



**INSTITUTO LATINO AMERICANO DE  
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E  
TERRITÓRIO (ILATIT)**

**ENGENHARIA QUÍMICA**

**MICROFIBRAS E NANOCRISTAIS DE CELULOSE CARBOXIMETILADA PARA  
PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO RESIDUAL DE COZINHA**

**DANITOCHEKA JACQUES**

Foz do Iguaçu  
2025



**INSTITUTO LATINO AMERICANO DE  
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E  
TERRITÓRIO (ILATIT)**

**ENGENHARIA QUÍMICA**

**MICROFIBRAS E NANOCRISTAIS DE CELULOSE CARBOXIMETILADA PARA  
PURIFICAÇÃO DE BODIESEL DE ÓLEO RESIDUAL DE COZINHA**

**DANITOCHEKA JACQUES**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território (ILATIT) da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof. Dra. Andreia Cristina Furtado

Co-Orientadora: Prof. Dra. Liliane Cristina

Battirola

Foz do Iguaçu  
2025

DANITOUCHEKA JACQUES

**MICROFIBRAS E NANOCRISTAIS DE CELULOSE CARBOXIMETILADA PARA  
PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO RESIDUAL DE COZINHA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território (ILATIT) da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

**BANCA EXAMINADORA**



---

Orientadora: Profa. Dra Andreia Cristina Furtado  
(UNILA)

---

Co-Orientadora: Profa. Dra Liliane Cristina Battirola  
(UNILA)

---

Prof. Dr Glaucio Jose Gomes  
(UNILA)

Foz do Iguaçu, 18 de dezembro de 2025

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela força, saúde, provisão e direção ao longo desta jornada, que tornou a caminhada repleta de aprendizado, superação e conquistas.

Agradeço à minha família, em especial à minha mãe Amelise Dorvil, pelo amor incondicional, pelas orações, pelos ensinamentos e por ser um exemplo vivo de fé, resiliência e coragem. Agradeço também ao meu pai, Delice Jacques, pelas orações e incentivo contínuo. Agradeço aos meus irmãos Guerline, Robert, Roberson e Sandie Jacques, o meu padrinho Jean Wilner Alfred por sempre acreditarem nos meus sonhos, oferecendo apoio e incentivo, mesmo quando os desafios pareciam ultrapassaram as minhas forças.

Às minhas professoras, doutora Andreia Cristina Furtado e doutora Liliane Cristina Battirola, pela paciência, dedicação e orientação ao longo deste trabalho, fundamentais para meu crescimento acadêmico e pessoal. Agradeço também aos demais docentes, cujos ensinamentos enriqueceram minha trajetória acadêmica.

Ao meu amor Rayandjy Samuel Constant, pela amizade, seus incentivos, orações e conselhos, ao longo desta caminhada. As minhas amadas a Dania Milord Constant, Rose Medjina Milord e a Andresa Paola Espinola Melo por todo amor, encorajamento e apoio constante.

Aos meus colegas de turma, pelos ensinamentos trocados, pela amizade e pelo apoio nas conquistas e obstáculos vivenciados ao longo desses anos.

Aos técnicos dos Laboratórios da UNILA, agradeço pelo suporte, pelo profissionalismo e pela dedicação. A todos que, de alguma forma, contribuíram e estiveram presentes nesta caminhada, deixo meu sincero e profundo agradecimento.

Por fim, expresso minha profunda gratidão à Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA) pelo acolhimento, pela oportunidade de estudar em um ambiente verdadeiramente multicultural e por me permitir transformar este sonho em realidade.

## RESUMO

A purificação da mistura de ésteres alquílicos por lavagem úmida é amplamente empregada devido à sua elevada eficiência na remoção de impurezas. Entretanto, esse método apresenta limitações relevantes, como maior tempo de processamento, aumento dos custos operacionais e geração expressiva de efluentes. Nesse contexto, este estudo investigou a viabilidade do uso de adsorventes à base de microfibras de palha de milho e nanocristais de celulose comerciais, ambos carboximetilados, na purificação de ésteres metílicos provenientes de óleo residual. As microfibras foram obtidas por secagem e moagem da palha de milho, seguidas de purificação por tratamento alcalino. Os ésteres metílicos utilizados foram produzidos por transesterificação metílica catalisada por NaOH, a partir de óleo de algodão residual de fritura coletado em estabelecimento comercial, empregando razão molar metanol/óleo de 6:1, concentração de metóxido de sódio de 0,6% em massa, temperatura de 60 °C, agitação de 400 rpm e tempo reacional de 60 minutos, resultando em rendimento de 82,10%. As análises por espectroscopia no infravermelho confirmaram a inserção de grupos carboxilato ( $-\text{COO}^-$ ) na superfície dos materiais modificados, indicando aumento da hidrofiliabilidade e evidenciando a efetividade da carboximetilação. O ensaio de intumescimento demonstrou elevada captação e retenção da fase aquosa pelos materiais modificados, reforçando sua afinidade com contaminantes polares. As microfibras carboximetiladas apresentaram morfologia mais porosa e maior acessibilidade aos sítios ativos, sugerindo maior eficiência na adsorção e remoção de impurezas, como ácidos graxos livres, glicerol e água. Os parâmetros avaliados índice de acidez, massa específica a 20 °C e viscosidade cinemática a 40 °C atenderam aos limites estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo (ANP). Observou-se uma redução média de 0,84% na densidade do éster metílico após a purificação com 0,70 g de adsorvente, indicando a possível adsorção de contaminantes pelos materiais sintetizados.

**Palavras-chave:** éster metílicos; óleo residual de fritura; bioadsorventes; carboximetilação, purificação a seco.

## ABSTRACT

The purification of alkyl ester mixtures by wet washing is widely employed due to its high efficiency in removing impurities. However, this method presents significant limitations, such as longer processing times, increased operational costs, and the generation of large volumes of effluents. In this context, the present study investigated the feasibility of using adsorbents based on corn straw microfibers and commercial cellulose nanocrystals, both carboxymethylated, for the purification of methyl esters derived from waste oil. The microfibers were obtained through drying and milling of corn straw, followed by purification via alkaline treatment. The methyl esters were produced by sodium hydroxide-catalyzed methyl transesterification of waste cottonseed frying oil collected from a commercial establishment, using a methanol-to-oil molar ratio of 6:1, sodium methoxide concentration of 0.6 wt%, temperature of 60 °C, stirring speed of 400 rpm, and reaction time of 60 minutes, resulting in a yield of 82.10%. Infrared spectroscopy analyses confirmed the incorporation of carboxylate groups ( $-\text{COO}^-$ ) onto the surface of the modified materials, indicating increased hydrophilicity and demonstrating the effectiveness of the carboxymethylation process. Swelling tests revealed high uptake and retention of the aqueous phase by the modified materials, reinforcing their affinity for polar contaminants. The carboxymethylated microfibers exhibited a more porous morphology and greater accessibility to active sites, suggesting higher efficiency in the adsorption and removal of impurities such as free fatty acids, glycerol, and water. The evaluated parameters acid value, density at 20 °C, and kinematic viscosity at 40 °C were in compliance with the limits established by the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP). An average reduction of 0.84% in methyl ester density was observed after purification using 0.70 g of adsorbent, indicating the possible adsorption of contaminants by the synthesized materials.

**Keywords:** methyl esters; waste frying oil; bioadsorbents; carboxymethylation; dry purification.

## RESUMÉ

La purification des mélanges d'esters alkyliques par lavage humide est largement utilisée en raison de sa grande efficacité dans l'élimination des impuretés. Toutefois, cette méthode présente des limitations importantes, telles qu'un temps de traitement plus long, une augmentation des coûts opérationnels et une production élevée d'effluents. Dans ce contexte, cette étude a évalué la faisabilité de l'utilisation d'adsorbants à base de microfibrilles de paille de maïs et de nanocristaux de cellulose commerciaux, tous deux carboxyméthylés, pour la purification d'esters méthyliques issus d'huile résiduelle. Les microfibrilles ont été obtenues par séchage et broyage de la paille de maïs, suivies d'une purification par traitement alcalin. Les esters méthyliques ont été produits par transestérification méthylique catalysée par l'hydroxyde de sodium, à partir d'huile de friture résiduelle de coton collectée dans un établissement commercial, en utilisant un rapport molaire méthanol/huile de 6:1, une concentration de méthoxyde de sodium de 0,6 % en masse, une température de 60 °C, une agitation de 400 tr/min et un temps réactionnel de 60 minutes, ce qui a conduit à un rendement de 82,10 %. Les analyses par spectroscopie infrarouge ont confirmé l'introduction de groupes carboxylate ( $\text{COO}^-$ ) à la surface des matériaux modifiés, indiquant une augmentation de l'hydrophilie et démontrant l'efficacité de la carboxyméthylation. Les essais de gonflement ont mis en évidence une forte capacité d'absorption et de rétention de la phase aqueuse par les matériaux modifiés, renforçant leur affinité pour les contaminants polaires. Les microfibrilles carboxyméthylées ont présenté une morphologie plus poreuse et une meilleure accessibilité des sites actifs, suggérant une efficacité accrue dans l'adsorption et l'élimination d'impuretés telles que les acides gras libres, le glycérol et l'eau. Les paramètres évalués indice d'acidité, masse volumique à 20 °C et viscosité cinématique à 40 °C étaient conformes aux limites établies par l'Agence nationale du pétrole, du gaz naturel et des biocarburants (ANP). Une réduction moyenne de 0,84 % de la densité des esters méthyliques a été observée après la purification avec 0,70 g d'adsorbant, indiquant une possible adsorption des contaminants par les matériaux synthétisés.

