

# Fontes de Biomassa e Potenciais Usos 2

Leonardo Tullio  
(Organizador)



**Atena**  
Editora  
Ano 2020

# Fontes de Biomassa e Potenciais Usos 2

Leonardo Tullio  
(Organizador)



**Atena**  
Editora  
Ano 2020

2020 by Atena Editora  
Copyright © Atena Editora  
Copyright do Texto © 2020 Os autores  
Copyright da Edição © 2020 Atena Editora  
**Editora Chefe:** Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Antonella Carvalho de Oliveira  
**Diagramação:** Karine de Lima  
**Edição de Arte:** Luiza Batista  
**Revisão:** Os Autores



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*. Atribuição 4.0 Internacional (CC BY 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores, inclusive não representam a posição oficial da Atena Editora. Permitido o *download* da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais. Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelos autores.

#### **Editora Chefe**

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Antonella Carvalho de Oliveira

#### **Bibliotecário**

Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

#### **Conselho Editorial**

##### **Ciências Humanas e Sociais Aplicadas**

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Adriana Demite Stephani – Universidade Federal do Tocantins  
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas  
Prof. Dr. Alexandre Jose Schumacher – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso  
Prof. Dr. Américo Junior Nunes da Silva – Universidade do Estado da Bahia  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Angeli Rose do Nascimento – Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro  
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Prof. Dr. Antonio Gasparetto Júnior – Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais  
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília  
Prof. Dr. Carlos Antonio de Souza Moraes – Universidade Federal Fluminense  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Cristina Gaio – Universidade de Lisboa  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Denise Rocha – Universidade Federal do Ceará  
Prof. Dr. Deyvison de Lima Oliveira – Universidade Federal de Rondônia  
Prof. Dr. Edvaldo Antunes de Farias – Universidade Estácio de Sá  
Prof. Dr. Elson Ferreira Costa – Universidade do Estado do Pará  
Prof. Dr. Eloi Martins Senhora – Universidade Federal de Roraima  
Prof. Dr. Fabiano Tadeu Grazioli – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões  
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná  
Prof. Dr. Gustavo Henrique Cepolini Ferreira – Universidade Estadual de Montes Claros  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionale delle Figlie de Maria Ausiliatrice

Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Keyla Christina Almeida Portela – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins  
Prof. Dr. Luis Ricardo Fernandes da Costa – Universidade Estadual de Montes Claros  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte  
Prof. Dr. Marcelo Pereira da Silva – Pontifícia Universidade Católica de Campinas  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Luzia da Silva Santana – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Miranilde Oliveira Neves – Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Rita de Cássia da Silva Oliveira – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Sandra Regina Gardacho Pietrobon – Universidade Estadual do Centro-Oeste  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Sheila Marta Carregosa Rocha – Universidade do Estado da Bahia  
Prof. Dr. Rui Maia Diamantino – Universidade Salvador  
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande  
Prof. Dr. William Cleber Domingues Silva – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

#### **Ciências Agrárias e Multidisciplinar**

Prof. Dr. Alexandre Igor Azevedo Pereira – Instituto Federal Goiano  
Prof. Dr. Antonio Pasqualetto – Pontifícia Universidade Católica de Goiás  
Prof. Dr. Cleberton Correia Santos – Universidade Federal da Grande Dourados  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Diocléa Almeida Seabra Silva – Universidade Federal Rural da Amazônia  
Prof. Dr. Écio Souza Diniz – Universidade Federal de Viçosa  
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul  
Prof. Dr. Fágner Cavalcante Patrocínio dos Santos – Universidade Federal do Ceará  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia  
Prof. Dr. Jael Soares Batista – Universidade Federal Rural do Semi-Árido  
Prof. Dr. Júlio César Ribeiro – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Lina Raquel Santos Araújo – Universidade Estadual do Ceará  
Prof. Dr. Pedro Manuel Villa – Universidade Federal de Viçosa  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão  
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Talita de Santos Matos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Prof. Dr. Tiago da Silva Teófilo – Universidade Federal Rural do Semi-Árido  
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas

#### **Ciências Biológicas e da Saúde**

Prof. Dr. André Ribeiro da Silva – Universidade de Brasília  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Anelise Levay Murari – Universidade Federal de Pelotas  
Prof. Dr. Benedito Rodrigues da Silva Neto – Universidade Federal de Goiás  
Prof. Dr. Douglas Siqueira de Almeida Chaves -Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Prof. Dr. Edson da Silva – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Eleuza Rodrigues Machado – Faculdade Anhanguera de Brasília  
Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Elane Schwinden Prudêncio – Universidade Federal de Santa Catarina

Profª Drª Eysler Gonçalves Maia Brasil – Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira

Prof. Dr. Ferlando Lima Santos – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia

Prof. Dr. Fernando José Guedes da Silva Júnior – Universidade Federal do Piauí

Profª Drª Gabriela Vieira do Amaral – Universidade de Vassouras

Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria

Prof. Dr. Helio Franklin Rodrigues de Almeida – Universidade Federal de Rondônia

Profª Drª Iara Lúcia Tescarollo – Universidade São Francisco

Prof. Dr. Igor Luiz Vieira de Lima Santos – Universidade Federal de Campina Grande

Prof. Dr. Jesus Rodrigues Lemos – Universidade Federal do Piauí

Prof. Dr. Jônatas de França Barros – Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. José Max Barbosa de Oliveira Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará

Prof. Dr. Luís Paulo Souza e Souza – Universidade Federal do Amazonas

Profª Drª Magnólia de Araújo Campos – Universidade Federal de Campina Grande

Prof. Dr. Marcus Fernando da Silva Praxedes – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia

Profª Drª Mylena Andréa Oliveira Torres – Universidade Ceuma

Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Paulo Inada – Universidade Estadual de Maringá

Profª Drª Regiane Luz Carvalho – Centro Universitário das Faculdades Associadas de Ensino

Profª Drª Renata Mendes de Freitas – Universidade Federal de Juiz de Fora

Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa

Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande

#### **Ciências Exatas e da Terra e Engenharias**

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto

Prof. Dr. Alexandre Leite dos Santos Silva – Universidade Federal do Piauí

Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás

Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná

Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará

Profª Drª. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande

Profª Drª Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá

Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba

Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

#### **Conselho Técnico Científico**

Prof. Me. Abrãao Carvalho Nogueira – Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Me. Adalberto Zorzo – Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza

Prof. Me. Adalto Moreira Braz – Universidade Federal de Goiás

Prof. Dr. Adaylson Wagner Sousa de Vasconcelos – Ordem dos Advogados do Brasil/Seccional Paraíba

Prof. Dr. Adilson Tadeu Basquerote Silva – Universidade para o Desenvolvimento do Alto Vale do Itajaí

Prof. Me. Alexsandro Teixeira Ribeiro – Centro Universitário Internacional

Prof. Me. André Flávio Gonçalves Silva – Universidade Federal do Maranhão

Profª Ma. Anne Karynne da Silva Barbosa – Universidade Federal do Maranhão  
Profª Drª Andreza Lopes – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento Acadêmico  
Profª Drª Andrezza Miguel da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia  
Prof. Dr. Antonio Hot Pereira de Faria – Polícia Militar de Minas Gerais  
Prof. Me. Armando Dias Duarte – Universidade Federal de Pernambuco  
Profª Ma. Bianca Camargo Martins – UniCesumar  
Profª Ma. Carolina Shimomura Nanya – Universidade Federal de São Carlos  
Prof. Me. Carlos Antônio dos Santos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Prof. Ma. Cláudia de Araújo Marques – Faculdade de Música do Espírito Santo  
Profª Drª Cláudia Taís Siqueira Cagliari – Centro Universitário Dinâmica das Cataratas  
Prof. Me. Daniel da Silva Miranda – Universidade Federal do Pará  
Profª Ma. Daniela da Silva Rodrigues – Universidade de Brasília  
Profª Ma. Daniela Remião de Macedo – Universidade de Lisboa  
Profª Ma. Dayane de Melo Barros – Universidade Federal de Pernambuco  
Prof. Me. Douglas Santos Mezacas – Universidade Estadual de Goiás  
Prof. Me. Edevaldo de Castro Monteiro – Embrapa Agrobiologia  
Prof. Me. Eduardo Gomes de Oliveira – Faculdades Unificadas Doctum de Cataguases  
Prof. Me. Eduardo Henrique Ferreira – Faculdade Pitágoras de Londrina  
Prof. Dr. Edwaldo Costa – Marinha do Brasil  
Prof. Me. Eliel Constantino da Silva – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita  
Prof. Me. Euvaldo de Sousa Costa Junior – Prefeitura Municipal de São João do Piauí  
Profª Ma. Fabiana Coelho Couto Rocha Corrêa – Centro Universitário Estácio Juiz de Fora  
Prof. Dr. Fabiano Lemos Pereira – Prefeitura Municipal de Macaé  
Prof. Me. Felipe da Costa Negrão – Universidade Federal do Amazonas  
Profª Drª Germana Ponce de Leon Ramírez – Centro Universitário Adventista de São Paulo  
Prof. Me. Gevair Campos – Instituto Mineiro de Agropecuária  
Prof. Dr. Guilherme Renato Gomes – Universidade Norte do Paraná  
Prof. Me. Gustavo Krahl – Universidade do Oeste de Santa Catarina  
Prof. Me. Helton Rangel Coutinho Junior – Tribunal de Justiça do Estado do Rio de Janeiro  
Profª Ma. Jaqueline Oliveira Rezende – Universidade Federal de Uberlândia  
Prof. Me. Javier Antonio Albornoz – University of Miami and Miami Dade College  
Prof. Me. Jhonatan da Silva Lima – Universidade Federal do Pará  
Prof. Dr. José Carlos da Silva Mendes – Instituto de Psicologia Cognitiva, Desenvolvimento Humano e Social  
Prof. Me. Jose Elyton Batista dos Santos – Universidade Federal de Sergipe  
Prof. Me. José Luiz Leonardo de Araujo Pimenta – Instituto Nacional de Investigación Agropecuaria Uruguay  
Prof. Me. José Messias Ribeiro Júnior – Instituto Federal de Educação Tecnológica de Pernambuco  
Profª Drª Juliana Santana de Curcio – Universidade Federal de Goiás  
Profª Ma. Juliana Thaisa Rodrigues Pacheco – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Profª Drª Kamilly Souza do Vale – Núcleo de Pesquisas Fenomenológicas/UFPA  
Prof. Dr. Kárpio Márcio de Siqueira – Universidade do Estado da Bahia  
Profª Drª Karina de Araújo Dias – Prefeitura Municipal de Florianópolis  
Prof. Dr. Lázaro Castro Silva Nascimento – Laboratório de Fenomenologia & Subjetividade/UFPR  
Prof. Me. Leonardo Tullio – Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Profª Ma. Lilian Coelho de Freitas – Instituto Federal do Pará  
Profª Ma. Liliani Aparecida Sereno Fontes de Medeiros – Consórcio CEDERJ

Profª Drª Lívia do Carmo Silva – Universidade Federal de Goiás  
Prof. Me. Lucio Marques Vieira Souza – Secretaria de Estado da Educação, do Esporte e da Cultura de Sergipe  
Prof. Me. Luis Henrique Almeida Castro – Universidade Federal da Grande Dourados  
Prof. Dr. Luan Vinicius Bernardelli – Universidade Estadual do Paraná  
Prof. Dr. Michel da Costa – Universidade Metropolitana de Santos  
Prof. Dr. Marcelo Máximo Purificação – Fundação Integrada Municipal de Ensino Superior  
Prof. Me. Marcos Aurelio Alves e Silva – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo  
Profª Ma. Maria Elanny Damasceno Silva – Universidade Federal do Ceará  
Profª Ma. Marileila Marques Toledo – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri  
Prof. Me. Ricardo Sérgio da Silva – Universidade Federal de Pernambuco  
Prof. Me. Rafael Henrique Silva – Hospital Universitário da Universidade Federal da Grande Dourados  
Profª Ma. Renata Luciane Polsaque Young Blood – UniSecal  
Prof. Me. Sebastião André Barbosa Junior – Universidade Federal Rural de Pernambuco  
Profª Ma. Silene Ribeiro Miranda Barbosa – Consultoria Brasileira de Ensino, Pesquisa e Extensão  
Profª Ma. Solange Aparecida de Souza Monteiro – Instituto Federal de São Paulo  
Prof. Me. Tallys Newton Fernandes de Matos – Faculdade Regional Jaguaribana  
Prof. Me. Tiago Silvio Dedoné – Colégio ECEL Positivo  
Prof. Dr. Welleson Feitosa Gazel – Universidade Paulista

## Fontes de biomassa e potenciais de uso 2

**Editora Chefe:** Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira  
**Bibliotecário** Maurício Amormino Júnior  
**Diagramação:** Karine de Lima  
**Edição de Arte:** Luiza Batista  
**Revisão:** Os Autores  
**Organizador:** Leonardo Tullio

<b>Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)</b>	
F683	Fontes de biomassa e potenciais de uso 2 [recurso eletrônico] / Organizador Leonardo Tullio. – Ponta Grossa, PR: Atena, 2020.  Formato: PDF Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader. Modo de acesso: World Wide Web. Inclui bibliografia ISBN 978-65-5706-207-4 DOI 10.22533/at.ed.074202107  1. Biocombustíveis. 2. Biomassa – Pesquisa – Brasil. I. Tullio, Leonardo.  CDD 333.9539
<b>Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422</b>	

**Atena Editora**  
Ponta Grossa – Paraná – Brasil  
Telefone: +55 (42) 3323-5493  
[www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)  
contato@atenaeditora.com.br



## APRESENTAÇÃO

A obra “Fontes de Biomassa e Potências de Uso” aborda em seu segundo Volume uma apresentação de 9 capítulos, no qual os autores tratam as mais recentes e inovadoras pesquisas voltadas para a área de energias alternativas. Tema tratado com abordagem sistemática envolvendo o desenvolvimento de técnicas e métodos de aproveitamento da biomassa.

Pesquisar sobre a obtenção de energia com o menor impacto ambiental é sem dúvida o objeto central de estudo global. Com o crescimento populacional novos problemas aparecem, um deles é sem dúvida sobre o reaproveitamento de biomassa como fonte de energia com o menor impacto ambiental. Adotar energias renováveis seria uma das estratégias mais eficientes para esse problema, bem como o reaproveitamento dos recursos limitados.

Assim, necessitamos de inovações tecnológicas que representem impactos positivos no desenvolvimento das cidades. Avaliar a capacidade de geração energética através de diversas fontes serão apresentados nesta obra, resultados promissores na área.

Neste sentido, conhecer casos de sucesso e estudar sobre futuras pesquisas é o propósito deste e-book, levar conhecimento também é ser sustentável, desenvolver estratégias é superar fronteiras e cada vez mais pensar no futuro.

Seja diferente, pense diferente e comece agora, agir com propósitos claros pensando nas gerações futuras. Bons estudos.

Leonardo Tullio

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>1</b>
NANOCELULOSES DE FONTES ALTERNATIVAS: OBTENÇÃO, MORFOLOGIAS E APLICAÇÕES	
Emanoel Igor da Silva Oliveira Silvana Mattedi Nadia Mamede José	
<b>DOI 10.22533/at.ed.0742021071</b>	
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>20</b>
A TECNOLOGIA DA BIOMASSA COMO INSUMO PARA A PRODUÇÃO DE ENERGIA ECOEFICIENTE	
Ana Martha Carneiro Pires de Oliveira Raquel Nazário da Rosa Prado	
<b>DOI 10.22533/at.ed.0742021072</b>	
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>28</b>
AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE PRODUÇÃO ENERGÉTICA DO BIODIGESTOR ALIMENTADO COM RESÍDUOS DOMÉSTICOS EM UM RESIDENCIAL NO MUNICÍPIO DE LAGES/SC	
Lucas de Bona Sartor Taciana Furtado Ribeiro Mariáh de Souza Lais Sartori Bruna da Silva	
<b>DOI 10.22533/at.ed.0742021073</b>	
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	<b>36</b>
OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÉLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADA POR SILICATO DE SÓDIO DERIVADO DAS CINZAS DE CASCA DE ARROZ	
Guilherme Canto da Rosa Samuel José Santos Matheus Nunes Claro Rodrigo Eckert Renner João Vitor Braun Luize Kehl Bickel Vinícius Oliveira Batista dos Santos Luiz Antonio Mazzini Fontoura	
<b>DOI 10.22533/at.ed.0742021074</b>	
<b>CAPÍTULO 5</b> .....	<b>50</b>
ÉSTERES GRAXOS DERIVADOS DE ÓLEOS E GORDURAS DE PALMÁCEAS: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO	
Vinícius Oliveira Batista dos Santos João Vitor Braun Samuel José Santos Rodrigo Eckert Renner Guilherme da Costa Espíndola Luiz Antonio Mazzini Fontoura	
<b>DOI 10.22533/at.ed.0742021075</b>	
<b>CAPÍTULO 6</b> .....	<b>63</b>
CATALISADORES UTILIZADOS NA REAÇÃO DE HIDRODESOXIGENAÇÃO PARA MELHORIA DO BIO-ÓLEO DE PROCESSAMENTO DA BIOMASSA: UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
Maria Luiza Andrade da Silva	

Maria Carolina Granja Correia  
Milena Argollo de Mendonça  
Milena Maria Ferreira dos Santos

**DOI 10.22533/at.ed.0742021076**

**CAPÍTULO 7 ..... 76**

REMOÇÃO DOS CORANTES AZUL ÍNDIGO E PRETO REATIVO 5 DO MEIO AQUOSO UTILIZANDO A CASCA DA CANA DE AÇÚCAR E A CASCA DE MILHO COMO BIOADSORVENTES

Ana Nery Furlan Mendes  
Isabella Ramos Silva  
Drielly Goulart  
Ana Paula Oliveira Costa  
Christiane Mapheu Nogueira  
Vivian Chagas da Silveira

**DOI 10.22533/at.ed.0742021077**

**CAPÍTULO 8 ..... 93**

PONTO DE FLUIDEZ, VISCOSIDADE E DENSIDADE DE BIODIESEIS METÁLICOS DERIVADOS DE ÓLEOS E GORDURAS

Ismael Barbosa Paulino  
Joselaine dos Santos Dias  
Rodrigo Schneider  
Samuel José Santos  
Bruno Levandosky Coelho dos Santos  
Luan Weber dos Santos  
Luiz Antonio Mazzini Fontoura

**DOI 10.22533/at.ed.0742021078**

**CAPÍTULO 9 ..... 105**

ABSORÇÃO DE IMPACTO EM PAINÉIS HONEYCOMB DE BAMBU

Wellington Bazarim Verissimo  
Pedro Franchi Ruiz  
Felipe Frizon  
Sullivam Prestes de Oliveira  
Bruno Bellini Medeiros  
Fabiano Ostapiv

**DOI 10.22533/at.ed.0742021079**

**SOBRE O ORGANIZADOR..... 111**

**ÍNDICE REMISSIVO ..... 112**

## NANOCELULOSES DE FONTES ALTERNATIVAS: OBTENÇÃO, MORFOLOGIAS E APLICAÇÕES

Data de aceite: 15/07/2020

Data de submissão: 01/06/2020

### **Emanoel Igor da Silva Oliveira**

Universidade Federal da Bahia, Pós-graduação  
em Engenharia Química

Instituto Federal da Bahia

Salvador / Feira de Santana - Bahia

<http://lattes.cnpq.br/0262590272550573>

### **Silvana Mattedi**

Universidade Federal da Bahia, Pós-graduação  
em Engenharia Química

Salvador - Bahia

<http://lattes.cnpq.br/8741124364246075>

### **Nadia Mamede José**

Universidade Federal da Bahia, Pós-graduação  
em Engenharia Química

Salvador - Bahia

<http://lattes.cnpq.br/5940246341994507>

**RESUMO:** Com o avanço científico e tecnológico, o homem passou a compreender a celulose enquanto um material hierarquicamente estruturado, e como tal, possível de ser fracionado em diferentes materiais com diferentes níveis de organização. Nesse sentido, têm-se estudado a estrutura da celulose em profundidade para se obter nanoestruturas que apresentam propriedades não encontradas nas celuloses macro e microestruturada, agregando valor a

esse biorecurso. Nanopartículas cristalinas de celulose, denominadas de nanocristais (NCC), podem ser entendidas como o menor nível ordenado da celulose, e suas propriedades únicas tem sido foco de atenção, juntamente com as nanofibras de celulose, das pesquisas com nanomateriais dos últimos anos, em que figuram também como promissores os *quantum dots*, o grafeno e os nanotubos de carbono. A nanocelulose - um termo geral usado para se referir à família de materiais constituídos por nanopartículas de celulose, tem-se mostrado promissora em diversas áreas, tais como petróleo, revestimentos, adesivos, papéis, curativos, aeronaves, pigmentos, automóveis, têxteis, embalagens, filmes, cosméticos, médicos, eletrônicos, óticos, processos de separação e muitos outros, devido ao conjunto de propriedades mecânicas, químicas, ópticas e elétricas únicas que apresentam. A fonte convencional para obtenção de celulose em seus diferentes tipos tem sido a madeira, dada sua disponibilidade e fácil acesso. Entretanto, o cultivo florestal para esse fim tem uma série de impactos ambientais ao longo da cadeia produtiva que incluem desde o comprometimento da biodiversidade local até a geração de grandes volumes de efluentes para descarte. Outras fontes celulósicas são possíveis de integrarem a cadeia de suprimentos de nanocelulose, e podem ser classificadas

em três tipos: materiais brutos encontrados na natureza (madeira fibras, tunicatos, algas, bactérias), resíduos processados (bagaços, polpas, efluentes, papéis) e resíduos não-processados (palhas, cascas, folhas, sementes, talos). Neste trabalho, apresentamos uma revisão sobre algumas fontes alternativas de obtenção de nanocelulose, suas características morfológicas e aplicações.

**PALAVRAS-CHAVE:** Celulose, Nanocelulose, Biomassa, Nanopartículas, Morfologia.

## NANOCELLULOSES FROM ALTERNATIVE SOURCES: OBTENTION, MORPHOLOGIES AND APPLICATIONS

**ABSTRACT:** Scientific and technological advances allowed us to understand cellulose as a hierarchically structured material, and as such, it is possible to be fractionated into different materials with different levels of organization. In this sense, studies over the deep structure of cellulose have been carried out to obtain nanostructures with characteristics yet not found in macro and micro structured ones, adding value to this bio-resource. Crystalline cellulose nanoparticles, called nanocrystals (CNC), can be understood as the lowest ordered level of cellulose, and their unique characteristics have been focus of attention among cellulose nanofibers. Research with nanomaterials in recent years figure with them, quantum dots, graphene and carbon nanotubes as the most promising. Nanocellulose is a general term used to refer to families of materials made up of cellulose nanoparticles, and shows application in several areas, such as oil, coatings, adhesives, papers, dressings, aircraft, pigments, automobiles, textiles, packaging, films, cosmetics, medicine, electronics, optics, separation processes and many others, due to the set of unique mechanical, chemical, optical and electrical properties displayed. A conventional source for cellulose in its different types has been wood, given its availability and easy access. However, forest cultivation for this purpose has a series of environmental impacts along the production chain, which affects from the local biodiversity to the generation of large volumes of effluents for disposal. Other cellulosic sources are possible to integrate the nanocellulose supply chain, and can be classified into three types: raw materials found in nature (wood fibers, tunicates, algae, machines), processed residues (bagasse, pulps, effluents, papers) and unprocessed residues (straw, bark, leaves, seeds, stems). In this paper, we present a review of some alternative sources, obtention processes of nanocellulose, their morphological characteristics and applications.

**KEYWORDS:** Cellulose, Nanocellulose, Biomass, Nanoparticles, Morphology.

### 1 | CELULOSE

A celulose é o polímero natural mais abundante no planeta. Atua principalmente como material estruturante da parede celular vegetal e 40% da matéria orgânica do planeta é constituída por ela. É o constituinte majoritário da madeira, algodão e tantas outras fibras naturais, tendo uma variedade de aplicações industriais, que vão do setor alimentício à engenharia biomédica. Junto com o amido, é o polímero natural mais promissor para substituir materiais baseados em fontes fósseis (GUENET, 2007; DUFRESNE, 2012). Além das plantas,

a celulose está presente em uma grande variedade de espécies de algas, fungos, bactérias e animais, como os tunicatos (GEORGE e SABAPATHI, 2015). Sua utilização industrial tem crescido rapidamente considerando a sua produção mássica estimada em aproximadamente 100 bilhões de toneladas por ano (TAKAGI et al., 2016).

O polímero natural celulose é um polissacarídeo semicristalino que consiste de resíduos de D-glucose (D-anidroglucopiranoose) unidos por ligação glicosídica do tipo  $\beta$  1  $\rightarrow$  4. A unidade de repetição, entretanto, consiste de dois resíduos ligados, denominada celobiose, na qual o segundo resíduo encontra-se espacialmente localizado por rotação simples (GUENET, 2007). Observa-se por microscopia que existem feixes de fibras celulósicas de diferentes tamanhos e diâmetros organizadas hierarquicamente.

A celulose é solúvel em um número limitado de solventes geralmente altamente polares, tais como DMSO, formaldeído, N-metilmorfolina, hidrazina a quente (GUENET, 2007) e líquidos iônicos como [Bmim][Cl] (BRANDT et al., 2013). A estrutura da celulose é polihidroxilada e esses grupos interagem através de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, deixando sua estrutura rígida e mecanicamente resistente. Existe um efeito cinético que contribui para a baixa solubilidade da celulose: apesar da parte externa das cadeias - onde estão as hidroxilas - ser hidrofílica, a organização das cadeias de forma ordenada - gerando regiões cristalinas e compactas - dificulta o acesso das moléculas do solvente aos grupos citados (PINKERT et al., 2010).

A nanocelulose é produzida quando se acessa as microfibrilas da celulose, entretanto na maioria dos casos as macrofibrilas estão imersas numa matriz de hemicelulose e lignina, formando um compósito natural denominado lignocelulose, o qual precisa ser previamente fracionado.

## 2 | NANOCELULOSE

### 2.1 Prospecção tecnológica

Uma análise interessante foi feita por Gárcia et al. (2016). Eles verificaram que os primeiros trabalhos sobre nanocelulose tratavam sobre a obtenção e caracterização, mas os trabalhos atuais exploram mais as possíveis aplicações, principalmente em nanocompósitos. Além disso, verificou-se um aumento na razão entre patentes e artigos científicos, o qual fez os autores constatarem um deslocamento no sentido da industrialização e do desenvolvimento de novos materiais baseados em nanocelulose. Além das conclusões acima, os autores verificaram que China e Japão são os países que mais publicam, e que nos últimos anos aumentou-se o interesse por resíduos e fontes alternativas de nanocelulose.

### 2.2 Aspectos gerais

Nanocelulose (NC) é um termo geral usado para definir uma família de materiais celulósicos cujas partículas encontram-se em escala nanométrica. Os mais investigados

são os nanocristais e as nanofibras (DUFRESNE, 2013). Nanocristais de celulose são nanopartículas de alta cristalinidade que possuem propriedades únicas: 7,5–7,7 GPa de tensão de ruptura - valores superiores ao aço e ao Kevlar® - e, aproximadamente, 150 GPa de módulo elástico transversal, o que os torna muito rígidos (GEORGE e SABAPATHI, 2015). Apresentam ainda elevada área superficial específica, elevada razão de aspecto e possibilidade de modificação química superficial (DUFRESNE, 2013). Em suspensão, os nanocristais formam uma dispersão turva, de coloração clara e opalescente, enquanto na forma de filme, após remoção do meio dispersante, forma-se um material de alta transparência e iridescência, cuja extensão dos efeitos depende da concentração da suspensão. NCC podem ser dispersos em meios não-aquosos (VESTENA et al., 2016), entretanto a água é um dos melhores dispersantes tendo em vista a tendência de aglomeração observada em outros meios. Estudos mostraram ainda que a forma de secagem, ou seja, o método usado para remoção do meio dispersante, pode influenciar levemente a estabilidade térmica e a morfologia dos NCC (RÄMÄNEN et al., 2012).

Nanopartículas são geralmente definidas como matéria particulada com pelo menos uma de suas dimensões menor do que 100 nm (CHRISTIAN et al., 2008). São visíveis apenas por microscopia eletrônica devido ao critério de Rayleigh (WILLIAMS e CARTER, 2009).

### 2.3 Aspectos toxicológicos

Apesar de um material poder ser atóxico quando particulado em dimensões microscópicas, em dimensões nanométricas, este mesmo material pode apresentar toxicidade. Isto porque as nanopartículas apresentam um tamanho diminuto que favorece sua penetração nos tecidos vivos, uma elevada área superficial específica que contribui para uma alta reatividade, além de efeitos específicos típicos da escala nanométrica, como efeitos eletrônicos e plasmônicos (KAUSHIK et al., 2015). Logo, é atual o debate na comunidade científica acerca das implicações toxicológicas da manipulação de nanopartículas, ainda que sejam com polímeros naturais atóxicos como a celulose. Alguns estudos com nanocelulose demonstram ausência de toxicidade oral e dermatológica, entretanto estudos pulmonares e de citotoxicidade têm mostrado resultados contraditórios. Diante desse cenário, fica evidente a necessidade de mais estudos que possam garantir a nanocelulose como material atóxico por ingestão ou contato, e se possui efeitos adversos à saúde humana por inalação ou provocam stress oxidativo a nível celular (MAREN, 2015). Na dúvida, vale o princípio da prevenção.

### 2.4 Aplicações

Atualmente, as aplicações da nanocelulose diversificaram imensamente, tanto como carga em nanocompósitos quanto pura/modificada. Algumas delas incluem adsorventes e membranas para tratamento de água (CARPENTER et al., 2015), eletrônicos (MOON et al., 2011), marcação biológica por fluorescência (ABTIBOL et al., 2013), células solares (ZHOU et al., 2013), engenharia de tecidos (DOMINGUES et al., 2014) e biomedicina (DUFRESNE, 2013). NCC são muito versáteis e podem ser usados em diversas aplicações.

Podem ser usados como fibras unidimensionais para reforço mecânico, moldados em filmes bidimensionais para flexibilidade ou moldados em objetos tridimensionais como hidrogéis e aerogéis para compressibilidade, ou materiais porosos como espumas (GRISHKEWICH et al., 2017). Quando usada na forma de um filme fino, a nanocelulose é denominada na literatura de *nanopaper* (LU e HSIEH, 2012). Esses materiais possuem propriedades mecânicas excelentes, baixo coeficiente de expansão térmica, elevada transparência e boas propriedades de barreira. Os nanoporos presentes na estrutura são potencialmente promissores para separações (MAUTNER et al., 2015).

Aplicações de NPC esféricas amorfa foram levantadas por Ioelovich (2013). O potencial de dano celular de partículas agulhadas associado à ausência de enzimas celulolíticas no organismo, aumentam o risco do uso de NPC agulhadas em aplicações médicas. Nesse sentido, NPC esféricas e amorfas podem ser completamente hidrolisadas em açúcares no organismo, podendo servir de suporte para imobilização de drogas. Podem ser usadas como aditivo para redução de separação de fase em dispersões (estabilização de emulsões) e também esfoliação da pele.

## 2.5 Obtenção

A nanocelulose pode ser obtida diretamente a partir da fonte celulósica bruta, ou seja, quando a hidrólise é realizada em um material contendo celulose misturada com outros componentes não-celulósicos, ou pode ser obtida a partir da celulose que é previamente isolada da fonte celulósica bruta a partir de processos físico-químicos. É importante diferenciar essas possibilidades uma vez que, tecnologicamente, elas se distinguem a partir das implicações sobre o produto de interesse com relação à pureza e aos aspectos econômicos e ambientais. Apesar do balanço entre os diferentes aspectos citados nortear a decisão entre as duas possibilidades, em última análise, as exigências de qualidade em relação à aplicação final da nanocelulose irá determinar qual a via de obtenção mais adequada. O quadro 1 apresenta um comparativo entre as duas vias de obtenção com relação às vantagens e desvantagens de cada uma.

Parâmetro	Melhor escolha (fonte celulósica)	Justificativas
Tempo de obtenção	Bruta	Etapas de purificação conduzem à obtenção do produto em um maior intervalo de tempo.
Gasto energético	Bruta	Etapas de purificação requerem energia para aquecimento, agitação e processos de separação.
Demanda de insumos	Bruta	Etapas de purificação requerem solventes, soluções e agentes de branqueamento.
Custo econômico	Bruta	Etapas de purificação demandam insumos e energia que possuem custo associado.
Rendimento do produto	Purificada	Componentes não-celulósicos na matéria-prima diminuem a proporção de NC no produto.
Impacto ambiental	Bruta	Durante as etapas de purificação são gerados resíduos e efluentes a serem descartados.



Pureza do produto	Purificada	Menor quantidade de subprodutos são gerados pela remoção de componentes não-celulósicos.
Propriedades do produto	Purificada	As propriedades são mais uniformes quanto maior o grau de pureza da matéria.
Aplicações ordinárias	Bruta	Quando a qualidade da NC não é um fator crítico para o desempenho final.
Aplicações nobres	Purificada	Quando o desempenho final é afetado pela pureza da NC.

Quadro 1. Comparativo entre a obtenção de nanocelulose a partir de fontes celulósicas brutas e purificadas.

Fonte: Autoria própria (2017)

Mohamed et al. (2015) isolaram NCC a partir de papel de jornal pós consumo previamente purificado, enquanto Campano et al. (2017) isolaram diretamente do jornal pós consumo. Como consequência, a suspensão aquosa de NCC obtida pelos primeiros autores apresentou um aspecto branco e turvo, característico de suspensões de NCC, enquanto para os segundos, as suspensões apresentaram tonalidades escuras do preto ao marrom decorrente dos pigmentos e da lignina residual misturados à suspensão. Estes, apesar da baixa pureza, poderiam ser aplicados, segundo os autores, nos casos em que a presença de impurezas não é um inconveniente, tais como embalagens de papel, papelão ou compósitos de cimento e celulose para construção-civil. Já aqueles isolados por Mohamed et al. (2015) poderiam ser utilizados, segundo os autores, para obtenção de nanocompósitos. Abushamala et al. (2015) reportaram a obtenção de NCC diretamente a partir de madeira, sem nenhum tratamento prévio, utilizando o líquido iônico [Emim][OAc], devido a capacidade simultânea deste meio em solubilizar a lignina e hidrolisar a celulose. Uma mistura de NCC e componentes não-celulósicos dissolvidos foram obtidos.

Experimentalmente, a forma mais usual de confirmar o isolamento da celulose é através do monitoramento de bandas em espectros de FTIR. Quando componentes não-celulósicos são removidos parcial ou totalmente da fonte celulósica, como consequência, os sinais referentes aos modos vibracionais das ligações químicas presentes nesses componentes têm sua intensidade diminuída parcial ou totalmente no espectro. Logo, o aparecimento ou desaparecimento de bandas e a intensidade destas permite avaliar as mudanças qualitativas na composição química da fonte celulósica. Geralmente, esse monitoramento é feito em relação aos componentes majoritários associados à celulose, como as hemiceluloses e a lignina, embora outros componentes também possam ser monitorados, como por exemplo no caso das algas pardas, ricas em alginatos; das algas vermelhas, ricas em carragenanas e ágar; nos materiais celulósicos industrialmente processados, como os papéis, que podem conter aditivos na composição; na biomassa terrestre, que podem conter pigmentos e outros componentes extraíveis. Assim, é esperado que, após as etapas de purificação, o espectro de FTIR da fonte celulósica apresente, idealmente, somente bandas provenientes da celulose. Adicionalmente às alterações no perfil do espectro, outras mudanças são esperadas quando componentes não desejados são removidos da fonte celulósica, principalmente com

relação ao comportamento térmico do material e sua morfologia a nível microscópico. Estas variações podem ser avaliadas experimentalmente através de técnicas de análise térmica e microscopia. Outras propriedades podem ser avaliadas, como densidade, porosidade e hidrofiliabilidade, entretanto não são análises comumente realizadas quando o objetivo é o isolamento de NC. Geralmente, procede-se uma sequência de pré-tratamentos da fonte celulósica para isolamento da celulose, que envolvem remoção de extrativos, seguido de remoção de hemicelulose e posteriormente lignina. Entre essas etapas, processos de secagem, ajuste de pH e moagem são também efetuados (DUFRESNE, 2011).

Extrativos, segundo a norma TAPPI, correspondem ao conjunto de compostos, de variadas classes, que podem ser extraídos da fonte celulósica através de tratamento com solventes cuja solubilidade desses extrativos seja elevada. Em virtude da variedade de compostos classificados como extrativos, dificilmente um único tipo de solvente é capaz de removê-los, de modo que geralmente utiliza-se um sistema de solventes que apresente capacidade de solubilização adequada ou extrações sequenciais com diferentes solventes, como por exemplo, acetona, diclorometano e tolueno/etanol 2:1. Após a remoção desses extrativos, é comum uma mudança de coloração da fonte celulósica uma vez que, geralmente, dentre os extrativos, estão presentes compostos coloridos e ceras. A fonte celulósica sem extrativos é então submetida a tratamento(s) para remoção das hemiceluloses, sendo o mais comum o tratamento com solução alcalina a quente (denominado polpação), na qual a hemicelulose e a lignina solubilizam no meio, mas a celulose não, viabilizando, portanto, a separação desta (EMBRAPA, 2010).

Embora a estrutura molecular da celulose permaneça inalterada, a depender das condições utilizadas (tempo e temperatura), alterações em sua estrutura cristalina podem ocorrer. Por fim, a fonte mercerizada pode passar por uma ou várias etapas de branqueamento, a depender do grau de brancura que se deseje (a celulose, à temperatura ambiente, é um sólido de cor branca), a fim de remover impurezas residuais que não foram separadas na etapa anterior, como resíduos de lignina e cromóforos. Para este propósito, podem ser usados vários agentes de branqueamento, que geralmente são compostos oxidantes, os quais podem atuar degradando essas impurezas e separando-as da celulose. Os mais comuns agentes de branqueamento são o hipoclorito de sódio e o peróxido de hidrogênio em solução, embora também possam ser usados outros, como o clorito de sódio, mais eficiente e de maior custo. Independente da escolha, estes devem ter sua concentração dosada para que a estrutura da celulose não seja atacada, já que é o produto de interesse dessa sequência de tratamentos. Comparando-se os agentes mais comuns, hipoclorito de sódio apresenta como inconvenientes um forte odor além de subprodutos clorados que possuem elevado potencial de impacto ambiental se não destinados corretamente durante o descarte, entretanto é um agente oxidante mais forte em meio aquoso do que o peróxido de hidrogênio, permitindo uma maior eficiência de branqueamento. Frequentemente, são realizadas mais de uma etapa quando o branqueamento é realizado com peróxido de hidrogênio, necessitando assim de maiores volumes de solução branqueadora e gerando-se maior volume de efluente a ser descartado (EMBRAPA, 2010; DUFRESNE, 2012).

Na literatura (DUFRESNE, 2012) são descritos diversos procedimentos de isolamento de nanocelulose. As diferentes formas podem envolver processos puramente físicos, processos físico-químicos ou ainda uma combinação desses. A maneira mais utilizada é a hidrólise ácida sob condições controladas, a qual permite o isolamento de NPC com estabilidade e propriedades desejáveis.

A hidrólise é um tipo de reação que ocorre com participação da água, ou seja, a água é um reagente no processo e está envolvida na quebra de ligações de um reagente e/ou na formação dos produtos. No caso da hidrólise ácida, ou seja, aquela que é mediada por uma espécie química de caráter ácido presente no meio, são os íons hidrônio que interagem diretamente com a celulose. Esses íons são formados a partir de reações ácido-base de Brønsted-Lowry - caracterizadas pela transferência de prótons entre as espécies ácidas doadoras (ácidos de Brønsted-Lowry) e moléculas de água (bases de Brønsted-Lowry). Os ácidos mais utilizados são os ácidos inorgânicos fortes, tais como ácido sulfúrico, clorídrico, bromídrico, e em menor grau, o ácido fosfórico. Outras espécies de caráter ácido têm sido também utilizadas, como alguns tipos de líquido iônico apróticos com capacidade de atuarem como ácidos de Brønsted-Lowry frente a água, a exemplo de [Bmim][HSO<sub>4</sub>].

O que ocorre durante a hidrólise é a quebra das ligações glicosídicas que unem os resíduos de glicose das cadeias celulósicas. Obviamente, essa quebra precisa ocorrer de forma controlada pois se deseja obter fragmentos altamente organizados de celulose, de modo que a referida hidrólise é desejável apenas nas regiões amorfas da celulose, ou seja, aquelas nas quais as cadeias de celulose estão dispostas espacialmente de forma aleatória, sem um ordenamento tridimensional de longo alcance. Por isso, experimentalmente, para a hidrólise das regiões amorfas, procede-se à extinção da reação pela remoção da fonte de aquecimento e pela diluição do sistema, adicionando-se água gelada num volume de 10 a 20 vezes superior ao do sistema (BÖRJESSON e WESTMAN, 2015). Diminuindo-se a concentração do ácido residual no meio e a temperatura, desfavorece-se tanto a termodinâmica quanto a cinética da reação de hidrólise.

Paralelamente à hidrólise, outras reações ocorrem com as hidroxilas livres da celulose e as espécies ácidas do meio. Isto leva a destacar um importante aspecto da obtenção de nanocelulose por hidrólise ácida, que é a inviabilidade do isolamento de um material com a mesma estrutura química originalmente presente na fonte celulósica. Essas características são importantes do ponto de vista da estabilidade das NPC enquanto estruturas individuais, pois o fato dessas estruturas serem originalmente polihidroxiladas provoca uma tendência de agregação das mesmas através de ligações de hidrogênio, o que produz estruturas de dimensões superiores à escala nanométrica. No caso do ácido sulfúrico, tem-se a inserção de grupos sulfatos, grupos carregados negativamente, de modo que as fortes interações eletrostáticas repulsivas entre as cargas negativas superficiais superam em intensidade as forças atrativas existentes entre as hidroxilas livres, permitindo que as NPC se mantenham separadas (MARIANO et al., 2018). Esta é a razão pela qual o ácido sulfúrico é o mais utilizado, pois ácidos incapazes de esterificar a superfície, como o ácido clorídrico, tendem a produzir NPC com tendência à agregação.

Diversos estudos de otimização foram feitos no sentido de maximizar o rendimento e as propriedades da nanocelulose (DONG et al., 1998; BONDESON et al., 2006; FAN e LI, 2012; WANG et al., 2012). Tais estudos são por vezes contraditórios entre si e revelam que diversos fatores podem influenciar na obtenção do nanomaterial, principalmente as características do material de partida. Considerando Loelovich (2012, 2013), a concentração entre 50 e 60% é a mais adequada para se obter maiores cristalinidades e rendimento. Com relação à temperatura e ao tempo, são encontrados valores na literatura que vão de 30 a 120 min e 45 a 110 oC, a depender da aplicação final que se deseja.

Após a obtenção de NC na forma de suspensão, esta apresenta pH bastante baixo em virtude do ácido residual presente no meio. Além disso, açúcares obtidos como subprodutos e resíduos celulósicos sólidos podem estar presentes, de modo que se faz necessário aplicar processos de separação adequados para purificar a suspensão. Após sonicação e centrifugação, separa-se o sobrenadante no qual as NPC estão dispersas, do precipitado sólido. Wang et al. (2012) analisaram o sólido por microscopia e verificaram que se trata essencialmente de fibras celulósicas, material não hidrolisado.

