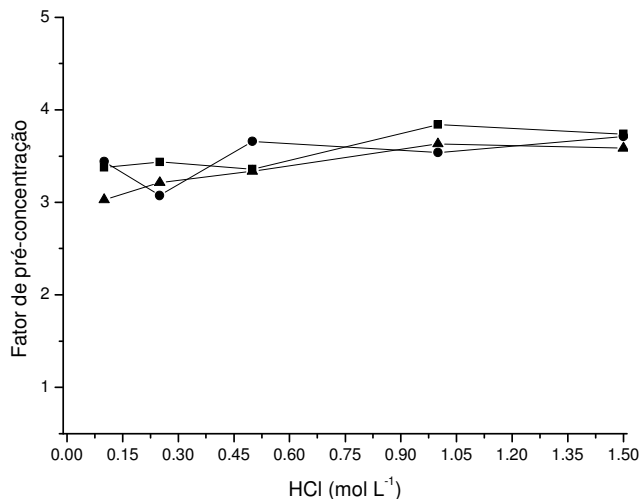


Figura 31 – Eluição de cobre (■), níquel (▲) e zinco (●) presentes no bio-óleo

A figura 31 mostra os estudos de pré-concentração dos metais em bio-óleo, onde apresenta um comportamento totalmente atípico dos demais. Os resultados obtidos se mantiveram praticamente inalterados com a variação da concentração do ácido, sendo os maiores fatores de pré-concentração iguais a 3,74; 3,71 e 3,59 vezes para o cobre, níquel e zinco, respectivamente. Este fenômeno pode ser explicado pela alta viscosidade deste combustível e a baixa solubilidade dos metais no bio-óleo, o que facilita a partição dos metais mesmo em baixas concentrações de HCl. Porém, a eluição também não foi efetiva, esse fato pode ter ocorrido pela presença de ácidos carboxílicos que podem complexar parte dos íons metálicos não permitindo a sua pré-concentração pela quitosana.

4.9 – Aplicação da metodologia em amostras comerciais

As pré-concentrações de metais foram realizadas em triplicata, utilizando álcool hidratado, gasolina comum e diesel comum adquiridos em posto de abastecimento. Também foi aplicada a pré-concentração dos metais nas amostras de biocombustíveis sintetizados em laboratório.

Nas Tabelas 08, 09 e 10 constam os resultados encontrados pela pré-concentração de cobre, níquel e zinco em micro-esferas de quitosana com posterior determinação em FAAS e pela análise em ICP-AES das amostras.

Os resultados encontrados para cobre nas amostras testadas demonstram que, para o álcool, os dois métodos apresentaram uma concordância média de 92,53%, mas para gasolina e diesel os resultados não se corroboram. Esta diferença entre os resultados obtidos pelos dois métodos em gasolina e em diesel pode ser ocasionada pela baixa concentração do metal nas micro-emulsões, dificultando a determinação da real concentração. Por nenhuma das metodologias empregadas, pode-se determinar alguma concentração de cobre nos biocombustíveis. Este era o resultado esperado para todos os metais nestes combustíveis, uma vez que se sintetizaram os óleos em sistemas isentos de partes metálicas.

Tabela 08 – Resultados de cobre ($\mu\text{g L}^{-1}$) determinados pelas pré-concentrações e por ICP-AES nas amostras testadas.

	Álcool	Gasolina	Diesel	Biodiesel	Bio-óleo
FAAS	4,83±0,21	0,89±0,34	0,32±0,26	N.D.*	N.D.*
L.O.D.	0,0084	0,0091	0,01	0,0104	0,0108
ICP AES	5,22±0,15	0,61±0,08	N.D.*	N.D.*	N.D.*
L.O.D.	0,011361	0,011361	0,011361	0,011361	0,011361

* N.D. – Não detectado ; L.O.D. – Limite óptico de detecção

A análise dos cinco combustíveis para a determinação de níquel, resultou em apenas um valor positivo para gasolina, obtido pela metodologia de pré-concentração. Pela leitura destes resultados, Tabela 09, conclui-se que a concentração de níquel é extremamente baixa nos combustíveis, sendo possível somente a determinação após uma pré-concentração do metal na quitosana.

Tabela 09 - Resultados de níquel ($\mu\text{g L}^{-1}$) determinados pelas pré-concentrações e por ICP AES nas amostras testadas.