**Mots-clés:** esters méthyliques; huile résiduelle de friture; bioadsorbants; carboxyméthylation; purification à sec.

## RESUMEN

La purificación de mezclas de ésteres alquílicos mediante lavado húmedo se emplea ampliamente debido a su alta eficiencia en la eliminación de impurezas. Sin embargo, este método presenta limitaciones importantes, como un mayor tiempo de procesamiento, el aumento de los costos operativos y la generación significativa de efluentes. En este contexto, este estudio evaluó la viabilidad del uso de adsorbentes a base de microfibras de paja de maíz y nanocristales de celulosa comerciales, ambos carboximetilados, para la purificación de ésteres metílicos provenientes de aceite residual. Las microfibras se obtuvieron mediante secado y molienda de la paja de maíz, seguidos de una purificación por tratamiento alcalino. Los ésteres metílicos se produjeron por transesterificación metílica catalizada por hidróxido de sodio, a partir de aceite residual de fritura de algodón recolectado en un establecimiento comercial, utilizando una relación molar metanol/aceite de 6:1, una concentración de metóxido de sodio del 0,6 % en masa, una temperatura de 60 °C, una agitación de 400 rpm y un tiempo de reacción de 60 minutos, lo que dio como resultado un rendimiento del 82,10 %. Los análisis por espectroscopía infrarroja confirmaron la incorporación de grupos carboxilato ( $-\text{COO}^-$ ) en la superficie de los materiales modificados, lo que indica un aumento de la hidrofiliabilidad y demuestra la efectividad del proceso de carboximetilación. Los ensayos de hinchamiento evidenciaron una elevada captación y retención de la fase acuosa por parte de los materiales modificados, reforzando su afinidad por contaminantes polares. Las microfibras carboximetiladas presentaron una morfología más porosa y una mayor accesibilidad a los sitios activos, lo que sugiere una mayor eficiencia en la adsorción y eliminación de impurezas como ácidos grasos libres, glicerol y agua. Los parámetros evaluados índice de acidez, densidad a 20 °C y viscosidad cinemática a 40 °C cumplieron con los límites establecidos por la Agencia Nacional del Petróleo, Gas Natural y Biocombustibles (ANP). Se observó una reducción media del 0,84 % en la densidad del éster metílico tras la purificación con 0,70 g de adsorbente, lo que indica la posible adsorción de contaminantes por los materiales sintetizados.

**Palabras clave:** ésteres metílicos; aceite residual de fritura; bioadsorbentes; carboximetilación; purificación en seco.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Produção anual de biodiesel no Brasil nos últimos 10 anos.....	17
<b>Figura 2:</b> Produção de biodiesel por matéria-prima.....	19
<b>Figura 3:</b> Reação de transesterificação de triglicerídeos para biodiesel (mistura de ésteres).....	21
<b>Figura 4:</b> Estrutura química da celulose .....	26
<b>Figura 5:</b> Ligações de hidrogênio intra e intermoleculares na celulose. ....	27
<b>Figura 6:</b> Representação esquemática da reação de carboximetilação da celulose. ....	30
<b>Figura 7:</b> (a) Óleo residual coletado e armazenado em recipiente de vidro; (b) Aquecimento do óleo previamente filtrado na etapa de pré-tratamento. ....	33
<b>Figura 8:</b> Viscosímetro Brookfield – DV-E / thermosel.....	37
<b>Figura 9:</b> O processo de transesterificação alcalina. ....	40
<b>Figura 10:</b> Etapas de separação do produto: (a) fase de separação do biodiesel do óleo de algodão refinado; (b) fase de separação do biodiesel obtido a partir do ORF; e (c) remoção do metanol residual por aquecimento .....	41
<b>Figura 11:</b> Aparência visual da palha de milho: (a) amostra in natura e (b) amostra seca e peneirada em malha de 28 mesh. ....	42
<b>Figura 12:</b> a) Aspecto do biodiesel aquecido a 70-75 °C durante a evaporação do metanol. b) material retido após filtração a vácuo.....	48
<b>Figura 13:</b> Glicerol armazenado. ....	50
<b>Figura 14:</b> Espectro no infravermelho da palha de milho seca (linha laranja), tratada com NaOH (linha azul) e carboximetilada (linha verde). ....	51
<b>Figura 15:</b> Espectro no infravermelho dos nanocristais puro (CNC) e carboximetilada. ....	51
<b>Figura 16:</b> Imagem obtida com o MEV da palha de milho a) seca a 60 °C por 24 hr, b) tratada em solução de NaOH e c) tratada e carboximetilada.....	52
<b>Figura 17:</b> Fotografia das suspensões de CNC e CNCC em diferentes solventes imediatamente após o preparo e após 1 hora de repouso. ....	54
<b>Figura 18:</b> Resultados do teste de adsorção de água: (a) palha de milho antes e após carboximetilação e (b) comportamento dos nanocristais de celulose puros e carboximetilados. ....	55
<b>Figura 19:</b> a) CNCC após a purificação do biodiesel de ORF. b) PMC após a purificação do biodiesel de ORF. ....	56
<b>Figura 20:</b> Biodiesel obtido a partir do ORF de óleo de algodão. ....	56

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Principais especificações do biodiesel segundo a Resolução ANP nº 920/2023. ....	23
<b>Tabela 2:</b> Reagentes utilizados.....	32
<b>Tabela 3:</b> Valores de referência para a reação de transesterificação .....	39
<b>Tabela 4:</b> Perfil dos ácidos graxos por CG-FID.....	46
<b>Tabela 5:</b> Viscosidade Cinemática a 40 °C .....	47
<b>Tabela 6:</b> Rendimento mássico percentual .....	48
<b>Tabela 7:</b> Atribuição das bandas características da matéria celulósica puro e carboximetilada. ....	52
<b>Tabela 8:</b> Determinação do índice de acidez (IA) do biodiesel a partir de ORF.....	57
<b>Tabela 9:</b> Massa específica do biodiesel a partir de ORF a 20°C.....	58
<b>Tabela 10:</b> Valores de rendimento determinados para as diferentes amostras .....	69
<b>Tabela 11:</b> Determinação do índice de acidez do Biodiesel bruto de ORF.....	69
<b>Tabela 12:</b> Determinação do índice de acidez do Biodiesel de ORF purificado com o PMC .....	69
<b>Tabela 13:</b> Determinação do índice de acidez do Biodiesel de ORF purificado com o CNCC.....	70
<b>Tabela 14:</b> Massa específica do biodiesel bruto a 20 °C .....	70
<b>Tabela 15:</b> Massa específica do biodiesel purificado com o PMC a 20 °C .....	70
<b>Tabela 16:</b> Massa específica do biodiesel purificado com o CNCC a 20 °C .....	70

## LISTA DE ABREVIATURAS

ABIOVE	Associação brasileira das indústrias de óleos vegetais
AGL%	Percentual de Ácidos Graxos Livres.
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
ASTM	American Society for Testing and Materials.
B <sub>Bruto</sub>	Biodiesel Bruto
BP <sub>PMC</sub>	Biodiesel purificado com a palha de milho carboximetilada.
BP <sub>CNCC</sub>	Biodiesel purificado com os nanocristais de celulose carboximetilados.
CNC	Nanocristais de celulose
CNCC	Nanocristais de celulose carboximetilados.
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética.
CMC	Carboximetilcelulose.
FTIR	Análise na Região do Infravermelho
IA	Índice de acidez.
KOH	Hidróxido de potássio.
LEIMAA	Laboratório de Estudos Interdisciplinares do Meio Ambiente & Alimentos.
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura.
NaOH	Hidróxido de sódio.
ORF	Óleo residual de fritura.
PM	Palha de milho seca ou in-natura.
PMC	Palha de milho carboximetilada.
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel.
PR	Estado Paraná no Brasil.
RPM	Rotações Por Minuto.
PROMAT	Laboratório Multiusuário de Pesquisa em Processamento de Materiais
UNILA	Universidade Federal da Integração Latino-Americana.
u	Densidade.
$\rho$	Massa específica.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
1.1. OBJETIVOS.....	14
1.1.1. Objetivo Geral.....	14
1.1.2. Objetivo específicos .....	14
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>15</b>
2.1. BIOCOMBUSTÍVEIS.....	15
2.2. BODIESEL.....	15
2.2.1 Biodiesel no Brasil .....	16
2.2.2. Matérias-primas.....	18
2.2.3. Óleo Residual de fritura .....	19
2.3. SÍNTESE DO BODIESEL.....	21
2.4. PURIFICAÇÃO DO BODIESEL .....	22
2.5. ADSORÇÃO .....	25
2.6. MATERIAIS CELULÓSICOS .....	26
2.6.1. Celulose.....	26
2.6.2. Palha de Milho.....	28
2.6.3. Nanocristais de celulose.....	29
2.6.4. Carboximetilação.....	29
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	<b>32</b>
3.1. REAGENTES.....	32
3.2. COLETA E PRÉ-TRATAMENTO DO ORF .....	32
3.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO COLETADO E DO BODIESEL .....	33
3.3.1. Perfil de ácidos graxos do óleo comercial e residual de algodão por CG-FID .....	33
3.3.1.1. Preparo das amostras .....	33
3.3.1.2. Condições do cromatógrafo .....	34
3.3.2. Percentual de Ácidos Graxos Livres (AGL%) do ORF .....	35
3.3.3. Densidade a 20°C .....	35
3.3.4. Viscosidade a 40°C .....	36
3.3.5. Índice de Acidez .....	37
3.4. SÍNTESE DO BODIESEL.....	38
3.4.1. Determinação da Massa dos Reagentes.....	38
3.5. PROCEDIMENTO PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO .....	39
3.6. SÍNTESE DOS BIOADSORVENTES .....	41
3.6.1. Preparação das matérias lignocelulósicas.....	41
3.6.2. Carboximetilação.....	42
3.7. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E MORFOLÓGICA (MEV E FTIR) ..	42
3.7.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada ao Espectrômetro de Dispersão em Energia (EDS).....	43
3.7.2. Análise na Região do Infravermelho FTIR.....	43
3.7.3. Análise da dispersão do CNC puro e carboximetilado .....	43
3.7.4. Teste de intumescimento.....	44
3.8. PURIFICAÇÃO DO BODIESEL .....	44
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>45</b>