Para o controle da acidez, geralmente procede-se à separação através de diálise, em que a suspensão é colocada dentro de uma membrana de celulose regenerada (celofane®) e imersa em água por um certo tempo até que o valor de pH da suspensão esteja em torno de 7, ou pode ser feito por neutralização direta com solução básica até que se atinja o referido pH; no caso das impurezas sólidas, pode-se proceder uma filtração a vácuo; no caso dos açúcares, devem ser empregados processos mais específicos. A importância dessas etapas de purificação está nas consequências sobre as propriedades da nanocelulose e dos materiais em que esta será aplicada enquanto produto final: no caso do resíduo de ácido, por exemplo, este pode conduzir à continuidade de hidrólise das regiões cristalinas, deteriorando o material, enquanto para as outras impurezas, efeitos indesejáveis de coloração, plastificação e heterogeneidade podem ser observados.

Em virtude da natural tendência à agregação e biodegradabilidade da NC, após ser obtida, geralmente é acondicionada em recipiente sob refrigeração e conservada com algumas gotas de formaldeído ou clorofórmio para evitar a proliferação de microorganismos que possam degradar o material (NASCIMENTO et al., 2016). Todavia, a necessidade de conservação está associada à aplicação que a NC se destina e o tempo de armazenamento desta, uma vez que para aplicações em que a contaminação é um fator crítico, a exemplo dos setores alimentício e farmacêutico, e/ou quando as NPC serão utilizadas em um curto intervalo de tempo após serem obtidas, a adição de conservantes não é desejável/necessária.


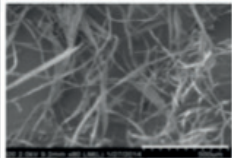
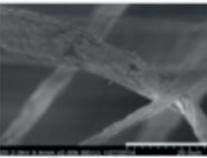
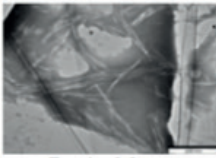

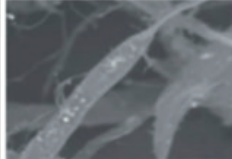
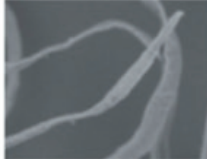
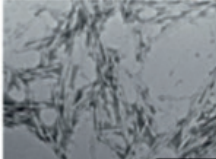

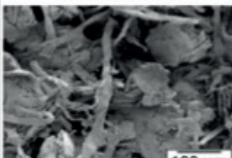
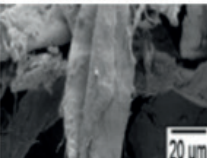
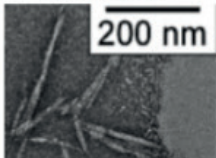
## 2.6 Morfologia

Nas regiões cristalinas da celulose nativa, as macromoléculas estão organizadas de modo aproximadamente linear e em formato agulhado/cilíndrico. Quando os nanocristais, ou seja, as regiões cristalinas individuais, são isolados da fonte celulósica, tal formato pode ser preservado ou modificado. Isto porque, durante os processos de separação que conduzem à

sua obtenção, mudanças podem ocorrer em virtude dos tratamentos empregados e condições utilizadas, por exemplo, tipo de reagentes e concentração, tempo de exposição da celulose, temperatura, uso de tratamentos auxiliares como sonicação e micro-ondas, dentre outros. Assim, os nanocristais podem ser obtidos em formatos distintos em relação a sua condição original na fonte celulósica, como por exemplo em partículas esféricas. Geralmente, essa mudança morfológica está também associada ao índice de cristalinidade e ao(s) tipo(s) de polimorfo(s) presentes. As dimensões e morfologia podem ser acessadas diretamente por microscopia.


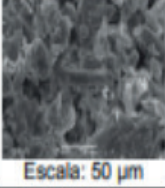

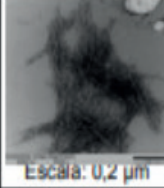


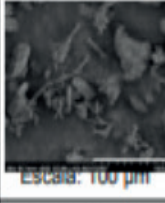
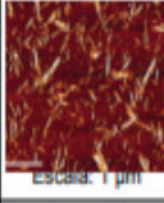
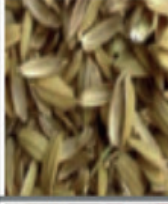
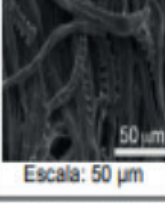
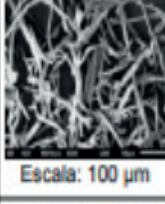
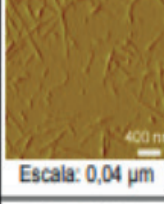

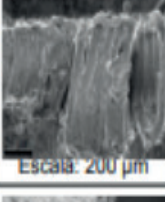
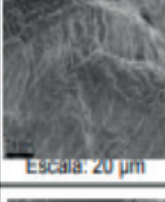
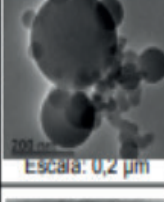

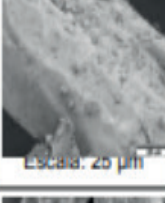

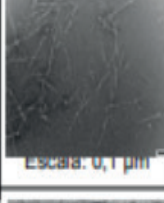
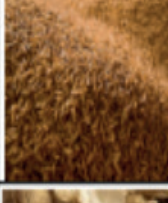
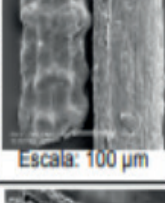
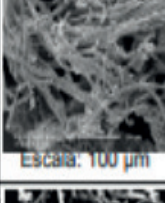
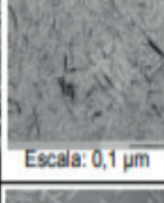
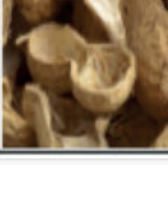
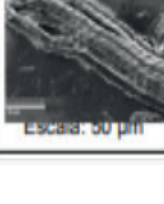
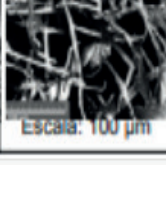
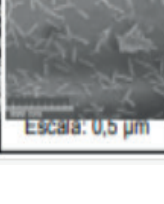
Para Dufresne (2011), a capacidade de reforço de NCC depende da razão de aspecto. A razão de aspecto é definida como a razão entre o comprimento (L) e o diâmetro (D) das partículas. Quanto maior L e/ou menor D, maior a razão de aspecto. A relação entre reforço mecânico e razão de aspecto pode ser compreendida, de forma simplificada, utilizando a abordagem da percolação. Nesse modelo, pode-se definir o parâmetro “limite de percolação”, definido como a fração volumétrica crítica para separação de duas fases. Essa fração volumétrica (V) é tão menor quanto maior é a razão de aspecto, assim um menor teor de NCC é requerido para se alcançar determinado reforço. Para NCC de razão de aspecto 67, um volume de 1% de NCC é necessário para alcançar a percolação. Já para razão de aspecto 45, o volume deve ser de 2%.

Os NCC de maior interesse tecnológico são aqueles de formato agulhado em virtude dos fatores razão de aspecto e cristalinidade combinados. Os tamanhos podem variar bastante a depender das condições experimentais e da fonte celulósica. A fim de se ter uma ideia sobre a morfologia e dimensões de NPC reportadas na literatura para fontes alternativas, os quadros a seguir compilam morfologias em trabalhos publicados nos últimos anos.

Fonte	Fotografia	Micrografias			Referência(s)
	Material bruto	Material branqueado	NPC		
Jornal pós-consumo		 Escala: 500 µm	 Escala: 20 µm	 Escala: 0,2 µm	Danial et al., 2015.
Jornal reciclado pré-consumo		 Escala: 30 µm	 Escala: 30 µm	 Escala: 0,2 µm	Mohammed et al., 2015.
Papel filtro		 Escala: 100 µm	 Escala: 20 µm	 Escala: 0,2 µm	Lu and Hsieh, 2010.

Quadro 2. Morfologias de NPC obtidas a partir de papéis.

Fonte: Autoria própria (2017)

Fonte	Fotografia	Micrografia(s)			Referência(s)
		Material bruto	Material branqueado	NPC	
Casca de soja		 Escala: 50 µm	 Escala: 10 µm	 Escala: 0,2 µm	Flauzino et al., 2013; Wei et al., 2014.
Casca de ervilha		 Escala: 100 µm	 Escala: 100 µm	 Escala: 1 µm	Verma et al., 2011; Chen et al., 2009.
Casca de cevada		 Escala: 50 µm	 Escala: 100 µm	 Escala: 0,04 µm	Espino et al., 2014; Halal et al., 2015.
Casca de alho		 Escala: 200 µm	 Escala: 20 µm	 Escala: 0,2 µm	Reddy and Rhim, 2014.
Casca de coco		 Escala: 25 µm	 Escala: 100 µm	 Escala: 0,1 µm	Rosa et al., 2010.
Casca de arroz		 Escala: 100 µm	 Escala: 100 µm	 Escala: 0,1 µm	Johar et al, 2012.
Casca de amendoim		 Escala: 50 µm	 Escala: 100 µm	 Escala: 0,5 µm	Bano and Negi, 2017.

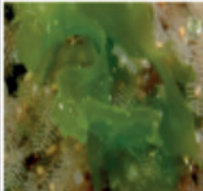
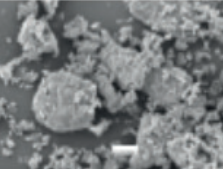
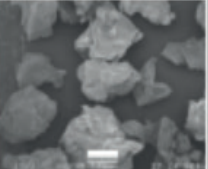
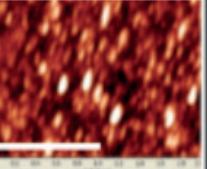

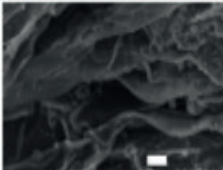
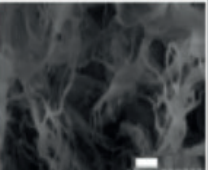
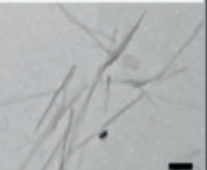


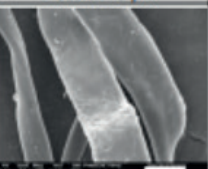
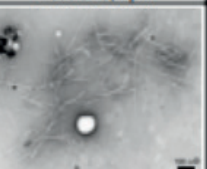

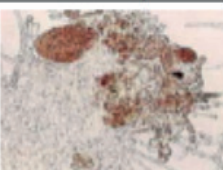
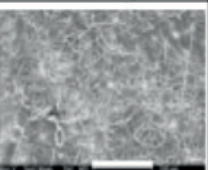
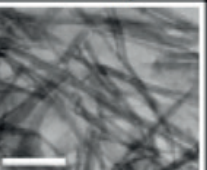

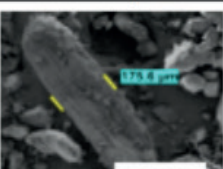
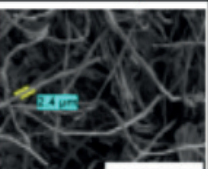
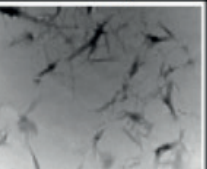

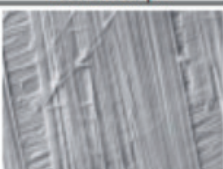

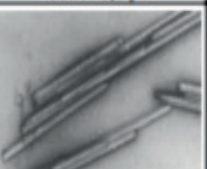
Quadro 3. Morfologias de NPC obtidas a partir de cascas.

Fonte: Autoria própria (2017)

Verifica-se do quadro 2 que os papéis brutos apresentam fibras mais definidas, longas e individualizadas em relação às fibras das cascas. Isso se deve ao fato de os papéis serem produzidos a partir de uma polpa celulósica previamente processada, no qual os componentes não-celulósicos foram removidos em grande parte. Assim, as fibras não se encontram imersas numa matriz lignocelulósica. Como consequência, o material branqueado não se apresenta microscopicamente tão distinto em relação a fonte bruta, e as NPC poderiam ser obtidas, em

tese, mais facilmente.

Verifica-se do quadro 3 que, após as etapas de pré-tratamento, o material branqueado resultante apresenta mudanças morfológicas e dimensões distintas da fonte celulósica bruta. Por exemplo, geralmente se obtém fibras isoladas menores, com formato fibrilar mais definido. A partir desse material, podem ser obtidas NPC de tamanhos e formatos variados, sendo o mais comum o formato agulhado, embora esferas possam ser obtidas, conforme Reddy e Rhim (2014).

Fonte	Fotografia	Micrografias			Referência(s)
		Material bruto	Material branqueado	NPC	
Alga Ulva		 Escala: 20 µm	 Escala: 500 µm	 Escala: 1 µm	Algaebase; Chielini et al, 2008; Rathod et al, 2015.
Alga Cladophora rupestris		 Escala: 10 µm	 Escala: 10 µm	 Escala: 0,2 µm	Sucaldito et al, 2017.
Planta marinha Posidonia oceanica		 Escala: 40 µm	 Escala: 20 µm	 Escala: 0,1 µm	Bettaieb et al, 2015a; 2015b.
Alga Gelidium aceroso		 Escala não reportada	 Escala: 100 µm	 Escala: 0,2 µm	Seo et al, 2010; Ganesan et al, 2015; Singh et al, 2017.
Alga Gelidium elegans		 Escala: 300 µm	 Escala: 50 µm	 Escala: 0,5 µm	Chen et al, 2016.
Alga Valonia macrophysa		 Escala: 1 µm	 Escala: 0,1 µm	 Escala: 0,1 µm	Algaebase; Chanzy and Henrissat, 1983; Itoh and Brown Jr, 1984.

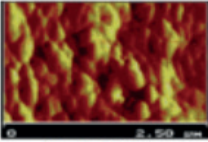
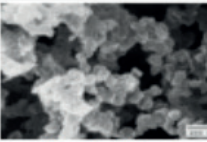
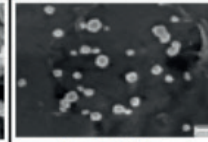
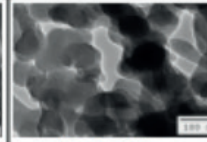
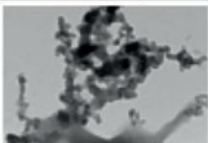
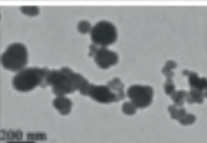
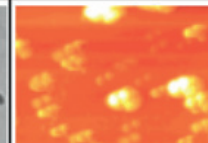
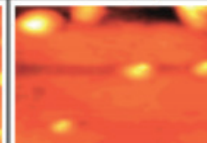

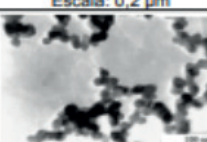
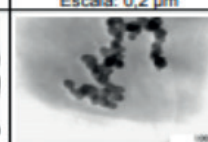


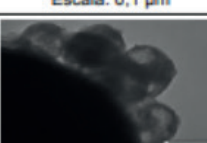
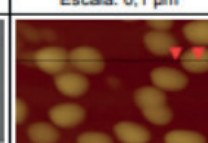
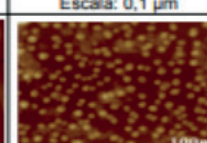
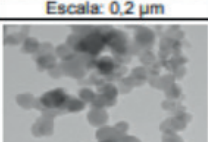
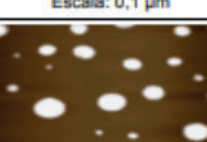
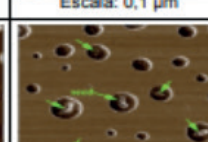
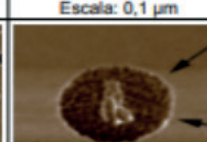
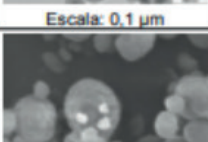
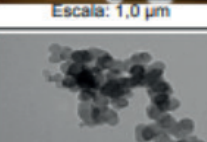
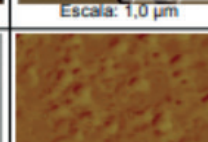
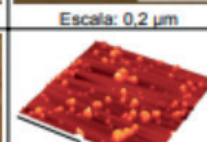
Quadro 4. Morfologias de NPC obtidas a partir de algas.

Fonte: Autoria própria (2017)

Verifica-se nas fontes marinhas uma maior variação em relação às morfologias. Há tanto estruturas fibrilares como estruturas mais compactas. Outro ponto de destaque é

que as NPC aparentam ter menores diâmetros em relação às NPC de cascas e papéis, assemelhando-se a fios de cabelo.

A fim de se ter uma ideia sobre a razão de aspecto das NPC reportadas na literatura, o quadro 5 apresenta as morfologias de algumas NPC esféricas. Segundo a literatura (HSIEH et al., 2012; IOELOVICH, 2013) NPC esféricas podem ser NCC pouco cristalinos, celulose do tipo II ou celulose amorfa.

Fonte	Micrografias				Referência(s)
Fibras de celulose	 Escala: 2,5 µm	 Escala: 0,2 µm	 Escala: 0,2 µm	 Escala: 0,1 µm	Zhang et al., 2007.
Celulose microcristalina	 Escala: 0,2 µm	 Escala: 0,2 µm	 Escala: 0,2 µm	 Escala: 0,2 µm	Wang et al., 2008.
Celulose microcristalina	 Escala: 0,1 µm	 Escala: 0,1 µm	 Escala: 0,1 µm	 Escala: 0,1 µm	Wang et al., 2007.
Papel filtro, Fibras Lyocell	 Escala: 0,2 µm	 Escala: 0,1 µm	 Escala: 0,1 µm	 Escala: 0,1 µm	Lu and Hsieh, 2010; Cheng et al., 2014.
Casca de uva	 Escala: 0,1 µm	 Escala: 1,0 µm	 Escala: 1,0 µm	 Escala: 0,2 µm	Hsieh et al., 2012.
NCC comercial, Algodão	 Escala: 2,0 µm	 Escala: 0,05 µm	 Escala: 0,1 µm	 Escala: 2,5 µm	Peng et al., 2011; Xiong et al., 2012; Satyamurthy and Vigneshwaran, 2013.

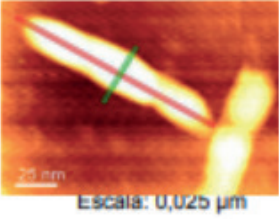
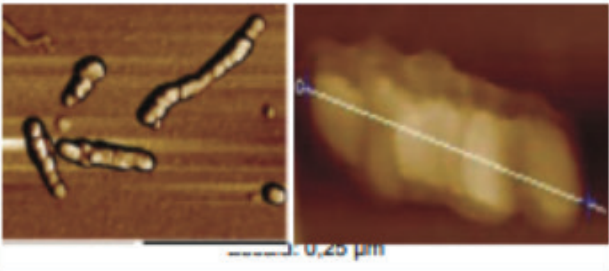
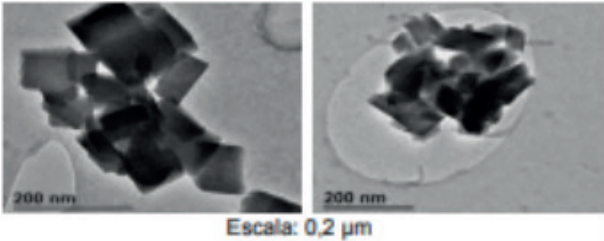
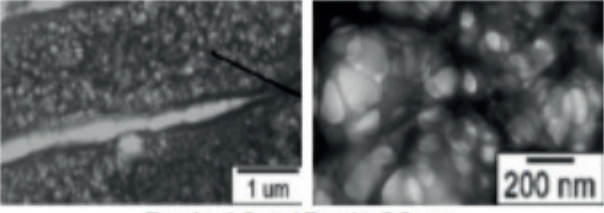
Quadro 5. Morfologias de NPC esféricas obtidas de fontes diversas.

Fonte: Autoria própria (2017)

A formação de NPC esféricas conta com algumas propostas mecanísticas na literatura. Wang et al. (2008), baseando-se nas alterações evidenciadas por micrografias de transmissão, propuseram que, com a aplicação da ultrassom, os íons hidrônio podem penetrar rapidamente na estrutura interna da celulose, fazendo com que a hidrólise ocorra simultaneamente de dentro pra fora e de fora pra dentro nos agregados de celulose, gerando então fragmentos micrométricos esféricos que posteriormente são hidrolisados para formar nanopartículas esféricas. Uma proposta mais moderna foi feita por Lu e Hsieh (2012), em que propõem, com base nos detalhes revelados na micrografia, que durante a secagem, pequenos fragmentos



se associam em torno dos NCC agulhados maiores e menos numerosos, através de fortes ligações de hidrogênio laterais, possivelmente dirigido por um processo de camadas e termodinamicamente favorável no sentido de reduzir a área superficial específica desses fragmentos tão pequenos.

Fonte	Formato	Micrografia	Referências
Grama	Ribbon-like		Meng et al., 2016.
CMC de algodão	Ribbon-like		Sèbe et al., 2012.
Resíduo de papel lenço, Algodão	Quadrado e retangular		Maiti et al., 2013.
Papel filtro	Rede		Lu and Hsieh, 2010.

Quadro 6. Morfologias exóticas de NPC obtidas de fontes diversas.

Fonte: Autoria própria (2017)

Outros formatos de NPC, não esféricos, mas levemente arredondados, também são relatados na literatura. Sèbe et al. (2012) reportaram NPC do tipo II que, aparentemente, numa escala maior, são bastões, porém mais de perto percebe-se uma sequência de pequenas esferas agregadas formando uma estrutura linear do tipo bastão. Maiti et al. (2013) obtiveram NPC cúbicas a partir de resíduos de papel e Lu e Hsieh (2010) falam de NPC organizadas em forma de rede.

A diversidade de morfologias mostrada revela que diferentes fontes celulósicas e diferentes condições de hidrólise podem prover diversos tipos de NPC ainda não explorados. Recentemente, van de Ven e Sheikhi (2018) reportaram a obtenção de uma nova família de

NPC com propriedades superiores, os nanocristalóides, que consistem de NCC contendo resíduos de celulose amorfa que se assemelham a pequenos pelos, localizados nas extremidades.

### 3 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

O uso de fontes alternativas para obtenção de nanocelulose tem crescido. A depender da composição química da fonte, as características estruturais da celulose, as condições de pré-tratamento e de hidrólise, pode-se obter nanoceluloses diferentes, com morfologias de partículas diversas que contribuem para propriedades e aplicações também diversas. Ainda há muitas fontes a explorar e mecanismos de formação a serem melhor compreendidos.

### REFERÊNCIAS

ABUSHAMMALA, H.; KROSSING, I.; LABORIE, M. **Ionic liquid-mediated technology to produce cellulose nanocrystals directly from wood.** Carbohydrate Polymers, 134, 609616, 2015.

ALGAEBASE. Disponível em: <http://www.algaebase.org>. Acesso em 10 de agosto de 2017.

BANO, S.; NEGI, Y. S. **Studies on cellulose nanocrystals isolated from groundnut shells.** Carbohydrate Polymers, 157, 1041-1049, 2017.

BETTAIEB, F.; KHIARI, R.; DUFRESNE, A.; MHENNI, M. F.; PUTAUX, J. L.; BOUFI, S. **Nanofibrillar cellulose from Posidonia oceanica: Properties and morphological features.** Industrial Crops and Products, 72, 97–106, 2015a.

BETTAIEB, F.; KHIARI, R.; HASSAN, M. L.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J.; DUFRESNE, A.; MHENNI, M. F. **Preparation and characterization of new cellulose nanocrystals from marine biomass Posidonia oceanica.** Industrial Crops and Products, 72, 175–182, 2015b.

BONDESON, D.; MATHEW, A.; OKSMAN, K. **Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis.** Cellulose, 13, 171–180, 2006.

BÖRJESSON, M.; WESTMAN, G. **Crystalline Nanocellulose - Preparation, Modification, and Properties.** InTech, 2015.

BRANDT, A.; GRÅSVIK, J.; HALLETT, J. P.; WELTON, T. **Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids.** Green Chemistry, 15, 550, 2013.

CAMPANO, C.; MIRANDA, R.; MERAYO, N.; NEGRO, C.; BLANCO, A. **Direct production of cellulose nanocrystals from old newspapers and recycled newsprint.** Carbohydrate Polymers, 173, 489–496, 2017.

CARPENTER, A. W.; LANNOY, C. F.; WIESNER, M. R. **Cellulose nanomaterials in water treatment technologies.** Environment Science & Technology, 49, 9, 2015.

CHANZY, H.; HENRISSAT, B. **Electron microscopy study of the enzymic hydrolysis of Valonia cellulose.** Carbohydrate Polymers, 3, 161-173, 1983.

CHEN, Y. W.; LEE, H. V.; JUAN, J. C.; PHANG, S. **Production of new cellulose nanomaterial from red algae marine biomass Gelidium elegans.** Carbohydrate Polymers, 151, 1210–1219, 2016.

CHENG, M.; QIN, Z.; LIU, Y.; QIN, Y.; LI, T.; CHEN, L.; ZHU, M. **Efficient extraction of carboxylated spherical cellulose nanocrystals with narrow distribution through hydrolysis of lyocell fibers by using ammonium persulfate as an oxidant.** *Journal of materials chemistry A*, 2, 1, 251-258, 2013.

CHIELLINI, E.; CINELLI, P.; ILIEVA, V. I.; MARTERA, M. **Biodegradable thermoplastic composites based on polyvinyl alcohol and algae.** *Biomacromolecules*, 9, 1007–1013, 2008.

CHRISTIAN, P.; VON DER KAMMER, F.; BAALOUSHA, M.; HOFMANN, T. **Nanoparticles: structure, properties, preparation and behavior in environmental media.** *Ecotoxicology*, 17, 5, 326-343, 2008.

DANIAL, W. H.; ABDUL MAJID, Z.; MUHID, M. N. M.; TRIWAHYONO, S.; BAKAR, M. B.; RAMLI, Z. **The reuse of wastepaper for the extraction of cellulose nanocrystals.** *Carbohydrate Polymers*, 118, 165–169, 2015.

DOMINGUES, R. M. A.; GOMES, M. E.; REIS, R. L. **The potential of cellulose nanocrystals in tissue engineering strategies.** *Biomacromolecules*, 15, 2327–2346, 2014.

DONG, X. M.; REVOL, J.; GRAY, D. G. **Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose.** *Cellulose*, 5, 19-32, 1998.

DUFRESNE, A. **Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials.** De Gruyter. *Nanocellulose*, 2012.

DUFRESNE, A. **Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial.** *Materials Today*, 16, 6, 2013.

EMBRAPA. **Procedimentos para análise lignocelulósica.** Documentos, 236, ISSN 01030205, Campina Grande, 2010.

ESPINO, E.; CAKIR, M.; DOMENEK, S.; ROMÁN-GUTIÉRREZ, A. D.; BELGACEM, N.; BRAS, J. **Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from industrial by-products of Agave tequilana and barley.** *Industrial Crops and Products*, 62, 552-559, 2014.

FAN, J.; LI, Y. **Maximizing the yield of nanocrystalline cellulose from cotton pulp fiber.** *Carbohydrate Polymers*, 88, 1184-1188, 2012.

FLAUZINO NETO, W. P.; SILVÉRIO, H. A.; DANTAS, N. O.; PASQUINI, D. **Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue-Soy hulls.** *Industrial Crops and Products*, 42, 480–488, 2013.

GÁRCIA, A.; GANDINI, A.; LABIDI, J.; BELGACEM, N.; BRAS, J. **Industrial and crop wastes: a new source for nanocellulose biorefinery.** *Industrial Crops and Products*, 93, 26-38, 2016.

GANESAN, M.; REDDY, C. R. K.; JHA, B. **Impact of cultivation on growth rate and agar content of Gelidiella acerosa (Gelidiales, Rhodophyta).** *Algal Research*, 12, 398–404, 2015.

GEORGE, J.; SABAPHATI, S. N. **Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications.** *Nanotechnology, Science and Applications*, 8, 45–54, 2015.

GRISHKEWICH, N.; MOHAMMED, N.; TANG, J.; TAM, K. C. **Recent advances in the application of cellulose nanocrystals.** *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 29, 32-45, 2017.

GUENET, J. **Polymer-solvent molecular compounds.** 1a edição, Editora Elsevier Science, 315 páginas, 2007.

HALAL, S. L. M.; COLUSSI, R.; DEON, V.; PINTO, V. Z.; VILLANOVA, F. A.; CARREÑO, F. L. V.; DIAS, A. R.

- G.; ZAVAREZE, E. R. **Films based on oxidized starch and cellulose from barley**. Carbohydrate Polymers, 113, 20, 644-653, 2015.
- IOELOVICH, M. **Optimal conditions for isolation of nanocrystalline cellulose particles**. Nanoscience and Nanotechnology, 2, 9-13, 2012.
- IOELOVICH, M. **Nanoparticles of amorphous cellulose and their properties**. American Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 1, 1, 41-45, 2013.
- ITOH, T.; BROWN, R. M. **The assembly of cellulose microfibrils in Valonia macrophysa Kütz.** Planta, 160, 372-381, 1984.
- JOHAR, N.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A. **Extraction, preparation and characterization of cellulose fibers and nanocrystals from rice husk**. Industrial Crops and Products, 37, 93-99, 2012.
- KAUSHIK, M.; FRASCHINI, C.; CHAUVE, G.; PUTAUX, J.; MOORES, A. **Transmission electron microscopy for the characterization of cellulose nanocrystals, the transmission electron microscope - theory and applications**. InTech, 2015.
- LU, P.; HSIEH, Y. **Preparation and properties of cellulose nanocrystals: Rods, spheres, and network**. Carbohydrate Polymers, 82, 329-336, 2010.
- LU, P.; HSIEH, Y. **Cellulose isolation and core-shell nanostructures of cellulose nanocrystals from chardonnay grape skins**. Carbohydrate Polymers, 87, 2546-2553, 2012.
- MAITI, S.; JAYARAMUDU, J.; DAS, K.; REDDY, S. M.; SADIKU, R.; RAY, S. S.; LIU, D. **Preparation and characterization of nano-cellulose with new shape from different precursor**. Carbohydrate polymers, 98, 562-567, 2013.
- MAREN, R. **Toxicity of cellulose nanocrystals: a review**. Industrial Biotechnology, 11, 1, 25-33, 2015.
- MARIANO, M.; KISSI, N. E.; DUFRESNE, A. **Cellulose nanomaterials: size and surface influence on the thermal and rheological behavior**. Polímeros, 28, 2, 93-102, 2018.
- MAUTNER, A.; LEE, K.; TAMMELIN, T.; MATHEW, A.; NEDOMA, J.; LI, K.; BISMARCK, A. **Cellulose nanopapers as tight aqueous ultra-filtration membranes**. Reactive and Functional Polymers, 86, 209-214, 2015.
- MOHAMED, M. A.; SALLEH, W. N. W.; JAAFAR, J.; ASRI, S. E. A. M.; ISMAIL, A. F. **Physicochemical properties of "green" nanocrystalline cellulose isolated from recycled newspaper**. RSC Advances, 5, 29842-29849, 2015.
- MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. **Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites**. Chemical Society Reviews, 40, 3941-3994, 2011.
- NASCIMENTO, P.; MARIM, R.; CARVALHO, G.; MALI, S. **Nanocellulose produced from rice hulls and its effect on the properties of biodegradable starch films**. Materials Research, 19, 1, 167-174, 2016.
- PENG, B. L.; DHAR, N.; LIU, H. L.; TAM, K. C. **Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: A nanotechnology perspective**. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 89, 1191-1206, 2011.
- PINKERT, A.; MARSH, K. N.; PANG, S. **Alkanolamine ionic liquids and their inability to dissolve crystalline cellulose**. Industrial & Engineering Chemistry Research, 49, 11809-11813, 2010.
- RÄMÄNEN, P.; PENTTILÄ, P. A.; SVEDSTRÖM, K.; MAUNU, S. L.; SERIMAA, R. **The effect of drying**

**method on the properties and nanoscale structure of cellulose whiskers.** Cellulose, 19, 3, 901–912, 2012.

RATHOD, M.; HALDAR, S.; BASHA, S. **Nanocrystalline cellulose for removal of tetracycline hydrochloride from water via biosorption: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies.** Ecological Engineering, 84, 240-249, 2015.

REDDY, J. P.; RHIM, J. **Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from garlic skin.** Materials letters, 129, 20-23, 2014.

ROSA, M. F.; MEDEIROS, E. S.; MALMONGE, J. A.; GREGORSKI, K. S.; WOOD, D. F.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G.; ORTS, W. J.; IMAM, S. H. **Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior.** Carbohydrate Polymers, 81, 83-92, 2010.

SATYAMURPHY, P.; VIGNESHWARAN, N. **A novel process for synthesis of spherical nanocellulose by controlled hydrolysis of microcrystalline cellulose using anaerobic microbial consortium.** Enzyme and Microbial Technology, 52, 1, 20-25, 2013.

SÈBE, G.; PICHAVANT, F.; IBARBOURE, E.; KOFFI, A. L. C.; TINGAUT, P. **Supramolecular Structure Characterization of Cellulose II Nanowhiskers Produced by Acid Hydrolysis of Cellulose I Substrates.** Biomacromolecules, 13, 570-578, 2012.

SEO, Y.; LEE, Y.; LEE, C.; YOU, H. **Red algae and their use in papermaking.** Bioresource Technology, 101, 2549–2553, 2010.

SINGH, L.; KALIA, V. C. **Waste biomass management – a holistic approach.** Editora Springer, 2017.

SUCALDITO, M. R.; CAMACHO, D. H. **Characteristics of unique HBr-hydrolyzed cellulose nanocrystals from freshwater green algae (Cladophora rupestris) and its reinforcement in starch-based film.** Carbohydrate Polymers, 169, 315–323, 2017.

TAKAGI, H.; NAKAGAITO, A. N.; BISTAMAM, M. S. **Extraction of cellulose nanofibers from waste papers and application to reinforcement in biodegradable composites.** Journal of Reinforced Plastics and Composites, 32, 20, 1542-1546, 2013.

VERMA, N.; BANSAL, M. C.; KUMAR, V. **Pea peel waste: a lignocellulosic waste and its utility in cellulase production by Trichoderma reesei under solid state cultivation.** BioResources, 6, 2, 1505-1519, 2011.

VESTENA, M.; GROSS, I. P.; MULLER, C. M. O.; PIRES, A. T. N. **Isolation of whiskers from natural sources and their dispersed in a non-aqueous medium.** Polímeros, 26, 4, 2016.

WANG, N.; DING, E.; CHENG, R. **Preparation and Liquid Crystalline Properties of Spherical Cellulose Nanocrystals.** Langmuir, 24, 5-8, 2008.

WANG, Q.; ZHU, J. Y.; REINER, R. S.; VERRILL, S. P.; BAXA, U.; McNEIL, S. E. **Approaching zero cellulose loss in cellulose nanocrystal (CNC) production: recovery and characterization of cellulosic solid residues (CSR) and CNC.** Cellulose, 19, 2033–2047, 2012.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission electron microscopy: a textbook for materials science,** 2008.

XIONG, R.; Zhang, X.; Tian, D. **Comparing microcrystalline with spherical nanocrystalline cellulose from waste cotton fabrics.** Cellulose, 19, 1189–1198, 2012.

ZHANG, J.; ELDER, T. J.; PU, Y.; RAGAUSKAS, A. J. **Facile Synthesis of Spherical Cellulose Nanoparticles**. Carbohydrate Polymers, 69, 607-611, 2007.

ZHOU, Y.; FUENTES-HERNANDEZ, C.; KHAN, T. M.; LIU, J.; HSU, J.; SHIM, J. W.; DINDAR, A.; YOUNGBLOOD, J. P.; MOON, R. J.; KIPPELEN, B. **Recyclable organic solar cells on cellulose nanocrystal substrates**. Scientific Reports, 3, 1536, 2013.

## A TECNOLOGIA DA BIOMASSA COMO INSUMO PARA A PRODUÇÃO DE ENERGIA ECOEFICIENTE

*Data de aceite: 15/07/2020*

### Ana Martha Carneiro Pires de Oliveira

Mestranda do Programa de Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos),  
anamarthacarneirogarcia@gmail.com

### Raquel Nazário da Rosa Prado

Mestranda do Programa de Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos),  
kel\_mnr@hotmail.com

Este artigo foi apresentado no IV Congresso Internacional de Biomassa. IV CIBIO – Curitiba – 25 a 27 de junho de 2019

**RESUMO:** O presente trabalho é um levantamento dos conceitos sobre biomassa e sua utilização para a geração de energia. A biomassa é qualquer recurso proveniente de material orgânico com a finalidade de se obter energia com menor impacto ao meio ambiente. Sua aplicação na obtenção de energia termoelétrica é capaz de proporcionar independência energética para residências, empresas, cidades e diversas comunidades distantes da rede elétrica por sua produção ocorrer nas proximidades de sua região de consumo. Foram realizadas leituras de textos sobre o tema para embasar as discussões, exemplos e conceituação objetivando traçar

um quadro explicativo sobre as metodologias de obtenção de energia a partir da biomassa. O maior exemplo, atualmente, de produção de bioenergia no Brasil é a cana-de-açúcar. Utilizada para a produção de etanol, os seus resíduos, como o bagaço e a palha, também são utilizados para a produção de bio-eletricidade. Um dos argumentos para a utilização da energia proveniente da biomassa está relacionada a produção de gases de efeito estufa, que esse material não produz de forma significativa e muitas vezes elimina em sua cadeia produtiva, tornando-a uma fonte de energia renovável. As tecnologias de utilização da biomassa mostram, o reaproveitamento de alguns gases, como por exemplo, o CO<sub>2</sub>. É possível concluir então que, ainda existem muitas possibilidades para o aproveitamento da biomassa em vários setores econômicos e que as inovações tecnológicas virão para gerar maiores economias dos recursos não renováveis, diminuição assim a poluição com emissão de gases de efeito estufa.

**PALAVRAS-CHAVE:** Biomassa. Recursos Renováveis. Biocombustíveis.

### BIOMASS TECHNOLOGY FOR THE PRODUCTION OF ECO-EFFICIENT ENERGY

**ABSTRACT:** This article is a survey of the concepts about biomass and its use for energy generation. Biomass is any resource that comes

from organic material to obtain energy with less impact on the environment. Its application for thermoelectric energy can provide energy independence for homes, companies, cities and several communities that are far from the electricity grid. Readings of texts on the theme were carried out to support the discussions, examples, and conceptualization to draw an explanatory table on the methodologies for obtaining energy from biomass. The biggest example of bioenergy production in Brazil today is sugar cane. Used for the production of ethanol, its residues, such as bagasse and straw, are also used for the production of bioelectricity. One of the arguments for the use of energy from biomass is related to the production of greenhouse gases. Being a renewable source of energy biomass recycles waste in its production chain. Technologies for the use of biomass show the reuse of some gases, such as CO<sub>2</sub>. It is possible to conclude, then, that there are still many possibilities for the use of biomass in various economic sectors and that technological innovations will come to generate greater savings in non-renewable resources, thus reducing pollution with the emission of greenhouse gases.

**KEYWORDS:** Biomass. Renewable resources. Biofuels.

## INTRODUÇÃO

O aumento do consumo de energia associado à necessidade de proteger o meio ambiente força a sociedade a buscar novas formas de geração de energia renovável. Energia que visa reduzir o uso de combustíveis fósseis e reduzir as emissões de dióxido de carbono na atmosfera. Entre as muitas fontes existentes de energia renovável, a biomassa é uma das mais confiáveis quando o objetivo é a geração de energia termoelétrica porque é constante e armazenável, não dependendo de mudanças climáticas. Qualquer recurso proveniente de material orgânico com a finalidade de obter energia é considerado biomassa, portanto, é uma forma muito abundante de energia e que agride pouco o meio ambiente. Biomassa é a forma de energia renovável mais utilizada no planeta e estima-se que em torno de 14% da energia mundial seja proveniente de biomassa e no Brasil essa fonte energética só está abaixo do petróleo respondendo por 31% da energia gerada no país (MORAIS, 2019).

É uma solução que reduz a quantidade de resíduos e efluentes, além de permitir a geração de energia a partir de matérias-primas próprias ou locais, além de proporcionar independência energética para residências, empresas, cidades e diversas comunidades distantes da rede elétrica (MORAES et al., 2019). Biomassa é todo e qualquer material de origem biológica, como culturas energéticas, resíduos agrícolas e florestais. Esta energia é renovável devido à sua capacidade de se regenerar por meio do uso e manejo sustentável destes recursos. O valor calorífico da biomassa de qualquer procedência pode variar de 3.000 a 3.500 kcal / kg para resíduos urbanos e atingir 10.000 kcal / kg para combustíveis líquidos (RIO GRANDE DO SUL, 2016).



## MÉTODOS

Foi realizada para a formulação deste texto uma pesquisa exploratória do tipo descritivo e bibliográfica. Segundo Cauchick (2019) essa pesquisa é realizada com a leitura criteriosa das informações contidas em livros, artigos científicos e publicações em periódicos científicos.

Atendendo a esses procedimentos metodológicos, buscou-se delinear a realidade existente e levantar os conhecimentos a respeito das pesquisas já realizadas na descrição dos conceitos, métodos e tecnologias envolvendo a biomassa (PÁDUA, 2019).

## DISCUSSÃO

A biomassa é toda matéria prima de origem biológica que pode ser utilizada para a produção de energia bem como gerar uma série de produtos que podem chegar a diversos setores da sociedade. O maior exemplo hoje da produção de bioenergia no Brasil provém da cana-de-açúcar. A cana-de-açúcar é utilizada para a produção de etanol e os resíduos desse processo, como o bagaço e a palha são utilizados para a produção de bio-eletricidade (SOARES et al., 2019).

Os produtos gerados pela biomassa são classificados em grupos: sólido, líquido e gasoso. Segundo Sanqueta et al. (2019) a biomassa sólida é classificada de acordo com seu percentual de umidade, estando dividida em biomassa seca ou biomassa úmida. Essa distinção se faz pela caracterização do teor de umidade total da biomassa. A biomassa seca tem um teor de umidade inferior a 60% e inclui resíduos da indústria agrícola e florestal, que é usada para a produção de energia térmica ou elétrica ou ambos ao mesmo tempo, um processo conhecido como cogeração. A biomassa com percentual superior a 60% de umidade inclui efluentes com alta carga orgânica, como aqueles provenientes de animais confinados ou incubatórios, podendo ser transformada em energia térmica e elétrica por processos químicos ou físicos, obtendo combustíveis líquidos e gasosos.

A utilização de Biomassa Sólida como recurso energético apresenta como principais vantagens o baixo custo de aquisição, o menor risco ambiental e o fato de se tratar de um recurso renovável. Além disso, pode-se usar os resíduos da produção de biocombustível para a produção de adubo ou para a produção de rações para alimentação animal. Os resíduos da Biomassa também estão presentes na confecção de produtos químicos com maior valor agregado, que são utilizados na indústria farmacêutica, na indústria alimentarem, e numa série de outras indústrias. Um exemplo de uso é o bioplástico, que é utilizado na produção de garrafas plástico PET (PEREIRA, 2018).

Segundo o CENBIO (2002), outro método de geração é a queima de resíduos de biomassa seca na presença de oxigênio (O<sub>2</sub>) de maneira controlada, produzindo um gás combustível chamado “gás pobre”, pelo processo chamado de gaseificação. Este gás pode ser usado como comburente para gerar energia térmica em uma caldeira, a fim de produzir vapor ou ser resfriado e condicionado para alimentar motores de combustão interna para gerar eletricidade. A biomassa úmida é transformada em energia a partir do seu processamento

em biodigestores. A mistura de resíduos orgânicos com água para sua decomposição com a aplicação de bactérias anaeróbicas produz biogás com uma porcentagem de metano entre 55% e 75%. Este biogás é transformado em energia térmica ou elétrica para uso doméstico ou industrial. Segundo Oliveira (2019) os resíduos provenientes dos diferentes processos de transformação da biomassa em energia são utilizados como fertilizantes orgânicos.