	Álcool	Gasolina	Diesel	Biodiesel	Bio-óleo
FAAS	N.D.*	0,09±0,11	N.D.*	N.D.*	N.D.*
L.O.D.	0,0849	0,0087	0,009	0,0106	0,0109
ICP AES	N.D.*	N.D.*	N.D.*	N.D.*	N.D.*
L.O.D.	0,006525	0,006525	0,006525	0,006525	0,006525

* N.D. – Não detectado ; L.O.D. – Limite óptico de detecção

Ao comparar as Tabela 08 e 10, verifica-se que, assim como para cobre, as amostras comerciais de combustíveis (álcool, gasolina e diesel) apresentam concentrações de zinco detectáveis por ambos os métodos empregados. Mais uma vez, verificou-se a baixa concentração ou provável ausência de metais nos biocombustíveis.

Tabela 10 – Resultados de zinco ($\mu\text{g L}^{-1}$) determinados pelas pré-concentrações e por ICP AES nas amostras testadas.

	Álcool	Gasolina	Diesel	Biodiesel	Bio-óleo
FAAS	3,76±0,42	1,14±0,39	0,35±0,39	N.D.*	N.D.*
L.O.D.	0,0088	0,0091	0,0092	0,01	0,0112
ICP AES	3,58±0,33	1,02±0,08	0,45±0,12	N.D.*	N.D.*
L.O.D.	0,016565	0,016565	0,016565	0,016565	0,016565

* N.D. – Não detectado ; L.O.D. – Limite óptico de detecção

Ao analisar os resultados encontrados pelas duas técnicas, fica evidente que a concentração dos metais é extremamente baixa para se tornarem quase indetectáveis. A determinação destes elementos em um espectrômetro de absorção atômica por chama é muito improvável, caso não haja algum prévio

tratamento da amostra. A quantificação destes elementos em ICP-AES foi possível devido aos baixos limites de detecção alcançados pelo equipamento. O que comprova a eficiência da pré-concentração usando microesferas de quitosana para a determinação de metais em combustíveis fósseis e biocombustíveis.

Um fato que deve ser destacado neste trabalho é que existem diversos trabalhos de pré-concentração de metais em água e em álcool combustível^{1,26,27,55,84-86}. Porém, estudos de pré-concentração em combustíveis derivados do petróleo, bem como estudos em biodiesel e bio-óleo são inexistentes na literatura.

5.0 – Conclusão

As amostras de biocombustíveis, derivadas do óleo de soja por sua transesterificação (biodiesel) e craqueamento térmico (bio-óleo), foram caracterizadas de acordo com as metodologias ASTM reconhecidas pela ANP. Os resultados para a maior parte dos parâmetros analisados apresentaram uma concordância com os padrões exigidos para o diesel derivado do petróleo.

A determinação do grau de desacetilação médio da quitosana foi determinado por três diferentes técnicas, onde os valores de desacetilação obtidos por cada metodologia foram semelhantes entre si chegando a uma média de $GD = 78,95 \pm 1,70$.

Com o sistema de preparação de microesferas de quitosana, foi possível obter micro-esferas reticuladas com diâmetro médio de 0,5 mm e área superficial de $9,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

As isotermas de adsorção demonstraram que as micro-esferas de quitosana apresentam interações diferentes com cobre, níquel e zinco nos combustíveis estudados. Mesmo assim, uma ordem de afinidade entre os metais e as microesferas de quitosana é respeitada, sendo ela $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn}$. Com os estudos das isotermas, também foi possível verificar a influência dos combustíveis sobre a adsorção dos metais pelas micro-esferas, onde notou-se que a ausência de centros doadores de elétrons nas moléculas de solvente contribuem para a migração dos cátions para os sítios quelantes das microesferas.

Os dados do estudo de eluição, demonstraram que uma a solução de HCl é capaz de eluir os metais adsorvidos na quitosana, porém, a viscosidade do combustível é um fator decisivo na escolha da concentração do eluente.

A aplicação da metodologia em amostras comerciais comprovou que a pré-concentração dos metais nas micro-esferas de quitosana possibilita a quantificação dos elementos em um espectrômetro de absorção atômica, sendo confirmada pela comparação dos resultados encontrados em ICP-AES.