4.1. CARACTERÍSTICA DO ORF COLETADO.....	45
4.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO COLETADO .....	46
4.3. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO .....	47
4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES .....	50
4.4.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	50
4.4.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	52
4.4.3. Dispersidade do CNC puro e carboximetilado em solventes.....	54
4.4.4. Teste de intumescimento.....	55
4.5. PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL BRUTO DE ORF .....	56
4.6. CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL .....	57
<b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>60</b>
5.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	61
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>62</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>69</b>
<b>APÊNDICE A - DETALHES DO BIODIESEL BRUTO PRODUZIDO A PARTIR DO ORF .....</b>	<b>69</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é um dos principais biocombustíveis líquidos e pode ser utilizado em motores à diesel, apresentando desempenho semelhante ao do combustível diesel não renovável, além de reduzir as emissões de partículas, hidrocarbonetos e monóxido de carbono, resultantes da sua combustão (Anp, 2018).

A reação de transesterificação é amplamente reconhecida como a melhor opção para produzir o biodiesel (Berrios, Skelton, 2008). Durante esse processo, forma-se também o glicerol como subproduto. Quando presente no biodiesel, essa substância pode causar diversos inconvenientes, como dificuldades no armazenamento, formação de resíduos, obstrução dos bicos injetores e aumento na emissão de aldeídos durante a combustão.

Existem inúmeras matérias-primas que podem ser usadas para a produção de biodiesel, como óleos comestíveis e não comestíveis; gorduras animais e óleos residuais de cozinha (Manique et al., 2012; Anil et al., 2024). Entre essas alternativas, destaca-se o uso do óleo residual de fritura.

Devido ao potencial de poluição e contaminação ambiental decorrente do descarte inadequado de óleo residual de fritura, diversas pesquisas têm sido direcionadas à produção de biodiesel a partir desse resíduo, considerando-o uma matéria-prima de baixo custo e ampla disponibilidade (Suzihaque et al., 2022). Essa abordagem contribui para mitigar os impactos ambientais associados ao descarte de resíduos e para enfrentar os desafios do uso de fontes energéticas convencionais, especialmente no que se refere às emissões de carbono (Ghosh et al., 2024).

No entanto, o biodiesel assim obtido contém diversas impurezas que deterioram a sua qualidade, como ácidos graxos livres, catalisador residual, glicerol residual, sabão, excesso de álcool e vestígios de metais (Berrios, Skelton, 2008; Gomes et al., 2015). Desta forma, a etapa de purificação do biodiesel tem um papel muito importante para a obtenção de um produto final de melhor qualidade, atendendo à legislação nº45 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) de 2023, possibilitando sua comercialização (Anp, 2018), de modo a não comprometer a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade e a segurança do motor (Gomes et al., 2015).

Tradicionalmente, o biodiesel é purificado por lavagem com água, um método amplamente utilizado pela sua eficiência na remoção de impurezas. No entanto, essa técnica apresenta limitações importantes, como o aumento do tempo e dos custos de processamento, além da geração de grandes volumes de efluentes. Em contraste, a purificação a seco vem ganhando destaque por eliminar o uso de água, apresentar alta afinidade por compostos polares e reduzir o tempo de processamento, resultando em um combustível de melhor qualidade (Gomes et al., 2015; Alves et al., 2016; Sandouqua et al., 2020).

Nesse contexto, a celulose, por ser um polímero de biomassa natural abundante, destaca-se por suas vantagens únicas, como excelente biodegradabilidade, alta capacidade de modificação, forte ligação de hidrogênio intermolecular e propriedades químicas e físicas estáveis. Essas características têm impulsionado seu uso como uma alternativa sustentável para a síntese de bioadsorventes (Jin et al., 2022).

Na busca de uma alternativa de processo para a purificação do biodiesel empregando materiais biodegradáveis e economicamente viáveis, este estudo propõe a utilização de materiais alternativos (resíduos lignocelulósicos) na preparação dos adsorventes para a purificação a seco do biodiesel derivado do óleo de algodão usado. Destaca-se o uso de um resíduo agroindustrial (microfibras de palha de milho) e nanocristais de celulose derivada do eucalipto, ambos com modificações químicas na superfície. Serão avaliadas a viabilidade do processamento dos adsorventes produzidos, as propriedades físico-químicas desses materiais, e suas eficiências na purificação do biodiesel. Assim, essa abordagem oferece uma solução sustentável ao agregar valor a um passivo ambiental, além de contribuir para o avanço das pesquisas sobre uso do micro e nano celulose no desenvolvimento de protótipos viáveis (Jiang et al., 2021; Anhesine et al., 2022).

## 1.1. OBJETIVOS

### 1.1.1. Objetivo Geral

Síntese de adsorventes a partir de microfibras de palha de milho e nanocristais de celulose (eucalipto), com modificação química na superfície para aplicação na purificação de éster metílico.

### 1.1.2. Objetivo específicos

Para que o objetivo geral seja alcançado, os objetivos específicos se mostram necessários para a realização desta pesquisa:

- I. Preparar as fibras de palha de milho a partir de secagem, moagem e purificação via tratamento alcalino.
- II. Modificar quimicamente a superfície das fibras de palha de milho e nanocristais de celulose (eucalipto) via carboximetilação.
- III. Caracterizar os adsorventes por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), teste de intumescimento dos adsorventes e análise da dispensabilidade dos nanocristais de celulose (CNC) puro e carboximetilado em solventes.
- IV. Determinar o perfil de ácidos graxos do óleo comercial e residual de algodão.
- V. Comparar a viabilidade de produção do biodiesel a partir do óleo comercial e o óleo residual de fritura de algodão por catálise básica via rota metílica.
- VI. Realizar a purificação do éster metílico obtido a partir do óleo de algodão residual de fritura utilizando os adsorventes sintetizados.
- VII. Avaliar a capacidade de adsorção dos adsorventes.
- VIII. Avaliar o éster metílico de óleo de fritura (ORF) bruto e purificado de acordo com as normas de qualidade da ANP.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem como objetivo apresentar o referencial teórico que embasa o desenvolvimento deste trabalho, bem como identificar as lacunas presentes na literatura que serão abordadas na pesquisa. Sua estrutura organiza-se em cinco tópicos, iniciando pela contextualização da produção de biodiesel no Brasil, seguida pela descrição das principais matérias-primas utilizadas para a obtenção desse biocombustível. Por fim, destaca-se a abordagem da produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura pela rota de transesterificação metálica e dos procedimentos de purificação do produto por meio de bioadsorventes celulósico, uma vez que tais processos constituem o objeto central de investigação deste estudo.

### 2.1. BIOCOMBUSTÍVEIS

O desenvolvimento de combustíveis líquidos, a partir de matérias-primas renováveis contendo carbono, tem se consolidado como uma alternativa estratégica, sustentável e viável diante do aumento global da demanda energética. Nesse cenário, os biocombustíveis se destacam por oferecerem diversas vantagens, como a origem renovável, a biodegradabilidade, a maior segurança no armazenamento e transporte, além da redução das emissões de partículas, hidrocarbonetos e monóxido de carbono, resultantes da sua combustão. Atualmente, os biocombustíveis são classificados em quatro gerações, de acordo com as fontes de matéria-prima empregadas e as tecnologias de produção utilizadas (Grande et al., 2021).