A energia gerada pela biomassa é consumida em seu local de produção, resolvendo assim as necessidades energéticas de residências, empresas, cidades e comunidades afastadas. A geração de energia elétrica a partir da biomassa fornece energia estável para o sistema elétrico local e a energia distribuída diminui as perdas nos sistemas de transporte e distribuição sem requerer grandes investimentos em redes de distribuição, liberando as linhas do sistema (CUNHA, 2019). O Brasil, graças às suas condições agroecológicas privilegiadas, pode se tornar um importante protagonista na geração de energia derivada da biomassa, pois as diferentes regiões do país apresentam uma grande diversidade de projetos em bioenergia. Segundo Santos, Kato e Tourinho (2019) o Brasil possui boas condições naturais e geográficas para a produção de Biomassa, que possui alta eficiência energética e baixo custo.

A grande disponibilidade de biomassa para fins energéticos é explorada pelos setores público e privado, demonstrando benefícios econômicos, sociais e ambientais, promovendo a criação de novos postos de trabalho, melhorando as condições socioeconômicas de povoados rurais e energeticamente vulneráveis, mobilizando o investimento em geração de energia que converte milhões de toneladas de resíduos em matérias-primas com alto valor energético, diversificando a matriz energética, ao permitir a economia de milhões de reais na substituição de importações de combustíveis fósseis (ALVAREZ e BRAGANÇA, 2016). Diminuindo a contaminação do solo e da água e colabora para a redução da emissão de dióxido de carbono na atmosfera. Em nível nacional, gera oportunidades de negócios, fomenta a pesquisa e o desenvolvimento tecnológico, aumentando a competitividade das indústrias e de seus produtos.

A biomassa tem sido a alternativa utilizada para a produção de diversos produtos que hoje tem como matéria prima o petróleo (GÍRIO, 2019). Um dos principais pontos positivos da biomassa é o fato de ser renovável. Enquanto o petróleo é finito a energia da biomassa é infinita, ela se renova. Outra vantagem da utilização da energia proveniente da biomassa é em relação ao impacto do meio ambiente, principalmente com a produção de gases de efeito estufa.

As tecnologias de utilização da Biomassa mostram, quando comparado com o petróleo, que a mesma produz menos gases de efeito estufa e alguma delas permitem o reaproveitamento desses gases, como por exemplo, o CO<sub>2</sub> para ser utilizado em diferentes processos produtivos. A biomassa é uma energia neutra em relação ao efeito estufa, porque o CO<sub>2</sub> emitido durante a conversão energética é captada pela vegetação em crescimento, segundo o mecanismo natural da fotossíntese. A unidade de conversão pode produzir calor e alimentar, por exemplo, uma rede de calor urbano. Para produzir eletricidade, a solução convencional é a combustão, que consiste em queimar a biomassa numa caldeira (SILVA,

2019).

O bagaço de cana-de-açúcar, considerado como biomassa, é o resíduo da moagem da cana nas usinas de açúcar e álcool. Ele também é a matéria prima para a geração de energia em termoelétricas. Dentro de grandes caldeiras, a combustão desse bagaço é aquecida com água e produz o vapor, esse vapor movimentando as turbinas que acionam os geradores (SOARES et al., 2019). Os geradores transportam a energia mecânica dos movimentos das turbinas e geram energia elétrica. A corrente elétrica gerada é liberada pela casa de força por meio de cabos sendo conduzida até a subestação onde sofre uma elevação de tensão.

Uma parte da energia produzida abastece a usina de açúcar e álcool o restante da energia é injetado na rede de transmissão e distribuída para as residências, indústrias e cidades brasileiras. As cinzas e fuligens da caldeira também são reaproveitadas nas lavouras e são utilizadas como fertilizantes. Os gases gerados no processo passam por um filtro e são emitidos na atmosfera limpos e sem impacto ao meio ambiente. Durante a entressafra da cana-de-açúcar são realizadas manutenções na usina e a termoelétrica pode continuar o funcionamento utilizando o bagaço excedente ou ainda outra fonte de biomassa. As termoelétricas movidas a biomassa no Brasil, tem capacidade instalada de 370 megawatts, energia suficiente para abastecer 1.700.000 pessoas ou 370.000 famílias (TOMAZ et al., 2015).

A biomassa pode ser obtida tanto para a produção de termoeletricidade quanto para veículos de transporte, como o biodiesel e o etanol. Na termoeletricidade a queima dos combustíveis fósseis é substituída pela queima de combustíveis vegetais como o bagaço de cana, a lenha a casca de arroz, e o biogás, entre outros. Nos veículos, destaca-se o biodiesel que pode substituir o óleo diesel convencional, porém só é produzido a partir de sementes oleaginosas como a soja, canola, mamona, babaçu e o etanol que é um bom substituto para a gasolina, obtido a partir do milho, da cana-de-açúcar ou da beterraba (VIOLANTE, 2018).

Nos Estados Unidos o etanol é feito a partir do milho, e tem uma capacidade pequena em relação ao combustível fóssil necessário para a colheita e a produção. Para cada unidade de petróleo usado no processo de produção obtém-se 1,3 unidades de energia de etanol combustível (SILVA; SILVA, 2019). É positivo, mas não é suficiente para justificar o desenvolvimento tecnológico para a produção de combustíveis a base de milho. Já o etanol de cana-de-açúcar, no Brasil, produz 8 unidades de energia para cada unidade de energia fóssil usada. Além da matéria prima conter muitos açúcares fermentáveis a queima do resto da planta fornece energia para a fermentação e a destilação. O resultado é uma grande redução na emissão de gás carbônico. Não é fácil converter em açúcares as duras fibras de celulose por meio da bioengenharia, mas o resultado compensa.

Quase 20% dos gases do efeito estufa causadores do aquecimento global são emitidos por automóveis (DANTAS; APOLÔNIO; ARRUDA JUNIOR, 2019). Além de serem renováveis os biocombustíveis, óleos vegetais, biodiesel e etanol, são melhores que a gasolina para o meio ambiente, pois liberam gases que são menos tóxicos. Além disso, as plantas usadas na produção dos biocombustíveis retiram o gás carbônico da atmosfera, os biocombustíveis mais procurados atualmente são os feitos a partir dos óleos vegetais graxos e o etanol, um

álcool combustível, destilado de açúcares.

A biomassa pode ser obtida de forma direta ou de forma indireta. A obtenção se envolve simplesmente na queima do material para liberação de calor, portanto está ligada diretamente a queima de material orgânico, o que ocorre, por exemplo, como no fogão a lenha, com a queima da madeira. Já a obtenção indireta resulta na produção de um biocombustível, seja ele líquido como o etanol ou gasoso como o metanol ou gases gerados em aterros (GÍRIO, 2019).

A gaseificação apresenta um melhor desempenho energético pois uma mesma quantidade de biomassa é capaz de produzir mais eletricidade. No processo de gaseificação uma partícula de biomassa é depositada no reator. Sob efeito do calor a partícula é seca, a água contida nela se evapora, em seguida a partícula sofre pirólise. Os gases que vão escapar, principalmente o monóxido de carbono (CO) e o hidrogênio (H) se combinam e formam uma cadeia de hidrocarboneto. A madeira que é utilizada neste processo é transformada em carvão de madeira e o gás de síntese é usado para fabricar biocombustíveis para veículos automotores. A qualidade deste biocombustível é melhor do que a do diesel comum. Usando a gaseificação é possível transformar os resíduos agrícolas e florestais em eletricidade, calor e combustível (OLIVEIRA, 2019).

## CONCLUSÃO

A razão de conversão da biomassa proveniente da cana-de-açúcar é de 10 para 1, ou seja, para cada unidade de combustível fóssil usada obtém-se 10 unidades de energia combustível. Outro benefício da cana-de-açúcar como matéria prima para a produção de biocombustível é que seu rendimento por área é muito maior do que outras fontes, como por exemplo, o milho (ALTOÉ et al., 2017). A cana-de-açúcar precisa de menos água e fertilizante, cresce rapidamente, pode ser colhida uma ou duas vezes ao ano e pode ser cultivado em uma ampla faixa de terra.

Desta maneira o que se pode concluir é que a utilização da biomassa proveniente da cana-de-açúcar é, no caso da substituição dos combustíveis para veículos automotores, uma alternativa coerente e tecnologicamente adequada para atender tanto as demandas energéticas quanto ambientais.

Dentro das múltiplas aplicações da biomassa para a geração de energia, a mais sensível é a busca da substituição dos combustíveis fósseis em diferentes processos produtivos, seja no uso em veículos como para a geração de energia elétrica por meio de termoelétricas que está em expansão em muitos países, sendo que o Brasil já utiliza parte da sua produção de biomassa na geração de energia elétrica.

Pode-se concluir que as tecnologias para o aproveitamento da capacidade da biomassa estão em processo de desenvolvimento e que ainda devem surgir novas tecnologias e aplicações para esta matéria-prima na substituição de recursos não renováveis.

## REFERÊNCIAS

- ALTOÉ, L.; COSTA, J. M.; OLIVEIRA FILHO, D.; MARTINEZ, F. J. R.; FERRAREZ, A.H.; VIANA, L. A. **Políticas públicas de incentivo à eficiência energética** Estudos Avançados v.31 n.89 São Paulo Jan/Abr. 2017 Disponível em: < [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0103-40142017000100285](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-40142017000100285) > Acesso em 11 mar. 2019
- ALVAREZ, C. E.; BRAGANÇA, L. (org.) **Comunidades urbanas energeticamente eficientes: formação de recursos humanos para a promoção de bairros urbanos energeticamente sustentáveis**. Vitória: EDUFES, 2016. Disponível em: < [http://repositorio.ufes.br/bitstream/10/6802/1/Versao%20digital\\_comunidades%20urbanas%20energeticamente%20eficientes.pdf](http://repositorio.ufes.br/bitstream/10/6802/1/Versao%20digital_comunidades%20urbanas%20energeticamente%20eficientes.pdf) > Acesso em 12 mar. 2019
- CAUCHICK, P. (org.) **Metodologia científica para engenharia**. Elsevier Brasil: Rio de Janeiro, 2019.
- CUNHA, W. L. **Impacto da inserção massiva de micro geração distribuída em consumidores sensíveis a distúrbios no fornecimento de energia**. Dissertação (mestrado) Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, Departamento de Sistemas e Energia, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2019.
- DANTAS, O. L.; APOLÔNIO, R.; ARRUDA JUNIOR, A. **Potencial da geração distribuída e seu impacto na redução de emissões de CO<sub>2</sub>**: Estudo de uma micro usina fotovoltaica conectada à rede de energia elétrica. ENGEVISTA, v. 21, n.2, maio 2019.
- GÍRIO, F. **As biorrefinarias e a bioeconomia – uma realidade na Europa que Portugal começa agora a aproveitar**. Cadernos de Análise e Prospetiva, CULTIVAR n. 15 mar. 2019.
- MORAES, M. D. A.; SANTOS, J. H.; LIMA, P. A. F.; CONEGLIAN, A.; SOUSA JÚNIOR, A. D.; CANTO, J. L.; SETTE JÚNIOR, C. R. **Bioenergia com resíduos do desdobro da madeira de Pinus caribaea var. hondurensis**. Revista de Ciências Agrárias v. 42, n.2, 2019.
- MORAIS, J. M. Cadernos ODS 7 IPEA: Brasília, 2019.
- OLIVEIRA, D. E. P. **Estudo de viabilidade da produção de energia elétrica a partir do biogás gerado pela biodigestão de resíduos sólidos orgânicos de uma central de abastecimento paulista**. Dissertação (mestrado) Programa em Mestrado em Cidades Inteligentes e Sustentáveis, Universidade Nove de Julho, São Paulo, 2019.
- PÁDUA, E. M. M. **Metodologia da pesquisa: Abordagem teórico-prática** Papyrus Editora: Campinas, 2019.
- PEREIRA, L. M. **Os biocombustíveis no plano nacional de energia e a garantia do direito fundamental ao ambiente equilibrado**. Dissertação (Mestrado) Programa de pós-graduação em biocombustíveis da Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2018 Disponível em: < <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/21172/3/Biocombust%C3%ADveisPlanoNacional.pdf>> Acesso em 12 mar. 2019
- RIO GRANDE DO SUL **Secretaria de Minas e Energia/RS (SME/RS) Biomassa e Bioenergia**. Porto Alegre, 2016 disponível em: < <https://minasenergia.rs.gov.br/upload/arquivos/201603/17083210-13-sme-biomassa-e-bioenergia.pdf> > Acesso em 11 mar. 2019
- SANQUETTA, C. R.; SANQUETTA, M. N. I.; MASS, G. C. B.; PELISSARI, A. L.; DALLA CORTE, A. P.; PIVA, L. R. O. **Métodos de quantificação do estoque de carbono na biomassa de Nectandra grandiflora Nees em remanescente de Floresta Ombrófila Mista**. Acta Iguazu, Cascavel, v.8, n.1, 2019.
- SANTOS, S. R. M.; KATOI, O. R.; TOURINHO, M. M. **Diversidade florística e estoque de carbono de sistemas agroflorestais em dois municípios do nordeste paraense, Brasil**. Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi. Ciências Naturais v. 14 n. 1, 2019.
- SILVA, B. M.; SILVA, W. S. D. **Um panorama da implantação do etanol de 3ª geração como uma fonte de energia sustentável**. ENGEVISTA, v. 21, n.1, fev. 2019.
- SILVA, F. T. M. **Valorização da madeira Eucalyptus sp. via pirólise: caracterização e rendimentos**

**dos produtos.** Tese (doutorado) Faculdade de Engenharia Química (FEQUI), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019

SOARES, L. D.; LUNKES, S. A.; SPLANCERSKI, J. S.; SEABRA JÚNIOR, E.; SANTOS, J. A. A.; GIRARDI, J. C. **Aplicação do método de Box–Jenkins na previsão de demanda do bagaço de cana de açúcar.** Revista Brasileira de Energias Renováveis v.8 n.4, 2019.

TOMAZ, W. L.; GORDONO, F. S.; SILVA, F. P. ; CASTRO, M. D. G. ; ESPERIDIÃO, M. **Cogeração de energia a partir do bagaço da cana-de-açúcar: estudo de caso múltiplo no setor sucro-alcóoleiro.** In: XVII ENGEMA – Encontro Internacional de Gestão Empresarial e Meio Ambiente. São Paulo, 2015 Disponível em:<<http://engemausp.submissao.com.br/17/anais/arquivos/271.pdf> > Acesso em 12 mar. 2019

VIOLANTE, A. C. **Avaliação dos indicadores de sustentabilidade de usinas sucroalcooleiras da região de Sertãozinho, São Paulo, Brasil:** estudo de caso. Tese (Doutorado) Escola Superior Luiz de Queiroz, USP, Piracicaba, 2018

## AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE PRODUÇÃO ENERGÉTICA DO BIODIGESTOR ALIMENTADO COM RESÍDUOS DOMÉSTICOS EM UM RESIDENCIAL NO MUNICÍPIO DE LAGES/SC

Data de aceite: 15/07/2020

Data de submissão: 17/06/2020

### Lucas de Bona Sartor

Universidade do Estado de Santa Catarina  
Lages – SC  
<http://lattes.cnpq.br/5304312296556887>

### Taciana Furtado Ribeiro

Universidade do Estado de Santa Catarina  
Lages – SC  
<http://lattes.cnpq.br/1301820938866546>

### Mariáh de Souza

Universidade do Estado de Santa Catarina  
Timbó – SC  
<http://lattes.cnpq.br/5281758173069017>

### Lais Sartori

Universidade do Estado de Santa Catarina  
Joaçaba – SC  
<http://lattes.cnpq.br/6792613125642350>

### Bruna da Silva

Universidade do Estado de Santa Catarina  
Bagé – RS  
<http://lattes.cnpq.br/8432542800543154>

**RESUMO:** Na busca em obter um meio energético renovável e minimizar o destino de resíduos sólidos orgânicos dos grandes centros urbanos destinados à aterros, este trabalho teve por objetivo realizar uma avaliação da capacidade de produção energética de um biodigestor

alimentado com resíduos domésticos de um residencial localizado no município de Lages/SC. Para isto, foi realizado o dimensionamento de um biodigestor com estimativa de produção de biogás com capacidade em atender um volume de resíduo produzido por 1.800 moradores. Foram analisados dois cenários, o primeiro no qual o biogás tem como finalidade a geração de energia elétrica e o segundo, o uso de biogás utilizado em fogões de cozinha. Como resultado obteve-se a geração de 58,71 m<sup>3</sup> de biogás ao dia, o qual poderia ser utilizado como fonte de energia elétrica na iluminação do residencial ou para alimentar queimadores de fogões de cozinha do mesmo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Biogás. Energia. Sustentabilidade.

### EVALUATION OF THE ENERGY PRODUCTION CAPACITY OF THE BIODIGESTOR FED WITH DOMESTIC WASTE IN A RESIDENTIAL IN THE COUNTY OF LAGES/SC

**ABSTRACT:** In order to obtain a renewable energy environment and to minimize the fate of organic solid wastes from large urban centers destined to landfills, this work had the objective of evaluating the energy production capacity of a biodigestor fed with household waste from a residential located in the municipality of Lages/

SC. For this, the sizing of a biodigestor with estimated biogas production with the capacity to meet a volume of waste produced by 1,800 residents was carried out. Two scenarios were analyzed, the first one in which the biogas is aimed at the generation of electric energy and in the second, the use of biogas used in cooking stoves. The result was the generation of 58.71 m<sup>3</sup> of biogas per day, which could be used as a source of electricity in the residential lighting or to feed burners of kitchen stoves.

**KEYWORDS:** Biogas. Energy. Sustainability.

## 1 | INTRODUÇÃO

Durante a revolução industrial, desenvolveu-se uma prática de desenvolvimento focada no processo de industrialização, o qual gerou um aumento da capacidade de fornecimento de energia, sem a preocupação com sua origem ou impactos. O acelerado e desordenado desenvolvimento dos centros urbanos, assim como o crescimento populacional, aliados à falta de planejamento culminou em uma demanda energética elevada e a produção intensificada de resíduos sólidos, estes que, são os principais desafios enfrentados no mundo, principalmente em países subdesenvolvidos, como o Brasil, quando se trata de qualidade de vida e a busca por um meio sustentável.

Entretanto, atualmente é possível notar uma preocupação cada vez maior com a necessidade de um desenvolvimento sustentável. As constantes elevações dos preços dos combustíveis têm incentivado a produção de energia a partir de novas fontes alternativas e economicamente viáveis, buscando-se criar novos meios de produção energética que possibilitem a economia ou a conservação dos recursos naturais (VILLELA e SILVEIRA, 2006).

A crise do petróleo, em 1973, ocasionada pelo aumento significativo do preço do barril determinada pela Organização dos Países Exportadores do Petróleo – OPEP fez com que o governo brasileiro intensificasse meios alternativos de obtenção de energia. A alternativa que mais se difundiu a fim de se reduzir a dependência do petróleo na indústria, foi a construção de hidrelétricas (SEGURA, 2014). Contudo, apesar do Brasil ser rico em recursos hídricos e esse ser um sistema de geração que apresenta grande viabilidade econômica, possui alta dependência da ocorrência de chuvas (ROCHA, 2016), sujeitando-se a eventuais períodos prolongados de estiagem. Um exemplo foi o final de 2012 e início de 2013, onde o baixo índice pluviométrico diminuiu a possibilidade de geração de energia elétrica a partir da fonte hídrica, proporcionando um aumento significativo da geração de energia por fontes primárias térmicas como gás natural, carvão e nuclear (ELETROBRAS, 2013).

Colen (2003), apontou que a biodigestão anaeróbia dos resíduos orgânicos também ganhou destaque no Brasil durante a crise do petróleo, porém foi pouco difundida em comparação a outros países. Esse processo ocorre em um biodigestor, no qual há ação bacteriana anaeróbia para fracionar compostos complexos oriundos de resíduos orgânicos para produzir um gás combustível, denominado biogás (SOUZA, 2005).



Essa alternativa pode auxiliar o saneamento ambiental, pois além de não competir com a produção de alimentos, como é o caso do álcool da cana de açúcar e óleos extraídos de outras culturas (NAZARO e NOGUEIRA, 2016), trata os resíduos gerados localmente e evita impactos ambientais, como a emissão de gases do efeito estufa, poluição de águas subterrâneas e superficiais, possibilita o aproveitamento energético do biogás gerado e ainda a produção de biofertilizantes.

O Brasil gera aproximadamente 78 milhões de toneladas de resíduo ao ano, com uma fração orgânica superior a 50% (ABRELPE, 2014). A disposição ambientalmente adequada para o rejeito atualmente é o aterro sanitário, o que acarreta a um outro problema: devido à crescente urbanização, a disponibilidade de áreas adequadas ambientalmente e economicamente para a instalação de aterros sanitários é cada vez menor (CALIJURI et al., 2002).

A busca por obter-se um meio energético renovável e minimizar o destino de resíduos sólidos orgânicos dos grandes centros urbanos destinados à aterros e que possam reduzir sua vida útil incentivaram este estudo. Diante o exposto, o principal objetivo deste trabalho é avaliar a capacidade de produção energética de um biodigestor alimentado com resíduos domésticos de um residencial localizado no município de Lages/SC, como fonte de energia alternativa para a produção de biogás, visando o aproveitamento de resíduos orgânicos domiciliares, contribuindo-se para o controle da poluição ambiental e sua importância na diminuição dos resíduos destinados para aterros sanitários.

## 2 | MATERIAL E MÉTODOS

O biodigestor será dimensionado para um residencial localizado no município de Lages/SC, esta propriedade apresenta uma área total de aproximadamente 14 ha. A Figura 1 apresenta a localização da área de estudo. Neste conglomerado encontram-se 600 moradias, com uma média de 3 moradores por residência, o que resulta no total de 1.800 habitantes na localidade.



Figura 1 – Localização da área de estudo.

Fonte: Google Earth (2018).

Para realização do dimensionamento considerou-se o modelo de biodigestor *Mailhem Ikos Environemnt*. Segundo Nazaro e Nogueira (2016), este modelo é indicado para residenciais e comunidades, por serem geradores maiores, não sendo recomendado para uso de moradia unitária.

O processo inicia pela segregação de resíduos, onde a parcela não biodegradável é removida. Posteriormente, o resíduo orgânico passa pelo triturador sendo misturado com água para alcançar a relação sólido/líquido desejada, formado o substrato ideal. Em seguida, o substrato é bombeado para dentro do reator, a tubulação entra pela parte superior do biodigestor e lança o efluente na parte inferior.

Estes digestores possuem módulos internos que ajudam a reter os sólidos no interior do digestor durante um longo tempo. Um mecanismo de quebra de espuma foi alocado na parte superior do reator, o qual retira e lança o material excedente para uma câmara concêntrica ao reator.

O biogás gerado é coletado e enviado a um balão externo que funciona como gasômetro, que infla de acordo com a produção de biogás. Por fim, o gás armazenado é direcionado para a queima e, em caso de superprodução, um *flare* é acionado para queima do gás excedente.

Com relação aos parâmetros de projeto, considerou-se o tratamento preliminar dos resíduos orgânicos domésticos. Para determinação da produção diária de resíduo por morador do residencial, consideraram-se os dados fornecidos no Relatório Anual do Conselho Regional de Contabilidade de Santa Catarina – CRC/SC, relativo ao ano de 2014.

Nesse relatório consta que foram recolhidos 35.977 toneladas de resíduos sólidos durante 1 ano, referentes a 99,11% da população atendida por serviço de coleta de lixo do município de Lages/SC. De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE (2010) o município apresenta 156.727 hab, o que totaliza 155.332 hab atendidos pela coleta convencional. Dessa forma, a quantidade gerada de resíduos por habitante ao dia é de 0,63 kg/hab.dia.

De acordo com o IBGE (2010) a fração orgânica presente nos resíduos sólidos é de 51,4%, dado este, obtido a partir da média simples da composição gravimétrica de 93 municípios brasileiros, pesquisados entre 1995 e 2008. Logo, cada pessoa produz em média 0,32 kg de resíduo orgânico.

A partir disso, a produção diária de resíduo sólidos orgânicos neste residencial pode ser definida pela Equação 1.

$$P_d = \frac{P_u * F * N}{100} \quad (1)$$

Onde:

$P_d$ : produção diária de resíduo (kg/dia);

$P_u$ : produção diária unitária de resíduo (kg/hab.dia);

$F$ : fração orgânica do resíduo (%);

$N$ : população atendida.

Adotou-se a massa específica do resíduo orgânico como sendo 1.213 kg/m<sup>3</sup> (SILVA et al, 2010) e a razão de mistura 1:1, com isso, pode-se calcular o volume de carga diária de substrato por meio da Equação 2.

$$VC = \frac{P_d}{dB} + W \quad (2)$$

Onde:

$VC$ : volume de carga diária de substrato (m<sup>3</sup>/dia);

$P_d$ : produção diária de resíduo (kg/dia);

$dB$ : densidade do resíduo (kg/m<sup>3</sup>);

$W$ : volume de água de diluição (m<sup>3</sup>/dia).

Visto que o biodigestor será projetado para um residencial localizado no município de Lages/SC, o qual possui uma temperatura anual média de 16°C, utilizou-se um Tempo de Detenção Hidráulico – TDH considerado longo, de 80 dias. Para calcular o volume do biodigestor foi utilizada a Equação 3.

$$\text{VBD} = \text{VC} * \text{TRH} \quad (3)$$

Onde:

VBD: volume do biodigestor (m<sup>3</sup>);

VC: volume de carga diária de substrato (m<sup>3</sup>/dia);

TRH: tempo de retenção hidráulica (dias).

Para calcular a produção diária de biogás, assumiu-se que 1kg de resíduo é capaz de gerar 0,1m<sup>3</sup> de biogás (Equação 4).

$$\text{G} = \text{Pd} * 0,1 \quad (4)$$

Onde:

G: produção diária de biogás (m<sup>3</sup>/dia);

Pd: produção diária de resíduo (kg/dia).

De acordo com informações fornecidas no manual da BGS equipamentos para biogás, um fogão tipo *cooktop* possui uma taxa de consumo de 0,45m<sup>3</sup>/hora de biogás por queimador e lâmpadas incandescentes de 60 a 100 W possuem um consumo de 0,07m<sup>3</sup>/hora de biogás, diante disso, fez-se a análise de dois cenários. No primeiro, o biogás é utilizado para geração de energia elétrica em postes de iluminação, durante 8 h/dia. No segundo cenário, o uso do biogás é para fogões de cozinha, sendo considerado o uso de um queimador durante 3 h/dia.

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Realizado os cálculos de dimensionamento, conclui-se que, é gerado 587 kg/dia de resíduos orgânicos no residencial, esse montante será o volume de substrato usado para alimentar o biodigestor diariamente, vale ressaltar que este resíduo deve passar previamente por um processo de trituração.

Desta forma, o biodigestor receberá um volume de carga diária de 0,989 m<sup>3</sup>/dia de substrato, sendo necessário um biodigestor com volume igual a 77,44 m<sup>3</sup> para armazenar o resíduo gerado além do volume de água a ser adicionado diariamente. Para fins de segurança, deve-se adotar um biodigestor de 80 m<sup>3</sup> de volume.

Portanto, para o montante de resíduos orgânicos diários gerados no local serão produzidos 58,71 m<sup>3</sup> de biogás por dia.

No primeiro cenário, uma lâmpada incandescente de 60 a 100 W consumiria 0,56 m<sup>3</sup> de biogás por dia. Com a produção diária de 58,71 m<sup>3</sup> de biogás, será possível gerar energia para 104 lâmpadas. Para o segundo cenário, cada queimador consumiria cerca de 1,35 m<sup>3</sup> de biogás por dia, logo, ter-se-á energia para acender 43 queimadores durante 3 h/dia.

Atualmente, a Centrais Elétricas de Santa Catarina – CELESC cobra R\$ 0,52 por KWh consumido. Caso o biogás fosse utilizado para iluminação pública, com 104 lâmpadas correspondente à 100W, o residencial economizaria aproximadamente R\$ 13104,00 por mês na conta de energia.

Da mesma forma, observado que 1 m<sup>3</sup> de biogás possui uma equivalência energética de 0,45 kg de Gás Liquefeito de Petróleo – GLP, e considerado que o biodigestor tem capacidade de produzir 58,71 m<sup>3</sup>/dia de biogás, este produzirá diariamente o equivalente a 26,00 kg de GLP ou 792,5 kg por mês. Se considerar que um botijão de gás de 13 kg custa em média R\$ 65,00, seria economizado R\$ 3962,90 ao mês com gastos dessa natureza.

Uma dificuldade encontrada no processo foi a necessidade de se adicionar um grande volume de água no biodigestor para a diluição do resíduo, cerca de 480 litros ao dia, totalizando 14,4 m<sup>3</sup> mensais. Do ponto de vista econômico não haveria grande impacto no custo final da conta de água, pois considerado a maior taxa de consumo da Companhia Catarinense de Águas e Saneamento – CASAN, acima de 50 m<sup>3</sup>, o preço do m<sup>3</sup> de água tabelado é de R\$13,56, sendo o custo mensal de R\$195,40. Porém, com vistas a perspectiva ambiental, esse é um volume de água considerável.

Para projetar o biodigestor foi utilizado a temperatura média do município de Lages/SC, como sendo 16°C, mas o inverno da região é rigoroso, apresenta baixas temperaturas, neste caso, o processo de geração de biogás seria diretamente afetado com uma queda considerável na produção, visto que a temperatura é um fator limitante.

## 4 | CONCLUSÕES

A estimativa de produção de biogás no residencial mostrou-se eficaz. Vale ressaltar que a alternativa mais viável seria a conversão do biogás em energia elétrica, visto o custo e a dificuldade de instalação de dutos para gás em residenciais construídos.

O funcionamento desse processo irá depender da participação assídua dos moradores do residencial, de forma a garantir a alimentação constante e correta do biodigestor para produção de biogás. Para que isso seja possível, ações de educação ambiental devem ser realizadas frequentemente, para que os moradores tomem conhecimento dos benefícios ambientais e econômicos dessa alternativa sustentável e colaborem em suas residências com a separação correta dos resíduos sólidos.

Sugere-se para próximos estudos a realização de análise de viabilidade econômica para implementação do biodigestor no residencial, como forma de obter o *payback* dos custos investidos na implantação do biodigestor no local de estudo.

## REFERÊNCIAS

- ABRELPE, 2014. **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil**. Associação Brasileira das Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. Disponível em: <<http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2014.pdf>>. Acesso em: 24 nov. 2018.
- BGS – **Equipamentos para biogás**. Disponível em <<http://bgsequipamentos.com.br/>>. Acesso em: 24 nov. 2018.
- BONTURI, G. L.; VAN DIJK, M. **Instalação de Biodigestores em Pequenas Propriedades Rurais: Análise De Vantagens Socioambientais**. Revista Ciências do Ambiente On-line, São Paulo, v. 8, n. 2, out. 2012.
- CALIJURI, M. L.; MELO, A. L. O.; LORENTZ, J. F. **Identificação de áreas para implantação de aterros sanitários com uso de análise estratégica de decisão**. Informática Pública, v. 4, n. 2, p. 231-250, 2002.
- COLEN, F. **Potencial energético do caldo de cana-de-açúcar como substrato em reator UASB**. 2003. 85 f. Tese (Doutorado em Energia na Agricultura), Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2003.
- CRCSC. **Contabilizando para o cidadão**. Disponível em: <[http://www.crcsc.org.br/arquivosSGC/SUSTENTABILIDADE\\_20170324125144Cont20Cid20CRCSC20\\_20Sustentabilidade20\\_20Lage.pdf](http://www.crcsc.org.br/arquivosSGC/SUSTENTABILIDADE_20170324125144Cont20Cid20CRCSC20_20Sustentabilidade20_20Lage.pdf)>. Acesso em 22 nov. 2018.
- IBGE. **Censo Demográfico 2010 – Brasil em síntese**. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/sc/lages/panorama>>. Acesso em 21 nov. 2018.
- DEGANUTTI, R.; PALHACI, M. C. J. P.; ROSSI, M.; TAVARES, R.; SANTOS, C. **Biodigestores rurais: modelo indiano, chinês e batelada**. Encontro de Energia do Meio Rural. Anais. Bauru, 2002.
- ELETROBRÁS; **Relatório Anual e de Sustentabilidade 2013**. Disponível em: <[http://www.eletobras.com/relatorio\\_sustentabilidade\\_2013/assets/pdf/RAS2013\\_portugues.pdf](http://www.eletobras.com/relatorio_sustentabilidade_2013/assets/pdf/RAS2013_portugues.pdf)>. Acesso em 26 nov. 2018.
- NAZARO, M. S.; NOGUEIRA, M. A. A. **Desenvolvimento de um biodigestor residencial para processamento de resíduos sólidos orgânicos**. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/166781>>. Acesso em 25 nov. 2018.
- ROCHA, C. M. **Proposta de implantação de um biodigestor anaeróbio de resíduos alimentares**. 2016. 61 f. TCC (Graduação) - Curso de Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2016.
- SEGURA, M. L. **A evolução da matriz energética brasileira: O papel dos biocombustíveis e outras fontes alternativas**. Âmbito Jurídico, Rio Grande, XV, n. 96, 2014.
- SILVA, M. C.; SANTOS, G. O. **Densidade aparente de resíduos sólidos recém coletados**. Anais do V CONNEPI – Congresso Norte-Nordeste de Pesquisa e Inovação.
- SILVA, W. T. L.; NOVAES, A. O.; KUROKI, V.; MARTELLI, L. F. A.; MAGNONI JR, L. **Avaliação físico-química de efluente gerado em biodigestor anaeróbio para fins de avaliação de eficiência e aplicação como fertilizantes agrícola**. Química Nova, v.35, São Paulo, 2012.
- SOUZA, C. F.; LUCAS JUNIOR, J. F.; Williams P. M. **Biodigestão anaeróbia de dejetos de suínos sob efeito de três temperaturas e dois níveis de agitação do substrato: considerações sobre a partida**. Eng. Agríc. 2005, vol.25, n.2, p.530-539, 2005.
- VILLELA, I. A. C.; SILVEIRA, J. L. **Aspectos Históricos e Técnicos do Uso do Biogás Produzido por Biodigestores Rurais**. Biogás Pesquisas e Projetos no Brasil. São Paulo: CETESB, Secretaria do Meio Ambiente, 2006. p. 151-155.

## OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADA POR SILICATO DE SÓDIO DERIVADO DAS CINZAS DE CASCA DE ARROZ

*Data de aceite: 15/07/2020*

*Data de submissão: 03/06/2020*

### **Guilherme Canto da Rosa**

Fundação de Ciência e Tecnologia  
Cachoeirinha – Rio Grande do Sul  
<http://lattes.cnpq.br/6801796764953074>

### **Samuel José Santos**

Fundação de Ciência e Tecnologia  
Cachoeirinha – Rio Grande do Sul  
<http://lattes.cnpq.br/8169858276161226>

### **Matheus Nunes Claro**

Fundação de Ciência e Tecnologia  
Cachoeirinha – Rio Grande do Sul

### **Rodrigo Eckert Renner**

Fundação de Ciência e Tecnologia  
Cachoeirinha – Rio Grande do Sul  
<http://lattes.cnpq.br/5881424403108262>

### **João Vitor Braun**

Fundação de Ciência e Tecnologia  
Cachoeirinha – Rio Grande do Sul  
<http://lattes.cnpq.br/2682296454084846>

### **Luize Kehl Bickel**

Fundação de Ciência e Tecnologia  
Cachoeirinha – Rio Grande do Sul  
<http://lattes.cnpq.br/9492354823098578>

### **Vinicius Oliveira Batista dos Santos**

Fundação de Ciência e Tecnologia  
Cachoeirinha – Rio Grande do Sul  
<http://lattes.cnpq.br/8825355558433440>

### **Luiz Antonio Mazzini Fontoura**

Fundação de Ciência e Tecnologia  
Cachoeirinha – Rio Grande do Sul  
Centro de Pesquisa em Produto e  
Desenvolvimento – CEPPEP  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de  
Materiais e Processos Sustentáveis  
Universidade Luterana do Brasil  
Canoas – Rio Grande do Sul  
<http://lattes.cnpq.br/3862879352853151>

**RESUMO:** Biodiesel é uma mistura de ésteres graxos, empregado como uma alternativa renovável ao diesel como combustível em motores de combustão com ignição por compressão. É obtido por transesterificação de triglicerídeos com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador. O catalisador mais empregado é o metóxido de sódio. O reagente é comercializado na forma de solução em metanol apresentando algumas desvantagens, como alto custo, dificuldades de armazenamento e riscos com o manuseio. Embora as tecnologias por rota metílica na presença de MeONa sejam amplamente utilizadas, a busca de alternativas que levem à redução de custos e ao aumento da competitividade continua um desafio. O objetivo deste trabalho foi estudar o emprego do silicato de sódio como catalisador heterogêneo na obtenção de biodiesel metílico de óleo de soja. O catalisador foi obtido a partir da cinza

da casca de arroz, por meio de refluxo com hidróxido de sódio e posterior calcinação. A transesterificação foi estimada por planejamento experimental Doehlert a duas variáveis, massa relativa de catalisador e razão molar MeOH/TG. Após dois estudos consecutivos, um máximo global foi encontrado quando a massa relativa de catalisador foi 2,5 % e a razão molar, 33:1 (98,2 %).

**PALAVRAS-CHAVE:** biodiesel, biocombustíveis, transesterificação, silicato de sódio, cinza da casca de arroz

## OPTIMIZATION OF THE SOY OIL METHYL TRANSESTERIFICATION REACTION CATALYZED BY SODIUM SILICATE DERIVED FROM RICE HUSK ASH

**ABSTRACT:** Biodiesel is comprised by a mixture of fatty esters, and is used as a fuel in compression ignition engines. It is obtained by transesterification reaction of triglycerides with a short chain alcohol in the presence of a catalyst. The most used one is sodium methoxide. It is expensive and explosive. Although the methyl transesterification with MeONa is extensively used, seeking for low cost, and more competitively alternatives is still a challenge. The objective of this paper was the study of the use of sodium silicate as heterogeneous catalyst in the transesterification of soy oil with MeOH. The catalyst was obtained from rice husk ash by NaOH aq. treatment followed by calcination. The transesterification reaction was studied by Doehlert experimental design with two variables, catalyst relative mass, and alcohol excess. After two consecutive set of experiments, a global maximum was found as 2.5 % catalyst and 30:1 molar ratio (98.2 %).

**KEYWORDS:** Biodiesel, biofuels, transesterification, sodium silicate, rice husk ash

## 1 | INTRODUÇÃO

Biodiesel é uma mistura de ésteres graxos, empregado como uma alternativa renovável ao diesel como combustível em motores de combustão interna com ignição por compressão. Sua obtenção consiste na transesterificação de triglicerídeos provenientes de óleos ou gorduras com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador. Além do biodiesel, a reação também produz o glicerol como coproduto. A reação de obtenção do biodiesel é desfavorecida cinética e termodinamicamente. O primeiro problema é resolvido com a adição de catalisadores e o uso do aquecimento. O segundo, com o emprego de excesso do álcool, para forçar o equilíbrio no sentido dos produtos (KNOTHE; RAZON, 2017; PINTO et al., 2005; SCHUCHARDT et al., 1998). O catalisador mais empregado é o metóxido de sódio. O reagente é comercializado na forma de solução 25 a 30 % em metanol apresentando algumas desvantagens, como alto custo, dificuldades de armazenamento e riscos com o manuseio (KHAN et al., 2018). O metóxido de sódio é um catalisador homogêneo. Apesar de efetivo, exige etapas de purificação do biodiesel como a lavagem e a posterior eliminação de umidade. Embora as tecnologias por rota metílica na presença de MeONa sejam amplamente utilizadas, a busca de alternativas que levem à redução de custos e ao aumento



da competitividade continua um desafio. Na catálise heterogênea, o catalisador pode ser separado ao final da reação por filtração. Frequentemente, mantém a atividade catalítica e pode ser reutilizado (MACEDO et al., 2006; SHARMA et al., 2011).

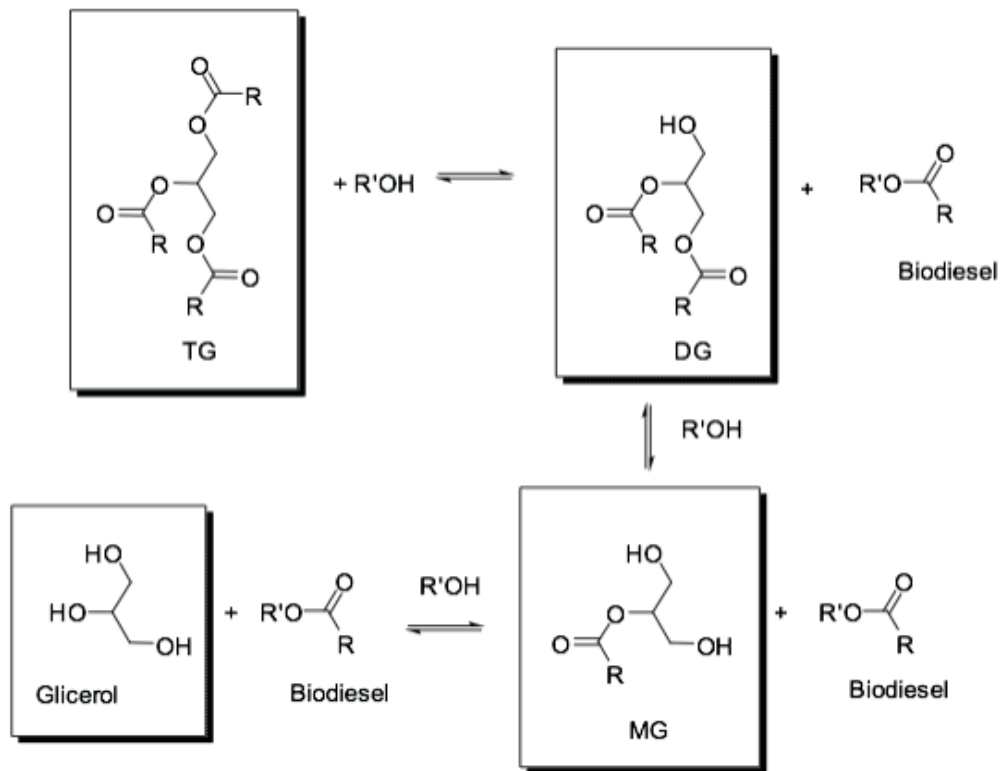
O uso de biomassa, principalmente as residuais, como insumo para indústria química em substituição a derivados do petróleo ou outras fontes fósseis é um dos princípios do desenvolvimento sustentável e da Química Verde. O emprego de resíduos da produção agrícola, além de diminuir o custo, pode dar destino correto àquilo que se tornaria um poluente se deixado no meio ambiente (ANUAR; ABDULLAH, 2016; HELWANI et al., 2009; TANG et al., 2018). Um desses resíduos é a casca de arroz (SHEN, 2017).

O objetivo deste trabalho foi estudar o emprego do silicato de sódio como catalisador heterogêneo na obtenção de biodiesel metílico de óleo de soja. O catalisador foi obtido a partir da cinza da casca de arroz, por meio de refluxo com hidróxido de sódio e posterior calcinação. A concentração de catalisador na transesterificação metílica do óleo de soja, assim como a razão molar metanol/triglicerídeo foram estudadas por meio da matriz Doehlert como estratégia de planejamento experimental.