A pré-concentração dos cátions cobre, níquel e zinco em micro-esferas de quitosana têm vantagens como a possibilidade de utilização de equipamentos menos sensíveis, calibração com soluções padrões aquosas, baixo custo de análise, possibilidade de diminuição do limite de detecção e redução na produção de rejeitos.

6.0 – Referências Bibliográficas

1. Korn, M. G. A.; Santos dos, D. S. S.; Welz, B.; Vale, M. G. R.; Teixeira, A. P.; Lima, D. C.; Ferreira, S. L. C.; *Talanta*. **2007**, 73, 01.
2. Bilen, K.; Ozyurt, O.; Bakirci, K.; Karsli, S.; Erdogan, S.; Yilmaz, M.; Comakli, O.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2008**, 12, 1529.
3. Saint'Pierre, T.; Aucélio, R. Q.; Curtius, A. J.; *Microchem. J.* **2003**, 75, 59.
4. Takeshita, E. V.; Rezende, R. V. P.; Souza de, S. M. A. G. U.; Souza de, A. A. U.; *Fuel*. **2008**, 87, 2168.
5. Teixeira, L. S. G.; Souza, J. C.; Santos dos, H. C.; Pontes, L. A. M.; Guimarães, P. R. B.; Sobrinho, E. V.; Vianna, R. F.; *Fuel Process. Technol.* **2007**, 88, 73.
6. Barroso, M. G.; BARSA 2000; *Enciclopédia*; Enciclopedia Britannica Publishers, Inc., Brazil, 2000.
7. Sacorague, L. A.; *Ph.D. Thesis*, Universidade Estadual de Campinas, Brazil, 2004.
8. Telles, P. C. S.; *Bol. Téc Petrobrás.* **1986**, 29, 253.
9. Palmeira, J. T. E. S.; Fontes, S. A. M.; *Bol. Téc. Petrobrás.* **1985**, 28, 43.
10. Sousa de, E. R.; *Ph.D. Thesis*, Universidade Estadual de Campinas, Brazil, 2005.
11. Moreira, L. S.; D'Avila, L. A.; Azevedo, D. A.; *Chromatographia.* **2003**, 58, 501.
12. Lima, J. A. P.; Massunaga, M. S. O.; Vargas, H.; Miranda, L. C. M.; *Anal. Chem.* **2004**, 76, 114.
13. <http://www.anp.gov.br/leg/legislacao.asp>, accessed in June 2008.
14. http://www2.petrobras.com.br/produtos_servicos/port/produtos/Oleo_Diesel/Oleo_Diesel.asp, accessed in June 2008.
15. <http://www.anp.gov.br/petro/estudos.asp>, accessed in July 2008.
16. <http://www.antt.gov.br/passageiro/anuariospas.asp>, accessed in June 2008.
17. <http://www.antt.gov.br/relatorios/Relatório%20ANTT%20final.pdf>, accessed in June 2008.
18. Mendes, L. S.; *M. Sc. Thesis*, Universidade de Brasília, Brazil, 2003.

19. Brüning, I. M. R. A.; Malm, E. B.; *Bol. Téc. Petrobrás.* **1982**, 25, 217.
20. Queiroz, M. S.; Rodrigues, E. G. C.; Silva da, G. H.; Coutinho, P. H. A.; Scofield, A. L.; *Bol. Téc. Petrobrás.* **1982**, 25, 177.
21. <http://www.schwartzman.org.br/simon/int/int4.htm>, accessed June 2008.
22. <http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/mandioca-pinhao-manso.htm>, accessed June 2008.
23. http://www2.petrobras.com.br/portugues/ads/ads_Tecnologia.html, accessed June 2008.
24. Takeuchi, R. M.; Santos, A. L.; Padilha, P. M.; Stradiotto, N. R.; *Anal. Chim. Acta.* **2007**, 584, 295.
25. Takeuchi, R. M.; Santos, A. L.; Padilha, P. M.; Stradiotto, N. R.; *Talanta.* **2007**, 71, 771.
26. Roldan, P. S.; Alcântara, I. L.; Padilha, C. C. F.; Padilha, P. M.; *Fuel.* **2005**, 84, 305.
27. Castro, G. R.; Oliveira, J. D.; Alcântara, I. L.; Roldan, P. S.; Padilha, C. C. F.; Prado, A. G. S.; Padilha, P. M.; *Sep. Sci. Technol.* **2007**, 42, 1325.
28. Costa-Neto, P. R.; Rossi, L. F. S.; Zagonel, G. F.; Ramos, L. P.; *Quim. Nova.* **2000**, 23, 531.
29. Ribeiro, E. B.; *M.Sc. Thesis*, Universidade de Brasília, Brazil, 2006.
30. Silva da, P. R. F.; Freitas de, T. F. S.; *Ciência Rural.* **2008**, 38, 843.
31. Santos dos, A. L. F.; *M.Sc. Thesis*, Universidade de Brasília, Brazil, 2007.
32. Rodrigues, J. P.; *M.Sc. Thesis*, Universidade de Brasília, Brazil, 2007.
33. Faria, E. A.; *Ph.D. Thesis*, Universidade de Brasília, Brazil, 2007.
34. Adebajo, A. O.; Dalai, A. K.; Bakhshi, N. N.; *Energy Fuels.* **2005**, 19, 1735.
35. Benter, M. M.; Gilmour, I. A.; Arnoux, L.; *Biomass and Bioenergy.* **1997**, 12, 253.
36. DaSilveira-Neto, B. A.; Alves, M. B.; Lapis, A. A. M.; Nachtigall, F. M.; Eberlin, M. N.; Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; *J. Catal.* 2007, 249, 154.
37. Faria, E. A.; Ramalho, H. F.; Marques, J. S.; Suarez, P. A. Z.; Prado, A. G. S.; *Appl. catal., A.* **2008**, 338,72.