O biodiesel e o bioetanol têm se destacado como alternativas promissoras para reduzir a dependência de combustíveis fósseis. Ambos podem ser incorporados às misturas convencionais, favorecendo uma transição gradual e tecnicamente viável para matrizes energéticas mais sustentáveis. Nesse cenário, diversos países, incluindo o Brasil, adotam políticas públicas e programas obrigatórios de adição e incentivo ao uso desses biocombustíveis, visando ampliar sua participação na matriz energética. Essas iniciativas contribuem para a mitigação de impactos ambientais e fortalecem a segurança energética (Anil et al., 2024).

### 2.2. BIODIESEL

O biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos produzidos a partir de fontes renováveis, como óleos vegetais, resíduos de gorduras animais, algas, entre outros

(Elgharbawy *et al.*, 2021; Anil *et al.*, 2024). Trata-se de um biocombustível líquido que por suas propriedades, funcionalidades e composição pode substituir parcialmente o diesel fóssil em motores de ignição por compressão, sem necessidade de adaptações mecânicas, para misturas de até 20%. Além de apresentar desempenho equivalente ao diesel, sua utilização reduz as emissões de hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado nos gases de escape (ANP, 2018; Ambat *et al.*, 2018; Suzihaque *et al.*, 2022). No entanto, o biodiesel apresenta limitações de estabilidade: em altas temperaturas e na presença de oxigênio, tende a oxidar, o que pode levar à decomposição do combustível. Por esse motivo, ele é frequentemente misturado ao diesel convencional para garantir desempenho e durabilidade adequados (Grande *et al.*, 2021).

### 2.2.1 Biodiesel no Brasil

O programa PROBIODIESEL, lançado em 2002, representou um marco importante na introdução dos biocombustíveis na matriz energética brasileira, ao estabelecer políticas e diretrizes voltadas à sua integração e promoção. Em seguida, em dezembro de 2004, o Governo Federal instituiu o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), que consolidou o marco regulatório responsável pela incorporação do biodiesel à matriz energética brasileira e que atualmente impulsiona a estruturação e o desenvolvimento do setor.

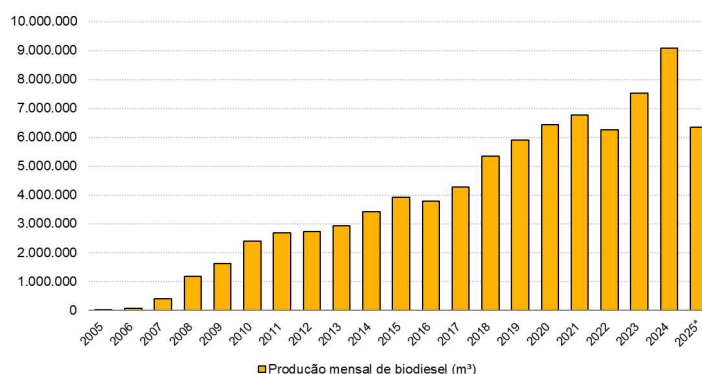
Nesse contexto, uma das primeiras ações decorrentes do PNPB foi o estabelecimento de percentuais mínimos de biodiesel a serem misturados ao diesel, por meio da Lei nº 11.097/2005 (Cremones *et al.*, 2015), que entrou em vigor em janeiro de 2008, estabelecendo percentuais obrigatórios de adição de biodiesel ao diesel comercializado em todo o território nacional, inicialmente a 2% (Padula *et al.*, 2012). Com o amadurecimento do mercado nacional, esses percentuais foram gradualmente ampliados pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), acompanhando a evolução tecnológica e a capacidade produtiva do setor. Em abril de 2023, a mistura obrigatória foi elevada de 10% para 12% (Resolução CNPE nº 3/2023); em março de 2024, o percentual aumentou para 14% (Resolução CNPE nº 8/2023); e, conforme determinação da Resolução CNPE nº 9/2025, a proporção deverá atingir 15% a partir de 1º de agosto de 2025 (ANP, 2025).

O Brasil ocupa um papel de destaque no cenário mundial de produção de biodiesel, tendo se tornado, em 2010, o segundo maior produtor global, com um volume de aproximadamente 2,39 milhões de m<sup>3</sup> (Padula *et al.*, 2012). De acordo com dados divulgados pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o Brasil produziu, em 2023, aproximadamente 7,52 bilhões de litros de biodiesel, provenientes das 49 usinas produtoras em operação no país. Esse volume representa um aumento de cerca de 20% em relação ao registrado no ano anterior, configurando um importante avanço na consolidação da produção nacional. O recorde anterior havia sido alcançado em 2021, quando foram produzidos 6,8 bilhões de litros de biodiesel (ANP, 2023).

De acordo com dados da ANP, o Brasil produziu um total de 9,07 milhões de metros cúbicos (m<sup>3</sup>) de biodiesel ao longo de 2024, representando um aumento de 20,4% em relação ao ano anterior, quando foram produzidos 7,52 milhões de m<sup>3</sup>. Atualmente, a capacidade instalada do país é estimada em 14,7 bilhões de litros por ano, o que demonstra que ainda há margem para expansão da produção dentro do parque industrial existente. (ANP/ABIOVE, 2025).

A Figura 1 apresenta a evolução da produção anual de biodiesel no Brasil na última década, evidenciando crescimento consistente ao longo do período. A partir de 2015, essa expansão tornou-se mais pronunciada, acompanhando o aumento gradativo do teor obrigatório de biodiesel na mistura comercializada no país. Nos anos mais recentes, o ritmo de crescimento mostra-se mais moderado, indicando relativa estabilização da produção. No entanto, a tendência de aumento registrada ao longo dos anos confirma a expansão e o amadurecimento do setor.

**Figura 1:** Produção anual de biodiesel no Brasil nos últimos 10 anos



Fonte/Elaboração: ANP/ABIOVE - Coordenadoria de Economia e Estatística  
Dados retirados do Painel Dinâmico do Biodiesel, elaborado pela ANP.

A elevada produção do biodiesel no país se deve à grande diversidade de grãos que podem ser utilizados na produção de óleos vegetais. Atualmente, as regiões sul e centro-oeste lideram a produção de biodiesel utilizando óleo de soja (72%) como matriz principal, seguidas pelo óleo de fritura, que se trata do resíduo composto por óleo de soja residual (13%), gordura animal (bovina, avícola e suína) (11%) e outros óleos vegetais, como óleos de algodão, canola, girassol, macaúba, milho, palma e palmiste (4%) (Aquino *et al.*, 2022). Esse cenário reforça o papel estratégico do Brasil na construção de uma matriz energética mais sustentável e diversificada. Devido à sua capacidade produtiva e à ampla disponibilidade de matérias-primas.

### 2.2.2. Matérias-primas

Inicialmente, o biodiesel era produzido predominantemente a partir de óleos vegetais comestíveis, como óleo de palma, óleo de soja e óleo de girassol (Sentanuhady *et al.*, 2022). Entretanto, outras oleaginosas também têm se mostrado relevantes na produção desse biocombustível, entre as quais se destacam a mostarda, a camelina, o caroço de algodão, a canola, o amendoim, e a colza (Jha *et al.*, 2022).

O algodão (*Gossypium hirsutum* L.), pertencente à família Malvaceae, destaca-se como uma das principais culturas agrícolas de importância econômica mundial, devido ao amplo aproveitamento de suas fibras naturais pela indústria têxtil. Além de seu valor industrial, o algodão é reconhecido como uma das mais promissoras fontes de proteínas vegetais, situando-se logo após a soja, e figura entre as principais culturas produtoras de óleo vegetal (Gunstone *et al.*, 2007; Ahmad *et al.*, 2007).

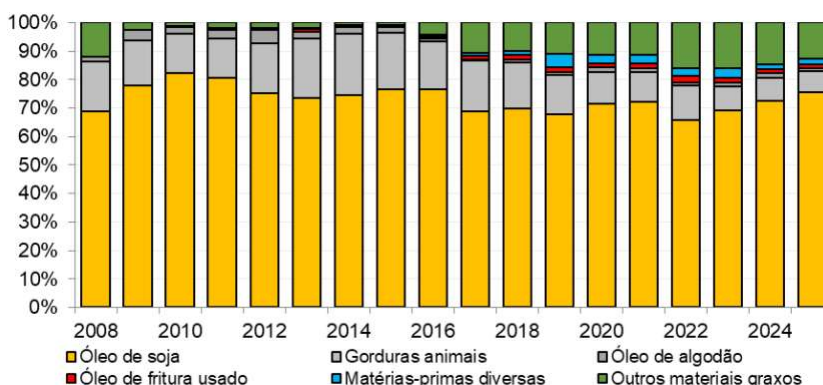
O óleo de semente de algodão apresenta uma composição lipídica complexa, composta por diferentes classes de ácidos graxos. Em sua fração saturada, predominam o ácido palmítico (22–26%) e o ácido esteárico (2–5%), acompanhados de pequenas quantidades de ácidos mirístico, araquídico e behênico. Já entre os ácidos graxos monoinsaturados, destacam-se o ácido oleico (15–20%) e o ácido palmitoleico. O ácido linoleico (49–58%) é o principal ácido graxo poli-insaturado, estando presente juntamente com traços de ácido linolênico (Dowd *et al.*, 2010; Yesilyurt *et al.*, 2020).