## 2 | PARTE TEÓRICA

O biodiesel é constituído por uma mistura de ésteres graxos obtida por transesterificação de triglicerídeos (TG). Estruturalmente, TG são ésteres do glicerol com ácidos graxos, e são os principais constituintes de óleos e gorduras.

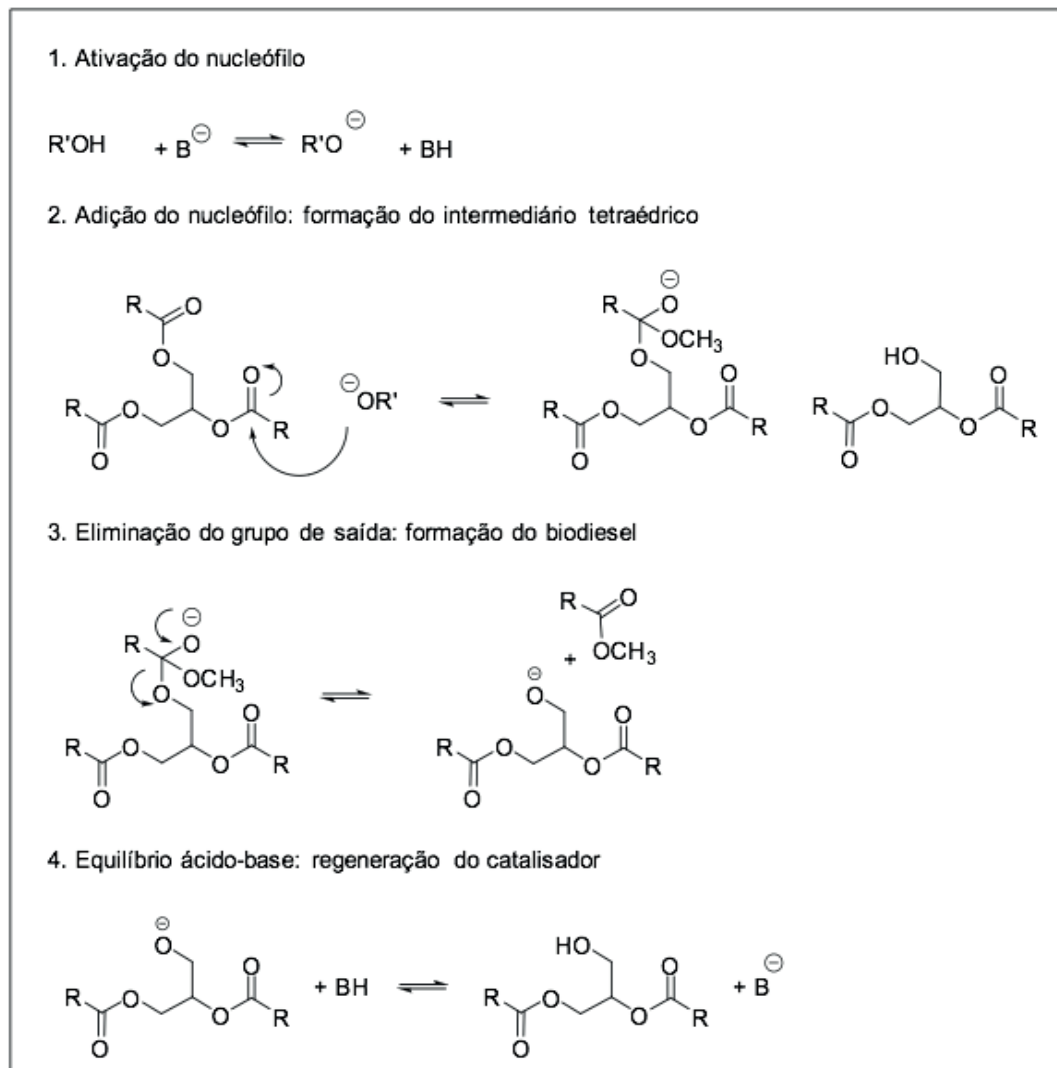
A reação, que é uma substituição nucleofílica acílica, ocorre em três ciclos, nos quais cada um dos três grupos acilas recebe o ataque uma unidade de um álcool, Esquema 1. A relação molar do álcool e do triglicerídeo, portanto, é 3:1. Um diglicerídeo (DG) e um monoglicerídeo (MG) são os intermediários. Além do biodiesel, glicerol é obtido como coproduto (SCHUCHARDT et al., 1998). Metanol é o álcool mais empregado. O etanol é pouco usado. Além de menos reativo, é mais caro. A reação, em geral, é conduzida na temperatura de ebulição do álcool.



Esquema 1 – A transesterificação de triglicerídeos.

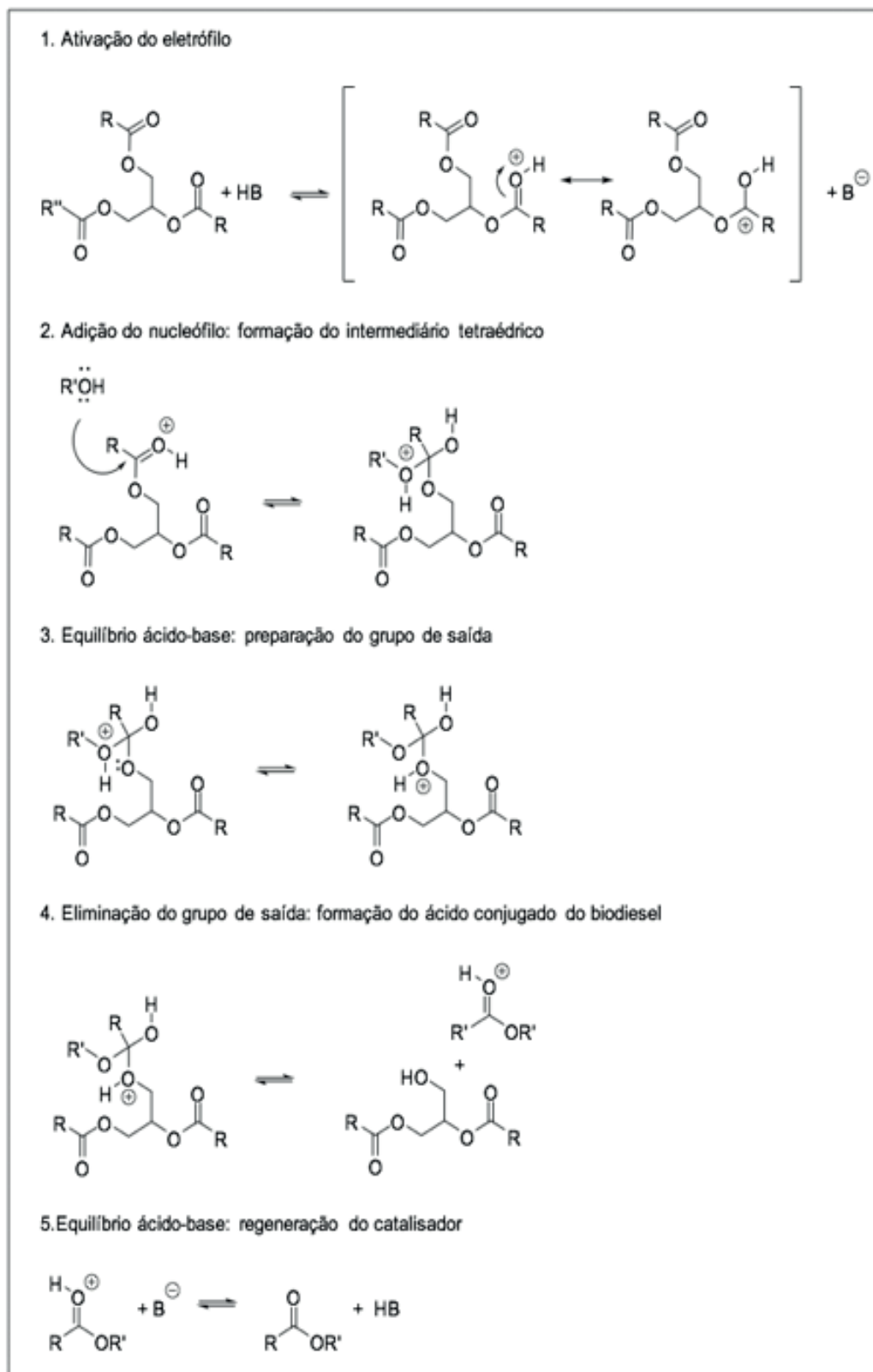
A reação é lenta e necessita ser catalisada. O mecanismo por catálise alcalina é apresentado no Esquema 2.

A reação envolve as seguintes etapas: (1) a base desprotona o álcool e gera o alcóxido, que é a espécie nucleofílica ativada da reação; (2) o nucleófilo ataca a carbonila de um grupo acila gerando um intermediário tetraédrico; (3) o éster graxo é eliminado formando-se a base conjugada de um diacilglicerol; (4) um equilíbrio ácido-base regenera o catalisador, que deve dar início a um novo ciclo. Hidróxidos são bases fortes, mas formam água na primeira etapa da reação, a qual pode consumir o substrato e o produto com geração de sabão. Baixa o rendimento da reação e dificulta a separação dos produtos no final do processo. O uso de alcóxidos elimina esta desvantagem. Na catálise homogênea, 0,5 a 1,5 % de massa relativa da base comparada a do triglicerídeo é empregada. O álcool é usado em excesso. Uma razão molar de 6:1 leva a bons resultados quando o metanol é utilizado. O etanol é menos reativo e exige razões molares superiores, 12:1, tipicamente (KNOTHE; RAZON, 2017; PINTO et al., 2005; RAMOS et al., 2017).



Esquema 2 – Mecanismo de transesterificação de um triglicerídeo por catálise alcalina.

O esquema 3 apresenta o mecanismo da transesterificação de triglicerídeos por catálise ácida. Neste caso, as etapas são as seguintes: (1) ativação do eletrófilo por protonação da carbonila; (2) adição do álcool com formação do intermediário tetraédrico; (3) preparação do grupo de saída por transferência de próton; (4) eliminação do ácido conjugado do éster graxo, por eliminação do diglicerídeo; (4) equilíbrio ácido base regenera o catalisador, o qual dá início ao próximo ciclo. Ácidos inorgânicos ou orgânicos fortes como HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e ácido p-toluenossulfônico podem ser usados como catalisadores homogêneos. É comum o uso de maiores quantidades do catalisador e do álcool na reação, quando comparado à catálise alcalina. Neste caso, não há formação de sabão e a conversão, geralmente, é mais alta. Contaminações do catalisador no biodiesel, entretanto, causam a sua degradação, e podem provocar a corrosão do motor (KNOTHE; RAZON, 2017; PINTO et al., 2005; RAMOS et al., 2017).



Esquema 3 - Mecanismo de transesterificação de um triglicerídeo por catálise ácida.

Catalisadores heterogêneos podem ser básicos ou ácidos. Pela própria natureza, maiores quantidades de catalisador são necessárias, quando comparados aos homogêneos. São facilmente separados por filtração e podem ser reutilizados repetidas vezes. Minimizam a geração de efluentes e, em particular, o consumo de água. Há um espectro variado de classes químicas com uso na catálise heterogênea. Na obtenção de biodiesel, alguns exemplos são as zeólitas, os compostos de coordenação, líquidos iônicos, resinas trocadores

de íons, hidróxidos duplos lamelares e diversos óxidos inorgânicos (CORDEIRO et al., 2011; SHARMA et al., 2011).

### 3 | PARTE EXPERIMENTAL

O biodiesel metílico de óleo de soja foi obtido através de reação de transesterificação com catálise heterogênea, utilizando-se silicato de sódio derivado da cinza da casca de arroz como catalisador.

#### 3.1 Obtenção da cinza da casca de arroz

Para a obtenção da cinza da casca de arroz, 100 g de casca foram levados a refluxo em 100 mL de solução de HCl aq.  $1 \text{ mol L}^{-1}$  durante 3 h com agitação magnética. A seguir, a solução foi filtrada a pressão reduzida, e a casca retida foi lavada diversas vezes com água destilada, para remoção do excesso de ácido até pH neutro, verificado com papel indicador universal.<sup>13</sup> O sólido, então, foi colocado em estufa a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h. Após, foi transferido para uma cápsula de cerâmica e colocado em forno a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 h. A cinza obtida foi triturada com o auxílio de grau e pistilo. O sólido resultante foi utilizada na obtenção do catalisador (ROSCHAT et al., 2016).

#### 3.2 Obtenção do silicato de sódio

A cinza de casca de arroz (CCA) rica em sílica foi levada a refluxo em solução de NaOH aq.  $1 \text{ mol L}^{-1}$  por 1 h (na proporção de 1 mL de solução por g de CCA), com agitação magnética. Em seguida, a mistura resultante foi transferida para uma cápsula de cerâmica e colocada em estufa por 24 h a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ . O bloco obtido, de aparência vítrea, foi então transferido para um forno a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  e deixado nesta temperatura por 1 h. O sólido de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  produzido foi triturado com o auxílio de grau e pistilo. O sólido pulverizado foi fracionado em um agitador eletromagnético de peneiras sendo separadas as partículas com dimensões entre  $75 \text{ } \mu\text{m}$  (200 mesh) e  $180 \text{ } \mu\text{m}$  (80 mesh). As frações menores que  $75 \text{ } \mu\text{m}$  foram descartadas e as frações maiores que  $180 \text{ } \mu\text{m}$  foram trituradas novamente com o grau e pistilo, a fim de se encaixarem na faixa desejada (ROSCHAT et al., 2016).

#### 3.3 Caracterização do silicato de sódio

O silicato de sódio obtido da cinza da casca de arroz foi caracterizado por difração de raios X (Rigaku, modelo D/MAX 2200). O difratograma obtido foi identificado por comparação com o banco de dados ICDD – *International Centre for Diffraction Data*.

#### 3.4 Planejamento experimental Doehlert

Os efeitos da quantidade de silicato de sódio como catalisador e do excesso de metanol expresso como razão molar com relação ao triglicerídeo (TG) foram estudados

por planejamento experimental com matriz Doehlert a duas variáveis, razão molar MeOH/TG e massa relativa de catalisador (NOVAES et al., 2017). A quantidade de catalisador foi estabelecida como 2,2, 2,5 e 2,8 % com relação a massa de TG. As razões molares foram definidas no intervalo de 8 a 24 com incrementos de 4 vezes. As variáveis foram combinadas em sete diferentes condições experimentais.

### 3.5 Obtenção de biodiesel

Em cada experimento, 16 g de óleo de soja foram misturados a V mL de MeOH e M g de silicato de sódio, Tabela 1. As misturas foram mantidas a 65 °C com forte agitação magnética por 2 h. A seguir, a mistura foi filtrada para a separação do catalisador. O filtrado foi levado ao rotavapor para a recuperação do MeOH em excesso. A mistura bifásica foi transferida para um funil de separação e a fase mais densa, glicerol, foi descartada. O biodiesel obtido foi levado novamente ao rotavapor para a eliminação final de contaminações com o álcool. Os experimentos foram repetidos nas condições descritas na Tabela 2.

Reação	1	2	3	4	5	6	7
M%	2,5	2,5	2,8	2,8	2,5	2,2	2,2
M (g)	0,40	0,40	0,45	0,45	0,40	0,35	0,35
RM	16:1	8:1	12:1	20:1	24:1	20:1	12:1
V (mL)	12,0	6,0	9,0	15,0	18,0	15,0	9,0

Tabela 1 – Massa relativa de catalisador (M%), massa de catalisador (M), razão molar MeOH/TG (RM) e volume de MeOH (V).

Reação	1	2	3	4	5	6	7
M%	2,5	2,5	2,8	2,8	2,5	2,2	2,2
M (g)	0,40	0,40	0,45	0,45	0,40	0,35	0,35
RM	30:1	20:1	25:1	35:1	40:1	35:1	25:1
V (mL)	22,5	15,0	18,8	26,3	30,0	26,3	18,8

Tabela 2 – Massa relativa de catalisador (M%), massa de catalisador (M), razão molar MeOH/TG (RM) e volume de MeOH (V).

### 3.6 Determinação da pureza do biodiesel

Uma solução de estoque 2 mg mL<sup>-1</sup> do padrão interno heptadecanoato de metila (Sigma, 99,9 %) em heptano (Nuclear) foi preparada. Amostras de biodiesel foram preparadas com concentração de 10 mg mL<sup>-1</sup> na solução estoque de padrão interno. A determinação do teor de ésteres metílicos de ácidos graxos presente nas amostras foi realizada conforme a norma EN 14103 (COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION, 2011), por cromatografia gasosa. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo Shimadzu GC 2010 equipado com detector por ionização em chama, injetor automático AOC 20i e coluna OV-CARBOWAX 20M (30 m x 320 µm x 0,25 µm). A temperatura inicial do forno foi ajustada em 160 °C por 2 min com taxa de

aquecimento de 4 °C por minuto, até a temperatura final de 230 °C. O volume de injeção foi de 1 µL no modo split (20:1). A conversão do biodiesel foi determinada por normalização de áreas. O cálculo do teor de ésteres é dado pela Equação 1,

$$\text{Teor de ésteres graxos(\%)} = \frac{\sum A - A_{PI}}{A_{PI}} \times \frac{C_{PI} \times V_{PI}}{M} \times 100 \quad (1)$$

onde,

$A$  é a área total integrada entre os picos identificados;

$A_{PI}$  é a área do pico identificado como padrão interno;

$C_{PI}$  é a concentração da solução de padrão interno em mg.mL<sup>-1</sup>;

$V_{PI}$  é o volume usado da solução de padrão interno no preparo da amostra em mL;

$M$  é a massa de amostra em mg.

## 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Obtenção do silicato de sódio

O tratamento químico e a secagem levaram a redução da massa da casca de arroz em cerca de 33 %. O tratamento térmico posterior produziu cinzas com rendimento de 13,9 % com relação à massa de casca inicialmente tratada.



Figura 1 – Casca de arroz (a), cinza da casca de arroz (b), silicato bruto (c) e silicato calcinado (d).

A Figura 1 apresenta as imagens da casca de arroz purificada com ácido e seca (a), e da cinza obtida no processo de calcinação (b). O refluxo da cinza em solução alcalina gera o silicato solúvel. A evaporação da água tem como resultado a formação do sólido vítreo (c), que se torna facilmente triturável após a calcinação (d).

#### 4.2 Otimização da reação de transesterificação

Em um primeiro momento, a matriz Doehlert foi planejada fazendo-se a massa de catalisador variar no intervalo de 2,2 a 2,8 % em massa com relação ao triglicerídeo (M%) e com razões molares metanol/triglicerídeo (RM) no intervalo de 6 a 20. Transesterificações alcalinas com catálise homogênea apresentam boas conversões com quantidades de catalisador entre 0,5 e 1,5 % e razões molares de 6:1. Na catálise heterogênea, como é o caso do silicato de sódio, são necessárias maiores quantidades de catalisador e excesso do álcool. A Tabela 3 apresenta os teores de ésteres graxos obtidos em cada ponto do planejamento experimental. As purezas são estimativas da conversão da reação. Valores de 28,9 a 85,5 % foram observados.

entrada	RM	M%	P (%)	P' (%)
1	16:1	2,5	65,1	69,6
1	16:1	2,5	68,6	69,6
1	16:1	2,5	75,2	69,6
2	8:1	2,5	28,9	33,7
3	12:1	2,8	68,4	63,6
4	20:1	2,8	76,7	81,5
5	24:1	2,5	85,5	80,7
6	20:1	2,2	73,5	78,3
7	12:1	2,2	54,0	49,2

Tabela 3 – Condições experimentais e resultados: razão molar MeOH/TG (RM), quantidade relativa de catalisador (M%) em massa com relação ao triglicerídeo, e pureza experimental do biodiesel (P) e a calculada (P').

As purezas (P) foram lançadas em gráfico em função das condições experimentais RM e M%. A superfície obtida é apresentada na Figura 2. A razão molar tem um efeito bastante pronunciado sobre o resultado. A quantidade de catalisador mostra-se importante quando a razão molar é mínima. A medida que esta última aumenta, a primeira perde importância.



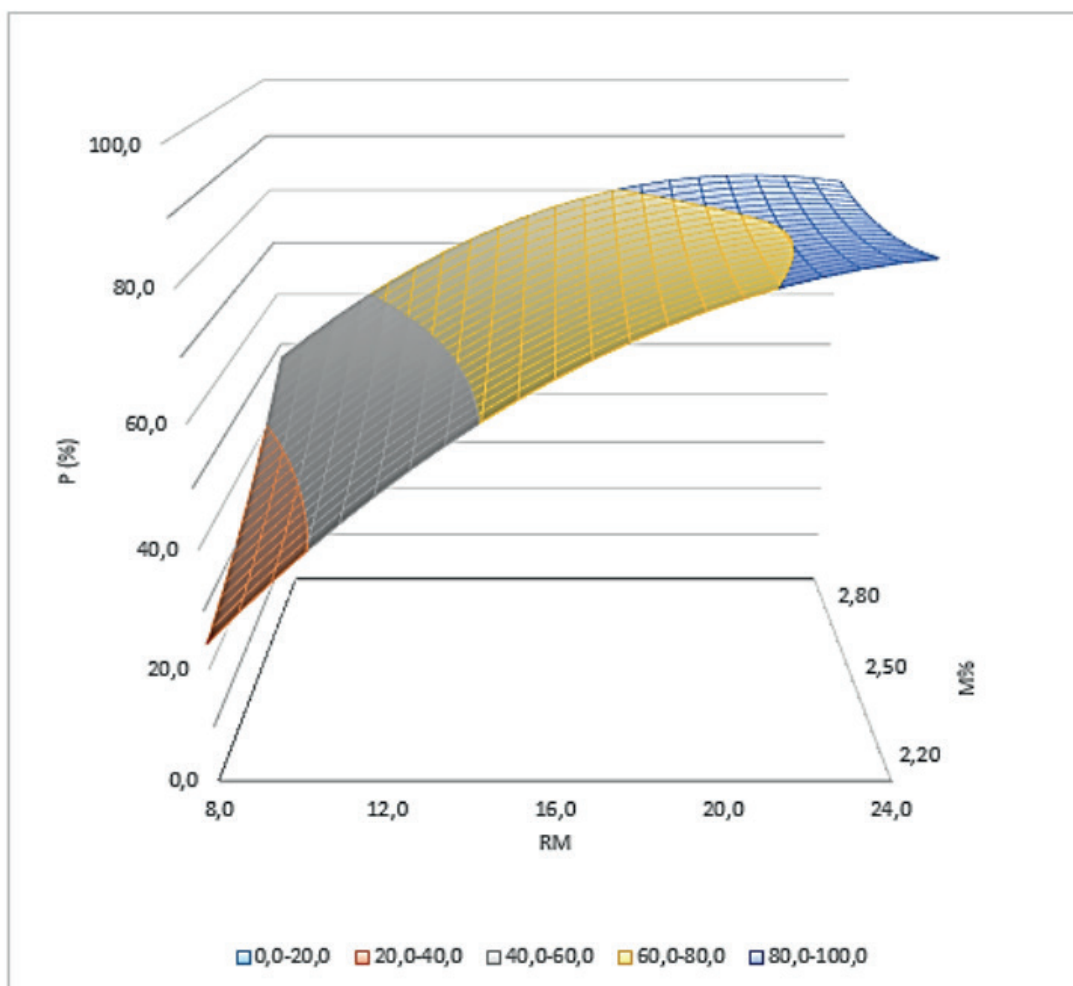


Figura 2 – Superfície de resposta: pureza (P) em função da razão molar MeOH/TG (RM) e da massa relativa de catalisador (M%).

A superfície de resposta define uma equação de modelo quadrático com a qual pode-se estimar conversões deste sistema reacional. Os valores estimados P' são apresentados na Tabela 3. As diferenças entre valores experimentais e calculados são, em média, 4,4 %.

entrada	RM	M%	P (%)	P' (%)
1	30:1	2,5	97,1	98,3
1	30:1	2,5	99,3	97,2
1	30:1	2,5	97,5	95,2
2	20:1	2,5	93,3	95,6
3	25:1	2,8	96,8	97,9
4	35:1	2,8	96,4	96,5
5	40:1	2,5	97,5	96,8
6	35:1	2,2	97,1	96,8
7	25:1	2,2	95,9	96,8

Tabela 4 – Condições experimentais e resultado: razão molar MeOH/TG (RM), quantidade relativa de catalisador (M%) em massa com relação ao triglicerídeo, e pureza experimental do biodiesel (P) e a calculada (P').

A pureza mínima exigida pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para que o biodiesel seja comercializado é 96,5 %. Neste sentido, nenhuma das combinações de variáveis levou ao biodiesel com a pureza desejada. Com base nos resultados, um novo conjunto de experimentos foi planejado. O intervalo de massa relativa de catalisador foi mantido e a razão molar foi deslocada para o intervalo de 20 a 40:1. As combinações de variáveis e as conversões obtidas, expressas pelos teores de ésteres graxos, são apresentadas na Tabela 4. É possível observar valores de conversão superiores a 93 % em todos os pontos experimentais.

Os resultados produziram nova superfície de resposta, a qual é apresentada na Figura 3. Desta vez, um máximo global é encontrado quando a massa relativa de catalisador é 2,5 e a razão molar, 33:1. Neste caso, a pureza foi estimada em 98,2 %. Combinações como 2,1 % de catalisador e 28:1 de razão molar, ou 2,5 % e 25:1, já produzem o biodiesel com a pureza necessária.

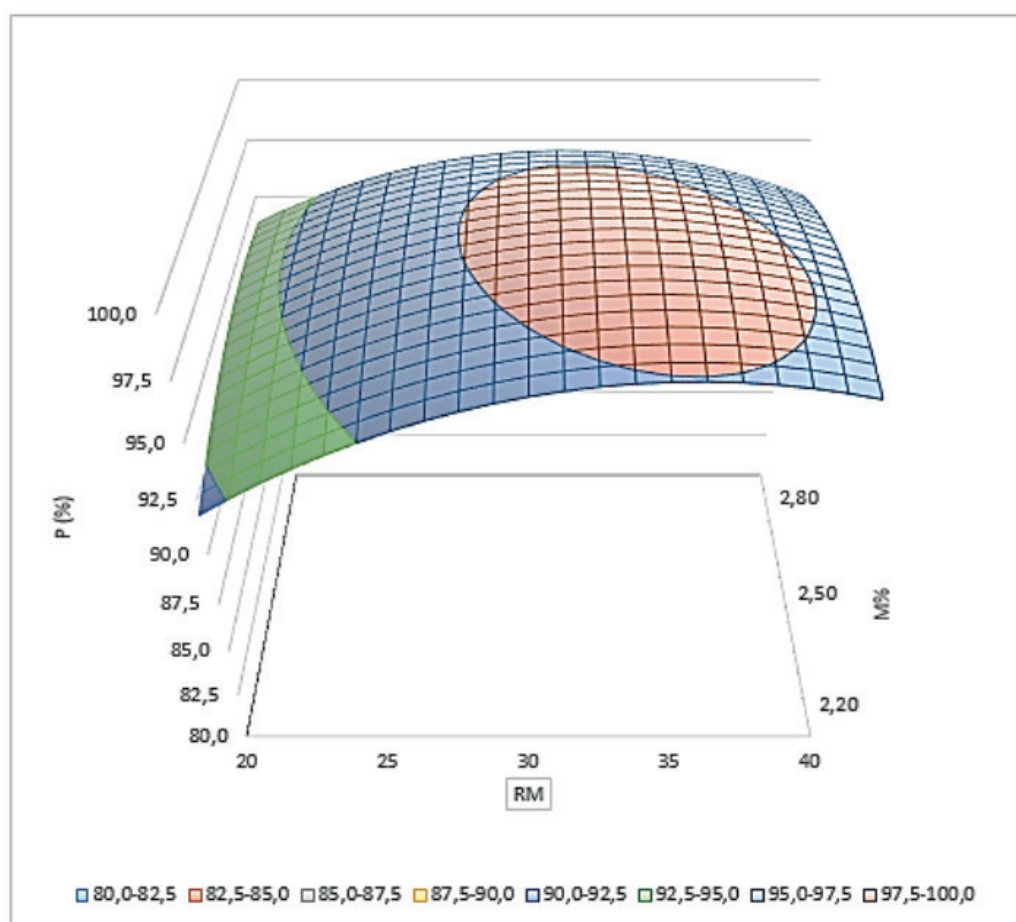


Figura 3 – Superfície de resposta: pureza (P) em função da razão molar MeOH/TG (RM) e da massa relativa de catalisador (M%).

## 5 | CONCLUSÃO

Silicato de sódio foi preparado por tratamento químico e térmico da casca de arroz. A purificação da sílica é conduzida em meio ácido. A formação do silicato, em condições

alcalinas. O silicato de sódio obtido (75  $\mu\text{m}$  - 180  $\mu\text{m}$ ) foi utilizado como catalisador alcalino heterogêneo na obtenção de biodiesel metílico de óleo de soja. A maior conversão foi observada para uma massa relativa de catalisador de 2,5 % e razão molar de MeOH de 33:1, ambas com relação ao triglicerídeo.

## AGRADECIMENTO

FAPERGS

## REFERÊNCIAS

- ANUAR, M. R.; ABDULLAH, A. Z. **Challenges in biodiesel industry with regards to feedstock, environmental, social and sustainability issues: A critical review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 58, p. 208–223, 2016.
- COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION. **Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents.** CEN: Bruxelas, 2011.
- CORDEIRO, C. S. et al. **Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel).** *Química Nova*, v. 34, n. 3, p. 477–486, 2011.
- HELWANI, Z. et al. **Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review.** *Fuel Processing Technology*, v. 90, n. 12, p. 1502–1514, 2009.
- KHAN, S. et al. **First time determination of important catalyst sodium methoxide used in biodiesel by colorimetric method.** *Analytical Chemistry*, v. 90, n. 5, p. 3550–3555, 2018.
- KNOTHE, G.; RAZON, L. F. **Biodiesel fuels.** *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 58, p. 36–59, 2017.
- MACEDO, C. C. S. et al. **New heterogeneous metal-oxides based catalyst for vegetable oil transesterification.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 17, n. 7, p. 1291–1296, 2006.
- NOVAES, C. G. et al. **Optimization of analytical methods using response surface methodology part I: Process variables.** *Revista Virtual de Química*, v. 9, n. 3, p. 1184–1215, 2017.
- PINTO, A. C. et al. **Biodiesel: An overview.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 16, n. 6 B, p. 1313–1330, 2005.
- RAMOS, L. P. et al. **Biodiesel: Raw materials, production technologies and fuel properties.** *Revista Virtual de Química*, v. 9, n. 1, p. 317–369, 2017.
- ROSCHAT, W. et al. **Rice husk-derived sodium silicate as a highly efficient and low-cost basic heterogeneous catalyst for biodiesel production.** *Energy Conversion and Management*, v. 119, p. 453–462, 2016.
- SCHUCHARDT, U. et al. **Transesterification of vegetable oils: a review.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 9, n. 1, p. 199–210, 1998.
- SHARMA, Y. et al. **Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review.** *Fuel*, v. 90, n. 4, p. 1309–1324, 2011.

SHEN, Y. **Rice husk silica derived nanomaterials for sustainable applications.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 80, n. 2, p. 453–466, 2017.

TANG, Z. E. et al. **Synthesis of biomass as heterogeneous catalyst for application in biodiesel production: State of the art and fundamental review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 92, n. 3, p. 235–253, 2018.

## ÉSTERES GRAXOS DERIVADOS DE ÓLEOS E GORDURAS DE PALMÁCEAS: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Data de aceite: 15/07/2020

Data de submissão: 15/05/2020

Universidade Luterana do Brasil

Canoas – Rio Grande do Sul

<http://lattes.cnpq.br/3862879352853151>

### **Vinícius Oliveira Batista dos Santos**

Fundação de Ciência e Tecnologia

Cachoeirinha – Rio Grande do Sul

<http://lattes.cnpq.br/8825355558433440>

### **João Vitor Braun**

Fundação de Ciência e Tecnologia

Cachoeirinha – Rio Grande do Sul

<http://lattes.cnpq.br/2682296454084846>

### **Samuel José Santos**

Fundação de Ciência e Tecnologia

Cachoeirinha – Rio Grande do Sul

<http://lattes.cnpq.br/8169858276161226>

### **Rodrigo Eckert Renner**

Fundação de Ciência e Tecnologia

Cachoeirinha – Rio Grande do Sul

<http://lattes.cnpq.br/5881424403108262>

### **Guilherme da Costa Espíndola**

Fundação de Ciência e Tecnologia

Cachoeirinha – Rio Grande do Sul

<http://lattes.cnpq.br/6999772148483959>

### **Luiz Antonio Mazzini Fontoura**

Fundação de Ciência e Tecnologia

Cachoeirinha – Rio Grande do Sul

Centro de Pesquisa em Produto e

Desenvolvimento – CEPED

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de  
Materiais e Processos Sustentáveis

**RESUMO:** Biocombustíveis são fontes energéticas derivadas de biomassa empregadas, principalmente, como substituintes parcial ou total para combustíveis fósseis em motores de veículos. Gasolina e diesel encontraram tecnologias consolidadas para substituí-los, como o etanol e o biodiesel, respectivamente. Entre outras vantagens, são biodegradáveis, proporcionam uma combustão mais completa diminuindo emissões de CO, hidrocarbonetos e material particulado, e contribuem de forma a minimizar fenômenos ambientais como o efeito estufa e a chuva ácida. O biodiesel é constituído por uma mistura de ésteres graxos derivados de óleos e gorduras. O bioquerosene pode ser obtido por hidroprocessamento de óleos e gorduras seguido de craqueamento ou por processo Fischer-Tropisch. Biodieseis derivados de óleos e gorduras de palmáceas apresentam cadeias mais curtas que aqueles produzidos de óleos tradicionais como o de soja, e seu uso como substituinte do querosene tem sido sugerido. Neste trabalho, ésteres graxos derivados de óleos de butiá da serra e jervá, e de gorduras de coco, palmiste e babaçu, e de óleo de soja foram produzidos por transesterificação em

duplo estágio com catálise alcalina seguida de ácida. Os produtos foram caracterizados pelo teor de ésteres graxos, composição, viscosidade, massa específica, poder calorífico, análise térmica e estimativa da oxidabilidade. A curva de destilação obtida na análise térmica sugere que estes combustíveis sejam potenciais substitutos ao querosene. As propriedades estudadas atendem às exigências da resolução 45 da ANP que traz as especificações para o biodiesel. A estimativa da oxidabilidade permite prever uma maior estabilidade a estes produtos, com potencial de se oxidar 20 vezes menor do que o biodiesel de soja.

**PALAVRAS-CHAVE:** biodiesel, biocombustíveis, poder calorífico, análise térmica, palmáceas

## FATTY ESTERS FROM PALM TREES FATS AND OILS: OBTAINMENT AND CHARACTERIZATION

**ABSTRACT:** Biofuels are energy sources obtained from biomass and their main use is as partial or total substituent for fossil fuels in vehicles engines. Gasoline and diesel oil can be substituted with ethanol and biodiesel, respectively. Among other advantages, they are biodegradable, perform a more complete combustion, emitting lower levels of CO, hydrocarbons, and particulates, and contribute in order to minimize greenhouse effect, and the acid rain. Biodiesel is constituted by fatty esters obtained from oils and fats. Biokerosene can be produced from oils and fats by hydro processing followed by cracking, or by Fischer-Tropisch technology. Biodiesel derived from palm trees oils and fats are rich in short chain fatty esters, comparing with soy oil one, and its use has been suggested as substitute to kerosene. In this paper, fatty esters from butia and jeriva oils, babassu, palm kernel and coconut fats, and soy oil were obtained by two steps transesterification process, using alkaline followed by acidic catalysts. Products were characterized by ester content, composition, viscosity, specific mass, heat power, thermal analysis, and oxidisability. The distillations curves observed from the thermal analysis suggest that palm trees biodiesels can be a potential substitute to kerosene. Purity, viscosity, specific mass are in accordance with ANP resolutions. The oxidisability index permit estimating the oxidative stability 20 times higher to the palm biodiesels compared with soy oil one.

**KEYWORDS:** Biodiesel, biofuels, heat power, thermal analysis, palm

## 1 | INTRODUÇÃO

Desde a revolução industrial, as principais fontes energéticas têm sido fósseis, como petróleo, carvão e gás natural. Entre outras críticas, o petróleo, além da possibilidade de esgotamento, pode ser responsabilizado por problemas econômicos ou ambientais como o aquecimento global (GASPARATOS et al., 2017; VICHI; MANSOR, 2009). Derivados do petróleo têm sido utilizados como combustíveis principalmente no transporte de cargas e de passageiros. As três principais frações são gasolina, diesel e querosene, as quais se destinam a automóveis, caminhões e aeronaves respectivamente (KOLB; KOLB, 1979; VARTANIAN, 1991). Desde a década de 70, o Brasil vem buscando combustíveis alternativos a partir de

biomassa. O primeiro programa, PROALCOOL, incentivou a produção de etanol, utilizado em veículos com motores com ignição por centelha como substituto da gasolina. Produzindo etanol a partir da cana-de-açúcar, o Brasil rapidamente teve sua tecnologia consolidada (POUSA et al., 2007; SUAREZ; MENEGHETTI, 2007). Em 2018, o país foi o segundo maior produtor mundial de etanol (“BP Statistical Review of World Energy Statistical Review of World”, 2019).

Em 2005, seguindo a tendência de países desenvolvidos, o Brasil introduziu o biodiesel na sua matriz energética. O biodiesel é utilizado em motores com ignição por compressão e seu uso passou a ser obrigatório em 2008 (POUSA et al., 2007; SUAREZ; MENEGHETTI, 2007). Hoje é adicionado em teores de 12 % como mistura ao diesel fóssil (ANP, 2020). É renovável, não contém enxofre, apresenta maior lubrificidade, proporciona maior independência econômica ao país produtor e incentiva a agricultura familiar (DEMIRBAS, 2008; HOEKMAN et al., 2012; OTHMAN et al., 2017) gas and solid fuels predominantly produced from biomass. Biofuels include energy security reasons, environmental concerns, foreign exchange savings, and socioeconomic issues related to the rural sector. Biofuels include bioethanol, biomethanol, vegetable oils, biodiesel, biogas, bio-synthetic gas (bio-syngas. Em 2018, o Brasil foi o segundo maior produtor de biodiesel do mundo, ficando abaixo apenas dos Estados Unidos (STATISTA, 2019). O biodiesel é constituído por uma mistura de ésteres graxos proveniente da transesterificação de triglicerídeos ou esterificação de ácidos graxos (PINTO et al., 2005; RAMOS, et al., 2017; SCHUCHARDT et al., 1998). O biodiesel se assemelha ao diesel no caráter apolar e no tamanho de suas cadeias, as quais apresentam majoritariamente 16 e 18 carbonos (DE OLIVEIRA et al., 2013, KOLB; KOLB, 1979).

A fração do querosene, por sua vez, é composta por cadeias de 12 a 15 carbonos. As gorduras de palmiste e babaçu apresentam triglicerídeos com cadeias mais curtas que os óleos tradicionais, e o uso dos ésteres graxos que delas derivam tem sido sugerido como bioquerosene (LLAMAS et al., 2012a; LLAMAS, et al., 2012b). Os azeites do butiá da serra (*Butia eriospatha*) e do jerivá (*Syagrus ramazona*), palmáceas comuns no Rio Grande do Sul, têm características semelhantes às gorduras de palmiste e babaçu.

O objetivo deste trabalho é obter e caracterizar ésteres graxos etílicos derivados dos azeites de butiá da serra e de jerivá, e das gorduras de palmiste, babaçu e coco. A transesterificação é feita a partir do método TDSP (*Transesterification Doble Step Process*), que consiste em uma catálise básica seguida de uma ácida (GUZZATTO et al., 2012). Os produtos foram caracterizados pelos seguintes ensaios: pureza, composição, viscosidade cinemática, massa específica, análise térmica e poder calorífico. A avaliação da estabilidade à oxidação foi realizada pelo cálculo da oxidabilidade.

## 2 | PARTE TEÓRICA

As três principais frações do petróleo utilizadas como combustíveis para veículos automotivos são a gasolina, o querosene e o diesel. Obtidos por destilação fracionada,

correspondem a intervalos de ebulição diferentes. A Tabela 1 apresenta as principais frações de combustíveis do petróleo e suas propriedades (KOLB; KOLB, 1979).

Fração	Faixa de ebulição (°C)	Composição
Gasolina	30 – 200	C4 – C12
Querosene	200 – 300	C12 – C15
Diesel	300 – 400	C15 – C25

Tabela 1 - Frações do petróleo, suas faixas de ebulição e composição.

Entre as três frações, a gasolina é a faixa mais volátil e encontra uso como combustível em motores do ciclo Otto. Alternativamente, o gás natural tem sido utilizado para o mesmo fim (REAL; VALLE, 2006). O querosene, por sua vez, é utilizado como combustível em turbinas de aeronaves. O diesel, por fim, fração de maior faixa de ebulição, é utilizado em motores por ignição a compressão.

Conforme a legislação brasileira (LEI No 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005, 2005), *biocombustível é aquele combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil*. Entre outras vantagens, os biocombustíveis são derivados de fontes renováveis, contribuem para a redução da emissão de gases que produzem o efeito estufa, diminuem a dependência do petróleo externo e estimulam a agricultura familiar (DEMIRBAS, 2008).

Óleos e gorduras têm sido empregados como fontes de biocombustíveis, particularmente na produção de biodiesel, bio-óleo e bioquerosene. O primeiro é uma mistura de ésteres graxos obtido por transesterificação de triglicerídeos. O segundo consiste na degradação térmica dos triglicerídeos, com a obtenção de hidrocarbonetos de constituição próxima ao diesel (SUAREZ et al., 2009), Figura 1.