38. Mahajan, S.; Konar, S. K.; Boocock, D. G. B.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2006**, 83, 567.
39. Osmont, A.; Catoire, L.; Gokalp, I.; Swihart, M. T.; *Energy Fuels.* **2007**, 21, 2027.
40. Pinto, A. C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A. P.; Andrade, J. B.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, 16, 1313.
41. Rinaldi, R.; Garcia, C.; Marciniuk, L. L.; Rossi, A. V.; Schuchardt, U.; *Quim. Nova.* **2007**, 30, 1374.
42. Schwab, A. W.; Dykstra, G. J.; Selke, E.; Sorenson, S. C.; Pryde, E. H.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1988**, 65, 1781.
43. <http://www.agenciabrasil.gov.br/noticias/2006/12/23/materia.2006-12-23.6115763026/view>, accessed in August 2008.
44. Saint'Pierre, T. D.; Frescura, V. L. A.; Curtius, A. J.; *Talanta.* **2006**, 68, 957.
45. Campos, R. C.; Santos dos, H. R.; Grinberg, P.; *Spectrochim. Acta, Part B.* **2002**, 57, 15.
46. Waynick, J. A.; *Energy Fuels.* **2001**, 15, 1325.
47. Brenner, I. B.; Zander, A.; Kim, S.; *J. Anal. At. Spec.* **1996**, 11, 91.
48. Ozcan, M.; Akman, S.; *Spectrochim. Acta, Part B.* **2005**, 60, 399.
49. Sant'Ana, F. W.; Santelli, R. E.; Cassella, A. R.; Cassella, R. J.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, 149, 67.
50. Padilha, P. M.; Padilha, C. C. F.; Rocha, J. C.; *Quim. Anal.* **1999**, 18, 117.
51. Padilha, P. M.; Rocha, J. C.; Campos, J. T. S.; Moreira, J. C.; Frederici, C. C.; *J. Braz. chem. Soc.* **1997**, 8, 333.
52. Petroni, S. L. G.; Pires, M. A. F.; Munita, C. S.; *Rev. Braz de Pesq. e Desenv.* **2002**, 4, 1158.
53. Santos dos, A.; Botero, W. G.; Bellin, I. C.; Oliveira de, L. C.; Rocha, J. C.; Mendonça, A. G. R.; Godinho, A. F.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, 18, 824.
54. Yang, T. C.; Zall, R. R.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1984**, 23, 168.