Essa composição do óleo de algodão resulta em propriedades físico-químicas comparáveis às de óleos vegetais amplamente utilizados, especialmente pela presença de triglicerídeos heterogêneos capazes de serem transformados em ésteres. Tal composição reforça o potencial do óleo de algodão como matéria-prima para a produção de biodiesel (Rashid *et al.*, 2009).

Além disso, o óleo de algodão apresenta elevada estabilidade térmica durante processos de fritura, dispensando etapas adicionais de hidrogenação. Seu sabor neutro contribui para a preservação das características sensoriais dos alimentos, o que justifica seu amplo uso na indústria alimentícia para frituras e preparo de produtos comestíveis (Sharif *et al.*, 2019).

Por outro lado, a busca de alternativas mais econômicas e sustentáveis aos métodos convencionais de produção do biodiesel, diversas pesquisas têm sido desenvolvidas com foco na utilização de matérias-primas de menor custo e maior disponibilidade (Kuznetsov *et al.*, 2023; Go *et al.*, 2023). Entre os materiais estudados e aplicados destacam-se o óleo residual de cozinha, o óleo proveniente de microalgas, as gorduras animais e os óleos vegetais não comestíveis (Zheng e Cho, 2025). No Brasil, o biodiesel também é produzido a partir de óleo residual; entretanto, a participação dessa matéria-prima na matriz energética ainda é bastante limitada, como pode ser observada no Figura 2. Em 2023, apenas 2% do biodiesel produzido teve como origem óleos residuais, percentual que reduziu para cerca de 1% entre 2024 e 2025 (ANP/ABIOVE, 2024).

**Figura 2:** Produção de biodiesel por matéria-prima.



Fonte: Planilha Excel 4-13 da ANP/ABIOVE - Coordenadoria de Economia e Estatística.

### 2.2.3. Óleo Residual de fritura

O óleo residual de fritura corresponde aos resíduos de gorduras, principalmente de origem vegetal, utilizados em operações de fritura de alimentos para consumo humano, tanto em ambientes domésticos quanto em estabelecimentos comerciais e na indústria alimentícia. O processo de fritura consiste no aquecimento do óleo a

temperaturas entre 160 e 220 °C, geralmente na presença de ar, durante períodos prolongados. Nessas condições, o óleo sofre diversas alterações físico-químicas, variações na tensão superficial e na coloração, além do aumento da acidez devido à formação de ácidos graxos livres. Também podem ocorrer odores desagradáveis, característicos do ranço, e maior tendência à formação de espuma (Rosa da Silva, 2011).

No Brasil, o aproveitamento do óleo residual de fritura (ORF) como matéria-prima para a produção de biodiesel ainda é pouco expressivo. Contudo, sua reutilização representa uma estratégia ambientalmente vantajosa, capaz de reduzir os custos relacionados ao tratamento e à manutenção dos sistemas de saneamento básico (Da Silva *et al.*, 2017).

A produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura como matéria-prima não apresenta conflito direto com a acessibilidade alimentar e pode reduzir significativamente o custo de produção, uma vez que o custo do óleo residual corresponde a aproximadamente 70 a 95% do custo total do biodiesel (Ambat *et al.*, 2018; Suzihaque *et al.*, 2022). Além disso, essa prática representa uma alternativa sustentável para o aproveitamento de até 88% desses resíduos, dos quais aproximadamente 2% correspondem a matéria sólida, 10% a glicerina e 88% a ésteres com valor energético, resultando em benefícios ambientais relevantes (Rosa da Silva, 2011).

Estima-se que apenas cerca de 2,5% do óleo produzido no país seja reutilizado, enquanto o restante é descartado de forma inadequada em solos, corpos d'água e redes de esgoto, ou incinerado. Tal prática representa um problema ambiental significativo, visto que um litro de óleo pode contaminar até um milhão de litros de água. Isso ocorre devido à baixa solubilidade dos óleos e gorduras, que dificultam sua degradação biológica quando presentes em grandes quantidades. Além disso, a menor densidade do óleo contribui para a formação de películas superficiais que impedem a troca gasosa, reduzindo a disponibilidade de oxigênio dissolvido e elevando a carga orgânica dos ecossistemas aquáticos.

A produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura como matéria-prima não apresenta conflito direto com a acessibilidade alimentar e pode reduzir significativamente o custo de produção, uma vez que o custo do óleo residual corresponde a aproximadamente 70 a 95% do custo total do biodiesel (Ambat *et al.*, 2018; Suzihaque *et al.*, 2022). Além disso, essa prática representa uma alternativa sustentável para o aproveitamento de até 88% desses resíduos, dos quais aproximadamente 2%

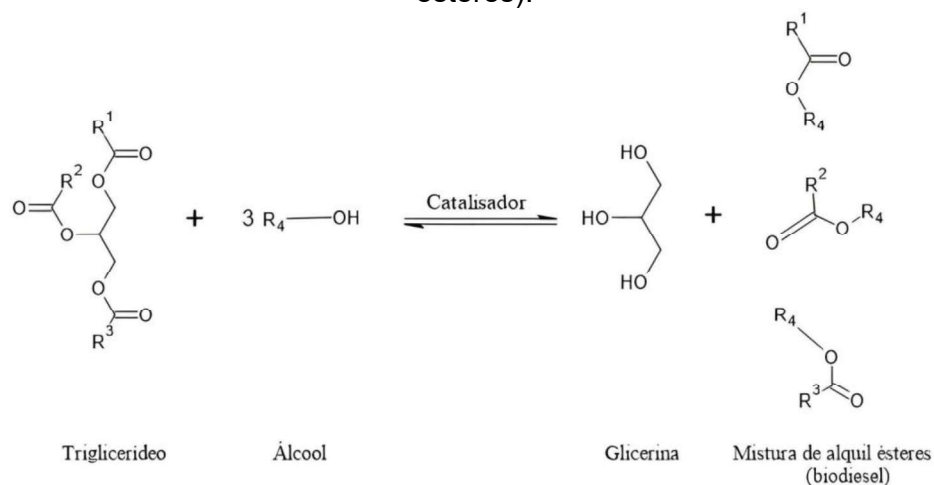
correspondem a matéria sólida, 10% a glicerina e 88% a ésteres com valor energético, resultando em benefícios ambientais relevantes (Rosa da Silva, 2011).

### 2.3. SÍNTESE DO BIODIESEL

Convencionalmente a produção do biodiesel se dá através de uma reação de transesterificação, observada na Figura 3, onde um triglicerídeo, ou ácidos graxos livres, reage com um álcool de cadeia curta como o metanol ou etanol, na presença de um catalisador (ácido, alcalino ou enzimático), resultando em uma mistura de ésteres e glicerol (Berrios *et al.*, 2008; Anil *et al.*, 2024).

A transesterificação é amplamente utilizada para reduzir a viscosidade de óleos não comestíveis e convertê-los em ésteres, resultando em biocombustíveis com melhor miscibilidade no diesel. Contudo, o rendimento, a qualidade do produto e a eficiência do processo são fortemente influenciados por fatores como a composição da biomassa e as condições operacionais, incluindo temperatura, pressão, tempo de reação, tipo de reator e catalisador empregado (Jha *et al.*, 2022).

**Figura 3:** Reação de transesterificação de triglicerídeos para biodiesel (mistura de ésteres).



Fonte: Autoria própria, 2025.

Rashid *et al.*, (2009) conduziram um estudo detalhado da produção de biodiesel a partir de óleo de semente de algodão, com o objetivo de avaliar o efeito de diferentes parâmetros reacionais sobre o rendimento e a qualidade do biocombustível. As condições otimizadas determinadas pelos autores incluíram uma razão molar metanol/óleo de 6:1 (mol/mol), 0,75% de metóxido de sódio em massa, temperatura de 65

°C, agitação de 600 rpm e tempo de reação de 90 min, resultando em um rendimento máximo de ésteres metílicos de 96,9%.

De forma semelhante, Yesilyurt *et al.*, (2020) também investigaram a produção de biodiesel de óleo de semente de algodão via transesterificação alcalina, utilizando metanol como agente alcoólico. Os autores verificaram que a razão molar metanol/óleo de 6:1, aliada a uma temperatura de 60 °C e tempo reacional de 60 min, proporcionou um rendimento de 94%, valor próximo ao obtido por Rashid *et al.*, (2009). Esses resultados indicam que, sob condições reacionais otimizadas, o óleo de algodão apresenta elevado potencial de conversão em biodiesel, com eficiência comparável a outras matérias-primas vegetais amplamente utilizadas.

Em relação ao óleo residual, a reação de transesterificação pode apresentar dificuldades quando o teor de ácidos graxos livres (AGL) ultrapassar 1%, limite considerado adequado para o processo. Nessas condições, torna-se necessária a realização de uma etapa de esterificação ou de pré-tratamento para reduzir o teor de AGL e viabilizar a conversão eficiente (Suzihaque *et al.*, 2022).