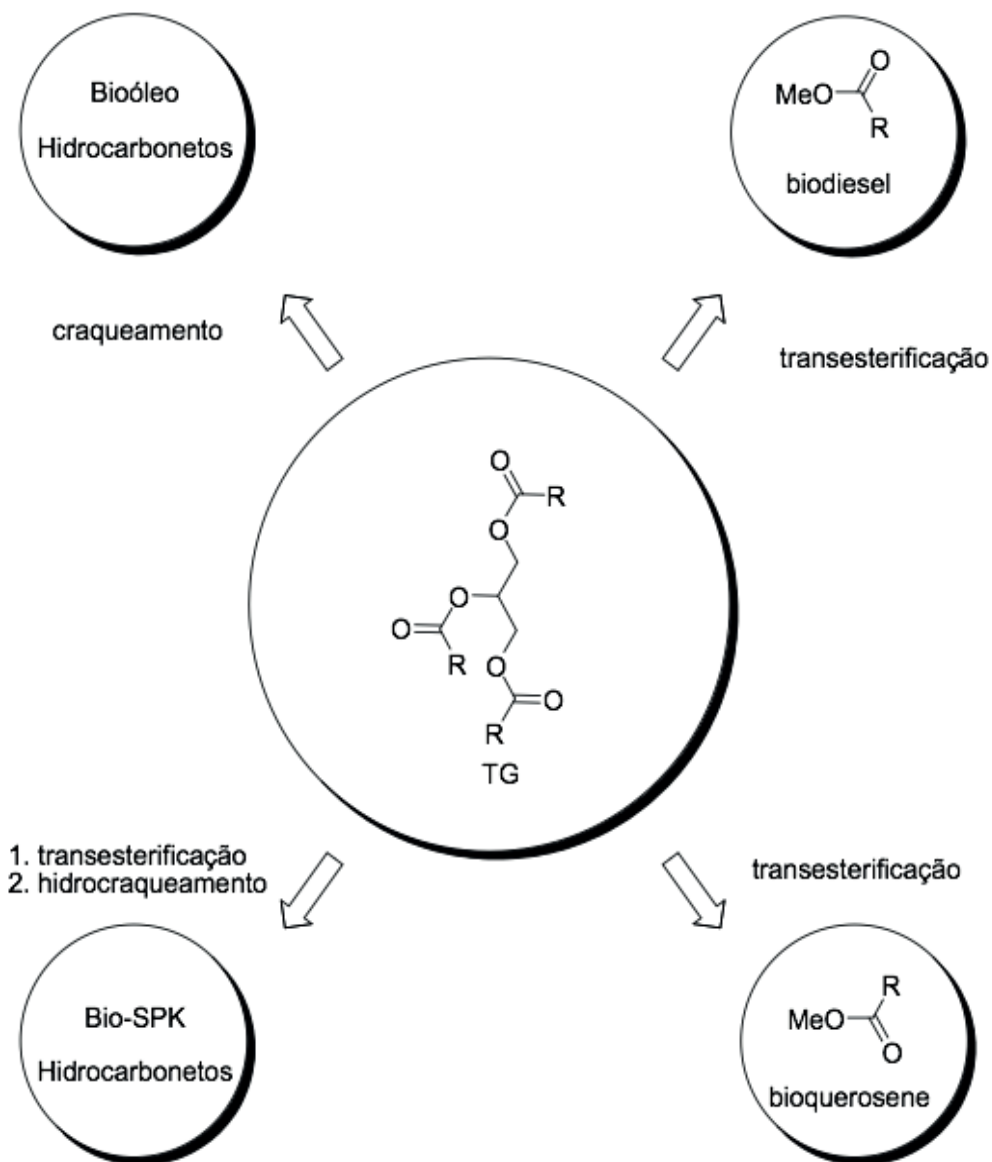


Figura 1 - Processos de conversão de triglicerídeos em biocombustíveis

Mais recentemente, tem crescido o interesse e os esforços na busca de alternativas renováveis também para o querosene de aviação (QAv) e soluções semelhantes as do diesel têm sido estudadas. Atualmente existem duas tecnologias de produção de combustíveis renováveis para aviação. O HEFA, querosene parafínico sintético derivado do craqueamento térmico ou catalítico de óleos e gorduras, é obtido através do hidrocessamento de triglicerídeos e ácidos graxos para a obtenção de produtos com cadeias entre 8 e 22 carbonos. Após esta etapa, estas cadeias são craqueadas e isomerizadas para a redução do número de carbonos até a faixa de ebulição referente às parafinas do querosene. O HEFA é constituído em sua totalidade por *i*-alcanos (90 %) e alcanos (10 %). Outra forma de obtenção de bioquerosene é através do processo de Fischer-Tropsch. Chamado de FT-SPK, este combustível é obtido através do gás de síntese derivado da pirólise de biomassa, incluindo óleos e gorduras. É composto pelos mesmos componentes do QAv, porém em teores diferentes (CHENG; BREWER, 2017; CREMONEZ et al., 2015; HERNÁNDEZ, 2017; KALLIO et al., 2014).

Alternativamente, Llamas e colaboradores (2012a; 2012b; 2013) obtiveram ésteres

graxos metílicos derivados de babaçu e camelina, e de coco e de palmiste, para testar suas propriedades em blendas com QAv. A obtenção dos ésteres graxos foi através do método clássico de transesterificação com metanol e catálise básica homogênea. O produto da gordura de babaçu foi previamente destilado a vácuo e a fração com ponto de ebulição mais baixo foi misturada com querosene comercial do tipo *Jet A-1*. As misturas dos ésteres de camelina ao *Jet A-1* foi realizada sem nenhum tipo de destilação prévia. Biodieseis de coco e palmiste foram misturados com querosene *Jet A-1* e outro produto de destilação atmosférica do querosene mineral. Em 2016, Vieira e colaboradores obtiveram os ésteres graxos derivados do óleo do *Butiá capitata* e sugeriram, também seu uso como potencial substituto ao querosene fóssil (VIEIRA et al., 2016).

### 3 | PARTE EXPERIMENTAL

As gorduras de coco (De Nez Produtos Alimentícios), palmiste (Azevedo S/A) e babaçu (Azevedo S/A), e o óleo de soja (Violeta) comerciais foram usados sem tratamento prévio. As sementes de butiá da serra e jerivá foram adquiridas da empresa *Rose Sementes*, de Santa Catarina.

#### 3.1 Obtenção dos óleos de butiá da serra e jerivá

Para a extração, as sementes de butiá foram quebradas. As amêndoas foram separadas, moídas no liquidificador e secas na temperatura de 60 °C por 20 min. Os caroços de jerivá, por sua vez, foram moídos em um moinho de disco com a casca e secos da mesma forma. As extrações foram realizadas em aparelho de Soxhlet e em extrator sólido-líquido Marccone. Heptano foi utilizado como solvente (Química Moderna). Uma amostra de 142 g de semente de butiá foi submetida à extração por 6 h. Para o jerivá, 1,5 kg. Os extratos foram filtrados após a extração, e o solvente foi eliminado e recuperado em rotavapor.

#### 3.2 Índice de acidez

Os índices de acidez dos óleos de butiá da serra e jerivá foram determinados por titulação ácido-base com NaOH 0,01 mol L<sup>-1</sup> na presença de fenolftaleína. As demais matérias primas, por serem comerciais, não tiveram o índice de acidez estimados.

#### 3.3 Transesterificação

As transesterificações foram realizadas segundo o protocolo TDSP, *Transesterification Doble Step Process* (GUZZATTO et al., 2012). As reações foram conduzidas sob refluxo em balão de 100 mL, com aquecimento em banho-maria e agitação magnética. O balão foi carregado com 25 mL de matéria-prima fundida a 65 °C, seguidos de 30 mL solução de KOH 17 mg mL<sup>-1</sup> em etanol. A mistura foi deixada em agitação vigorosa nesta temperatura por 30 min. A seguir, na temperatura de 85 °C e com agitação, uma mistura de 15 mL do álcool e

1 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 18 mol L<sup>-1</sup> foi adicionada. A mistura foi deixada nas mesmas condições por 2h30min adicionais. Após isto, foi filtrada e levada ao rotavapor para a eliminação do etanol excedente. A mistura foi, então, transferida para um funil de separação. A fase inferior, a glicerina, foi separada e o produto lavado com água a 90 °C (2 x 25 mL). Após a lavagem, o produto foi mais uma vez levado ao rotavapor para eliminação da umidade.

### 3.4 Composição

Para a determinação da composição dos biodieseis, foi utilizado um cromatógrafo gasoso GC 2010 Shimadzu equipado com detector por ionização em chama (FID), injetor automático AOC 20i e coluna OPTIMA 5 (30 m x 25 mm x 0,25 µm). O seguinte programa de temperatura foi empregado: temperatura inicial de forno, 80 °C, 2 min; taxa de aquecimento, 10 °C min<sup>-1</sup>; temperatura final de forno, 230 °C por 8 min. Um volume de 1,0 µL foi injetado automaticamente no modo split (20:1). O gás de arraste utilizado foi He com vazão de 2,5 mL min<sup>-1</sup>. A composição foi determinada por normalização de áreas com correção por fatores de resposta (VISENTEINER, 2012).

### 3.5 Pureza

As purezas dos biodieseis foram estimadas por ressonância magnética nuclear de hidrogênio. Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Varian Mercury operando a 400 MHz em CDCl<sub>3</sub> (Aldrich). A pureza foi estimada pela conversão da reação determinada pela Equação 1.

$$C_{EE} = \frac{A_{4,15}}{A_{2,30}} \quad (1)$$

Onde, C<sub>EE</sub> = conversão, A<sub>4,15</sub> = integral do quarteto a 4,15 ppm e A<sub>2,30</sub> = integral do tripleto a 2,30 ppm (GUZATTO et al., 2012).

### 3.6 Viscosidade cinemática e massa específica

As viscosidades cinemáticas a 40 °C foram estimadas em tubo Cannon-Fenske no 75 (ASTM INTERNATIONAL, 2006). As massas específicas foram estimadas em balão volumétrico de 10 mL.

### 3.7 Índice de oxidabilidade

O índice de oxidabilidade (OX) foi calculado a partir da composição a partir da equação 2 (YAAKOB et al., 2014).

$$OX = 0,2 \times C_{C18:1} + C_{C18:2} + 2 \times C_{C18:3} \quad (2),$$

onde  $C_{C18:1}$  é a concentração de oleato,  $C_{C18:2}$  é a concentração de linoleato e  $C_{C18:3}$  é a concentração de linolenato.

### 3.8 Poder calorífico e análise térmica

Os poderes caloríficos foram determinados em um calorímetro PARR mod 1281 automático (ASTM INTERNATIONAL, 2020). As análises termogravimétricas foram realizadas em uma termobalança Perkin Elmer TGA 7. Cerca de 30 mg de amostra foram pesados e aquecido em atmosfera de  $N_2$  na faixa de 30 a 400 oC com uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

## 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Extração e transesterificação dos óleos

Os óleos de jervá e butiá da serra foram obtidos por extração com heptano com rendimentos de 10 e 30 % respectivamente. Óleos límpidos foram obtidos com coloração amarelada e com viscosidades características. Os índices de acidez foram estimados em 2,2 e 2,8 mg KOH g<sup>-1</sup> de amostra, suficientemente baixos para uma posterior transesterificação alcalina.

O protocolo TDSP foi escolhido devido às suas vantagens, entre as quais a rapidez e a elevada taxa conversão. A inversão do *pH* na segunda etapa permite a esterificação dos ácidos graxos obtidos a partir do sabão formado na etapa alcalina. A metodologia foi aplicada a quatro matérias-primas comerciais refinadas e a dois óleos brutos. Nenhuma diferença na execução do procedimento foi observada. A transesterificação metílica leva a duas fases imiscíveis, que são os ésteres graxos e a glicerina, facilmente separados. Contudo, nas reações etílicas, observa-se ao final da reação uma fase somente. A separação da glicerina ocorre após a evaporação do álcool não consumido. Os rendimentos brutos foram estimados na faixa de 88 a 91 %.

### 4.2 Composição e pureza

A Tabela 2 apresenta as composições dos biodieseis como percentual de ésteres graxos determinadas por cromatografia gasosa. Ao contrário da mistura derivada do óleo de soja, as demais se apresentaram ricas em cadeias mais curtas (C8 a C14), cujo somatório varia entre 59 % para o jervá e 74% para o coco. Outro dado importante é o teor de ésteres graxos saturados. Entre os biodieseis obtidos, os que apresentam maior concentração de cadeias saturadas são o de coco e babaçu, superior a 80 %. O biodiesel de óleo de jervá apresenta alto teor de oleato (C18:1), 29 %, superior, até mesmo, ao de óleo de soja. Nos biodieseis das demais palmáceas, este teor varia na faixa de 10 a 20 %. O biodiesel de soja se caracteriza por suas cadeias longas, 85 % delas insaturadas.

	jerivá	butiá	coco	palmiste	babaçu	soja
C8:0 (%)	6,4	8,9	6	2,8	4,8	
C10:0 (%)	6,1	13,2	4,9	3	4,8	
C12:0 (%)	36,9	37,9	44,8	48,8	45,7	
C14:0 (%)	9,3	7,9	18,2	15,5	16,9	0,1
C16:0 (%)	6,8	5,3	9,8	8,1	9	10,5
C18:1 (%)	29,3	19,9	10,3	18,1	15,4	26,1
C18:2 (%)	2,7	3,4	2,6	2,4	2	53,7
C18:3 (%)	-	-	-	1,2	1,3	5,3
outros	2,5	3,5	3,4	0,1	0,1	4,3
SSCFE (%)	58,7	67,9	73,9	70,1	72,2	0,1
SSFE (%)	65,5	73,2	83,7	78,2	81,2	12,6
SPUFE (%)	2,7	3,4	2,6	3,6	3,3	59,0
P (%)	97,3	99,1	99,1	98,2	99,4	99,9

Tabela 2 – Purezas (P) e composições dos biodieseis de óleos de jerivá, butiá da serra e soja e das gorduras de coco, palmiste e babaçu.

SSFE – somatório dos ésteres graxos saturados de cadeias curtas; SSFE – somatório dos ésteres graxos saturados; SPUFE – somatório dos ésteres graxos poli-insaturados.

Os teores de ésteres graxos foram estimados no intervalo de 97,3 e 99,9 %, superiores, portanto, à pureza mínima estabelecida pela ANP, que é 96,5 % (ANP, 2014). A cromatografia gasosa com detector por ionização em chama com padronização interna e quantificação por um ponto é a técnica recomendada pela ANP. A norma EN14103:2011 não prevê o uso de fatores de resposta, o que é necessário no caso de biodieseis de palmáceas (COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION, 2011).

A Tabela 3 apresenta as viscosidades ( $\nu$ ), massas específicas ( $\rho$ ), oxidabilidade (OX) e poderes caloríficos (PC) dos seis biodieseis. A massa específica do biodiesel é uma consequência de sua composição. A densidade diminui com o aumento do tamanho da cadeia, e cresce com o teor de cadeias insaturadas (HOEKMAN et al., 2012; KNOTHE; RAZON, 2017; RAMÍREZ-VERDUZCO et al., 2012; SAJJADI et al., 2016). As massas específicas foram encontradas nos intervalos de 0,8627 a 0,8728 para os biodieseis de palmáceas. O de soja, rico em cadeias poli-insaturadas, como esperado, é ligeiramente superior. Estes valores estão dentro da especificação da ANP para o biodiesel (ANP, 2014).

A viscosidade ( $n$ ) é a resistência à vazão que um líquido apresenta quando submetido à ação da gravidade. A viscosidade cresce com o tamanho da cadeia do éster graxo e com o grau de instauração. Dentre as misturas estudadas, a mais viscosa é do jerivá, e a menos viscosa é a de gordura de babaçu. Os resultados estão de acordo com as especificações da ANP (2014) para o biodiesel. A média das viscosidades dos óleos comerciais é de 34 cSt. As viscosidades dos ésteres etílicos são aproximadamente dez vezes menores do que a dos óleos. Uma alta viscosidade ocasiona heterogeneidade na combustão do biodiesel, devido a diminuição da eficiência da atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor (SAJJADI et al., 2016).

	jerivá	butiá	coco	palmiste	babaçu	soja	lim.
r (kg m <sup>-3</sup> )	0,8627	0,8640	0,8641	0,8721	0,8728	0,8791	0,85-0,90
n (cSt)	4,06	3,69	3,97	3,12	3,04	4,58	3-6
OX	3,3	3,8	2,8	5,2	4,9	64,8	-
PC (MJ kg <sup>-1</sup> )	38,705	38,245	38,395	38,835	38,665	-	-

Tabela 3 - propriedades dos biodieseis de jerivá, butiá, coco, palmiste, babaçu e soja: massa específica (r), viscosidade cinemática (n), oxidabilidade (OX) e poder calorífico (PC).

Um parâmetro utilizado para expressar a tendência relativa à oxidação é a oxidabilidade (OX). Este parâmetro é calculado com base nas velocidades relativas de oxidação dos ésteres mono, di e tri-insaturados. A tendência à oxidação é maior nas cadeias que apresentam posições *bis*-alílicas, as quais formam radicais livres com facilidade (YAAKOB et al., 2014). Os biodieseis de palmáceas, pobres em linoleato (C18:2) e linolenato (C18:3), baseado nas estimativas das suas oxidabilidades, são cerca de 10 a 20 vezes menos suscetíveis à oxidação do que o biodiesel de óleo de soja.

O poder calorífico (PC) é definido como a energia liberada na queima por unidade de massa. O poder calorífico do diesel é de 43,8 MJ kg<sup>-1</sup> (MARCHETTI et al., 2007) O do biodiesel, em média, 38,5 MJ kg<sup>-1</sup>, aproximadamente 10 % inferior ao do diesel. O etanol e o biodiesel possuem poder calorífico menor que os combustíveis derivados do petróleo, isso porque contêm carbonos parcialmente oxidados.

A Figura 2 apresenta os termogramas dos biodieseis de palmáceas e de soja.

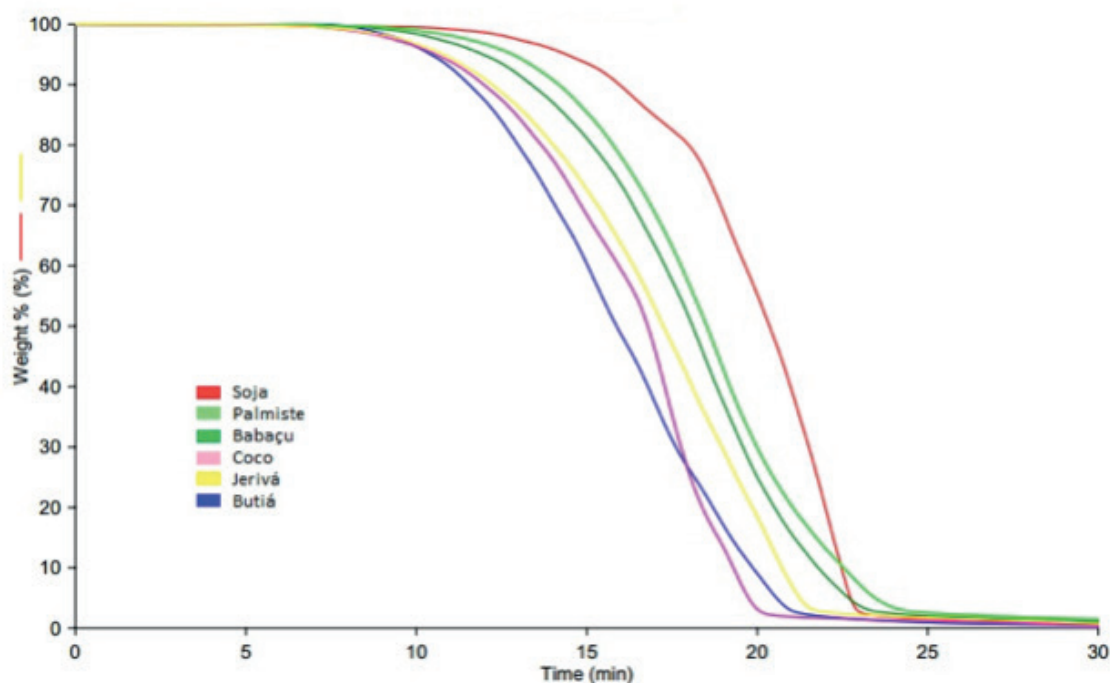


Figura 2 - Análise termogravimétrica dos biodieseis de óleos de butiá da serra, jerivá, coco, soja, palmiste, babaçu: perda de massa versus tempo

A perda de massa corresponde ao processo de destilação. Por se tratar de uma mistura de ésteres, a destilação ocorre em intervalo amplo de temperatura. Nas curvas dos biodieseis

das palmáceas, nota-se que a temperatura inicial de destilação é menor comparado com o de soja, devido à presença de cadeias mais curtas. Faixas de temperatura e percentual de perda de massa são apresentados na Tabela 4. A faixa de destilação dos biodieseis de palmáceas foi observada entre 120 °C e 240 °C e o biodiesel de soja de 190 a 270 °C.

Dm (%)	T (oC)					
	Butiá	Jerivá	Coco	Soja	Palmiste	Babaçu
5	121	130	125	193	133	123
25	160	177	173	226	174	168
50	187	207	202	248	198	195
75	210	231	218	262	208	208
95	233	250	239	270	224	225

Tabela 4 - Análise termogravimétrica dos biodieseis de óleos de butiá da serra, jerivá, coco, palmiste, babaçu e soja: perda de massa (Dm) versus temperatura (T).

A análise térmica também pode ser utilizada para avaliar a pureza. A principal impureza do biodiesel é o óleo. O resíduo de massa observado acima de 300 °C, em todos os casos, foi de 0,1%, o que assegura que os produtos têm uma pureza elevada.

## 5 | CONCLUSÃO

As amêndoas de butiá da serra e jerivá forneceram óleos com rendimentos de 30 e 10 %, respectivamente, os quais foram transesterificados por rota etílica com catálise alcalina seguida de ácida. O mesmo procedimento foi aplicado a gorduras comerciais de palmiste, babaçu e coco, além do óleo de soja. Em todos os casos, purezas superiores a 97 % foram observadas. Os biodieseis derivados de óleos e gorduras de palmáceas são compostos por ésteres graxos com cadeias majoritariamente curtas (14 carbonos ou inferiores) e saturadas, com baixas tendências à cristalização e oxidação, portanto. A estimativa da oxidabilidade permite prever uma maior estabilidade a estes produtos, com potencial de se oxidar 20 vezes menor do que o biodiesel de soja. A curva de destilação obtida na análise térmica sugere que estes combustíveis sejam potenciais substitutos ao querosene. As propriedades estudadas atendem as exigências da resolução 45 da ANP que traz as especificações para o biodiesel.

## REFERÊNCIAS

ANP. **Evolução do percentual de teor de biodiesel presente no diesel fóssil no Brasil**. <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>, acessado em maio de 2020.

\_\_\_\_\_. **RANP 45 - 2014**. <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2014/agosto&item=ranp-45-2014>, acessado em maio de 2020.

ASTM INTERNATIONAL. **D445-06 Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)**. ASTM: West Conshohocken, 2006.

\_\_\_\_\_. **Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter ( Precision Method )**. ASTM: West Conshohocken, 2020.

**BP Statistical Review of World Energy Statistical Review of World 2019**. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf>, acessado em maio de 2020.

CHENG, F.; BREWER, C. E. **Producing jet fuel from biomass lignin : Potential pathways to alkyl-benzenes and cycloalkanes**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 72, p. 673-722, 2017.

COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION. **Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents**. CEN: Bruxelas, 2011.

CREMONEZ, P. A.; et al. **Biofuels in brazilian aviation : current scenario and prospects**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 43, p. 1063–1072, 2015.

DE OLIVEIRA, D. M. et al. **Obtenção de biodiesel por transesterificação em dois estágios e sua caraterização por cromatografia gGasosa: óleos e gorduras em laboratório de química orgânica**. *Química Nova*, v. 36, n. 5, p. 734–737, 2013.

DEMIRBAS, A. **Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections**. *Energy Conversion and Management*, v. 49, n. 8, p. 2106–2116, 2008.

GASPARATOS, A. **Renewable energy and biodiversity: Implications for transitioning to a Green Economy**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 70, p. 161–184, 2017.

GUZZATTO, R. et al. **Transesterification double step process modification for ethyl ester biodiesel production from vegetable and waste oils**. *Fuel*, v. 92, n. 1, p. 197–203, 2012.

HERNÁNDEZ, S. **A review on the production processes of renewable jet fuel**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 79, n. January, p. 709–729, 2017.

HOEKMAN, S. K. et al. **Review of biodiesel composition, properties, and specifications**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 143–169, 2012.

KALLIO, P. et al. **Renewable jet fuel**. *Current Opinion in Biotechnology*, v. 26, p. 50–55, 2014.

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. **Biodiesel fuels**. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 58, p. 36–59, 2017.

KOLB, D.; KOLB, K. **Petroleum chemistry**. *Journal of Chemical Education*, v. 56, n. 7, p. 465–469, 1979.

**LEI No 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005**. [https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/prop\\_mostrarintegra;jsessionid=2094C590D2C5ACBDD108674C27A021F4.node1?codteor=437007&filename=LegislacaoCitada+-PL+204/2007](https://www.camara.leg.br/proposicoesWeb/prop_mostrarintegra;jsessionid=2094C590D2C5ACBDD108674C27A021F4.node1?codteor=437007&filename=LegislacaoCitada+-PL+204/2007), acessado em maio de 2020.

LLAMAS, A. et al. **Biokerosene from babassu and camelina oils : production and properties of their blends with fossil kerosene**. *Energy & Fuels*, v. 26, p. 5968–5976, 2012a.

LLAMAS, A. et al. **Biokerosene from coconut and palm kernel oils : Production and properties of their blends with fossil kerosene**. *Fuel*, v. 102, p. 483–490, 2012b.

LLAMAS, A. et al. **Oxygen Extended Sooting Index of FAME Blends with Aviation Kerosene**. *Energy & Fuels*, v. 27, p. 6815–6822, 2013.



- MARCHETTI, J. et al. **Possible methods for biodiesel production.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, p. 1300–1311, 2007.
- OTHMAN, M. F. et al. **Green fuel as alternative fuel for diesel engine: a review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 80, n. May, p. 694–709, 2017.
- PINTO, A. C.; et al. **Biodiesel: an overview.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 16, n. 6 B, p. 1313–1330, 2005.
- POUSA, G. P. A. G. et al. **History and policy of biodiesel in Brazil.** *Energy Policy*, v. 35, p. 5393–5398, 2007.
- RAMÍREZ-VERDUZCO, L. F. et al. **Predicting cetane number , kinematic viscosity , density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition.** *Fuel*, v. 91, p. 102–111, 2012.
- RAMOS, L. P. et al. **Biodiesel: raw materials, production technologies and fuel properties.** *Revista Virtual de Quimica*, v. 9, n. 1, p. 317–369, 2017.
- REAL, S. K. R.; VALLE, M. **Novos combustíveis.** 1. ed. Rio de Janeiro: e-papers, 2006.
- SAJJADI, B. et al. **A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel : Composition , specifications and prediction models.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 63, p. 62–92, 2016.
- SCHUCHARDT, U. et al. **Transesterification of vegetable oils: a review.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 9, n. 1, p. 199–210, 1998.
- STATISTA. **Leading countries based on biofuel production in 2018.** <https://www.statista.com/statistics/274168/biofuel-production-in-leading-countries-in-oil-equivalent/>, acessado em maio de 2020.
- SUAREZ, P. A. Z. et al. **Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los.** *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 768–775, 2009.
- SUAREZ, P. A. Z. et al. **70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil.** *Química Nova*, v. 30, n. 8, p. 2068–2071, 2007.
- VARTANIAN, P. F. **The chemistry of modern petroleum product additives.** *Journal of Chemical Education*, v. 68, n. 12, p. 1015–1020, 1991.
- VICHI, F. M.; MANSOR, M. T. C. **Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no contexto mundial.** *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 757–767, 2009.
- VIEIRA, B. M. et al. **The synthesis and characterization of Butia capitata seed oil as a FAME feedstock.** *Fuel*, v. 184, 2016.
- VISENTEINER, J. V. **Aspectos analíticos da resposta do detector de ionização em chama para ésteres de ácidos graxos em biodiesel e alimentos.** *Química Nova*, v. 35, n. 2, p. 274–279, 2012.
- YAAKOB, Z. et al. **A review on the oxidation stability of biodiesel.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 35, p. 136–153, 2014.

## CATALISADORES UTILIZADOS NA REAÇÃO DE HIDRODESOXIGENAÇÃO PARA MELHORIA DO BIO-ÓLEO DE PROCESSAMENTO DA BIOMASSA: UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Data de aceite: 15/07/2020

Data de submissão: 09/04/2020

### **Maria Luiza Andrade da Silva**

Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química  
Salvador – Bahia  
<http://lattes.cnpq.br/1800701779754857>

### **Maria Carolina Granja Correia**

Universidade Salvador, Escola de Arquitetura, Engenharia e TI  
Salvador – Bahia  
<http://lattes.cnpq.br/2192584422693889>

### **Milena Argollo de Mendonça**

Universidade Salvador, Escola de Arquitetura, Engenharia e TI  
Salvador - Bahia  
<http://lattes.cnpq.br/2697319982911506>

### **Milena Maria Ferreira dos Santos**

Universidade Salvador, Escola de Arquitetura, Engenharia e TI  
Salvador - Bahia  
<http://lattes.cnpq.br/5347540301972802>

**RESUMO:** A utilização de fontes de energia renováveis é uma consequência do crescente consumo de combustíveis fósseis. Atualmente, a biomassa se destaca como a principal fonte de energia renovável. Dessa forma, é possível obter biocombustível por meio do processamento da

biomassa a partir de métodos como a pirólise. No entanto, o bio-óleo gerado é um combustível de baixa qualidade e, por isso, deve passar por processos de melhoria como a reação de hidrodessoxigenação (HDO). No presente trabalho foi feita uma revisão bibliográfica sobre os catalisadores utilizados na reação de HDO, destacando os catalisadores baseados em metais nobres e metais de transição utilizados nessa reação. Com base nos estudos desenvolvidos, é desejável que os catalisadores utilizados na reação HDO sejam heterogêneos multifuncionais e possuam considerável grau de acidez, porosidade e estabilidade térmica e química.

**PALAVRAS-CHAVE:** biomassa; bio-óleo; hidrodessoxigenação; biorrefinarias.

### CATALYSTS USED IN THE HYDRODEOXYGENATION REACTION TO IMPROVE THE BIO-OIL OF BIOMASS PROCESSING: A BIBLIOGRAPHICAL REVIEW

**ABSTRACT:** The use of renewable energy sources is a consequence of the growing consumption of fossil fuels. Currently, biomass is considered the main source of renewable energy. In this way, it is possible to obtain biofuel through the processing of biomass using methods such as pyrolysis. However, the bio-oil

produced is a low quality fuel and, therefore, must undergo improvement processes such as the hydrodeoxygenation reaction (HDO). In the present work, a bibliographical review was done on the catalysts used in the HDO reaction, highlighting the catalysts based on noble metals and transition metals used in this reaction. Based on the studies developed, it is desirable that the catalysts used in the HDO reaction are multifunctional heterogeneous and have a considerable degree of acidity, porosity and thermal and chemical stability.

**KEYWORDS:** biomass; bio-oil; hydrodeoxygenation; biorefineries.

## 1 | INTRODUÇÃO

A grande demanda de energia proveniente do crescimento populacional e dos setores industriais e de transporte trouxe como consequência a busca por fontes de energias alternativas aos combustíveis fósseis. Além de contribuírem para a poluição ambiental, esses combustíveis são consumidos mais rapidamente do que o tempo necessário para serem regenerados. Diante disso, a substituição parcial dos derivados de petróleo por fontes de energia renováveis pode acarretar na solução desse problema, uma vez que diminuiria a dependência dos combustíveis fósseis e melhoraria a questão relacionada à poluição ambiental (TAVARES, 2013; MACHADO, 2018).

Atualmente, a biomassa se destaca entre as diversas fontes de energia renováveis por ser considerada a única fonte sustentável disponível em praticamente todos os países. Além disso, a biomassa apresenta baixo custo, uma vez que é, principalmente, proveniente de resíduos da agricultura, silvicultura e alimentação (ASADIERAGHI *et al.*, 2015; TAVARES, 2013). O processamento da biomassa para obtenção de energia pode ser feito através de técnicas como pré-tratamento seguido de hidrólise, gaseificação e pirólise. Dentre eles, o método mais utilizado é a pirólise, por meio do qual a biomassa lignocelulósica é degradada termicamente na ausência de oxigênio, gerando bio-óleo, biocarvão e gás (CHOI *et al.*, 2014; DE *et al.*, 2015).

Apesar de o bio-óleo gerado pela pirólise rápida da biomassa ser atrativo como substituto dos combustíveis fósseis na geração de energia, ele apresenta alguns aspectos negativos, como elevada acidez, viscosidade, corrosividade e presença de muitos grupos funcionais oxigenados como, por exemplo, aldeídos, cetonas, fenóis e ácidos. Além disso, o bio-óleo é instável e imiscível em combustíveis fósseis (DEMIRAL; KUL, 2014; MUKARAKATE *et al.*, 2014). Alguns métodos como a hidrogenólise, a hidrogenação, a descarbonilação, a descarboxilação e a hidredesoxigenação foram propostos para melhoria do bio-óleo. Atualmente, a reação de hidredesoxigenação é considerada o método mais eficaz na redução do grau de polimerização e remoção de oxigênio do bio-óleo. No entanto, é necessário o estudo de catalisadores mais eficientes para esse processo (DE *et al.*, 2015; RUNNEBAUM *et al.*, 2012).

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo a realização de um estudo bibliográfico acerca de catalisadores utilizados na reação de hidredesoxigenação, visando,

dessa forma, a melhoria do bio-óleo e de outros intermediários de processamento da biomassa.

## 2 | BIORREFINARIAS E BIO-ÓLEO

Atualmente, grandes quantidades de recursos fósseis são utilizadas como fonte de energia e na obtenção de diversos materiais para atender às demandas básicas da sociedade. No entanto, os níveis atuais de consumo causam o esgotamento do estoque desses recursos bem como a emissão de gases de efeito estufa e outros poluentes, que afetam a qualidade do ecossistema em nível global. Dessa forma, os problemas ambientais causados pela utilização de combustíveis fósseis não renováveis (petróleo bruto, carvão e gás natural) têm incentivado a busca por fontes alternativas de energia, bem como novas fontes para a produção de importantes intermediários químicos, atualmente derivados do petróleo. Nesse contexto, há uma crescente ênfase dentro da química verde para a substituição de recursos fósseis não renováveis por biomassa renovável, e seu uso como matéria-prima sustentável para a fabricação de produtos e combustíveis. O uso da biomassa renovável como matéria-prima, em substituição ao material fóssil, pode proporcionar uma redução benéfica do teor de carbono emitido ao meio ambiente (INGRAO *et. al.*, 2018; IMHOF e VAN DER WAAL, 2013; PETRE, SELISTEANU e ROMAN, 2020).

A biorrefinaria visa mudar o atual consumo de combustíveis fósseis, substituindo grande parte dessa energia por biocombustíveis e bioprodutos, tais como biogás, biodiesel, bio-etanol, bio-metanol, bio-hidrogênio e óleo vegetal. A biomassa lignocelulósica é considerada uma matéria-prima promissora sustentável e a principal rota de energia verde para o bio-refino, por ser o recurso natural mais abundante (BARAL, *et al.*, 2019; BÓRAWSKI, *et al.*, 2019). Ainda assim, o impacto ambiental é um dos aspectos que causam preocupação com a aplicação da biorrefinaria em larga escala, sendo levantadas questões sobre alimentos versus combustível. Com isso, a biorrefinaria que utiliza resíduos como matéria-prima tem sido foco de atuais estudos para a produção de biocombustíveis (CHANDEL, *et. al.*, 2018).

Os processos básicos que envolvem a conversão da biomassa lignocelulósica em combustível, produtos químicos, calor, entre outros, em uma biorrefinaria está representado no fluxograma da Figura 1. Nesse bioprocessos, a biomassa é pré-tratada e hidrolisada formando açúcares que serão convertidos em biocombustíveis ou produtos químicos. A proteína é um metabólico secundário e, através de técnicas de processamento integrado, pode ser utilizada para produzir alimentos ou rações. Se a matéria-prima utilizada no processo de bio-refino for a biomassa lignocelulósica, após o pré-tratamento e a hidrólise, a lignina é separada dos açúcares e convertida em energia de potência ou calor. A água utilizada no processo pode ser reciclada, dando ênfase a ideia de sustentabilidade (YAMAKAUA, QIN e MUSSATTO, 2018).

Diversos produtos podem ser obtidos a partir das biorrefinarias, explorando ao máximo o potencial da biomassa, aumentando assim sua rentabilidade. Os biocombustíveis de

segunda geração têm maior vantagem econômica por serem derivados de resíduos, tais como bagaço de cana, palha de arroz, palha de milho, entre outros, que de outra forma seriam simplesmente descartados. Portanto, esses combustíveis não provocam um aumento nos preços dos alimentos, em comparação com os de primeira geração que são derivados de culturas alimentares, além do benefício ambiental, diminuindo a emissão dos gases estufa. Dessa forma, os produtos bio-refinados podem substituir diversas fontes de energias não-renováveis, como os combustíveis fósseis, e contribuem com a redução dos problemas ambientais (RAUD, *et. al.*, 2019; TAVARES, 2013; UBANDO, *et. al.*, 2019).

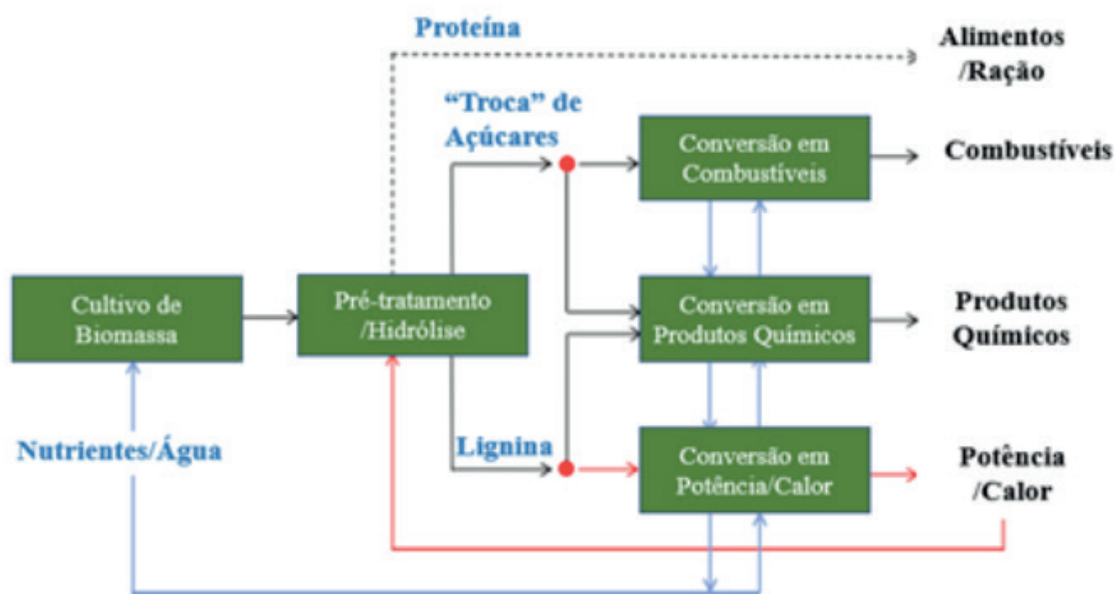


Figura 1: A cadeia de processos básicos para a conversão de biomassa lignocelulósica em diferentes produtos valiosos em um contexto de biorrefinaria. Fonte: Adaptado de YAMAKAUA, QIN e MUSSATTO, 2018.

A tecnologia termoquímica comumente empregada para gerar combustíveis a partir da biomassa é a pirólise, onde envolve a degradação de seus componentes, como desidratação, descarboxilação, descarbonilação, hidrogenação, isomerização, aromatização, despolimerização e carbonização, na ausência de oxigênio e em condição específica de aquecimento (BRIDGWATER, 2012; KUMAR, *et al.*, 2020; MACHADO, 2018). O bio-óleo, também conhecido como alcatrão pirolítico, é um produto originário da pirólise rápida da biomassa, e seu rendimento depende da composição da matéria-prima (fração de celulose, hemicelulose e lignina) e das condições do processo. No entanto, ainda que de diferentes fontes, a fração de água, a viscosidade e os conteúdos em cinzas do bio-óleo são superiores aos dos combustíveis de petróleo (NUNES, CAUSER e CIOLKOSZ, 2020; YOUNG, 2014). O teor de água presente no bio-óleo pode variar entre 15 a 30%, diminuindo a temperatura adiabática da chama e a temperatura de aquecimento, reduzindo as taxas de reação da combustão e a taxa de vaporização das gotículas, causando um atraso na ignição. Além disso, sua viscosidade o torna imiscível aos óleos convencionais (HAN, *et al.*, 2019; KUMAR, *et al.*, 2020; LIMA, 2017; YOUNG, 2014).

A presença de oxigênio nas substâncias que compõem o bio-óleo, tais como álcoois, ácidos, aldeídos, ésteres, cetonas, fenóis e oligômeros derivados da lignina, é responsável pelo pH ácido, o que leva a problemas de corrosão nos equipamentos de transporte e armazenamento, além de torná-lo inadequado para uso em turbinas ou motores de combustão. Esses compostos oxigenados tornam o bio-óleo pouco estável, ou seja, ao variar a temperatura, algumas reações químicas continuam acontecendo, alterando as propriedades físico-químicas do bio-óleo. As cinzas presentes contribuem com sua característica corrosiva, por conter metais alcalinos como sódio e potássio que se aglomeram com outras partículas inorgânicas formando um lodo (KUMAR, *et al.*, 2020; LIMA, 2017; XIU e SHAHBAZI, 2012; ZHANG, *et al.*, 2013). Dessa forma, o bio-óleo não pode ser usado diretamente como combustível, sendo necessária a remoção do oxigênio, ou seja, o melhoramento (“upgrading”) desse bioproduto. Ainda assim, o bio-óleo possui várias vantagens como uma possível alternativa aos combustíveis fósseis, uma vez que é renovável e causa um impacto ambiental menor por não emitir enxofre, e por emitir quantidades inferiores de gases estufa, como o CO<sub>2</sub>, e até 50% menos NO<sub>2</sub> (SARKAR, *et al.*, 2015).

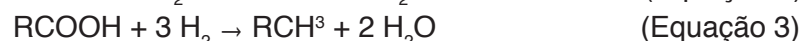
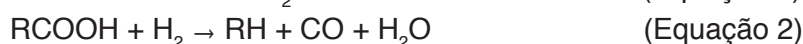
A hidrodessoxigenação, o craqueamento catalítico, a mistura com diesel e a reforma a vapor são os processos mais utilizados para melhorar as propriedades desfavoráveis do bio-óleo. O craqueamento catalítico é um dos principais desses processos; no entanto, resulta na formação de uma quantidade significativa de coque, causando a diminuição no rendimento do biocombustível. Por esse motivo, os estudos recentes estão concentrados na reação catalítica de hidrodessoxigenação (HDO) como um hidrotreatamento promissor para o melhoramento do bio-óleo originário da biomassa (HAN, *et al.*, 2019; TAVARES, 2013).

### 3 | REAÇÃO DE HIDRODESOXIGENAÇÃO

A hidrodessoxigenação (HDO) é um processo que consiste na eliminação dos compostos oxigenados presentes no bio-óleo a partir da reação com hidrogênio, gerando água (RUDDY *et al.*, 2014). Apesar de esse método ser considerado o mais eficiente na melhoria do bio-óleo e de outros intermediários de processamento da biomassa, a reação HDO apresenta algumas dificuldades. Dentre elas, a obtenção de uma alta remoção de oxigênio por meio de um consumo mais baixo de hidrogênio e o estudo de catalisadores eficientes devido à variedade de grupos oxigenados existentes no bio-óleo (MORTENSEN *et al.*, 2011; UNER, 2017). Diferente dos compostos nitrogenados e sulfurados, os compostos oxigenados não causam problemas ambientais, porém, de acordo com GANDARIAS (2008), a sua presença interfere nas propriedades do produto, podendo ocasionar alta viscosidade, corrosividade, instabilidade térmica, baixo poder calorífico e polimerização durante a estocagem e transporte do mesmo.

Segundo Freitas Júnior (2015), para realizar o processo de hidrodessoxigenação de óleos e gorduras vegetais, primeiramente é necessário converter os triglicerídeos em ácidos graxos e, posteriormente, remover o oxigênio utilizando o processo de descarboxilação

(Equação 1), descarbonilação (Equação 2) ou hidrogenação/desidratação (Equação 3), conforme reações demonstradas a seguir.