55. Amorim, A. G. N.; Costa, K. B. S.; Carvalho, T. V.; Dias, F. S.; Nascimento, R. F.; *Revista Iberoamericana de Polímeros*. **2007**, 8, 77.
56. Monteiro Júnior, O. A. C.; *Ph. D. Thesis*, Universidade Estadual de Campinas, Brazil, 1999.
57. Santos dos, J. E.; *Ph. D. Thesis*, Universidade Federal de São Carlos, Brazil, 2004.
58. Rinaudo, M.; *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31, 603.
59. Furlan, L.; *M. Sc. Thesis*, Universidade Federal de Santa Catarina, Brazil, 1993.
60. Faria, E. A.; *M. Sc. Thesis*, Universidade de Brasília, Brazil, 2004.
61. Rorrer, G. L.; Hsien, T. Y.; Way, J. D.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 2170.
62. Martins, A. O.; Silva da, E. L.; Carasek, E.; Gonçalves, N. S.; Laranjeira, M. C. M.; Fávere de, V. T.; *Anal. Chim. Acta.* **2004**, 521, 157.
63. Kimura, I. Y. Gonçalves Jr, A. C.; Stolberg, j.; Laranjeira, M. C. M.; Fávere, V. T.; *Polimeros: Ciencia e Tecnologia.* **1999**, 3, 51.
64. Kimura, I. Y.; fávere, V. T.; Martins, A. O.; Spinelli, V. A.; Josué, A.; *Acta Scientiarum.* **2001**, 23, 1313.
65. Dias, F. S.; Queiroz, D. C.; Nascimento, R. F.; Lima, M, B.; *Quim. Nova.* **2008**, 31, 160.
66. Kimura, I. Y.; Fávere, V. T. Laranjeira, M. c. M.; Josué, A.; Nascimento, A.; *Acta Scientiarum.* **2000**, 22, 1166.
67. Torres, M. A.; Vieira, R. S.; Beppu, M. M.; Santana, C. C.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia.* **2005**, 15, 306.
68. Josué, A.; Laranjeira, M. C. M.; Fávere, V. T.; Kimura, I. Y.; Pedrosa, R. C.; *Polímeros: Ciência e tecnologia.* **2000**, 10, 116.
69. Webster, A.; Halling, M. D.; Grant, D. M.; *Carbohydr. Res.***2007**, 342, 1189.
70. Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, 9, 199.
71. American Oil Chemists' Society. Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society. Champaign, 1993.

72. Pousa, G. P. A. G.; *M.Sc. Thesis*, Universidade de Brasília, Brazil, 2007.
73. ASTM D4052 – Standard Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter. *American Standard Test Methods*. **2002**.
74. ASTM D445 – Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids. *American Standard Test Methods*. **2004**.
75. ASTM D86 – Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure. *American Standard Test Methods*. **2005**.
76. ASTM D613 – Standard Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil. *American Standard Test Methods*. **2003**.
77. ASTM D130 – Standard Test Method for Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test. *American Standard Test Methods*. **2000**.
78. ASTM D 189 – Standard Test Method for Conradson Carbon Residue of Petroleum Products. *American Standard Test Methods*. **2005**.
79. ASTM D93 – Standard Test Methods for Flash-Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester. *American Standard Test Methods*. **2002**.
80. Janegitz, B. C.; Lourenção, B. C.; Lupetti, K. O.; Fatibello-Filho, O.; *Quim. Nova*. **2007**, 30, 879.
81. Varma, A. J.; Deshpande, S. V.; Kennedy, J. F.; *Carbohydr. Polym.* **2004**, 55, 77.
82. Prado, A. G. S.; Macedo, J. L.; Dias, S. C. L.; Dias, J. A.; *Colloids Surf., B*. **2004**, 35, 23.
83. Signini, R.; Campana-Filho, S. P.; *Polym. Bull.* **1999**, 42, 159.
84. Castro, G. R.; *M.Sc. Thesis*. Universidade Estadual Paulista, Brazil, 2003.
85. Alcantara, I. L.; Roldan, P. S.; Margionte, M. A. L.; Castro, G. R.; Padilha, C. C. F.; Florentino, A. O.; Padilha, P. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, 15, 366.
86. Alcantara, I. L.; Roldan, P. S.; Castro, G. R.; Moraes, F. V.; Silva, F. A.; Padilha, C. C. F.; Oliveira, J. D.; Padilha, P. M.; *Anal. Sci.* **2004**, 20, 1029.

87. Santelli, R. E.; Bezerra, M. A.; Freire, A. S.; Oliveira, E. P.; Carvalho de, M. F. B.; *Fuel*. **2008**, 87, 1617.
88. Moura, A. O.; *M.Sc. Thesis*. Universidade de Brasília, Brazil, 2008.
89. Teixeira, V. G.; Coutinho, F. M. B.; Gomes, A. S.; *Quim. Nova*. **2001**, 24, 808.