De acordo com Diya'uddeen *et al.* (2012), é possível alcançar um rendimento ótimo de até 99,3% utilizando essa mesma matéria-prima, o que reforça que o ORF se apresenta como uma alternativa viável e sustentável para a produção de biodiesel. Diante desse potencial, o presente trabalho propõe avaliar a viabilidade técnica de uma metodologia para a produção de biodiesel metílico a partir de óleo de fritura coletado em um restaurante local.

Após a transesterificação, o biodiesel pode ser separado do glicerol por sedimentação gravitacional simples. O biodiesel resultado desta reação contém diversas impurezas que deterioram a sua qualidade, como ácidos graxos livres, catalisador residual, glicerol residual, sabão, excesso de álcool e vestígios de metais (Berrios *et al.*, 2008; Gomes *et al.*, 2015).

#### 2.4. PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

A purificação do biodiesel desempenha um papel fundamental na obtenção de um produto de melhor qualidade, em conformidade com a Resolução nº 920 da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) de 2023, possibilitando a sua comercialização (Pousa *et al.*, 2007; ANP, 2023). A purificação é essencial para garantir que o combustível não prejudique a qualidade das emissões durante

a queima, bem como o desempenho, a integridade e a segurança do motor (Gomes *et al.*, 2015). Na Tabela 1 são apresentados alguns dos parâmetros para a especificação do biodiesel, e que serão abordados neste trabalho.

**Tabela 1:** Principais especificações do biodiesel segundo a Resolução ANP nº 920/2023.

Propriedade	Unidades	Limites
Aspecto	-	Homogêneo, límpido e isento de impurezas
Índice de Acidez (IA)	mg KOH/g	0,50
Massa específica 20°C	kg/m <sup>3</sup>	850 a 900
Viscosidade 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0 a 5,0

Fonte: ANP, 2023 RESOLUÇÃO ANP Nº 920, DE 4 DE ABRIL DE 2023 - DOU DE 05-04-2023

O método mais comumente utilizado pelas indústrias para purificação do biodiesel é a lavagem sucessiva com água até a remoção completa das suas impurezas. No entanto, este processo pode causar emulsões e gerar um grande fluxo de efluentes, resultando em impactos ambientais e econômicos. Além disso, aumenta significativamente o custo operacional devido ao alto consumo de energia associado à secagem do biodiesel após a lavagem (Atadashi *et al.*, 2015).

Neste contexto, a purificação com o uso de adsorventes se destaca como uma solução tecnológica promissora devido as suas vantagens, tais como, forte afinidade com compostos polares, melhora da qualidade do combustível, a não geração de efluentes, e menor tempo de operação (Chen *et al.*, 2012; Alves *et al.*, 2016; Sandouqa *et al.*, 2020). Além disso, por ser um material sólido há possibilidade de recuperação e regeneração dos adsorventes contribuindo para a redução dos custos operacionais e tornando a aplicação dessa tecnologia ainda mais sustentável e economicamente viável.

Em outro estudo, De Castro Vasques *et al.*, (2013) avaliaram a eficiência de carvões ativado comerciais e de materiais modificados com HNO<sub>3</sub> na remoção de glicerol residual do biodiesel. Os autores constataram que o carvão ativado tratado quimicamente apresentou desempenho superior, reduzindo a concentração de glicerol de 0,4354% para 0,02% (m/m), valor compatível com as exigências estabelecidas pela legislação.

Na literatura, diversas propostas têm sido apresentadas envolvendo diferentes materiais que podem ser utilizados no processo de purificação do biodiesel por via seca (Stojkovic *et al.*, 2014). A utilização de adsorventes comerciais tem se mostrado eficaz na remoção de contaminantes do biodiesel. Faccini *et al.*, (2011) investigaram a purificação em batelada do biodiesel de óleo de soja a 65 °C por 20 minutos, utilizando Magnesol® (silicato de magnésio), sílica e duas resinas de troca iônica, Amberlite BD10 DRY® e Purolite PD 206®. Os autores relataram que Magnesol® a 1% e sílica a 2% se destacaram como os materiais mais eficientes na purificação, promovendo reduções significativas em parâmetros críticos, como acidez, sabão, água, metanol e glicerol livre. Segundo o estudo, os valores obtidos após o tratamento foram inferiores a limites industriais relevantes, incluindo acidez menor que 0,17 mg KOH g<sup>-1</sup>, 61 ppm de sabão, 500 mg kg<sup>-1</sup> de água, 0,22% de metanol e 0,03% de glicerol livre, demonstrando desempenho comparável ao obtido pelo método convencional de lavagem ácida.

Um aspecto relevante no uso de adsorventes é a possibilidade de acelerar a purificação do biodiesel sem gerar efluentes líquidos. Para que essa estratégia seja eficaz, o material empregado deve apresentar elevada capacidade de remoção de impurezas e ser economicamente viável (Manique *et al.*, 2012). Contudo, apesar da eficiência dos adsorventes comerciais, seu elevado custo e o descarte associado limitam a aplicação em larga escala na indústria, tornando o processo pouco atrativo economicamente (Alves *et al.*, 2016). Neste contexto, materiais alternativos renováveis e de baixo custo, têm sido largamente estudados para a purificação de biodiesel, como uma alternativa de processo promissor para ser aplicado como etapa industrial da purificação de biodiesel durante sua produção.

Na busca por materiais adsorventes de menor custo e maior eficiência, pesquisadores têm investigado resíduos de material lignocelulósicos como alternativas para a remoção de impurezas e a purificação do biodiesel. Entre esses materiais, destacam-se a cinza da casca de arroz, o bagaço de cana-de-açúcar, além de amidos de diferentes fontes, como milho, arroz e mandioca e a celulose de eucalipto (Manique *et al.*, 2012; Gomes *et al.*, 2015; Oliveira *et al.*, 2018). Resíduos agroindustriais e biomassas deslignificadas têm se destacado como alternativas promissoras e de baixo custo para a produção de adsorventes, devido à presença de grupos hidroxila ativos. Além de oferecerem elevada área superficial, seu aproveitamento contribui para

reduzir o descarte inadequado desses materiais, mitigando impactos ambientais associados à alta carga orgânica (Gomes *et al.*, 2015; Sandouqa *et al.*, 2020).

## 2.5. ADSORÇÃO

A adsorção é um processo físico-químico amplamente empregado na indústria devido à sua eficiência na separação e purificação de substâncias. Esse fenômeno consiste na transferência de um ou mais componentes presentes em uma fase fluida (gasosa ou líquida) para a superfície de um sólido, denominado adsorvente, enquanto a substância retida recebe o nome de adsorvato (Ferreira *et al.*, 2014; Oliveira *et al.*, 2018).

No caso específico da adsorção em fase líquida, considerada um dos métodos mais utilizados para remoção de impurezas, o processo baseia-se na capacidade que certos materiais sólidos possuem de atrair e concentrar seletivamente moléculas presentes na solução com a qual está em contato (Manique, 2012; Gomes *et al.*, 2015). A eficiência dessa operação de transferência de massa está diretamente relacionada à área superficial do adsorvente, de modo que materiais porosos são os mais comumente empregados, pois apresentam maior superfície disponível para interação (Ruthven, 1984; Ferreira *et al.*, 2014). Esses materiais são classificados conforme o diâmetro de seus poros em microporosos, mesoporosos e macroporosos (Faccini *et al.*, 2011).

A adsorção pode ser classificada, de acordo com a natureza e intensidade das interações envolvidas, em dois tipos principais: adsorção física (ou fisissorção) e adsorção química (ou quimissorção) (Ruthven, 1984).

Na adsorção física, as moléculas do adsorvato aderem à superfície do adsorvente por meio de interações fracas, principalmente forças de Van der Waals, semelhantes às forças de coesão intermoleculares. Por esse motivo, esse tipo de adsorção é geralmente reversível, ocorre em múltiplas camadas e apresenta menor energia de ligação. Em contraste, a adsorção química envolve a formação de ligações mais fortes, decorrentes da troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvato e os sítios ativos presentes na superfície do adsorvente, caracterizando, portanto, uma reação química. A quimissorção é altamente seletiva e ocorre somente quando o adsorvente possui sítios específicos capazes de interagir quimicamente com determinadas

moléculas, sendo normalmente um processo irreversível e limitado à formação de uma única camada (Ferreira *et al.*, 2014).