Assim, na reação de descarboxilação, ao remover o grupo carboxila presente no ácido graxo, uma molécula de dióxido de carbono é liberada e ocorre a formação de uma molécula de hidrocarboneto parafínico (SOUSA, 2013). Já através da reação de descarbonilação, a remoção do oxigênio leva à formação de monóxido de carbono e água (FREITAS JÚNIOR, 2015). Por fim, segundo esse mesmo autor, a rota de hidrogenação/desidrogenação é a única das três que mantém o número de carbono igual ao do ácido graxo correspondente ao formar o hidrocarboneto. Apesar de haver poucos estudos acerca da reação de HDO, os catalisadores utilizados nestas são os mesmos estudados nas reações de hidrodessulfurização (HDS) (FERDOUS *et al.*, 2007; DHANDAPANI *et al.*, 1998; MURTI *et al.*, 2005). Além disso, é recomendado que os catalisadores sejam heterogêneos multifuncionais, tendo em vista que eles se adaptam ao processo requerido e podem ser recuperados ao final deste, sendo também importante possuírem características relacionadas à acidez, porosidade e estabilidade térmica e química (SANTOS *et al.*, 2017).

#### 4 | CATALISADORES UTILIZADOS NA REAÇÃO DE HIDRODESOXIGENAÇÃO

A avaliação de catalisadores para a reação de hidrodessoxigenação foi principalmente, estudada através da utilização de compostos modelo de lignina do bio-óleo. Os estudos desenvolvidos mostraram que os metais nobres combinados a suportes ácidos funcionavam como catalisadores seletivos para a reação HDO e catalisadores bimetálicos formados por metais nobres e metais não nobres apresentavam alta seletividade na remoção de oxigênio (LIMA *et al.*, 2017; RUNNEBAUM *et al.*, 2012).

O estudo de catalisadores para a reação HDO depende fortemente da escolha do suporte. Hellinger e colaboradores (2015), por exemplo, estudaram o efeito do suporte na conversão e seletividade da reação HDO do guaiacol. Para isso, foram utilizados catalisadores de platina suportados em sílicas e zeólitas. O trabalho mostrou que a seletividade do catalisador mudou conforme o suporte utilizado. Dessa forma, o catalisador suportado em sílica obteve principalmente metoxiciclohexanol, enquanto o catalisador suportado em zeólita teve o ciclohexano como produto principal. Além disso, outros estudos da literatura tem mostrado que a utilização de suportes ácidos proporciona melhorias na dispersão da fase ativa e na presença de sítios ácidos dos catalisadores. As zeólitas e materiais mesoporosos se destacam dentre os suportes ácidos devido, principalmente, à alta área superficial específica e acidez moderada, que promove uma boa dispersão da fase metálica e evita que haja formação de coque nos locais ácidos (HITA *et al.*, 2019; PLATA *et al.*, 2019; RAMESH *et al.*, 2019). Por

outro lado, a zircônia sulfatada também apresenta sítios ácidos fortes e tem sido estudada como suporte ácido para a reação HDO. Além de possuir alta eficiência, baixa toxicidade e facilidade de manipulação, o óxido de zircônio sulfatado proporciona a isomerização de alcanos leves a temperaturas mais baixas. Isso se deve à forte acidez desse sólido proveniente de grupos sulfatos presentes na superfície (LI et al., 2018; SARAVANAN et al., 2014).

#### 4.1 Catalisadores baseados em metais nobres

Segundo Lima (2017), Runnebaum e colaboradores (2012), os catalisadores de metais nobres costumam apresentar elevadas atividades de hidrogenação e têm se mostrado eficientes em reações de HDO de compostos modelo como guaiacol. Dentre os metais nobres estudados estão a platina, ródio, paládio, rutênio, ouro, entre outros. Catalisadores de ródio, paládio e platina monometálicos e bimetálicos, suportados em zircônia, foram estudados por Gutierrez e colaboradores (2009) para a reação de HDO utilizando o guaiacol como composto modelo do bio-óleo. Neste trabalho, foi observado que dentre os catalisadores monometálicos (Rh, Pt e Pd) suportados em zircônia, o  $\text{RhZrO}_2$  apresentou maior atividade, obtendo uma conversão de 98,9%, enquanto que a conversão de  $\text{Pt/ZrO}_2$  foi de 10% e  $\text{PdZrO}_2$  foi de 13,7%. O trabalho identificou também que a presença do ródio aumentou significativamente a conversão dos catalisadores bimetálicos  $\text{RhPd/ZrO}_2$  e  $\text{RhPt/ZrO}_2$ , sendo 32,7% e 98,7% respectivamente.

Catalisadores de Rh suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  e carbono ativado acidificado com ácido nítrico (NAC) foram estudados na hidredesoxigenação do guaiacol por Lee e colaboradores (2012). O trabalho identificou que os catalisadores  $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Rh/NAC}$  apresentaram rendimento de 25% e 20% de ciclohexano respectivamente, além de formação de ciclohexanol, ciclohexanona e 2-metoxiciclohexanol. O catalisador  $\text{Rh/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  obteve o maior rendimento com 57% de ciclohexano e não houve formação de outras moléculas oxigenadas ao final da reação. Além disso, o estudo mostrou que a acidez dos catalisadores seguiu a ordem  $\text{Rh/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Rh/Al}_2\text{O}_3 > \text{Rh/NAC}$ , o que pode justificar o maior rendimento de ciclohexano utilizando o catalisador  $\text{Rh/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

O trabalho realizado por Karakhanov e colaboradores (2018) estudou também a reação de HDO do guaiacol utilizando catalisadores bimetálicos (PtPd) e monometálico (Ru) suportados em aluminossilicato mesoporoso do tipo Al-HMS(X), com diferentes frações de Si/Al (X), e em zircônia mesoporosa modificada com sílica ( $\text{m-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ), em presença de metanol como solvente. Foi observado que o catalisador  $\text{PtPd/m-ZrO}_2\text{-SiO}_2$  obteve uma conversão maior que  $\text{PtPd/Al-HMS}$  devido ao maior número de sítios ácidos na superfície do catalisador. No entanto, a fração pesada de subprodutos indesejados também foi maior. O trabalho identificou também que os catalisadores a base de Ru apresentaram altas atividade catalítica e seletividade em relação a produtos como ciclo-hexano e metilciclohexano na reação HDO em presença de metanol.



## 4.2 Catalisadores baseados em metais não nobres

O estudo de catalisadores de metais não nobres foi uma alternativa para os catalisadores de metais nobres. Isso ocorre devido ao alto custo dos metais nobres que torna inviável o desenvolvimento desses catalisadores em escala industrial (DE LIMA *et al.*, 2018; LIMA, 2017). Dessa forma, foram realizados estudos de reação HDO empregando catalisadores de metais de transição, como níquel, cobalto, cobre, tungstênio, ferro e molibdênio (MACHADO, 2018; ZHANG *et al.*, 2013).

A literatura tem mostrado que os catalisadores a base de níquel são promissores para as reações de HDO, devido ao menor custo, quando comparado a outros metais, e alta atividade (JIN *et al.*, 2014). Este estudo mostrou que o catalisador contendo 10% de Ni em massa suportado em  $\text{SiO}_2$  obteve uma alta atividade na reação HDO, utilizando anisol como composto modelo do bio-óleo, e seletividade maior que 95% para produtos desoxigenados. Também foi identificado que a combinação de cobre a catalisadores de níquel otimiza a atividade catalítica (ARDIYANTI *et al.*, 2012). Trindade e colaboradores (2018), por exemplo, realizaram estudos de reação HDO do benzaldeído utilizando catalisadores à base de níquel e cobre suportados em Hbeta. Foi observado que o benzaldeído foi convertido em álcool benzílico, tolueno e benzeno. O catalisador Ni<sub>10</sub>Cu<sub>7,5</sub>/Hbeta (10% de NiO em massa e 7,5% de CuO em massa) apresentou conversão de 84,7%, com seletividade para tolueno em torno de 91%, apresentando maior seletividade a produtos desoxigenados que o catalisador com maior teor metálico, Ni<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>/Hbeta (10% de NiO em massa e 10% de CuO em massa). Os catalisadores bimetálicos foram mais ativos que os monometálicos de Ni e Cu. Dessa forma, a adição do Cu pode melhorar o desempenho dos catalisadores de Ni/Hbeta na reação de HDO.

Por outro lado, De Lima e colaboradores (2018) avaliaram tungstatos de cobre e cobalto ( $\text{CuWO}_4$ ,  $\text{CoWO}_4$ ,  $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{WO}_4$ ) como catalisadores na reação de HDO utilizando também o benzaldeído como modelo de bio-óleo. Foi observado que  $\text{CoWO}_4$  apresentou a maior atividade catalítica e a maior seletividade a tolueno e álcool benzílico.  $\text{CuWO}_4$  e  $\text{Cu}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{WO}_4$  apresentaram menores seletividades a álcool benzílico, e consequentemente, maior seletividade a HDO. Esses resultados mostram que os tungstatos de cobre e cobalto podem contribuir para a melhoria de biocombustíveis via desoxigenação do bio-óleo.

O estudo realizado por SANTOS e colaboradores (2017) avaliou o desempenho de catalisadores compostos por Ni e Mo suportados em sílica mesoporosa do tipo MCM-41, zeólita ZSM-5 e alumina na reação HDO para a produção de diesel verde. Os autores utilizaram espécies ativas de Ni e Mo com teores de 15% e 5%, respectivamente, e para depositá-los na superfície do suporte foi utilizado o método de impregnação aquosa com a adição do etilenoglicol. A pesquisa aponta que, ao utilizar esse método, espécies de Ni foram formadas em escala nanométrica ( $\pm 7\text{nm}$ ), fator que contribui para a eficiência do catalisador, tendo em vista que quanto menor o tamanho da partícula maior a atividade catalítica do mesmo. Além disso, foi observado que o suporte com característica mais ácida (NiMo/ZSM) apresentou um melhor desempenho, sugerindo, assim, que a acidez é fundamental para

alcançar uma boa atividade catalítica.

## 5 | CONCLUSÕES

Em virtude do que foi analisado neste trabalho, constata-se que a biomassa, por ser um recurso natural renovável, é uma alternativa promissora para a substituição do combustível fóssil. Apesar disso, ainda há necessidade de melhorias no bio-óleo obtido a partir da pirólise da biomassa, principalmente em relação à quantidade de grupos oxigenados existentes e ao ajuste da razão hidrogênio/carbono. Dessa forma, o presente trabalho reúne alguns dos catalisadores utilizados na reação de hidredesoxigenação (HDO), método que tem sido bastante eficiente na redução de  $O_2$ . Com base nos estudos desenvolvidos, é desejável que os catalisadores utilizados na reação de HDO sejam heterogêneos multifuncionais e possuam considerável grau de acidez, porosidade e estabilidade térmica e química. Alguns catalisadores nobres foram analisados por Gutierrez e colaboradores (2009) e foi constatado que entre o ródio, paládio e platina monometálicos e bimetálicos, o que obteve uma maior conversão (98,9%) foi o  $RhZrO_2$  suportado em zircônia. Já em relação aos metais não nobres, SANTOS *et al.* (2017) comparou catalisadores compostos por Ni e Mo suportados em sílica mesoporosa do tipo MCM-41, zeólita ZSM-5 e alumina e foi observado que o suporte com característica mais ácida (NiMo/ZSM) apresentou um melhor desempenho, ratificando a importância da acidez para que haja um bom desempenho catalítico. Nesse contexto, pode-se constatar que a pesquisa científica visando desenvolver novos catalisadores para a reação HDO é de suma importância.

## REFERÊNCIAS

- ARDIYANTI, A., KHROMOVA, S. A., VENDERBOSCH, R. H., et al., **Catalytic hydrotreatment of fast-pyrolysis oil using non-sulfided bimetallic Ni-Cu catalysts on a  $\delta-Al_2O_3$  support**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 117, p. 105-117, 2012.
- ASADIERAGHI, M.; DAUD, W. M. A. W.; ABBAS, H. F. **Heterogenous catalysts for advanced bio-fuel production through catalytic biomass pyrolysis vapor upgrading: A Review**. Royal Society of Chemistry Advances, v. 5, p. 22234-22255, 2015.
- BARAL, N.R., SUNDSTROM, E.R., DAS, L., GLADDEN, J., EUDES, A., MORTIMER, J.C., SINGER, S.W., MUKHOPADHYAY, A., SCOWN, C.D. **Approaches for More Efficient Biological Conversion of Lignocellulosic Feedstocks to Biofuels and Bioproducts**. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, v. 7, n. 10, p. 9062-9079, 2019.
- BÓRAWSKI, P., BÓRASWSKA, A. B., SZYMANSKA, E.J., JANKOWSKI, K.J., DUBIS, B., DUNN, J.W. **Development of renewable energy sources market and biofuels in The European Union**. Journal of Cleaner Production, v. 228, p. 467-484, 2019.
- BRIDGWATER, A.V. **Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading**. Biomass and Bioenergy, v. 38, p. 68-94, 2012.
- CHANDEL, A.K., GARLAPATI, V.K., SINGH, A.K., ANTUNES, F.A.F., SILVA, S.S. **The path forward for**

**lignocellulose biorefineries: bottlenecks, solutions, and perspective on commercialization.** Bioresource Technology, v. 264, p. 370-381, 2018.

CHOI, Y. S.; JOHNSTON, P. A.; BROWN, R. C.; SHANKS, B. H. **Detailed characterization of red oak-derived pyrolysis oil: integrated use of GC, HPLC, IC, GPC and Karl-Fischer.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 110, p. 147-154, 2014.

CLARK, J.H. **Green biorefinery technologies based on waste biomass.** Green Chemistry, v. 21, n. 6, p. 1168-1170, 2019.

DE, S.; SAHA, B.; LUQUE, R. **Hydrodeoxygenation processes: advances on catalytic transformations of biomass-derived platform chemicals into hydrocarbon fuels.** Bioresource Technology, v. 178, p. 108–118, 2015.

DE LIMA, R. O. P.; MALONCY, M. L.; BATISTA, M.S. **Upgrade de biocombustíveis usando hidrodessoxigenação catalítica de benzaldeído.** Revista da Universidade Vale do Rio Verde, vol. 16, n. 1, 2018.

DEMIRAL, I.; KUL, Ş. Ç. **Pyrolysis of apricot kernel shell in a fixed-bed reactor: Characterization of bio-oil and char.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 107, p. 17-24, 2014.

DHANDAPANI, B., CLAIR, T. S., OYAMA, S. T. **Simultaneous hydrodesulfuration, hydrodeoxygenation, and hydrogenation with molybdenum carbide.** Applied Catalysis A: General, v. 168, p. 219-228, 1998.

FERDOUS, D., BAHSHI, N. N., DALAI, A. K., ADJAYE, J. **Synthesis, characterization and performance of NiMo catalysts supported on titania for the hydroprocessing of different gas oils derived from Athabasca bitumen.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 72, p. 118-128, 2007.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea.** Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 2007.

FORAITA, S.; LIU, Y.; HALLER, G. L.; BARÁTH, E.; ZHAO, C.; LERCHER, J. A. **Controlling hydrodeoxygenation of stearic acid to n-heptadecane and n-octadecane by adjusting the chemical properties of Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst.** ChemCatChem, v. 9, n. 1, p. 195-203, 2016.

FREITAS JÚNIOR, A. M. D. **Reações de hidrodessoxigenação aplicadas à produção de biocombustíveis parafínicos de cadeia longa a partir de óleos e gorduras.** Dissertação (Mestrado) – Universidade de Brasília, Instituto de Química, 2015.

GANDARIAS, I., BARRIO, V. L., REQUIES, J., ARIAS, P. L., CAMBRA, J. F., GUEMEZ, M. B. **From biomass to fuel: Hydrotreating of oxygenated compounds.** Journal of Hydrogen Energy, v. 33, p. 3485-3488, 2008.

GUTIERREZ, A.; KAILA, R. K.; HONKELA, M. L.; SLIOOR, R.; KRAUSE, A. O. I. **Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts.** Catalysis Today, v. 147, n. 3-4, p. 239-246, 2009.

HAN, Y., GHOLIZADEH, M., TRANC, CC., KALIAGUINEC, S., LID, CZ., OLARTEE, M., PEREZ, M. G. **Hydrotreatment of pyrolysis bio-oil: A review.** Fuel Processing Technology, v. 195, 2019.

HELLINGER, M.; CARVALHO, H. W. P.; BAIER, S.; WANG, D.; KLEIST, W.; GRUNWALDT, J. D. **Catalytic hydrodeoxygenation of guaiacol over platinum supported on metal oxides and zeolites.** Applied Catalysis A: General, v. 490, p. 181-192, 2015.

HITA, I.; LANZAC, T. C.; BONURA, G.; CANNILLA, C.; ARANDES, J. M.; FRUSTERI, F.; BILBAO, J. **Hydrodeoxygenation of raw bio-oil towards platform chemicals over FeMoP/zeolite catalysts.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 80, p. 392-400, 2019.

IMHOF, P.; VAN DER WAAL, J. C. **Catalytic Process Development for Renewable Materials.** Weinheim:

INGRAO, C.; BACENETTI, J.; BEZAMA, A.; BLOK, V.; GOLGIO, P.; KOUKIOS, E. G.; LINDNER, M.; NEMECEK, T.; SIRACUSA, V.; ZABANIOTOU, A.; HUISINGH, D. **The Potential Roles of Bio-Economy in the Transition to Equitable, Sustainable, Post Fossil-Carbon Societies: Findings from this virtual special issue.** *Journal of Cleaner Production*, v. 204, p. 471-488, 2018.

ISLAM, M. K., WANG, H., REHMAN, S., DONG, C., HSU, H.Y., LIN, C. S. K., LEU, S. T. **Sustainability metrics of pretreatment processes in a waste derived lignocellulosic biomass biorefinery.** *Bioresource Technology*, v. 298, 2019.

JIN, S., XIAO, Z., LI, C., et al. **Catalytic hydrodeoxygenation of anisole as lignin model compound over supported nickel catalysts.** *Catalysis Today*, v. 234, p. 125-132, 2014.

KARAKHANOV, E.A.; NARANOV, E.R.; MAXIMOV, A. L.; ROLDUGINA, E.A. **Hydrodeoxygenation of guaiacol as a model compound of bio-oil in methanol over mesoporous noble metal catalysts.** *Applied Catalysis A, General*, v. 553, p. 24–35, 2018.

KUMAR, B., BHARDWAJ, N., AGRAWAL, K., CHATURVEDI, V., VERMA, P. **Current perspective on pretreatment technologies using lignocellulosic biomass: An emerging biorefinery concept.** *Fuel Processing Technology*, v. 199, 2020.

KUMAR, R., STRWZOV, V., WELDEKIDAN, H., ELE, J., SINGH, S., KAN, T., DASTJERDI, B. **Lignocellulose biomass pyrolysis for bio-oil production: A review of biomass pre-treatment methods for production of drop-in fuels.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 123, 2020.

LE, T.H., CHANG, Y., HESARY, F. T., YOSHINO, N. **Energy insecurity in Asia: A multi-dimensional analysis.** *Economic Modelling*, 2019.

LEE, C. R., YOON, J. S., SUH, Y. W., CHOI, J. W., HA, J. M., SUH, D. J., PARK, Y. K. **Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol.** *Catalysis Communications*, v. 17, p. 54-58, 2012.

LI, S.; SONG, H.; HU, Y.; LI, F.; CHEN, Y. **A novel method for the synthesis of highly stable nickel-modified sulfated zirconia catalysts for n-pentane isomerization.** *Catalysis Communications*, v. 104, p. 57-61, 2018.

LIMA, R. W. S. **Hidrodeseoxigenação de bio-óleos utilizando catalisadores níquel e molibdênio suportados em sílica mesoporosa SBA-15.** Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química, 2017.

MACHADO, M. A. **Produção de biocombustíveis a partir da hidrodeseoxigenação de moléculas derivadas da pirólise da biomassa empregando Mo<sub>2</sub>C suportado.** Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Programa de Engenharia Química, 2018.

MERCURE, J.F., PAIM, M.A., BOCQUILLON, P., LINDNER, S., SALAS, P., MARTINELLI, P., BERCHIN, I., GUERRA, J. A., DERANI, C., JUNIOR, C. A. **System complexity and policy integration challenges: the Brazilian Energy Water-Food Nexus.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 105, p. 230-243, 2019.

MORTENSEN, P.M.; GRUNWALDT, J.-D.; JENSEN, P.A.; KNUDSEN, K.G.; JENSEN, A.D. **A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels.** *Applied Catalysis A: General*, v. 407, n. 1, p.1-19, 2011.

MURTI, S. D. S., CHOI, K.-H., SAKANISHI, K., OKUMA, O., KORAI, Y., MOCHIDA, I. **Analysis and removal of heteroatom containing species in coal liquid distillate over NiMo catalysts.** *Fuel*, v. 84, p. 135-142, 2005.

MUKARAKATE, C.; ZHANG, X.; STANTON, A. R.; ROBICHAUD, D. J.; CIESIELSKI, P. N.; MALHOTRA, K.; DONOHOE, B. S.; GJERSING, E.; EVANS, R. J.; HEROUX, D. S.; RICHARDS, R.; IISA, K.; NIMLOS, M. R.. **Real-time monitoring of the deactivation of HZSM-5 during upgrading of pine pyrolysis vapors.** Green Chemistry, v. 16, p. 1444-1461, 2014.

PETRE, E.; SELISTEANU, D.; ROMAN, M. **Control schemes for a complex biorefinery plant for bioenergy and biobased products.** BioresourceTechnology, v. 295, 2020.

PLATA, D. B.; MOLINA, A. I.; CASTELLÓN, E. R. **Study of bifunctionality of Pt/SBA-15 catalysts for HDO of Dibenzofuran reaction: Addition of Mo or use of an acidic support.** Applied Catalysis A: General, v. 580, p. 93-101, 2019.

RAMESH, A.; TAMIZHDURAI, P.; SHANTI, K. **Catalytic hydrodeoxygenation of jojoba oil to the green-fuel application on Ni-MoS/Mesoporous zirconia-silica catalysts.** Renewable Energy, v. 138, p. 161-173, 2019.

RAUD, M., KIKAS, T., SIPPULA, O., SHURPALI, N. **Potentials and challenges in lignocellulosic biofuel production technology.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 111, p. 44-56, 2019.

RUDDY, D. A., SCHAIDLE, J. A., FERRELL III, J. R., WANG, J., MOENS, L., HENSLEY, J. E. **Recent advances in heterogenous catalysts for bio-oil 162 upgrading via 'ex situ catalytic fast pyrolysis: catalyst development through the study of model compounds,** Green Chemistry, v. 16, p. 454-490, 2014.

RUNNEBAUM, R. C.; NIMMANWUDIPONG, T.; BLOCK, D. E.; GATES, B. C. **Catalytic Conversion of Compounds Representative of Lignin-derived Bio-oils: A Reaction Network for Conversion of Guaiacol, Anisole, 4- Methylanisole, and Cyclohexanone Catalyzed by Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Catalysis Science & Technology, v. 2, p. 113–118, 2012.

SANTOS, V. C. dos; SAMPAIO, B. L.; COSTA, G. A. da; SCHULTZ, E. L.; SOARES, I. P. **Uso de catalisadores multifuncionais à base de Ni e Mo para a produção de diesel verde pelo processo de hidrodesoxigenação a partir de materiais residuais da produção de biodiesel.** IV Encontro de Pesquisa e Inovação da Embrapa Agroenergia, 2017.

SARAVANAN, K.; TYAGI, B.; BAJAJ, H. **Catalytic activity of sulfated zirconia solid acid catalyst for esterification of myristic acid with methanol.** Indian Journal of Chemistry, v. 53, p. 799-805, 2014.

SARKAR, O., AGARWAL, M., KUMAR, A. N. e MOHAN, S. V. **Retrofitting hetrotrophically cultivated algae biomass as pyrolytic feedstock for biogas, bio-char and bio-oil production encompassing biorefinery.** Bioresource Technology, v. 178, p. 132–138, 2015.

SOUSA, L. A. **Hidrotratamento de óleo de girassol e ácidos graxos empregando carbeto de molibdênio suportado em alumina.** Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Programa de Engenharia Química, 2013.

TAVARES, E. C. G. **Hidrodesoxigenação catalítica de fenol visando o upgrade de bio-óleo para produção de biocombustível.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São João Del-Rei, Programa de Pós-Graduação em Tecnologias para o Desenvolvimento Sustentável, 2013.

TRINDADE, B. A.; BELLIDO, J. D. A.; NAVES, F. L.; BASTON, E. P. **Catalisadores à base de Ni e Cu suportados sobre Hbeta - Avaliação na hidrodesoxigenação do Benzaldeído.** Matéria (Rio de Janeiro), v. 22, 2018.

UBANDO, A.T., RIVERA, D.R.T., CHEN, W.H., CULABA, A.B. **A comprehensive review of life cycle assessment (LCA) of microalgal and lignocellulosic bioenergy products from thermochemical processes.** Bioresource Technology, v. 29, 2019.

UNER, D. **Advances in refining catalysis.** Chemical Industries. CRC Press Book: New York, 2017.

XIU, S., SHAHBAZI, A., **Bio-oil production and upgrading research: A review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 16, n. 7, p. 4406-4414, 2012.

YAMAKAWA, C.K., QIN, F., MUSSATTO, S.I. **Advances and opportunities in biomass conversion technologies and biorefineries for the development of a bio-based economy**. Biomass and Bioenergy, v. 119, p. 54-60, 2018.

YAN, K., GUOSHENG, W., LAFLEUR, T., JARVIS, C. **Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 38, p. 663-676, 2014.

YOUNG, N. S. **Application of bio-oils from lignocellulosic biomass to transportation, heat and power generation - A review**, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 40, p. 1108–1125, 2014.

ZHANG, X.; ZHANG, Q.; WANG, T.; MA, L.; YU, Y.; CHEN, L. **Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds to hydrocarbons over Ni/SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts**. Bioresource Technology, v. 134, p. 73-80, 2013.

## REMOÇÃO DOS CORANTES AZUL ÍNDIGO E PRETO REATIVO 5 DO MEIO AQUOSO UTILIZANDO A CASCA DA CANA DE AÇÚCAR E A CASCA DE MILHO COMO BIOADSORVENTES

Data de aceite: 15/07/2020

### **Ana Nery Furlan Mendes**

Universidade Federal do Espírito Santo, Campus  
São Mateus.

São Mateus - ES

<http://lattes.cnpq.br/8266113579775016>

### **Isabella Ramos Silva**

Universidade Federal do Espírito Santo, Campus  
São Mateus.

São Mateus - ES

<http://lattes.cnpq.br/6976354493849315>

### **Drielly Goulart**

Universidade Federal do Espírito Santo, Campus  
São Mateus.

São Mateus - ES

<http://lattes.cnpq.br/5539505501175780>

### **Ana Paula Oliveira Costa**

Universidade Federal do Espírito Santo, Campus  
São Mateus.

São Mateus - ES

<http://lattes.cnpq.br/0380297522790929>

### **Christiane Mapheu Nogueira**

Universidade Federal do Espírito Santo, Campus  
São Mateus.

São Mateus - ES

<http://lattes.cnpq.br/2522406207908377>

### **Vivian Chagas da Silveira**

Universidade Federal do Espírito Santo, Campus  
São Mateus.

São Mateus - ES

<http://lattes.cnpq.br/0811158352700883>

**RESUMO:** O tratamento de resíduos contendo corantes é de extrema importância para a preservação do meio ambiente, uma vez que alguns destes compostos podem diminuir a atividade fotossintética devido à redução da penetração de luz e juntamente com seus produtos de degradação podem ser tóxicos. Além do setor industrial os laboratórios de ensino, pesquisa e prestação de serviços também geram resíduos coloridos, que apesar de não serem produzidos em grandes volumes, apresentam uma variedade muito grande de corantes em sua composição. A adsorção é uma técnica muito usada no tratamento de efluentes aquosos, sendo o carvão ativo o adsorvente mais empregado devido a sua alta eficiência, no entanto, possui custo operacional elevado, dificuldades de regeneração e separação do adsorvente. Muitos trabalhos que buscam adsorventes alternativos ao carvão ativo têm sido publicados na literatura, utilizando principalmente materiais de baixo custo, como os rejeitos agrícolas. Este trabalho tem como objetivo utilizar a casca de milho e a casca da cana de açúcar como adsorventes para a

remoção dos corantes azul índigo e preto reativo 5 de efluentes aquosos. Os ensaios de adsorção foram realizados empregando um planejamento de experimentos obtido com o auxílio do software Statística, em que foram testados a massa de adsorvente, o tempo de contato e o pH do meio reacional. Nos testes empregaram-se os bioadsorventes *in natura*, alcalinizado e acidificado e os mesmos foram comparados com os testes realizados com o carvão ativado, utilizado como padrão. Os resultados obtidos foram altamente satisfatórios, com remoção dos corantes do meio aquoso acima de 90%, para ambos bioadsorventes empregados. Quando comparados com o padrão, os bioadsorventes apresentaram-se muito eficientes, pois as porcentagens de remoção obtidas foram muito próximas à do carvão ativado, o que mostra que os bioadsorventes podem ser utilizados como substitutos do carvão ativo sem perda da eficiência do processo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Bioadsorventes; Adsorção; Resíduos da agroindústria; Corantes.

### REMOVAL OF THE INDIGO BLUE AND REACTIVE BLACK 5 DYES FROM THE AQUEOUS MEDIUM USING SUGAR CANE BARK AND CORN BARK AS BIOADSORBENTS

**ABSTRACT:** The treatment of residues containing dyes is extremely important for the preservation of the environment, since some of these compounds can decrease photosynthetic activity due to the reduction of light penetration and together with their degradation products can be toxic. Besides the industrial sector, the teaching, research and service laboratories also generate colored residues, which despite not being produced in large volumes, present a very large variety of dyes in their composition. Adsorption is a technique widely used in the treatment of aqueous effluents, with active carbon being the most widely used adsorbent due to its high efficiency, however, it has high operational cost, difficulties in regeneration and adsorbent separation. Many papers seeking alternative adsorbents to active carbon have been published in the literature, mainly using low cost materials, such as agricultural residues. This work aims to use corn husk and sugar cane husk as adsorbents for the removal of indigo blue and reactive black 5 dyes from aqueous effluents. The adsorption tests were performed using a planning of experiments obtained with the help of the Statística software, in which the adsorbent mass, contact time and pH of the reaction medium were tested. In the experiments, the bioadsorbents were used *in natura*, alkalized and acidified and they were compared with the tests performed with activated carbon, used as standard. The results obtained were highly satisfactory, with removal of the dyes from the aqueous medium above 90% for both bioadsorbents used. When compared with the standard, the bioadsorbents were very efficient, because the removal percentages obtained were very close to those of the activated carbon, which shows that the bioadsorbents can be used as substitutes for the active carbon without loss of efficiency of the process.

**KEYWORDS:** Bioadsorbents; Adsorption; Agroindustry residues; Dyes.



## 1 | INTRODUÇÃO

Os corantes sintéticos são considerados uma das classes importantes de poluentes, pois possuem uma complexa estrutura molecular aromática, que permite que estes se tornem mais estáveis e difíceis de serem biodegradados, já que são projetados para resistirem às condições ambientais, tais como luz solar, pH e ataque microbiano (KAYAN et al, 2010). Indústrias de tecidos, couro, papel, plástico, entre outras usam corantes na obtenção de seus produtos e consomem em seus processos um volume elevado de água, que gera uma quantidade considerável de efluente colorido, que precisa ser tratado antes de serem descartados (CARDOSO, 2012). Alguns procedimentos para o tratamento de efluentes contaminados com corantes são: coagulação e floculação, ozonização, decomposição por oxidação pelo processo Fenton, decomposição assistida por luz, degradação eletroquímica, filtração por membranas e adsorção em carvão ativado e silicatos (MEIRELES, 2013; CARVALHO, 2013).

O processo de adsorção tem se mostrado uma boa alternativa de tratamento, alcançando altos índices de remoção, já que os adsorvatos são transferidos da fase aquosa para a fase sólida, reduzindo a disponibilidade dos corantes para os organismos vivos (MEIRELES, 2013).

O carvão ativo é o adsorvente mais empregado para remoção de corantes de efluentes aquosos devido a sua alta eficiência. No entanto, possui custo operacional elevado e outros inconvenientes como dificuldades de regeneração e separação do adsorvente (WENG, 2009). Diante disto, pesquisas visando à produção de materiais adsorventes alternativos ao carvão ativo têm sido intensificadas nas últimas décadas, principalmente envolvendo materiais de baixo custo, isto é, materiais que exigem pouco processamento, abundantes na natureza ou ainda subprodutos ou rejeitos de atividades industriais ou agrícolas (ALFREDO, 2015).

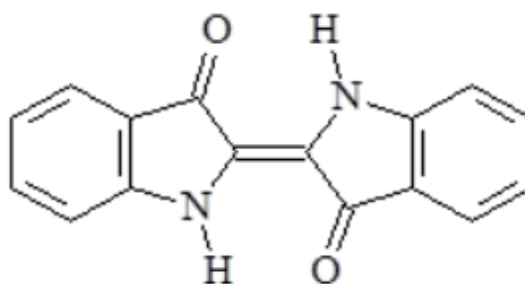
O agronegócio no Espírito Santo responde por cerca de 30% do Produto Interno Bruto (PIB) estadual, tendo como destaques a produção de café e a fruticultura (CEDAGRO, 2020). No entanto, outras culturas podem ser encontradas como pimenta do reino, milho, cacau, mandioca e madeira (CASTRO, 2013). O grande número de cultivos encontrado no Espírito Santo tem como consequência a produção de uma diversidade muito grande de rejeitos, que não apresentam nenhuma utilização rentável. Entretanto, é de conhecimento na literatura que resíduos lignocelulósicos apresentam potencial de uso como adsorventes para remoção de uma diversidade de contaminantes de soluções aquosas, e que, empregados como tais, apresentam custos inferiores e eficiências comparáveis aos de carvões ativados encontrados no mercado (ALFREDO, 2015).

Com isto, este trabalho pretende utilizar alguns resíduos agroindustriais como adsorventes para remoção de corantes orgânicos do meio aquoso. Neste artigo serão apresentados os resultados obtidos do tratamento e caracterização dos bioadsorventes casca de milho e casca de cana de açúcar e os resultados dos ensaios de adsorção para remoção dos corantes azul índigo e preto reativo 5 do meio aquoso. Antes da metodologia e dos resultados apresenta-se brevemente algumas das características dos corantes selecionados

neste trabalho.

## Corante Azul Índigo

O índigo, que dispensa o uso de mordentes (substâncias que auxiliam a fixação permanente dos corantes às fibras), tornou-se muito popular porque proporciona uma cor estável, que resiste à lavagem e à exposição solar, e produz uma variada gama de azuis (CARVALHO, 2020). O azul índigo (Figura 1) é usado no tingimento de fios de algodão empregados na manufatura do tecido conhecido como jeans (MÜNCHEN, 2015).

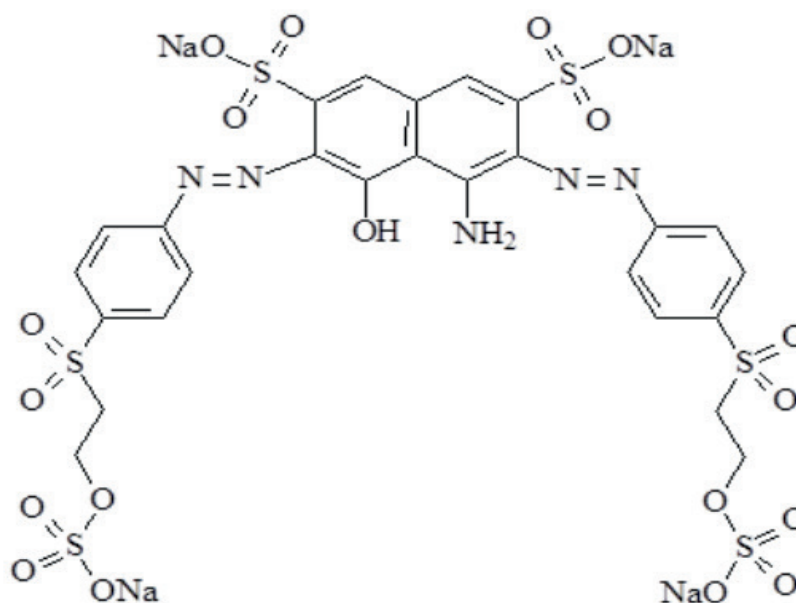


**Figura 1:** Estrutura química do corante azul índigo.

Fonte: München, 2015.

## Corante Preto Reativo 5

Os corantes reativos são solúveis em água e ligam-se às fibras do tecido por meio de ligações covalentes, pela reação de adição nucleofílica do grupo vinilsulfona ao grupo hidroxila da celulose, o que confere ao tecido tingido alta estabilidade da cor adquirida (VASCONCELOS, 2016). O corante Preto Reativo (Figura 2) 5 é um dos corantes mais utilizados no tingimento do algodão (VASCONCELOS, 2016).



**Figura 2:** Estrutura química do corante Preto Reativo 5.

Fonte: Vasconcelos, 2016.

## 2 | METODOLOGIA

### 2.1 Tratamento dos materiais bioadsorventes

A casca da cana de açúcar e a casca de milho foram obtidas no Mercado Municipal da cidade São Mateus-ES. Antes do processo de lavagem, os materiais passaram por um processo manual de limpeza, para retirada de interferentes. Em seguida, as cascas foram lavadas 10 vezes com água quente (deixando sempre 30 minutos de molho) e esfregando-as com as mãos. Após, lavou-se mais 15 vezes com água fria, até sair toda a cor do adsorvente. Em seguida, as cascas foram cortadas em pedaços menores com o auxílio de uma tesoura e deixou-se de molho na água quente por 12 horas. Para finalizar o processo, lavou-se 2 vezes com água destilada, até que estas não liberassem mais cor na água quente, nem na fria. As cascas foram secas em estufa a 60°C, até obter peso constante. O material seco foi triturado em um moinho de facas, para obter tamanhos uniformes de partículas, e peneirado com o auxílio de um peneirador automático, utilizando malhas com aberturas de 9, 20 e 30 mesh. Para a caracterização do material e nos testes de adsorção foram utilizados os bioadsorventes que ficaram retidos na malha de 20 mesh, pois foi a que se obteve uma maior quantidade de material retido (GONSALVES, 2014).

### 2.2 Caracterização dos materiais bioadsorventes

#### 2.2.1 Teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado seguindo a norma TAPPI T211 om-85 de acordo com a metodologia de Melo (2008). Primeiramente os cadinhos de porcelana foram aquecidos a 600°C por uma hora e resfriados em dessecador, até massa constante. Foram pesados, em triplicata, cerca de 1,0 g do material bioadsorvente e procedeu-se a combustão a 600°C por 4 horas. As amostras calcinadas foram resfriadas em dessecador até massa constante. O teor de cinzas foi determinado através da equação 1:

$$\% \text{ de cinzas} = \left( \frac{m1}{m2} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Na qual: m1= massa de cinzas e m2= massa do adsorvente seco.

#### 2.2.2 Método de Boehm

O método de Boehm foi realizado de acordo com a metodologia de Gonsalves (2014) para estimar a quantidade de sítios ácidos totais (grupos carboxílicos, fenólicos e lactonas) e básicos totais (grupos aminos) na superfície do bioadsorvente. Para estimar a quantidade de sítios ácidos totais, 50 mg do material permaneceram em contato por 24 h, em recipiente fechado, com 20 mL de uma solução padrão de NaOH 0,050 mol.L<sup>-1</sup>. O mesmo procedimento foi realizado usando 20 mL de uma solução padrão de HCl 0,050 mol.L<sup>-1</sup> para estimar a quantidade de sítios básicos totais. Os frascos foram agitados manualmente, repetidas

vezes, ao longo de 24 h. Finalizado o tempo de contato, 10 mL do sobrenadante de cada solução foi titulado com HCl padronizado  $0,030 \text{ mol.L}^{-1}$  e com NaOH padronizado  $0,030 \text{ mol.L}^{-1}$ , respectivamente, para se obter quanto de base ou ácido foi neutralizado pelos grupos funcionais presentes no adsorvente. Os experimentos foram realizados em triplicata, sendo o resultado expresso em  $\text{mmol.g}^{-1}$ .

### *2.2.3 Potencial Hidrogeniônico no ponto de carga zero*

Utilizou-se a metodologia de Gonsalves (2014) para determinar o potencial hidrogeniônico no ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) da superfície dos bioadsorventes. Este foi estimado misturando-se 50 mg do material com 25 mL de soluções aquosas com os seguintes valores de pH inicial: 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 e 10,0. O pH inicial em cada solução foi devidamente ajustado usando-se soluções diluídas de HCl e NaOH e com auxílio de um medidor de pH (TecnoPON mPA – 210). Os frascos foram fechados e agitados manualmente, repetidas vezes, ao longo de 24 h. Finalizado o tempo de contato, o pH de cada solução foi novamente medido para obtenção do valor de pH final. Os experimentos foram realizados em triplicata.

## **2.3 Caracterização da solução dos corantes**

Para a caracterização dos corantes foi realizada uma curva de calibração para se determinar o comprimento de onda ideal para a análise e a concentração dos corantes que se deveria empregar nos testes de adsorção. Para as análises de espectrofotometria UV-Vis foi utilizado o equipamento Thermo Scientific GENESYS 10S UV/Vis Spectrophotometer, localizado no Laboratório de Química Analítica do CEUNES/UFES. A curva de calibração também foi utilizada para se determinar a quantidade de corante removido do meio aquoso nos testes de adsorção.

### *2.3.1 Corante azul índigo*

Uma solução estoque do corante Azul Índigo (SIGMA/ALDRICH synthetic, Dye contendo 95%,  $\text{MM}_{\text{corante}} = 262,27 \text{ g mol}^{-1}$ ) foi preparada a partir da dissolução de aproximadamente 0,1 g do corante em 3,5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, sob aquecimento a  $80^\circ\text{C}$ , com agitação por 1 hora. Após o resfriamento, transferiu-se quantitativamente a solução para um balão volumétrico de 100 mL e completou-se o seu volume com água destilada. A solução foi armazenada em um frasco âmbar, a fim de se evitar a sua possível degradação (MORITA, 2007). A partir da solução estoque do corante em meio ácido ( $3,82 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ), preparou-se 10 mL de soluções com diferentes concentrações ( $0,49$ ;  $0,99$ ;  $2,00$ ;  $2,99$ ;  $4,00$  e  $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) em pH 2. Assim, após identificar o melhor comprimento de onda, foi realizada a análise das soluções preparadas no equipamento de UV-vis e elaborada uma curva de calibração empregando um software para elaboração de gráficos (VIDAL; FREITAS, 2012).

### 2.3.2 Corante Preto Reativo 5

Uma solução estoque do corante Preto Reativo 5 (SIGMA/ALDRICH synthetic) foi preparada a partir da dissolução de 0,02 g do corante em 100 mL de água destilada, obtendo assim um corante de concentração de 200 mg/L. A partir da solução estoque do corante (200 mg/L), preparou-se 25 mL de soluções com diferentes concentrações (2, 3, 5, 10, 15 e 20 mg/L). Foi realizada a varredura no equipamento UV-Vis e depois de identificar o melhor comprimento de onda foram feitas diluições desta concentração escolhida e certificou-se a linearidade da escolha.

## 2.4 Tratamento ácido/básico dos bioadsorventes

Os tratamentos ácidos e básicos na superfície dos adsorventes foram realizados de acordo com a metodologia descrita por Melo (2008), na qual as cascas retidas no peneiramento na malha de 20 mesh permaneceram em contato, à temperatura ambiente, com uma solução de NaOH 5% e com uma solução de HCl 5% por 48 horas. Finalizado este tempo as cascas passaram por uma lavagem com água corrente e água destilada até o pH do resíduo de lavagem sair igual ao da água pura. Posteriormente, as cascas acidificadas e alcalinizadas foram secas em estufa à 100°C até massa constante e armazenadas em frascos fechados até o momento de serem utilizadas nos ensaios de adsorção.

## 2.5 Planejamento de experimentos

As partículas dos adsorventes que ficaram retidas na peneira de 20 mesh apresentaram maior quantidade e homogeneidade, assim somente estas foram utilizadas nos testes de adsorção. Em um Erlenmeyer foram adicionados 30 mL de solução contendo o corante juntamente com o adsorvente. Foram testadas as frações mássicas de 1,0%, 3,0% ou 5,0% de adsorvente com relação ao resíduo que correspondem a 0,30, 0,90 e 1,5 gramas, respectivamente. O Erlenmeyer contendo a mistura bioadsorvente/solução de corante permaneceu sob agitação em uma incubadora tipo Shaker (195 rpm), à temperatura ambiente, por 60, 90 e 120 minutos. Foi avaliado também o pH da solução de corante para adsorção, os quais foram 2, 6 e 10. Desta forma, a partir da elaboração de um planejamento de experimentos foram determinadas as melhores condições reacionais para a adsorção dos corantes azul índigo e preto reativo 5 com os adsorventes casca de cana de açúcar e casca de milho. O planejamento de experimentos foi elaborado utilizando-se o Software Statistica, na qual cada condição nos ensaios que foram realizados está apresentada na Tabela 1.

Ensaio	Massa (g)	Tempo (min)	pH
1	0,3	60	2
2	0,3	60	6
3	0,3	60	10
4	0,3	90	2
5	0,3	90	6
6	0,3	90	10
7	0,3	120	2

8	0,3	120	6
9	0,3	120	10
10	0,9	60	2
11	0,9	60	6
12	0,9	60	10
13	0,9	90	2
14	0,9	90	6
15	0,9	90	10
16	0,9	120	2
17	0,9	120	6
18	0,9	120	10
19	1,5	60	2
20	1,5	60	6
21	1,5	60	10
22	1,5	90	2
23	1,5	90	6
24	1,5	90	10
25	1,5	120	2
26	1,5	120	6
27	1,5	120	10

**Tabela 1:** Condições experimentais para os ensaios de adsorção dos corantes com os bioadsorventes casca de milho e casca de cana de açúcar.

Fonte: Dados do autor.

## 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Caracterização dos materiais adsorventes

#### 3.1.1 Caracterização da casca de cana de açúcar

O teor de cinzas foi identificado com média de 0,42% na amostra de 1 g de casca de cana tratada e seca. Não foram encontradas referências para se realizar uma comparação entre os resultados obtidos neste trabalho, uma vez que na literatura o que mais se tem relatado são trabalhos utilizando o bagaço ou a palha da cana de açúcar. No entanto, pode-se inferir que por ser a casca rica em matéria orgânica, é de se esperar que ao final do processo de combustão para a produção das cinzas forme pouco particulado referente aos compostos inorgânicos presentes no material de partida. O  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  obtido experimentalmente para a casca da cana foi aproximadamente 6,8. Este dado indica que em sua superfície apresenta levemente mais grupos ácidos, os quais em pH maior que 6,8 ionizam e tornam o adsorvente carregado negativamente. A caracterização ácido-base do adsorvente pelo método de Boehm confirmou o estudo de  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ , visto que esta titulação revelou uma quantidade um pouco maior de sítios ácidos ( $1,326 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) em relação aos básicos ( $0,136 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) disponíveis na superfície do adsorvente.

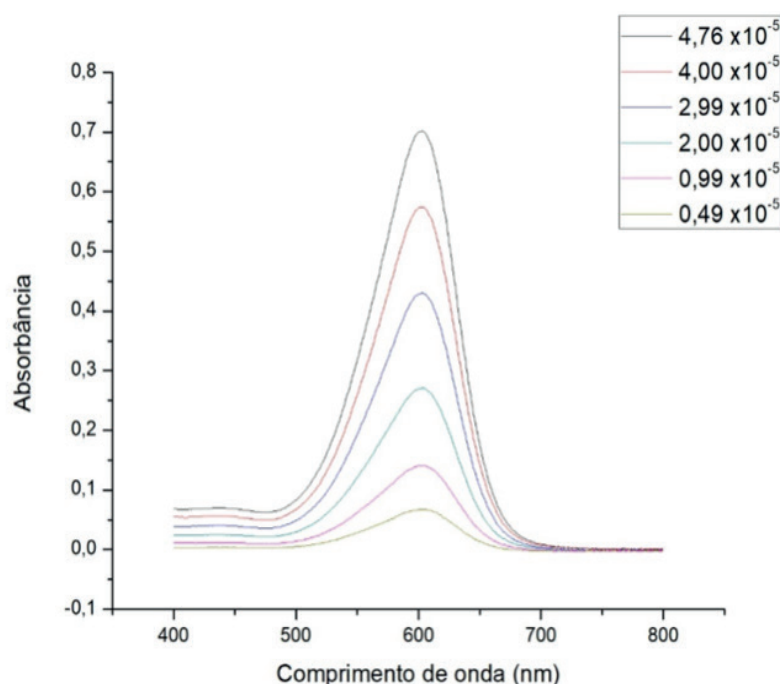
### 3.1.2 Caracterização da casca de milho

O teor de cinzas foi identificado com média de 0,60% na amostra de 1 g de casca tratada e seca. Este valor está bem próximo ao encontrado por Romão (2015), que determinou um valor médio de 0,65% de cinzas para a casca de milho no trabalho realizado pela autora. O  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  obtido experimentalmente para a casca de milho foi aproximadamente 6,5. Este valor representa um caráter levemente ácido e indica que em sua superfície apresenta levemente mais grupos ácidos, os quais em pH maior que 6,5 ionizam e tornam o adsorvente carregado negativamente. A caracterização ácido-base do adsorvente pelo método de Boehm confirmou o teste de  $\text{pH}_{\text{pcz}}$ , visto que esta titulação revelou uma quantidade um pouco maior de sítios ácidos ( $6,00 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) em relação aos básicos ( $0,35 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) disponíveis na superfície do adsorvente.

## 3.2 Caracterização dos corantes

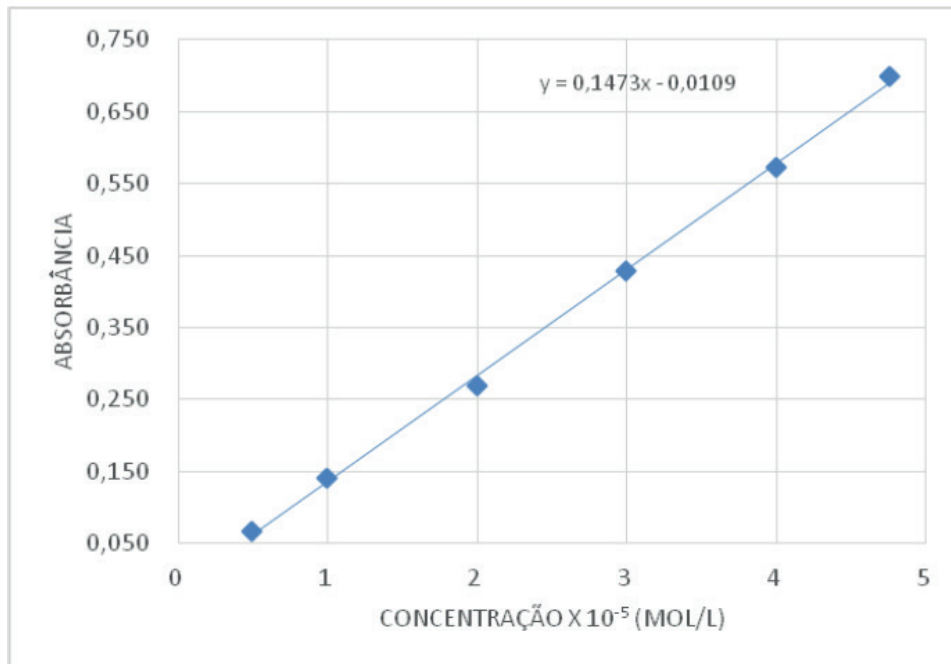
### 3.2.1 Caracterização do corante Azul índigo

Os espectros de absorção do corante azul índigo foram registrados com máximos em 609 nm. As curvas analíticas do corante foram construídas a partir da varredura na faixa de comprimento de onda de 400 a 800 nm (VIDAL; FREITAS, 2012). A Figura 3 apresenta o gráfico dos espectros de absorção das soluções do corante em diferentes concentrações em pH 2 e a Figura 4 apresenta a curva de calibração obtida, utilizada para determinação da porcentagem de remoção do corante do meio aquoso. Com base nesta curva de calibração, observou-se que a melhor concentração da solução do corante a ser utilizada nos testes de adsorção é de  $4,76 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , pois nesta concentração a absorbância na varredura realizada apresentou valor mais próximo de 1,0 (obedecendo a lei de Beer).



**Figura 3:** Espectros de UV do corante azul índigo

Fonte: Dados do autor.

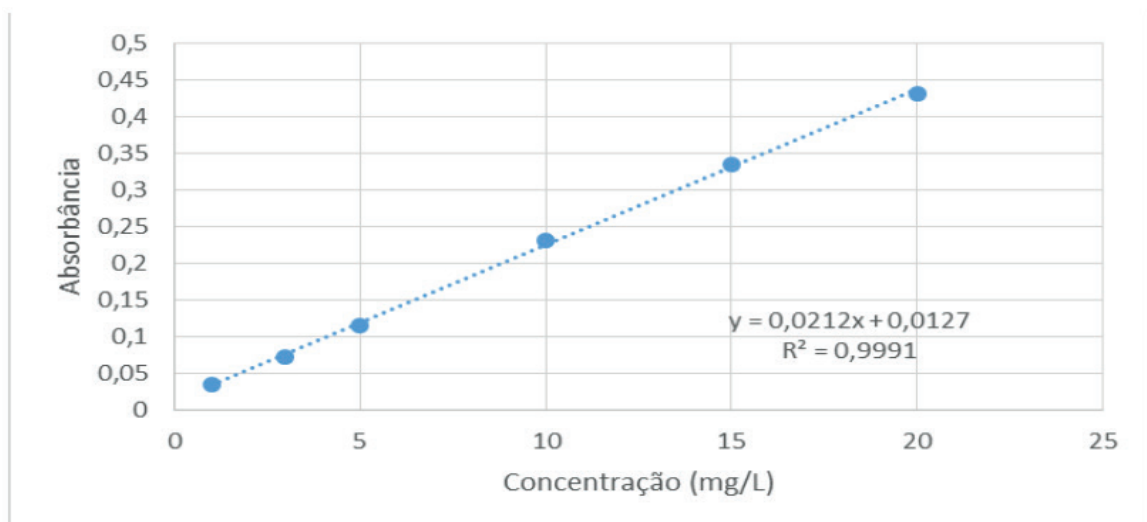


**Figura 4:** Curva analítica do corante azul índigo

Fonte: Dados do autor.

### 3.2.2 Caracterização do corante Preto Reativo 5

Para o corante Preto Reativo 5 a varredura apresentou o máximo de absorbância em 600 nm. A curva analítica de calibração do preto reativo encontra-se na Figura 5 e a concentração com melhor proximidade da Lei de Beer foi de 20 mg/L, utilizada nos testes de adsorção. A curva de calibração (Figura 5) obtida foi utilizada para determinação da porcentagem de remoção do corante do meio aquoso.



**Figura 5:** Curva analítica de calibração do corante Preto Reativo 5

Fonte: Dados do autor.



### 3.3 Resultados dos ensaios de adsorção

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados dos ensaios de adsorção utilizando os bioadsorventes *in natura*, para a remoção do corante azul índigo.

Ensaio	Massa adsorvente (g)	Tempo (min)	pH	% Remoção do corante com CM	% Remoção do corante com CC
1	0,3	60	2	88,39	59,65
2	0,3	60	6	48,38	59,44
3	0,3	60	10	53,30	60,29
4	0,3	90	2	89,38	57,01
5	0,3	90	6	62,86	59,44
6	0,3	90	10	59,15	58,80
7	0,3	120	2	90,45	53,45
8	0,3	120	6	55,30	58,08
9	0,3	120	10	57,72	61,79
10	0,9	60	2	<b>90,45</b>	79,19
11	0,9	60	6	57,36	60,58
12	0,9	60	10	54,37	54,23
13	0,9	90	2	89,03	78,91
14	0,9	90	6	61,29	62,22
15	0,9	90	10	53,80	53,80
16	0,9	120	2	89,46	81,90
17	0,9	120	6	60,22	57,15
18	0,9	120	10	52,59	54,09
19	1,5	60	2	85,60	87,03
20	1,5	60	6	48,38	62,29
21	1,5	60	10	53,30	51,24
22	1,5	90	2	82,97	87,82
23	1,5	90	6	41,32	61,29
24	1,5	90	10	51,59	48,95
25	1,5	120	2	84,82	<b>90,03</b>
26	1,5	120	6	56,44	53,59
27	1,5	120	10	47,02	51,09

**Tabela 2:** Resultados das adsorções para o corante azul índigo utilizando a casca de milho (CM) e casca de cana de açúcar (CC) *in natura*

\*T= ambiente; [azul índigo] = 12,5mg L<sup>-1</sup>; [preto reativo 5] = 20mg.L<sup>-1</sup>

Fonte: Dados do autor.

Pela análise da Tabela 2 observa-se que as condições experimentais em que se obteve uma maior remoção do corante do meio aquoso foi a do ensaio 10 para a casca de milho e a do ensaio 25 para a casca de cana de açúcar. Nas condições empregadas nestes ensaios conseguiu-se remover 90,45% e 90,03%, respectivamente, do corante azul índigo.

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados dos ensaios de adsorção do corante preto reativo 5 utilizando os bioadsorventes *in natura*.

Ensaio	Massa adsorvente (g)	Tempo (min)	pH	% Remoção do corante com CM	% Remoção do corante com CC
1	0,3	60	2	<b>90,63</b>	62,33
2	0,3	60	6	12,02	12,09
3	0,3	60	10	7,38	7,38
4	0,3	90	2	89,92	72,48
5	0,3	90	6	13,39	13,40
6	0,3	90	10	12,09	12,09
7	0,3	120	2	90,28	72,59
8	0,3	120	6	13,16	14,46
9	0,3	120	10	10,68	10,68
10	0,9	60	2	83,44	82,73
11	0,9	60	6	21,65	21,65
12	0,9	60	10	24,71	24,72
13	0,9	90	2	86,86	84,86
14	0,9	90	6	25,30	25,31
15	0,9	90	10	29,31	29,32
16	0,9	120	2	86,39	<b>87,45</b>
17	0,9	120	6	28,49	28,96
18	0,9	120	10	28,60	28,61
19	1,5	60	2	72,00	85,80
20	1,5	60	6	38,51	38,51
21	1,5	60	10	44,76	44,76
22	1,5	90	2	77,19	87,10
23	1,5	90	6	36,62	36,63
24	1,5	90	10	42,64	42,64
25	1,5	120	2	82,73	87,22
26	1,5	120	6	37,21	38,04
27	1,5	120	10	43,23	43,23

**Tabela 3:** Resultados das adsorções para o corante preto reativo 5 utilizando casca de milho (CM) e casca de cana de açúcar (CC) *in natura*

\*T= ambiente; [azul índigo] = 12,5mg L<sup>-1</sup>; [preto reativo 5] = 20mg.L<sup>-1</sup>

Fonte: Dados do autor.

Pela análise da Tabela 3 observa-se que as condições experimentais em que se obteve uma maior remoção do corante preto reativo 5 do meio aquoso foi a do ensaio 1 para a casca de milho e a do ensaio 16 para a casca de cana de açúcar. Nas condições reacionais empregadas nestes ensaios conseguiu-se remover 90,63% e 87,45%, respectivamente, do corante preto reativo 5 do meio aquoso. A Tabela 4 encontram-se as melhores condições obtidas experimentalmente para a remoção dos corantes do meio aquoso utilizando a casca de milho e a casca da cana de açúcar *in natura*.

Bioadsorvente*	Corante	Massa (g)	Tempo (min)	pH	% Remoção do corante
Casca de cana de açúcar	Azul Índigo	1,5	120	2	90,03

<b>Casca de cana de açúcar</b>	Preto reativo 5	0,9	120	2	87,45
<b>Casca de milho</b>	Azul Índigo	0,9	60	2	90,45
<b>Casca de Milho</b>	Preto Reativo 5	0,3	60	2	90,63

**Tabela 4:** Melhores condições utilizando os bioadsorventes *in natura* para remoção dos corantes azul índigo e preto reativo 5 do meio aquoso.

\*T= ambiente; [azul índigo]= 12,5mg L<sup>-1</sup>; [preto reativo 5]= 20mg.L<sup>-1</sup>

Fonte: Dados do autor.

Almeida (2015) estudou a remoção do corante amarelo reativo B2R utilizando o bagaço da cana de açúcar e observou que o tempo de equilíbrio foi obtido em 36 horas, com concentração de 20,837 mg/L com uma porcentagem de remoção de 68,34%. Outro estudo, realizado por Jorge e colaboradores (2015), também utilizando o bagaço de cana de açúcar, apresentou um elevado potencial para a adsorção do corante azul de metileno, alcançando 97,03% de remoção para a concentração de 50 mg/L. No trabalho de Casagrande (2014), que estudou a remoção do corante vermelho reativo 4B utilizando a casca de milho como adsorvente, o autor observou no estudo cinético que nos primeiros 4 minutos a adsorção foi rápida, removendo 25,6% do corante e que após este período ocorreu de forma mais lenta alcançando a estabilidade após 90 min, com remoção de 36,8%. Outro estudo, realizado por Souza e colaboradores (2016), os autores observaram que a casca de milho chegou a remover 98% do azul de metileno já nos primeiros 10 minutos de contato com o resíduo do corante. Portanto, pode-se observar que os resultados apresentados na Tabela 4 para as adsorções dos corantes azul índigo e preto reativo 5 utilizando casca de milho e casca de cana de açúcar *in natura* como bioadsorventes, são satisfatórios quando comparados com os trabalhos publicados na literatura, sendo em algumas situações ligeiramente superiores.

### 3.3.1 Resultado das adsorções utilizando os bioadsorventes acidificados e alcalinizados

Após a realização do processo de tratamento ácido/base descrito na metodologia, a casca da cana de açúcar e a casca de milho tratada foi submetida ao processo de adsorção descrito anteriormente, nas melhores condições apresentadas para cada corante utilizando o material *in natura*. Assim, foram obtidos os resultados para os corantes azul índigo e preto reativo 5 com os materiais bioadsorventes, apresentados nas Tabelas 5 e 6.

Tratamento*	Massa adsorvente(g)	Corante	% Remoção do corante
<i>in natura</i>	1,5	Azul Índigo	90,03
<b>Ácido</b>	<b>1,5</b>	<b>Azul Índigo</b>	<b>96,30</b>
<b>Básico</b>	1,5	Azul Índigo	79,62
<i>in natura</i>	0,9	Preto reativo 5	87,45
<b>Ácido</b>	<b>0,9</b>	<b>Preto reativo 5</b>	<b>96,73</b>
<b>Básico</b>	0,9	Preto reativo 5	88,89

**Tabela 5:** Resultados das adsorções nas melhores condições dos corantes após tratamento ácido/base da casca de cana de açúcar.

\*Tempo de 120 minutos; pH=2; T= ambiente; [azul índigo] = 12,5mg L<sup>-1</sup>; [preto reativo 5] = 20mg.L<sup>-1</sup>.

Fonte: Dados do autor.

Tratamento*	Massa Adsorvente (g)	Corante	% Remoção do corante
<b>Ácido</b>	0,9	Azul Índigo	96,09
<b>Básico</b>	<b>0,9</b>	<b>Azul Índigo</b>	<b>97,16</b>
<i>in natura</i>	0,9	Azul Índigo	90,45
<b>Ácido</b>	0,3	Preto Reativo 5	97,30
<b>Básico</b>	<b>0,3</b>	<b>Preto Reativo 5</b>	<b>97,37</b>
<i>in natura</i>	0,3	Preto Reativo 5	90,63

**Tabela 6:** Resultados das adsorções nas melhores condições dos corantes após tratamento ácido/base da casca de milho.

\*Tempo de 120 minutos; pH=2; T= ambiente; [azul índigo] = 12,5mg L<sup>-1</sup>; [preto reativo 5] = 20mg.L<sup>-1</sup>.

Fonte: Dados do autor.

Pelos resultados apresentados na Tabela 5 pode-se observar que o tratamento ácido da casca de cana de açúcar foi o que se mostrou mais eficiente para o processo de adsorção, uma vez que houve um aumento na remoção dos corantes Azul Índigo e Preto Reativo 5 do meio aquoso. Para a casca de milho, como se pode observar nos resultados apresentados na Tabela 6, os tratamentos ácido e básico da casca do milho mostraram-se eficientes no processo de adsorção dos corantes Azul Índigo e Preto Reativo 5, pois obteve-se um aumento na porcentagem de remoção do corante quando se utilizou a casca de milho acidificada ou alcalinizada no processo de adsorção. Também se observa que não há diferenças significativas nas porcentagens de remoção dos corantes se é utilizado a casca de milho acidificada ou alcalinizada, uma vez que ambas produzem resultados muito próximos. No entanto, o tratamento básico produz um resultado ligeiramente superior.

### 3.3.2 Resultado das adsorções utilizando carvão ativado como padrão

O carvão ativado foi utilizado como um padrão de adsorção, pois é um material altamente eficiente nos estudos de remoção de corantes. Assim, analisou-se as melhores condições obtidas nos testes para os corantes estudados utilizando o carvão ativado no lugar dos bioadsorventes, utilizando as melhores condições reacionais da casca de cana de açúcar e casca de milho *in natura*. Com isso, obteve-se os resultados apresentados nas Tabelas 7 e 8.

Corante	Massa (g)	Tempo (min)	pH	% Remoção do corante
<b>Azul Índigo</b>	1,5	120	2	98,30
<b>Preto Reativo 5</b>	0,9	120	2	97,94

**Tabela 7:** Resultados das adsorções nas melhores condições da casca de cana de açúcar *in natura* utilizando carvão ativado

\*T= ambiente; [azul índigo] = 12,5mg L<sup>-1</sup>; [preto reativo 5] = 20mg.L<sup>-1</sup>

Fonte: Dados do autor.

Corante	Massa (g)	Tempo (min)	pH	% Remoção do corante
<b>Azul Índigo</b>	0,9	90	2	98,50
<b>Preto Reativo 5</b>	0,3	60	2	98,40

**Tabela 8:** Resultados das adsorções dos corantes utilizando carvão ativado nas melhores condições da casca de milho *in natura*.

\*T= ambiente; [azul índigo] = 12,5mg L<sup>-1</sup>; [preto reativo 5] = 20mg.L<sup>-1</sup>

Fonte: Dados do autor.

Comparando-se os resultados das Tabelas 7 e 8 com os resultados das Tabelas 5 e 6, observa-se que as porcentagens de remoção dos corantes do meio aquoso obtidas com a casca de cana de açúcar e casca de milho são semelhantes as porcentagens obtidas quando se utilizou o carvão ativado. Desta forma, pode-se afirmar que os resultados encontrados neste trabalho foram altamente satisfatórios e que o carvão ativado pode ser substituído pela casca de cana de açúcar e casca de milho para os processos de remoção de corantes do meio aquoso.

## 4 | CONCLUSÕES

A casca da cana de açúcar apresentou um teor de cinzas de 0,42% e contém em sua superfície majoritariamente grupos ácidos, determinadas pelo método de Boehm igual a 1,326 mmol.L<sup>-1</sup>, e um pH<sub>PCZ</sub> igual a 6,8. A casca de milho apresentou um teor de cinzas de 0,60% e contém em sua superfície grupos ácidos, determinados pelo método de Boehm igual a 6,00 mmol.L<sup>-1</sup>, e um pH<sub>PCZ</sub> igual a 6,5. O corante azul índigo apresentou um máximo de absorvância em 609 nm e uma concentração de 4,76 x 10<sup>-5</sup> mol. L<sup>-1</sup> para ser utilizada nos ensaios de adsorção. O corante preto reativo 5 o máximo de absorvância foi em 600 nm e uma concentração de 20 mg/L para ser utilizada nos ensaios de adsorção.

Nos ensaios de adsorção com a CC *in natura* observou-se que para o corante azul índigo as melhores condições são 1,5 g de adsorvente, tempo de contato de 120 minutos e um pH igual a 2, com uma remoção de 90,03% do corante. Para o preto reativo 5 obteve-se 87,45% de remoção nas condições reacionais em que se utilizou: massa de adsorvente de 0,9 g, tempo de contato de 120 minutos e pH igual a 2. Também se observou que o tratamento ácido melhora a remoção dos corantes azul índigo e preto reativo 5.

Nos ensaios de adsorção com a CM *in natura* observou-se que as melhores condições empregando o corante azul índigo são massa de adsorvente de 0,9 g, tempo de contato de 60 minutos e pH 2,0 obtendo-se 90,45% de remoção. Para o corante preto reativo 5 as condições reacionais em que se obteve 90,63% de remoção foi massa de adsorvente de 0,3 g, tempo de contato de 60 minutos e pH 2,0. Também se observou que o tratamento básico melhora a remoção dos corantes azul índigo e preto reativo 5.

Quando se compara os resultados das adsorções da casca da cana de açúcar e da casca de milho com o padrão carvão ativado, empregando-se as melhores condições reacionais para os bioadsorventes *in natura*, observa-se que não há diferenças significativas nas porcentagens de remoção dos corantes do meio aquoso, indicando que os bioadsorventes testados neste trabalho podem substituir o carvão ativado sem prejuízos ao processo de adsorção e sem perda de eficiência.

## REFERÊNCIAS

- ALFREDO, A. P. C.; GONÇALVES, G. C.; LOBO, V. S.; MONTANHER, S. F. **Adsorção de Azul de Metileno em Casca de Batata Utilizando Sistemas em Batelada e Coluna de Leito Fixo**. Revista Virtual de Química, v. 7, n. 6, p. 1909-1920, 2015.
- ALMEIDA, L. N. B. **Remoção do corante amarelo reativo B2R utilizando bagaço de cana-de-açúcar**. 2015. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2015.
- CARDOSO, N. F. **Adsorção de corantes têxteis utilizando bioadsorventes alternativos**. 2012. 120 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
- CARVALHO, M. Z. **Aproveitamento do resíduo sólido de mamona proveniente da cadeia produtiva do biodiesel como adsorvente alternativo**. 2013. 90 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.
- CARVALHO, L. M. de. **Azul índigo, um corante de origem vegetal**. Revista Jardins. Disponível em: <http://revistajardins.pt/azul-indigo-um-corante-origem-vegetal/>. Acesso em: 15 mai 2020.
- CASAGRANDA, L. **Remoção de corante vermelho reativo 4b, utilizando como adsorvente palha de milho**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2014.
- CASTRO, J. S. **Mudanças na composição da produção agrícola no estado do Espírito Santo no período de 1970 a 2010**. 2013. 107 f. Tese (Doutorado em Produção Vegetal) – Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal, Universidade Estadual Norte Fluminense, Campos do Goytacazes, 2013.
- CEDAGRO – CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DO AGRONEGÓCIO, **A Importância do Agronegócio**, Disponível em: <http://www.cedagro.org.br/agronegocio.php>. Acesso em: 15 mai 2020.
- GONSALVES, A. A.; LEITE FILHO, C. A.; MEDEIROS, F. S.; ARAÚJO, C. R. M. **Casca do Tamarindo: Caracterização e Estudos de Adsorção de Azul de Metileno e Cromo (VI) usando a Técnica de Banho Finito de Líquido**. Revista Virtual de Química, v. 6, n. 5, p. 1466-1483, 2014.
- JORGE, I. R.; TAVARES, F. P.; SANTOS, K. G. **Remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em bagaço de cana de açúcar**. In. Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados.

2015. São Carlos, Anais [...]. São Paulo: Blucher Proceedings, 2015, v. 2, n. 1, p. 1-10.

KAYAN, B. *et al.* **Degradation of acid red 97 dye in aqueous médium using wet oxidation and electro-Fenton techniques.** Journal of Hazardous Materials, v. 177, n. 1, p. 95-102, 2010.

MEIRELES, G. **Avaliação eco/genotóxica dos corantes têxteis Reactive Blue 4 e Reactive Blue 15.** 2013. 33 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Toxicologia, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2013.

MELO, B. N. de. **Compósitos obtidos a partir de matrizes poliuretônicas reforçadas com fibras de sisal, luffa e serragem modificadas.** 2008. 172 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

MORITA, T. **Manual de soluções, reagentes e solventes.** 2ª edição, 2007.

MÜNCHEN, S. *et al.* **Jeans: a relação entre aspectos científicos, tecnológicos e sociais para o Ensino de Química.** Química Nova na Escola, v. 37, n. 3, p. 172-179, 2015.

ROMÃO, D. R. **Potencial de fibras de resíduo agrícola: palha de milho (zea mays l.) para produção de celulose.** 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Florestal) - Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

SOUZA, I. A. V. B. *et al.* **Remoção do azul de metileno em adsorventes oriundos de resíduos de coco, de milho e de camarão.** In. XI ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO. 2016. Aracaju, Anais [...]. Aracaju: Galoa, 2016.

VASCONCELOS, V. M. *et al.* **Oxidação eletroquímica dos corantes reativos preto 5 e azul 19 utilizando um eletrodo de diamante dopado com boro não comercial.** Química Nova, v. 39, n. 9, 1051-1058, 2016.

VIDAL, M. F. G.; FREITAS, P. A. M. de. **Adsorção de indigo blue (2,2'-bis (2,3 - diidro - 3 - oxoindolilideno) em meio ácido, utilizando turfas fibrosa e decomposta como bioadsorventes.** Instituto Mauá de Tecnologia – São Paulo, 2012. Disponível em: <<https://maua.br/files/122014/adsorcao-de-indigo-blue.pdf>>.

WENG, C. H.; LIN, Y. T.; TZENG, T. W. **Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder.** Journal of Hazardous Materials, v. 170, p. 417-424, 2009.

## PONTO DE FLUIDEZ, VISCOSIDADE E DENSIDADE DE BIODIESEIS METÁLICOS DERIVADOS DE ÓLEOS E GORDURAS

Data de aceite: 15/07/2020

Data de submissão: 15/05/2020

### **Ismael Barbosa Paulino**

Curso de Química Industrial  
Universidade Luterana do Brasil  
Canoas – Rio Grande do Sul

### **Joselaine dos Santos Dias**

Curso de Química Industrial  
Universidade Luterana do Brasil  
Canoas – Rio Grande do Sul

### **Rodrigo Schneider**

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de  
Materiais e Processos Sustentáveis  
Universidade Luterana do Brasil  
Canoas – Rio Grande do Sul  
<http://lattes.cnpq.br/3208123491867332>

### **Samuel José Santos**

Centro de Pesquisa em Produto e  
Desenvolvimento – CEPED  
Universidade Luterana do Brasil  
Canoas – Rio Grande do Sul  
<http://lattes.cnpq.br/8169858276161226>

### **Bruno Levandosky Coelho dos Santos**

Curso de Química Industrial  
Universidade Luterana do Brasil  
Canoas – Rio Grande do Sul

### **Luan Weber dos Santos**

Curso de Química Industrial  
Universidade Luterana do Brasil

Canoas – Rio Grande do Sul

### **Luiz Antonio Mazzini Fontoura**

Centro de Pesquisa em Produto e  
Desenvolvimento – CEPED

Universidade Luterana do Brasil

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de  
Materiais e Processos Sustentáveis

Canoas – Rio Grande do Sul

<http://lattes.cnpq.br/3862879352853151>

**RESUMO:** O biodiesel é um biocombustível utilizado em motores de combustão interna com ignição por compressão, em substituição total ou parcial ao diesel fóssil. Comparado a este último, o biodiesel apresenta vantagens ambientais, econômicas e de performance. Entretanto, tem maior tendência à oxidação e a formar cristais a baixas temperaturas. O ponto de fluidez, temperatura em que o líquido perde a capacidade de escoar quando submetido ao resfriamento, é uma das formas de avaliar-se o comportamento a frio do biodiesel. Neste trabalho, biodieseis derivados de óleos de soja, girassol, algodão, canola, milho, abacate, cártamo, chia e maracujá, banha suína e gordura de babaçu tiveram seus pontos de fluidez, viscosidades e densidades determinados. As propriedades físicas foram correlacionadas às composições destes biodieseis. Os pontos de fluidez mostraram-se fortemente dependentes da natureza da matéria prima. A tendência à



cristalização é menor em biodieseis com alto teor de cadeias curtas, como o de babaçu ou mais insaturados, como de canola. As viscosidades são influenciadas em menor grau pela composição do biodiesel. Mesmo assim, é possível afirmar que cadeias mais curtas diminuem a viscosidade e que o efeito contrário é observado quando cresce o teor de cadeias insaturadas. Por fim, a densidade mostrou-se pouco afetada pela composição.

**PALAVRAS-CHAVE:** biodiesel, ponto de fluidez, viscosidade, óleos, gorduras

## POUR POINT, VISCOSITY, AND DENSITY OF METHYL BIODIESEL DERIVED FROM OILS AND FATS

**ABSTRACT:** Biodiesel is a biofuel used in compression ignition internal combustion engines as total or partial substitute for fossil diesel. Compared to the last one, biodiesel presents environmental, economics, and performance advantages. However, it has higher tendency to be oxidized by the air, or to crystalize at lower temperatures. Pour point is the temperature that the liquid stops flowing when chilled, and it is one of the alternatives to evaluate the biodiesel cold properties. In this paper, biodiesels made from soy, sunflower, cotton, canola, corn, avocado, safflower, chia, and passion fruit oils, and pork lard and babassu fat had their pour point, viscosity, and density measured. The physical properties were correlated to the biodiesels compositions. Pour point is closely dependent on the feedstock nature. The tendency to crystalize is lower in biodiesels with high content of short chains, as babassu, or unsaturated chains, as canola. Viscosities are less affected by the biodiesel composition. However, it is possible to claim that short chain fatty esters biodiesels have lower viscosities. The opposite is observed in the high content of unsaturated chain ones. Finally, densities were not extensively influenced by the biodiesel composition.

**KEYWORDS:** biodiesel, pour point, viscosity, oils, fats

## 1 | INTRODUÇÃO

O biodiesel é um biocombustível utilizado em motores de combustão interna com ignição por compressão, em substituição total ou parcial ao diesel fóssil (PINTO et al., 2005; RAMOS et al., 2017). O principal processo de produção do biodiesel é a reação de transesterificação alcalina de óleos e gorduras. Na reação, os óleos e as gorduras, que são essencialmente formados por triglicerídeos, reagem com um álcool, etanol ou metanol, na presença de um catalisador. A reação gera uma mistura de ésteres graxos e glicerina.

No Brasil, o biodiesel foi introduzido na matriz energética no ano de 2005, com a permissão de seu uso opcional em misturas de até 2 % com o diesel (B2). Em 2008, tornou-se obrigatório. Desde então, o teor vem subindo gradativamente até os 12 % (B12) praticados desde março de 2020 (ANP, 2020a).

A princípio, a maior parte das fontes graxas comerciais pode ser empregada na produção de biodiesel. No Brasil, em 2019, o óleo de soja e o sebo bovino representaram cerca de 68 e 11 % da produção de biodiesel. As gorduras de porco e frango, e os óleos de algodão, dendê

e milho, juntos, contribuíram com outros 7,5 % (ANP, 2020b).

Além de ser renovável e biodegradável, o biodiesel apresenta muitas outras vantagens frente aos combustíveis fósseis. Do ponto de vista ambiental, contribui menos para o efeito estufa e a chuva ácida, e reduz as emissões de hidrocarbonetos e material particulado para a atmosfera (SAKTHIVEL et al., 2018). Com relação aos aspectos econômicos, incentiva a produção agrícola e o desenvolvimento rural, incluindo a agricultura familiar, além de diminuir a necessidade da importação de petróleo e seus derivados (DEMIRBAS, 2008). Além disso, apresenta diversas propriedades superiores ao diesel, como ponto de fulgor, número de cetano e lubricidade mais elevados, o que garante um desempenho melhor e mais seguro (OTHMAN et al., 2017; SAKTHIVEL et al., 2018). Evidentemente, há desvantagens também, em particular, a menor estabilidade à oxidação (LANJEKAR; DESHMUKH, 2016; YAAKOB et al., 2014) e a tendência à cristalização em temperaturas mais baixas (DWIVEDI; SHARMA, 2014; LANJEKAR; DESHMUKH, 2016) better oxidative stability and cold flow properties. The physicochemical properties of biodiesel strongly depend on their fatty acid composition. A high percentage of unsaturated fatty acid in biodiesel is correlated with higher NOx emissions, poor oxidative stability and better cold flow properties. The presence of saturated fatty acids (SFA). As duas propriedades são altamente dependentes da natureza da matéria prima (SINGH et al., 2019; YAŞAR, 2020).

O comportamento do biodiesel a baixas temperaturas é avaliado por meio de diversos tipos de ensaios. Um deles é o ponto de fluidez, que é a temperatura em que o líquido perde por completo a capacidade de escoamento (KNOTHE; RAZON, 2017; SIERRA-CANTOR; GUERRERO-FAJARDO, 2017). Neste trabalho, biodieseis derivados de óleos de soja, girassol, algodão, canola, milho, abacate, cártamo, chia e maracujá, banha suína e gordura de babaçu tiveram seus pontos de fluidez, viscosidades e densidades determinados. As propriedades físicas foram correlacionadas às composições destes biodieseis.

## 2 | PARTE TEÓRICA

Os triglicerídeos (TG), constituintes majoritários dos óleos e gorduras, são ésteres de ácidos graxos (AG) com glicerol. Na forma associada, isto é, nos triglicerídeos, ou na forma livre (AGL), os ácidos graxos apresentam características estruturais bastante peculiares. Em geral, suas cadeias contêm número par de carbono, que varia de 6 a 24. Quando apresentam ligações duplas, de uma a quatro, a geometria é cis, exceto em poucos casos. É comum o uso da notação CX:Y para designá-los, na qual X e Y são os números de carbono e de ligações insaturadas, respectivamente. Nos triglicerídeos, os diversos ácidos graxos apresentam-se em variados arranjos e combinações. Os ácidos graxos mais comuns são o palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), oleico (C18:1) e linoleico (C18:2). A Tabela 1 apresenta a composição alguns óleos e gorduras comerciais.

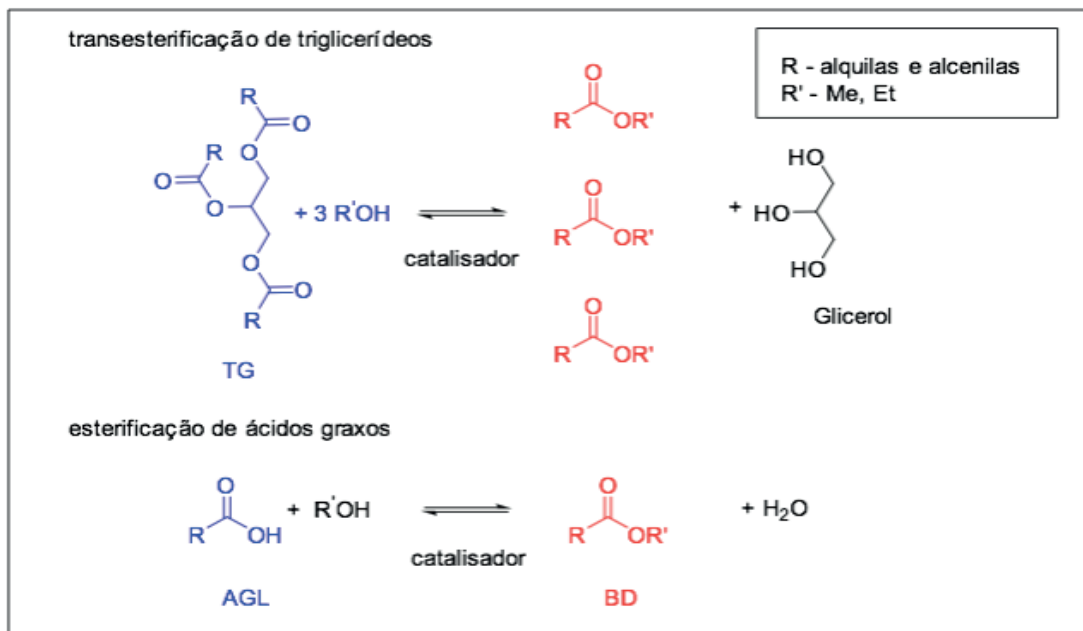
	Abacate	Algodão	Banha	Babaçu	Canola	Cártamo	Chia	Girassol	Maracujá	Milho	Soja
C8:0				4,1							
C10:0				1,7							
C12:0				45							
C14:0			1,3	18,8	0,1	0,1		0,1			0,1
C16:0	22	28,7	22,6	10,3	4,8	8,2	6,7	6,6	14	11,9	10,5
C16:1	12,5		3,5		0,2	0,1	0,1	0,1		0,1	0,1
C18:0		0,9	9,2	2,3	1,3	2,5	2,5	2,9	7	1,2	2
C18:1	45,2	13	41,8	16,5	64,5	14,2	5,5	33,8	20	35,9	24,9
C18:2	9,7	57,4	17,4	1,3	20,9	74,3	20,9	55	50	48,3	53,4
C18:3			0,5		5,2	0,1	64,3	0,2	1		4,6
outros	10,6	0	3,7	0	3	0,5	0	1,3	8	2,6	4,4
S SCFA	0	0	1,3	69,6	0,1	0,1	0	0,1	0	0	0,1
S SFA	22	29,6	33,1	82,2	6,2	10,8	9,2	9,6	21	13,1	12,6
S MUFA	57,7	13	45,3	16,5	64,7	14,3	5,6	33,9	20	36	25
S PUFA	9,7	57,4	17,9	1,3	26,1	74,4	85,2	55,2	51	48,3	58

Tabela 1 – Composição de óleos e gorduras em teores relativos de ácidos graxos.

S SCFA – somatório dos teores de ácidos graxos de cadeias curtas; S SFA – somatório dos teores de ácidos graxos saturados; S MUFA – somatório dos teores de ácidos graxos monoinsaturados; S PUFA – somatório dos teores de ácidos graxos poli-insaturados

Óleos são líquidos a temperatura ambiente apresentando alto teor de cadeias insaturadas. Gorduras, ao contrário, são sólidas, com teores de ácidos graxos saturados acima de 30 %, em geral, como na banha, por exemplo. O óleo de canola (DE OLIVEIRA et al., 2013) contém 65 % de ácido oleico (C18:1). Nos óleos de abacate (SANTANA et al., 2019) e algodão (SANLI; CANAKCI, 2008), esta concentração cai para 40 % aproximadamente. Por outro lado, nestes óleos, o ácido palmítico está presente em 22 % e 29 % respectivamente. Ainda assim, o teor de poli-insaturados é baixo, ao contrário do que ocorre com os demais (DE OLIVEIRA et al., 2013). Os óleos de cártamo (HOEKMAN et al., 2012) e chia (ZANQUI et al, 2014) são notadamente diferentes. O primeiro contém 74 % de ácido linoleico (C18:2) enquanto o último, 64 % de ácido linolênico (C18:3). Por fim, a gordura de babaçu, a exemplo do que ocorre com as de outras palmáceas, difere-se dos óleos e gorduras comerciais comuns pelo teor de ácidos graxos com cadeias mais curtas e saturadas de até 14 carbonos, cerca de 70 %.