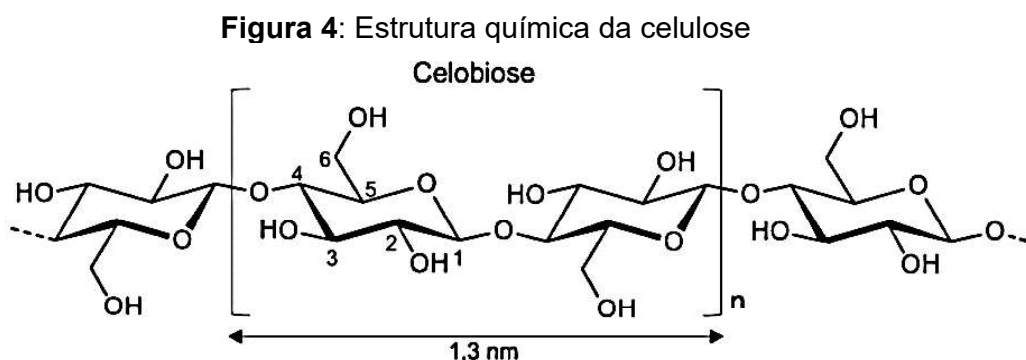
A capacidade de adsorção e a cinética do processo são influenciadas principalmente pela área superficial do adsorvente, pela concentração inicial do adsorvato e pelo tamanho das partículas. Quanto maior a área superficial disponível, maior tende a ser a quantidade de moléculas adsorvidas. Além disso, partículas menores apresentam maior superfície de contato por unidade de massa, o que também intensifica o processo (Barros, 2001 apud Kieling, 2007; Manique *et al.*, 2012).

Nesse contexto, materiais com elevada área superficial e estrutura particulada mais fina tendem a apresentar melhor desempenho na remoção de impurezas específicas. Assim, compreender esses fatores é essencial para este trabalho, que tem como objetivo avaliar a capacidade de adsorção de água e glicerol presentes no biodiesel, utilizando microfibras de palha de milho e nanocristais de celulose como potenciais adsorventes.

## 2.6. MATERIAIS CELULÓSICOS

### 2.6.1. Celulose

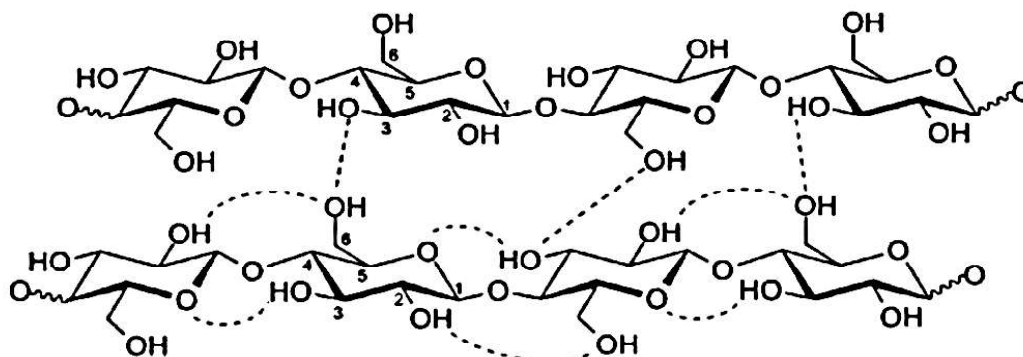
A celulose é o polímero orgânico mais abundante na natureza e uma fonte renovável essencial para o desenvolvimento de produtos sustentáveis e biocompatíveis. Trata-se de um homopolímero constituído por unidades de celobiose, um dissacarídeo formado por duas moléculas de glicose, unidas por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas (Figura 4).



Fonte: Adaptado de Heinze (2015).

As moléculas de celobiose estão organizadas de maneira linear, apresentando forte tendência à formação de pontes de hidrogênio intra e intermoleculares, como mostra a Figura 5, o que resulta na agregação das cadeias em microfibrilas de celulose, que, por sua vez, compõem as fibras lignocelulósicas (Pinkert *et al.*, 2009).

**Figura 5:** Ligações de hidrogênio intra e intermoleculares na celulose.



Fonte: Adaptado de Pinkert *et al.*, 2009

A celulose apresenta-se geralmente disposta em estruturas semicristalinas, responsáveis por impedir sua solubilização em água sob condições naturais, devido à alta estabilidade conferida pelas ligações  $\beta$ -1,4 reforçadas pelas pontes de hidrogênio. No entanto, as regiões amorfas, caracterizadas por cadeias menos ordenadas e identificadas como pontos de maior interação com as hemiceluloses, possuem maior capacidade de absorção de água. Essa característica confere à celulose propriedades como maciez e flexibilidade (Silva *et al.*, 2009; Agbor *et al.*, 2011; Oliveira *et al.*, 2018).

O uso de adsorventes naturais e biodegradáveis, como a celulose, tem se destacado como alternativa promissora para a purificação a seco do biodiesel, substituindo a lavagem úmida. Conforme relatado por Gomes *et al.*, (2015) e Squizzato *et al.*, (2015), esses materiais apresentam alta eficiência na remoção de impurezas, contribuindo para a redução do índice de acidez, da alcalinidade combinada, da glicerina livre e da turbidez do combustível. Além disso, possibilitam a condução do processo em temperatura ambiente, evitando o aquecimento do biodiesel e prevenindo a formação de subprodutos decorrentes da degradação térmica. Cinzas de casca de arroz foram utilizadas para purificação do biodiesel, e os resultados de remoção foram semelhantes ao adsorvente comercial Magnesol, devido à elevada concentração de sílica em sua composição e a presença de meso e macroporos (Manique *et al.*, 2012). Alves *et al.* (2016) mostraram que a adição de apenas 0,5% em peso de bagaço de

cana-de-açúcar removeu 40% da glicerina do biodiesel bruto e produziu um biodiesel purificado com menos de 0,02% em peso de glicerina.

### 2.6.2. Palha de Milho

Segundo a Agência Brasil, a safra brasileira terminou o ano de 2024 com a produção de 292,7 milhões de toneladas de cereais, leguminosas e oleaginosas, entre os quais a produção de milho foi estimada em 114,7 milhões de toneladas. O estado do Paraná se encontra em segundo lugar como maior produtor nacional de grãos após o Mato Grosso, com uma produção estimada em 12,8% (Agência Brasil, 2025).

A palha de milho é composta majoritariamente por carboidratos estruturais, sendo a celulose o seu principal componente. As fibras apresentam uma estrutura celulósica formada por regiões cristalinas e amorfas. A fração amorfa contém diversos grupos funcionais associados à parede celular, composta, em base seca, por aproximadamente 35–39% de celulose, 20–24% de hemicelulose e 11–19% de lignina. Estes grupos presentes na superfície têm capacidade de absorção através de interações químicas (Menon; Rao, 2012; Casagrande, 2014).

No contexto do reaproveitamento desses resíduos, Peng *et al.*, (2021) usaram o caule do milho modificado com ácido málico como adsorvente no tratamento de águas residuais para remover corantes, óleo derramado e metais tóxicos.

A capacidade de adsorção da palha de milho in natura (Honorato *et al.*, 2015) também foi estudada na adsorção do corante azul de metileno em efluentes. Os autores também avaliaram o efeito da modificação na superfície do adsorvente visando uma maior eficiência do material. Neste contexto, Jin *et al.*, (2022) usaram uma combinação de métodos de pré-tratamento químico e biológico para extrair a celulose da palha de milho com uma eficiência de cerca de 92%. Os autores também relatam que o desempenho de adsorção do carbono poroso obtido foi mantido em 50% do valor original após cinco ciclos, o que demonstra a eficiência do adsorvente. Dando sequência a esses estudos, outros autores destacam o tratamento químico da palha de milho como uma estratégia para aprimorar sua capacidade de adsorção de metais pesados e otimizar a purificação da água (Wang *et al.*, 2023; Zhu *et al.*, 2023).

Corroborado pelos resultados dos trabalhos acima mencionados, os resíduos lignocelulósicos provenientes da produção de milho, como a palha, configuram-se como potenciais adsorventes de baixo custo e origem renovável. Considerando que

sua utilização como material alternativo na purificação de biodiesel ainda é pouco explorada, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a viabilidade técnica da palha de milho como adsorvente alternativo para a remoção de impurezas do biodiesel.

### 2.6.3. Nanocristais de celulose

Outra potencial fonte de biopolímeros para aplicações sustentáveis e renováveis é o eucalipto. Na literatura, ele é amplamente utilizado na produção de bioprodutos químicos, materiais e biocombustíveis. Segundo Vallejos *et al.*, (2016), a serragem de eucalipto, rica em celulose e lignina, é normalmente utilizada para obter produtos de baixo valor agregado, como pellets e briquetes (bioenergia), carvão vegetal (adsorvente), enchimento (compósitos) e painéis de madeira (móveis e materiais de construção).

Os nanocristais de celulose (CNC) são partículas cristalinas alongadas, com formato semelhante a agulhas e obtidas a partir das regiões mais ordenadas da celulose. Apresentam propriedades como baixa densidade ( $1,5 \text{ g/cm}^3$ ) (Mariano *et al.*, 2014), alta razão superfície/volume, elevada resistência à tração (10 GPa) e rigidez (110–130 GPa). Além disso, esses nanomateriais podem ser quimicamente modificados para ajustar suas propriedades a diferentes finalidades, o que amplia significativamente seus potenciais de aplicações tecnológicas (Shojaeiarani *et al.*, 2021).