O biodiesel é obtido por transesterificação de TG ou por esterificação de AGL, Esquema 1. Os triglicerídeos são matéria primas mais abundantes e a transesterificação é o processo mais empregado industrialmente.



Esquema 1 – Obtenção de biodiesel (BD): transesterificação de triglicerídeos (TG), superior, e esterificação de ácidos graxos livres (AGL), inferior.

A transesterificação de TG ocorre em três ciclos, os quais correspondem à alcoólise de cada grupo acila. Assim, a estequiometria da reação exige três unidades do álcool para cada unidade de TG. Nestas condições, a conversão não é suficientemente alta e um excesso do álcool é normalmente utilizado para deslocar o equilíbrio químico no sentido dos produtos. A reação é lenta e requer o emprego de catalisador e temperatura (PINTO et al., 2005; RAMOS et al., 2017; SCHUCHARDT et al., 1998).

Os ésteres graxos obtidos são menos viscosos do que a matéria prima da qual são obtidos e suas propriedades aproximam-se mais das do diesel. A presença de ligações olefínicas, ausentes nos hidrocarbonetos que formam o diesel, provocam um aumento da taxa de oxidação ao ar, especialmente quando matérias primas de alto teor de cadeias poli-insaturadas, como os óleos de soja, milho e girassol, são usadas (HOEKMAN et al., 2012; SAJJADI et al., 2016; SINGH et al., 2019; YAAKOB et al., 2014).

Biodieseis derivados de gorduras como a banha e o sebo são menos suscetíveis à degradação pelo ar. Por outro lado, as longas cadeias saturadas apresentam pontos de fusão mais altos que as insaturadas e tendem a cristalizar. Ao ser resfriado, a partir de uma dada temperatura, o líquido formado pela mistura dos ésteres graxos produz pequenos cristais, que crescem e se acumulam. Com a queda da temperatura, a massa sólida que vai se formando, aos poucos, perde sua capacidade de escoamento. Para um combustível, este é um problema sério, especialmente em regiões de clima frio. No motor, os cristais formados entopem filtros e causam mau funcionamento (DUNN, 2020; LANJEKAR; DESHMUKH, 2016; SIERRA-CANTOR; GUERRERO-FAJARDO, 2017; SINGH et al., 2019; YAŞAR, 2020).

O comportamento a frio do biodiesel é estimado, em geral, pelos pontos de névoa (CP, *Cloud Point*) de entupimento de filtro a frio (CFPP, *Cold Filter Plugging Point*) e de fluidez (PP, *Pour Point*). Ponto de névoa é a temperatura em que se observa a formação do primeiro

cristal quando um líquido é submetido ao resfriamento em condições padronizadas (ASTM INTERNATIONAL, 2016). Ponto de fluidez é a temperatura em que o líquido, ao ser resfriado em condições padronizadas, perde a capacidade de escoamento (ASTM INTERNATIONAL, 2017b). Ponto de entupimento de filtro a frio, por sua vez, é a temperatura em que um dado volume do líquido, ao ser resfriado em condições padronizadas, ultrapassa o tempo de 60 s para atravessar um dispositivo de filtração (ASTM INTERNATIONAL, 2017a). Dos três parâmetros o CP é o mais alto e o PP, o mais baixo (NAINWAL et al., 2015; SIERRA-CANTOR; GUERRERO-FAJARDO, 2017). Biodieseis apresentam PP no intervalo de -11 a 13 oC, significativamente mais altos do que o diesel, cuja cujo intervalo típico corresponde a -36 a -30 oC (LANJEKAR; DESHMUKH, 2016).

A viscosidade cinemática ( $\nu$ ) é estimada a partir do tempo em que um dado volume de líquido escoar por força da gravidade através do tubo calibrado do viscosímetro (ASTM INTERNACIONAL, 2017). É a habilidade que o líquido tem de fluir. O biodiesel é cerca de dez vezes menos viscoso do que os óleos do qual são produzidos (DE OLIVEIRA et al., 2013). Mesmo assim, em média, 1,6 vez mais viscoso do que o diesel fóssil. Combustíveis de maior viscosidade mostram problemas de atomização durante a etapa de injeção, o que é acompanhado por combustão incompleta e consequente formação de resíduos de carbono no motor e a emissão de material particulado (SAJJADI et al., 2016; SAKTHIVEL et al., 2018).

O biodiesel apresenta densidade ligeiramente superior ao do diesel fóssil. A densidade decresce com o tamanho da cadeia, mas aumenta com o teor de insaturações (HOEKMAN et al., 2012; KNOTHE; RAZON, 2017; RAMÍREZ-VERDUZCO et al., 2012; SAJJADI et al., 2016).

## 3 | PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1 Amostras de biodiesel

Os biodieseis metílicos de óleos de abacate, algodão, banha, babaçu, canola, cártamo, chia, girassol, maracujá, milho (teor de ésteres igual ou superior a 97,6 %) foram fornecidos pelo CEPED (Centro de Pesquisa em Produto e Desenvolvimento, Canoas – RS).

### 3.2 Fabricação do determinador de ponto de fluidez

O determinador de ponto de fluidez foi fabricado com as dimensões descritas na norma ASTM D97-17 (ASTM INTERNATIONAL, 2017b). O equipamento foi produzido utilizando plataformas de baixo custo *open source* e materiais recicláveis. Um arduino UNO foi implementado juntamente com um display 16 x 2 de cristal líquido. Sensores de temperatura DS18B20 (Maxim Integrated) foram utilizados devido a sua estabilidade e larga escala de operação (-55 a 125 °C). Um software de controle foi escrito em ambiente de desenvolvimento integrado (IDE, versão 1.8.4). A estrutura do equipamento foi impressa em impressora 3D. O recipiente do banho foi revestido com poliestireno expandido de 10 mm para o isolamento adequado. Uma jaqueta cilíndrica em ferro com revestimento galvânico e fundo de cortiça

foi introduzida para proteger o tubo de ensaio do banho de resfriamento. O equipamento é mostrado na Figura 1.

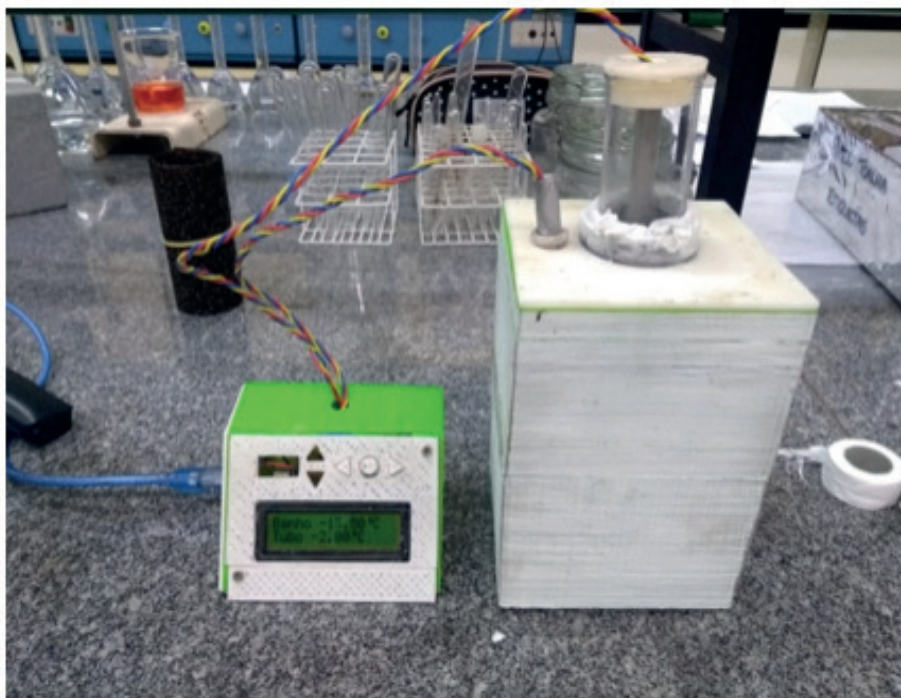


Figura 1 – Determinador do ponto de fluidez.

### 3.3 Determinação do ponto de fluidez

Os pontos de fluidez foram determinados segundo a norma ASTM D97-17 (ASTM INTERNATIONAL, 2017b). Uma mistura de gelo seco e etanol foi utilizada como banho de resfriamento (-51 °C). Amostras à temperatura ambiente foram introduzidas no tubo de ensaio mergulhado no banho de resfriamento. A fluidez foi monitorada em intervalos de 3 °C a partir de 12 °C. O tubo é retirado do banho e colocado na horizontal. A temperatura em que não mais se observa o movimento do líquido é o ponto de fluidez. Os ensaios foram realizados em triplicata.

### 3.4 Viscosidade cinemática a 40 °C.

As viscosidades foram determinadas a 40 °C em um tubo Cannon-Fensk 75 (constante 0,00661 cSt s<sup>-1</sup>) segundo a norma ASTM D445-06 (ASTM INTERNATIONAL, 2006). Os ensaios foram realizados em triplicata.

### 3.5 Massa específica a 20 °C

As massas específicas foram determinadas a 20 °C com densímetro (Incoterm, modelo 5598 - 0,7 a 1 g mL<sup>-1</sup> com resolução de 0,003) segundo a norma ASTM D 1298 – 99 (ASTM INTERNATIONAL, 2005). Os ensaios foram realizados em triplicata.

## 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Ponto de fluidez

O ponto de fluidez é facilmente observado durante a execução do ensaio. Formado por misturas de ésteres graxos, o biodiesel não tem um ponto de fusão, mas, ao contrário uma faixa larga de temperatura, 6 a 9 oC, desde que os primeiros cristais são observados até a perda total da capacidade de escoamento com o resfriamento. Os pontos de fluidez das onze amostras foram estimados entre 9 e -9 oC. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos e os dados da literatura para comparação.

Biodiesel	PP (oC)	
Abacate	-3	
Algodão	6	3 (KEERA et al., 2011), 5 (SAJJADI et al., 2016), 6 (SANLI; CANAKCI, 2008)
Babaçu	-6	
Banha	9	
Canola	-9	-8 (SAJJADI et al., 2016), -6 (HOEKMAN et al., 2012)
Cártamo	-3	-7 (SAJJADI et al., 2016)
Chia	-3	
Girassol	-6	-2 (HOEKMAN et al., 2012; SAJJADI et al., 2016), -5 (SORIANO et al., 2006)
Maracujá	-3	-5 (SORIANO et al., 2006)
Milho	-3	-2 (HOEKMAN et al., 2012), -8 (SAJJADI et al., 2016)
Soja	-3	-2 (SORIANO et al., 2006), -3 (SAJJADI et al., 2016), -4 (HOEKMAN et al., 2012)

Tabela 2 – Pontos de fluidez (PP) de biodieseis metílicos derivados de óleos e gorduras.

Os pontos de fluidez mais altos foram estimados para os biodieseis de banha suína e de óleo de algodão, 9 e 6 °C respectivamente. De fato, ambos são ricos em cadeias saturadas, acima de 30 %. Em contraste, o biodiesel de gordura de babaçu perdeu a fluidez a -6 °C, embora o teor de cadeias saturadas seja de 82 %. Neste caso, torna-se evidente o efeito do tamanho da cadeia, que no biodiesel de babaçu são majoritariamente inferiores a 16 carbonos. Os pontos de fluidez mais baixos foram observados nos biodieseis de canola e girassol, -9 e -6 °C respectivamente, o que é atribuído aos baixos teores de cadeias saturadas. Os biodieseis de óleos de cártamo e chia apresentaram pontos de fluidez de -3 °C, apesar do baixo teor de ésteres saturados. Nestes casos, entretanto, o teor de linolenato (C18:3) é superior a 70 %, o que os distingue dos demais biodieseis cuja perda da capacidade de escoamento ocorre na mesma temperatura.

O biodiesel comercializado no país deve atender à lista de especificações técnicas da ANP. A resolução 45 de 2014 (ANP, 2014) define o CFPP como propriedade a frio para caracterização do biodiesel. O valor varia em função dos meses do ano e a região do país. No caso mais rígido, o CFPP não pode ser inferior a 5 oC nos estados da região sul durante os meses de inverno. Não há uma relação direta entre o PP e o CFPP, mas o primeiro é

sempre inferior ao segundo. Assim, pode-se concluir que os biodieseis de algodão e banha não atenderiam a especificação nos meses e regiões de clima mais frio.

As viscosidades cinemáticas ( $\nu$ ), Tabela 3, foram encontradas entre 4,4 e 4,9 cSt para todos os biodieseis, exceto aqueles derivados de babaçu, girassol e banha. No primeiro caso, o valor de 3,16 é explicado com o alto teor de cadeias mais curtas. De fato, forças de Van der Waals menos intensas devem diminuir a interação entre as moléculas e, por consequência, reduzir a viscosidade. No último, as cadeias saturadas ordenam-se mais facilmente, o que eleva tanto o ponto de fluidez quanto a viscosidade. O resultado obtido para o biodiesel de girassol, entretanto, surpreendeu, visto que sua composição se aproxima aos derivados dos óleos de soja ou de milho, mostrando-se superior, inclusive, ao do biodiesel de banha. A especificação da ANP determina que a viscosidade a 40 °C deve atender ao intervalo de 3 a 6 cSt, o que foi observado em todos os biodieseis estudados.

Biodiesel	$\nu$ (cSt)	
Abacate	4,40	4,69 (AJUÁREZ-MORÁN et al., 2016)
Algodão	4,52	4,07 (SANLI; CANAKCI, 2008), 4,19 (SAJJADI et al., 2016; HOEKMAN et al., 2012), 4,89 (KEERA et al., 2011)
Babaçu	3,16	4,2 (SAJJADI et al., 2016)
Banha	5,17	
Canola	4,80	4,38 (HOEKMAN et al., 2012), 4,42 (SAJJADI et al., 2016)
Cártamo	4,36	4,18 (SAJJADI et al., 2016)
Chia	4,64	
Girassol	5,44	3,75 (SORIANO et al., 2006), 4,26 (SAJJADI et al., 2016), 4,42 (HOEKMAN et al., 2012)
Maracujá	4,34	3,7 (FARIAS et al., 2011), 3,81 (IHA et al., 2018)
Milho	4,90	4,19 (HOEKMAN et al., 2012; SAJJADI et al., 2016)
Soja	4,58	3,58 (SORIANO et al., 2006), 4,15 (SAJJADI et al., 2016), 4,26 (HOEKMAN et al., 2012)

Tabela 3 – Viscosidade ( $\nu$ ) de biodieseis metílicos derivados de óleos e gorduras

A Tabela 4 apresenta as densidades a 20 °C. Os valores foram estimados no intervalo de 0,865 e 0,879 e mostraram-se menos influenciados pela natureza da matéria prima. Como esperado, os mais ricos em cadeias saturadas, biodieseis de babaçu e banha, são os menos densos. O biodiesel de chia, rico em linolenato, por sua vez, o que apresentou maior densidade. A resolução 45 da ANP estabelece o intervalo de 0,85 a 0,90 g mL<sup>-1</sup>.

Biodiesel	$r$ (g mL <sup>-1</sup> )	
Abacate	0,870	0,876 (AJUÁREZ-MORÁN et al., 2016)
Algodão	0,874	0,875 (SANLI; CANAKCI, 2008), 0,888 (KEERA et al., 2011)
Babaçu	0,865	
Banha	0,865	0,887 (OTHMAN et al., 2017)
Canola	0,877	0,878 (OTHMAN et al., 2017), 0,883 (HOEKMAN et al., 2012)



Cártamo	0,868	0,879 (OTHMAN et al., 2017)
Chia	0,879	
Girassol	0,877	0,869 (SAJJADI et al., 2016)
Maracujá	0,878	
Milho	0,874	0,883 (HOEKMAN et al., 2012; SAJJADI et al., 2016)
Soja	0,877	0,87 (SORIANO et al., 2006), 0,882 (HOEKMAN et al., 2012; SAJJADI et al., 2016)

Tabela 4 – Densidade ( $\rho$ ) a 20 °C de biodieseis metílicos derivados de óleos e gorduras

## 5 | CONCLUSÃO

Biodieseis derivados de onze óleos e gorduras diferentes tiveram seus pontos de fluidez, viscosidades e densidades determinados. Os pontos de fluidez mostraram-se fortemente dependentes da natureza da matéria prima. A tendência à cristalização é menor em biodieseis com alto teor de cadeias curtas, como o de babaçu ou mais insaturados, como de canola. As viscosidades são influenciadas em menor grau pela composição do biodiesel. Mesmo assim, é possível afirmar que cadeias mais curtas diminuem a viscosidade e que o efeito contrário é observado quando cresce o teor de cadeias insaturadas. Por fim, a densidade mostrou-se pouco afetada pela composição.

## REFERÊNCIAS

AJUÁREZ-MORÁN, L. A. et al. **Análisis de la producción de biodiesel por transesterificación a partir de aceites crudos de pilpas de aguacate (Persea americana MILL var. Hass, flerte y criollo) de clase III.** *Interciencia*, v. 41, n. 11, p. 774–780, 2016.

ANP. **Evolução do percentual de teor de biodiesel presente no diesel fóssil no Brasil.** Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>, acessado em abril de 2020.

\_\_\_\_\_. **Informações do mercado.** Disponível em: <http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel/informacoes-de-mercado>, acessado em abril de 2020.

\_\_\_\_\_. **RANP 45 - 2014.** Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2014/agosto&item=ranp-45-2014>, acessado em abril de 2020.

ASTM INTERNACIONAL. **Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products and Liquid Fuels.** West Conshohocken, 2017.

\_\_\_\_\_. **D 1298 – 99 Standard Test Method for Density , Relative Density (Specific Gravity ) , or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products.** West Conshohocken, 2005.

\_\_\_\_\_. **D2500 – 16b Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products and Liquid Fuels.** West Conshohocken, 2016.

\_\_\_\_\_. **D445-06 Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity).** West Conshohocken, 2006.

\_\_\_\_\_. **D6371 – 17 Standard Test Method for Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels.**

West Conshohocken, 2017a.

\_\_\_\_\_. **D97 – 17 Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products.** . West Conshohocken, 2017b.

DE OLIVEIRA, D. M.; et al. **Obtenção de biodiesel por transesterificação em dois estágios e sua caracterização por cromatografia gasosa: óleos e gorduras em laboratório de química orgânica.** *Química Nova*, v. 36, n. 5, p. 734–737, 2013.

DEMIRBAS, A. **Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections.** *Energy Conversion and Management*, v. 49, n. 8, p. 2106–2116, 2008.

DUNN, R. O. **Correlating the cold filter plugging point to concentration and melting properties of fatty acid methyl ester (biodiesel) admixtures.** *Energy and Fuels*, v. 34, n. 1, p. 501–515, 2020.

DWIVEDI, G.; SHARMA, M. P. **Impact of cold flow properties of biodiesel on engine performance.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 31, p. 650–656, 2014.

Farias, R. M. C.; et al. **Evaluation of the thermal stability of biodiesel blends of castor oil and passion fruit.** *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 106, p. 651–655, 2011.

Hoekman, S. K. et al. **Review of biodiesel composition, properties, and specifications.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 1, p. 143–169, 2012.

Iha, O. K.; et al. **Extraction and characterization of passion fruit and guava oils from industrial residual seeds and their application as biofuels.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 29, n. 10, p. 2089–2095, 2018.

KEERA, S T; S et al. **Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using alkaline catalyst.** *Fuel*, v. 90, n. 1, p. 42–47, 2011.

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. **Biodiesel fuels.** *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 58, p. 36–59, 2017.

LANJEKAR, R. D.; DESHMUKH, D. **A review of the effect of the composition of biodiesel on NOx emission, oxidative stability and cold flow properties.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 54, p. 1401–1411, 2016.

NAINWAL, S.; S et al. **Cold flow properties improvement of Jatropha curcas biodiesel and waste cooking oil biodiesel using winterization and blending.** *Energy*, v. 89, p. 702–707, 2015.

Othman, M. F.; A et al. **Green fuel as alternative fuel for diesel engine: A review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 80, p. 694–709, 2017.

Pinto, A. C.; G et al. **Biodiesel: an overview.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 16, n. 6 B, p. 1313–1330, 2005.

RAMÍREZ-VERDUZCO, L. F. et al. **Predicting cetane number , kinematic viscosity , density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition.** *Fuel*, v. 91, p. 102–111, 2012.

Ramos, L. P. et al. **Biodiesel: raw materials, production technologies and fuel properties.** *Revista Virtual de Química*, v. 9, n. 1, p. 317–369, 2017.

Sajjadi, B.; et al. **A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel : Composition , specifications and prediction models.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 63, p. 62–92, 2016.

Sakthivela, R.; et al. **A review on the properties, performance and emission aspects of the third generation biodiesels.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 82, n. 5, p. 2970–2992, 2018.

SANLI, H.; CANAKCI, M. **Effects of different alcohol and catalyst usage on biodiesel production from different vegetable oils.** *Energy and Fuels*, v. 22, n. 4, p. 2713–2719, 2008.

Santana, I.; et al. **Hass avocado (*Persea americana* Mill.) oil enriched in phenolic compounds and tocopherols by expeller-pressing the unpeeled microwave dried fruit.** *Food Chemistry*, v. 286, p. 354–361, 2019.

SCHUCHARDT, U.; et al. **Transesterification of vegetable oils: a review.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 9, n. 1, p. 199–210, 1998.

SIERRA-CANTOR, J. F.; GUERRERO-FAJARDO, C. A. **Methods for improving the cold flow properties of biodiesel with high saturated fatty acids content: A review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 72, p. 774, 2017.

Singh, D.; et al. **Chemical compositions, properties, and standards for different generation biodiesels: A review.** *Fuel*, v. 253, p. 60–71, 2019.

SORIANO, N. U; M et al. **Ozonized vegetable oil as pour point depressant for neat biodiesel.** *Fuel*, v. 85, p. 25–31, 2006.

Yaakob, Z.; et al. **A review on the oxidation stability of biodiesel.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 35, p. 136–153, 2014.

YAŞAR, F. **Comparision of fuel properties of biodiesel fuels produced from different oils to determine the most suitable feedstock type.** *Fuel*, v. 264, 2020.

ZANQUI, A. B.; D et al. **Subcritical Extraction of *Salvia hispanica* L. Oil with N-Propane: Composition, Purity and Oxidation Stability as Compared to the Oils Obtained by Conventional Solvent Extraction Methods.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 26, n. 2, p. 282–289, 2014.

## ABSORÇÃO DE IMPACTO EM PAINÉIS HONEYCOMB DE BAMBU

Data de aceite: 15/07/2020

Data de submissão: 16/04/2020

Pato Branco - Paraná

<http://lattes.cnpq.br/8385686899868293>

### **Wellington Bazarim Verissimo**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná -  
Campus Pato Branco  
Pato Branco - Paraná  
<http://lattes.cnpq.br/9674873189113463>

### **Pedro Franchi Ruiz**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná -  
Campus Pato Branco  
Pato Branco - Paraná  
<http://lattes.cnpq.br/2417668104522714>

### **Felipe Frizon**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná -  
Campus Pato Branco  
Pato Branco - Paraná  
<http://lattes.cnpq.br/8738863650424815>

### **Sullivam Prestes de Oliveira**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná -  
Campus Pato Branco  
Pato Branco - Paraná  
<http://lattes.cnpq.br/1398833951629537>

### **Bruno Bellini Medeiros**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná -  
Campus Pato Branco  
Pato Branco - Paraná  
<http://lattes.cnpq.br/6045536501621727>

### **Fabiano Ostapiv**

Universidade Tecnológica Federal do Paraná -  
Campus Pato Branco

**RESUMO:** Painéis sanduíche são uma classe de compósitos estruturais utilizadas em diversas aplicações, compostos geralmente por uma camada intermediária de material menos denso, denominado como núcleo, que separa as duas camadas externas chamadas de faces que são compostas pelas lâminas de fibra de vidro, as quais garantem a rigidez estrutural do compósito, atuando em conjunto com a resina que será utilizada no processo. O trabalho trata-se do desenvolvimento de um compósito do tipo sanduíche utilizando-se do bambu como material para o núcleo inercial, feito em dois lotes de corpos de prova laminados com fibra de vidro, sendo um deles laminado com resina sintética termofixa estrutural epóxi e outro com resina de poliuretano derivada do óleo de mamona, sendo que esta apresenta maior grau de sustentabilidade e boa capacidade de adquirir a forma desejada a partir da propriedade de flexibilidade. O objetivo é determinar a capacidade de absorção de impacto destes painéis compósitos nos dois casos.

**PALAVRAS-CHAVE:** colmos de bambu. painéis “honeycomb”. fibra de vidro. painéis sanduíche. resina.

**ABSTRACT:** Sandwich panels are a class of structural composites used in various applications, usually composed of an intermediate layer of a less dense material, called core, which separates the two outer layers called faces that are composed of fiberglass, which ensure the composite structural rigidity, acting combined with the resin that will be used in the process. The work is about developing a sandwich-type composite using bamboo as inertial core material, made in two lots of specimen using fiberglass as faces, one of them being laminated using epoxy resin and other using castor oil derived polyurethane resin, the castor oil has a better sustainability degree and a good ability to acquire the desired shape. The objective is to determine the impact absorption capability of these composite panels in both cases.

**KEYWORDS:** bamboo culms. “*honeycomb*” panels. fiberglass. “sandwich” panels. resin.

### 1 | INTRODUÇÃO

Painéis tipo *honeycomb* são formados por camadas finas moldadas no formato de células hexagonais, podendo ser agrupadas em outras formas, que se encaixam com os eixos orientados perpendicularmente aos planos da face. Entre as propriedades, as mais relevantes são as resistências à compressão e flexão. Projetado para aplicação em diversos produtos que necessitam de alta tecnologia e performance, o *honeycomb* é uma ótima opção para aplicações estruturais, fornecendo uma excelente relação de resistência por massa, sendo também, ecológica e economicamente atrativo para a comercialização. Podem ser utilizados nas áreas naval, automobilística, aeronáutica, dentre outras (Callister, 2002).

O bambu é considerado um material sustentável, por ser renovável, sequestrador de gás carbônico, além de ser facilmente incorporável na natureza ao final do seu ciclo de vida. Além disso, seus colmos, principal parte aérea da planta, podem ser usados como matéria prima para a fabricação de muitos produtos industrializados, entre eles painéis compósitos do tipo placas laminadas. Grande parte desse bambu é utilizado na fabricação *wood frame*, sendo que o aumento na utilização dessa técnica provoca um crescimento no uso de novos painéis estruturais no setor construtivo.

A resina de poliuretano (PU) obtida a partir do óleo de mamona apresenta várias vantagens em relação a outros tipos de polímeros derivados de vegetais, especialmente por sua matéria-prima não ser utilizada no setor alimentício. Ela também proporciona uma grande versatilidade de produtos, dependendo da maneira como o óleo é processado (Azevedo, 1999). Essa resina apresenta como principais propriedades boa durabilidade, elasticidade, resistência a raios ultravioleta e ao intemperismo e ótima penetração nos poros das superfícies garantindo aderência (Imperveg).

A resina epóxi, apresenta excelentes propriedade mecânicas quando curada à temperatura ambiente e se curada em condições específicas pode proporcionar extrema resistência mecânica e alto módulo de elasticidade (E-Composites).

Tanto os colmos de bambu como os painéis do tipo *honeycomb* apresentam elevada relação de resistência por peso, sendo que, quando se une o material ao conjunto estrutural, este se comporta em alta performance, garantindo rigidez estrutural quando ensaiados em formato de painéis (placas). Tendo como objetivo ser uma alternativa com menor impacto ambiental para o setor de compósitos estruturais, tem como diferencial grande aplicabilidade e resistência mecânica considerável (Darzi et al, 2018).

O trabalho tem como objetivo a determinação da absorção de energia de impacto de painéis compósitos tipo sanduíche, produzidos em dois lotes laminados com fibra de vidro, sendo um deles laminado com resina sintética termofixa estrutural epóxi e outro com resina de poliuretano derivada do óleo de mamona.

## 2 | MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma descrito na figura 1 apresenta a sequência de processos realizados para a fabricação do compósito estrutural que foi utilizado durante os ensaios, sendo produzido um lote estatístico de 13 corpos de prova para cada variante de material adesivo, resina epóxi e de poliuretano, totalizando 26 corpos de prova. Estas etapas consistem na seleção de espécies, que é um dos fatores mais importantes neste processo, até os resultados obtidos através de ensaios pelo método Izod. Estas amostras possuem a geometria adaptada seguindo o modelo da norma ASTM D256, sem entalhe, com dimensões de base quadrada de 20 mm e comprimento de 200 mm, tendo as faces do painel orientadas na direção do impacto.

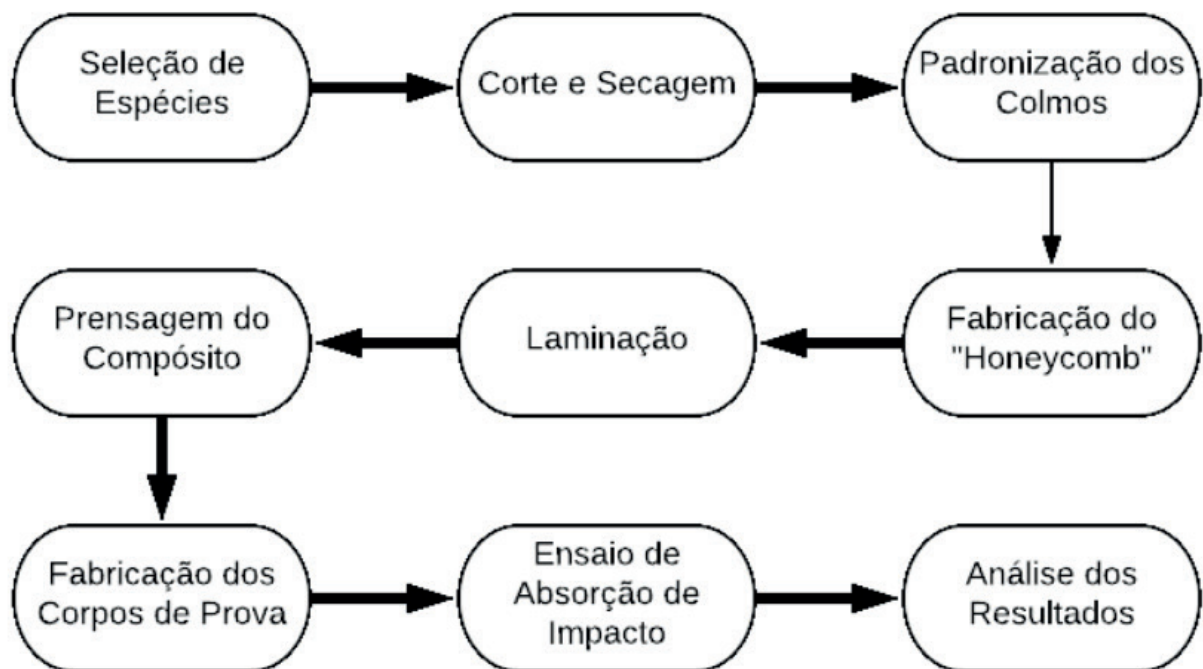


Figura 1 Fluxograma da fabricação dos corpos de prova. Fonte: Autoria Própria (2019)

Os núcleos dos painéis foram produzidos a partir dos colmos de bambu da espécie "*Drepanostachyum falcatum*", os quais foram cortados e armazenados em estufa, sob

aproximadamente 18°C e após esse processo foram mantidos em mufla obtendo uma umidade de 28% em relação a seu peso. Dentre os aspectos do bambu, está o desenvolvimento de fungos que, nesta espécie, começam a se desenvolver na parte externa do colmo durante os primeiros anos. Após 5 a 8 anos, o crescimento dos fungos e do mofo causam o colapso do colmo e a sua decadência. Desse modo, a utilização dos colmos se dá neste breve tempo de vida, prontos para a colheita entre 5 e 7 anos.

A padronização dos colmos foi feita a partir da triagem, onde foram separados em bambus verdes e maduros, observando-se também as variações nos diâmetros. O corte dos bambus selecionados foi feito a partir de serra de fita, com um diâmetro determinado de 20mm, facilitando a montagem dos painéis.

Os materiais adesivos aplicados neste trabalho foram: resina sintética termofixa estrutural epóxi e resina de poliuretano derivada do óleo de mamona. Utilizando duas camadas de tecido fibra de vidro – E, a espessura da face se encontra próximo a 0,4 mm.

Para o ensaio de Izod, foi utilizado a máquina demonstrada na Figura 2, elevando seu martelo em posição horizontal e dispendo os corpos de prova na parte inferior do equipamento.

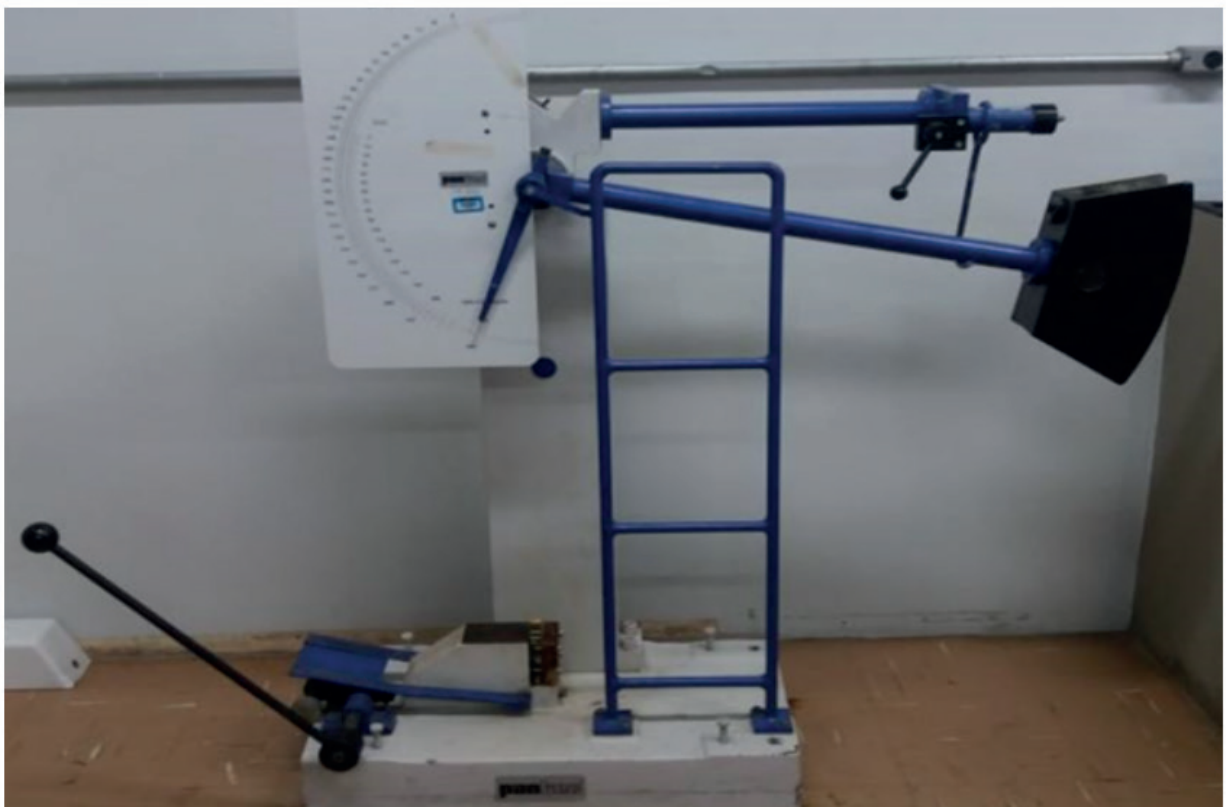


Figura 2 Equipamento utilizado para o ensaio Izod. Fonte: Autoria Própria (2019)

### 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, são mostrados os valores obtidos com a realização dos ensaios. Estes dados foram analisados de acordo com a norma ASTM especificada anteriormente. Na Tabela 1

é possível observar os resultados para o ensaio de Izod, onde foram estudados os corpos de prova feitos, primeiramente, com resina poliuretana de base vegetal, em seguida, feitos somente a partir da resina epóxi.

	Energia [J/m]	Desvio Padrão
Resina poliuretana derivada de óleo de mamona	78,25	±15,92
Resina sintética termofixa estrutural epóxi	82,625	±15,31

Tabela 1 Resultados do ensaio Izod.

Fonte: Autoria Própria (2019)

Com isso, é possível perceber que as amostras contendo resina epóxi apresentaram pequenas variações, se comparadas com a de poliuretano, com uma diferença de 5,29%.

## 4 | CONCLUSÕES

Ao utilizar matéria prima de fácil acesso e com grande potencial de produção em regiões tropicais, o trabalho apresentou grande autonomia de produção nacional, além de que o custo para obtenção de matéria prima reduz significativamente, já que o bambu pode ser cultivado em qualquer região brasileira.

Com a realização deste trabalho e as análises sobre o compósito, pôde-se observar que o principal modo de falha ocorre na interface, atuando também na separação da face e no núcleo de bambu. Ambos os adesivos demonstraram resistência ao impacto semelhante, porém, ao analisar os comportamentos durante o ensaio, observou-se que na resina epóxi ocorreu ruptura frágil, enquanto a resina PU não sofreu ruptura, demonstrando a grande capacidade elástica da mesma

Os painéis do tipo “honeycomb” produzidos a partir de colmos de bambu apresentam elevada relação de resistência por peso, ao passo que, ao unir este material ao conjunto estrutural, observa-se o comportamento de alta performance, garantindo a rigidez estrutural quando ensaiado em formato de painéis. Sendo essa uma alternativa no mercado dos compósitos estruturais, que apresenta resistência mecânica considerável, menor impacto ambiental e variados setores de aplicabilidade.

## REFERÊNCIAS

ASTM D256, **Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018. Acessado em: [www.astm.org](http://www.astm.org)

AZEVEDO, Elaine Cristina de. **Efeito da Radiação nas Propriedades Mecânicas do Adesivo de Poliuretano Derivado do Óleo de Mamona**. 2009. 153 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Pipe, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009

Callister, W. D., **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. John Wiley & Sons, Inc., 2002.



Darzi, S. et al. **Numerical Study on the Flexural Capacity of Ultra-High Composite Timber Sandwich Panels**. Composites Part B: Engineering, [S.L], v. 155, p. 212- 224, dez. 2018.

E-COMPOSITES, 2018. "**Barracuda Advanced Composites**". Barracuda. 20 jun. 2019. Acessado em: <[http://www.ecomposites.com.br/RESINA\\_EPOXY\\_AR260\\_ENDURECEDOR\\_AH260/prod-4587810/](http://www.ecomposites.com.br/RESINA_EPOXY_AR260_ENDURECEDOR_AH260/prod-4587810/)>

IMPERVEG®, 2018. "**Datasheet Imperveg AGT1315**." Polímeros Indústria e Comércio Ltda. 20 jun. 2019. Acessado em: <[www.imperveg.com.br](http://www.imperveg.com.br)>.

## **SOBRE O ORGANIZADOR**

**LEONARDO TULLIO:** Engenheiro Agrônomo (Centro de Ensino Superior dos Campos Gerais- CESCAGE/2009), Mestre em Agricultura Conservacionista – Manejo Conservacionista dos Recursos Naturais (Instituto Agrônômico do Paraná – IAPAR/2016). Atualmente, doutorando em Ciências do Solo pela Universidade Federal do Paraná – UFPR, é professor efetivo do Centro de Ensino Superior dos Campos Gerais – CESCAGE. Tem experiência na área de Agronomia e Geotecnologia. E-mail para contato: leonardo.tullio@outlook.com

## ÍNDICE REMISSIVO

### A

Adsorção 76, 77, 78, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 88, 89, 90, 91, 92

Anaeróbio 35

Análise Térmica 7, 51, 52, 57, 60

Aterros 25, 28, 30, 35

### B

Bioadsorventes 76, 77, 78, 80, 81, 82, 83, 86, 88, 89, 91, 92

Biocombustíveis 20, 24, 25, 26, 35, 37, 47, 50, 51, 53, 54, 62, 65, 70, 72, 73

Biodiesel 24, 36, 37, 38, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 65, 74, 91, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 100, 101, 102, 103, 104

Biodigestor 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35

Biogás 23, 24, 26, 28, 29, 30, 31, 33, 34, 35, 65

Biomassa 2, 6, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 28, 36, 38, 50, 52, 53, 54, 63, 64, 65, 66, 67, 71, 73, 76, 93, 105, 111, 112, 113

Bio-Óleo 53, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 74

Biorrefinarias 26, 63, 65

### C

Celulose 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 13, 15, 24, 66, 79, 92

Cogeração 22, 27

Colmos de Bambu 105, 107, 109

Corantes 76, 77, 78, 79, 81, 82, 83, 84, 87, 88, 89, 90, 91, 92

Crescimento Populacional 29, 64

### E

Efeito Cinético 3

Efeito Estufa 20, 23, 24, 30, 50, 53, 65, 95

Efluentes 1, 2, 5, 21, 22, 41, 76, 77, 78, 91

Energia 5, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 33, 34, 35, 53, 59, 62, 63, 64, 65, 107, 109

### F

Fibra de Vidro 105, 107, 108

### G

Gorduras 37, 38, 50, 52, 53, 54, 55, 58, 60, 61, 62, 67, 72, 93, 94, 95, 96, 97, 100, 101, 102, 103

## H

Hidrodesoxigenação 63, 64, 67, 68, 69, 71, 72, 73, 74

## M

Morfologia 2, 4, 7, 9, 10

## N

Nanocelulose 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 15

Nanopartículas 1, 2, 4, 13

## O

Óleos 24, 30, 37, 38, 50, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 66, 67, 72, 73, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 100, 101, 102, 103

## P

Painéis “Honeycomb” 105

Palmáceas 50, 51, 52, 57, 58, 59, 60, 96

Poder Calorífico 51, 52, 57, 59, 67

Ponto de Fluidez 93, 94, 95, 98, 99, 100, 101

Processos 1, 5, 7, 8, 9, 22, 23, 25, 36, 50, 54, 63, 65, 66, 67, 78, 90, 93, 107

Produção 3, 20, 22, 23, 24, 25, 26, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 38, 48, 52, 53, 54, 65, 70, 72, 73, 74, 78, 83, 91, 92, 94, 95, 109

## Q

Queima 22, 24, 25, 31, 59

## R

Recursos Renováveis 20

Regenerar 21

Resíduos 2, 3, 5, 7, 8, 9, 14, 15, 20, 21, 22, 23, 25, 26, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 38, 58, 64, 65, 66, 76, 77, 78, 92, 98

Resina 105, 106, 107, 108, 109, 110

## S

Silicato de Sódio 36, 37, 38, 42, 43, 44, 45, 47, 48

Sustentabilidade 27, 28, 35, 65, 105

## T

Toxicidade 4, 69

Transesterificação 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 45, 50, 52, 53, 55, 57, 61, 94, 96, 97, 103

## V

Viscosidade 51, 52, 56, 58, 59, 64, 66, 67, 93, 94, 98, 99, 101, 102

# Fontes de Biomassa e Potenciais Usos 2

 [www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)

 [contato@atenaeditora.com.br](mailto:contato@atenaeditora.com.br)

 @atenaeditora

 [www.facebook.com/atenaeditora.com.br](https://www.facebook.com/atenaeditora.com.br)

# Fontes de Biomassa e Potenciais Usos 2

 [www.atenaeditora.com.br](http://www.atenaeditora.com.br)

 [contato@atenaeditora.com.br](mailto:contato@atenaeditora.com.br)

 @atenaeditora

 [www.facebook.com/atenaeditora.com.br](https://www.facebook.com/atenaeditora.com.br)