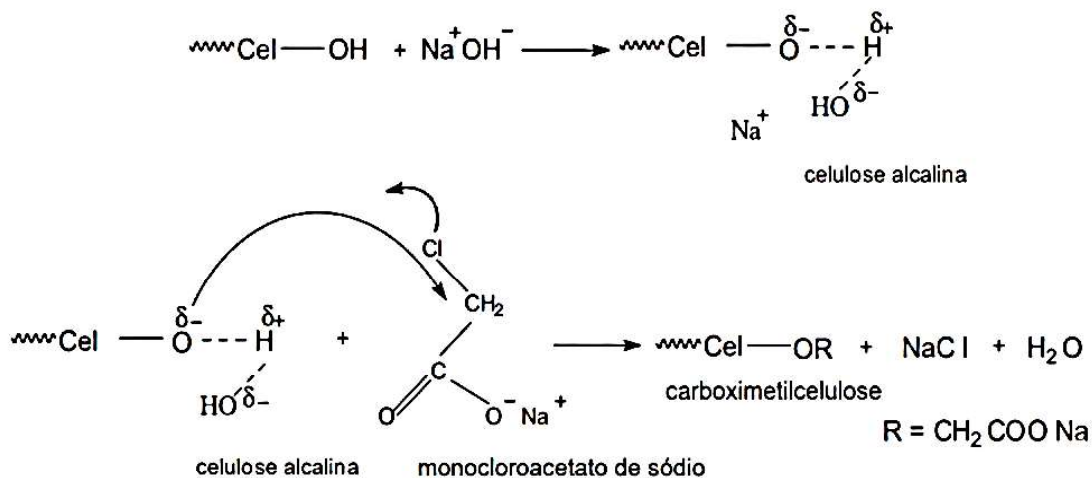
Squissato *et al.*, (2017) relata a eficiência do uso de polpa de eucalipto como adsorvente para remoção de metais do biodiesel. Segundo os autores, os biomateriais celulósicos, como a polpa de eucalipto, apresentam elevada capacidade de adsorção, em função da presença de grupos hidroxila ativos em sua cadeia principal, associada ao baixo custo e à biodegradabilidade do material.

### 2.6.4. Carboximetilação

A modificação química da superfície de biopolímeros naturais tem como objetivo aprimorar a capacidade adsorptiva da matriz polimérica. A carboximetilação por ser uma síntese rápida, de fácil execução e que não demanda um grande consumo de reagentes é comumente empregada na modificação de superfícies de biopolímeros. A reação de carboximetilação ocorre na superfície das fibras, geralmente na celulose e na lignina, pelo tratamento com hidróxido de sódio e ácido cloroacético em solução de álcool etílico (Figura 6). Durante esse processo, forma-se a álcali-celulose na forma

de um alcoolato, tanto nas hidroxilas secundárias quanto na primária, devido ao meio fortemente básico (Oliveira *et al.*, 2018), o que resulta na formação da carboximetilcelulose (CMC).

**Figura 6:** Representação esquemática da reação de carboximetilação da celulose.



Fonte: Adaptado de Oliveira *et al.*, 2018

As propriedades do CMC dependem de fatores como peso molecular, grau de substituição e distribuição dos grupos carboximetila (-CH<sub>2</sub>COONa) ao longo das cadeias poliméricas. O grau de substituição, que pode ser influenciado por diversas variáveis, geralmente varia entre 0,60 e 0,95 grupos carboximetil por unidade monomérica. Quanto maior esse grau e/ou a uniformidade de distribuição dos grupos carboximetila, maior a solubilidade do polímero em água (Cheng, Biswas, 2011).

Embora esse método ainda seja pouco estudado na síntese de adsorventes para a purificação do biodiesel, estudos como o de Oliveira *et al.*, (2018) demonstram a eficiência das fibras de bagaço de cana purificadas e carboximetilada na remoção dos contaminantes do biodiesel bruto de óleo de soja, e, na remoção de água do biodiesel lavado, cerca de 98% de glicerol e água foram removidos. Essa eficiência está associada à modificação química dos dois principais precursores do material, a celulose e a lignina, que potencializam sua capacidade de adsorção.

Mondal *et al.*, (2015) sintetizaram carboximetilcelulose a partir da  $\alpha$ -celulose extraída da casca de milho. O material obtido apresentou alta pureza (99,99%), superior tanto à carboximetilcelulose padrão (99,95%) quanto ao mínimo exigido de grau

comercial (98%). Além disso, o adsorvente demonstrou excelente capacidade de retenção de água e óleo, bem como um ótimo grau de substituição, tornando-o adequado para aditivos farmacêuticos e alimentares.

Li et al. (2019) prepararam carboximetilcelulose (CMC) a partir de palha de trigo como matéria-prima, identificando, por meio de análises espectroscópicas, bandas características associadas aos grupos  $-O$ ,  $CH_2$  e  $-COO^-$ , o que confirmou a ocorrência da reação de carboximetilação. De forma semelhante, Rahman et al. (2022) produziram CMC com alto grau de substituição a partir de polpa branqueada de madeira dura, obtendo resultados compatíveis quanto à caracterização do material.

Assim, a aplicação de adsorventes carboximetilados, a partir de microfibras de palha de milho e nanocristais de celulose derivados do eucalipto na purificação de biodiesel desponta como uma alternativa promissora, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental, contribuindo para a síntese de um biocombustível que atenda aos padrões de qualidade exigidos pela ANP para sua comercialização.

### 3. METODOLOGIA

Neste capítulo, apresenta-se a metodologia empregada na produção do éster metílico de segunda geração a partir do óleo de algodão residual, bem como na síntese dos bioadsorventes de origem celulósica. São descritos os materiais e reagentes utilizados, os procedimentos adotados para a produção e caracterização do biodiesel, além das etapas de preparo e análise dos bioadsorventes. Para a realização deste trabalho foi utilizada a estrutura, equipamentos e vidrarias do laboratório de síntese e caracterização de materiais (PROMAT) da Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA).

#### 3.1. REAGENTES

Os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico e aparecem listados na Tabela 2.

**Tabela 2:** Reagentes utilizados.

Reagente	Pureza	CAS	Marca
Hidróxido de sódio	99,00 % P.A.	1310-73-2	Synth
Álcool Metílico	99,80 % P.A.	67-56-1	Dinâmica
Álcool Etilico	99,50 % P.A.	64-17-5	SAL.R
Ácido cloroacético	99,00 % P.A.	79-11-8	Êxodo Científica
Ácido acético glacial	99,70 % P.A.	64-19-7	CRQ
Cloreto de sódio	≥ 99,00 % P.A.	7647-14-5	NEON
Ácido sulfúrico	95,00-98,00 % P.A.	7664-93-9	NEON
Cloreto de amônio	100,00 % P.A.	12125-02-9	NEON
Iso-octano	≥ 99,00 % HPLC	540-84-1	SIGMA (St. Louis, MO, USA)
Nitrogênio gasoso	-	7727-37-9	Comercial
Metil tricosanoato	≥ 99,00 % GC	2433-97-8	SIGMA (St. Louis, MO, USA)
Fame mix C4-C24	GC-MS ≥ 99,00% GC	18919-1AMP	Supelco (St. Louis, MO, USA)
Dimetilsulfóxido (DMSO)	≥ 99,00%	67-68-5	ACS Científica
Tetrahidrofurano (THF)	≥ 99,00%	109-99-9	Cromoline

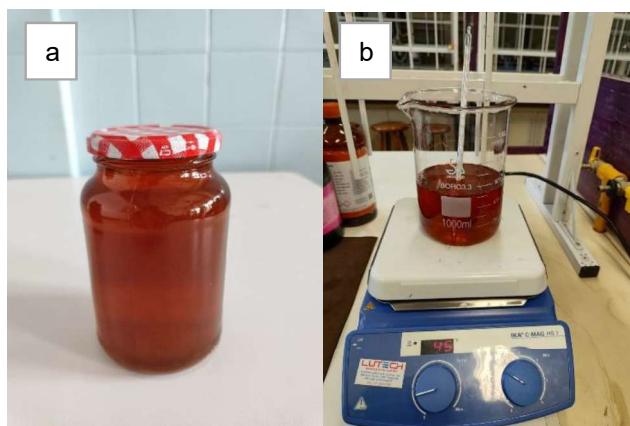
Fonte: Autoria própria, 2025.

#### 3.2. COLETA E PRÉ-TRATAMENTO DO ORF

O óleo de algodão utilizado neste estudo, tanto na forma refinada quanto como resíduo pós-fritura, foi fornecido por um restaurante localizado na cidade de Foz do Iguaçu. O óleo residual permaneceu em decantação após a coleta.

Para adequá-lo às condições da reação, foi realizado um pré-tratamento de purificação, conforme descrito por Christoff (2006). O óleo foi inicialmente transferido para um béquer de vidro de 1000 mL e submetido a aquecimento a aproximadamente 45 °C, sob agitação magnética por cerca de 5 min, até apresentar fluidez homogênea, conforme ilustrado na Figura 7. Em seguida, foi submetido à filtração em funil de Büchner equipado com filtro qualitativo grau 1 (retenção de até 11 µm), acoplado a um kitasato ligado a uma bomba a vácuo, com o objetivo de acelerar um processo que ocorreria naturalmente por gravidade. Após esse processo foi recolhido uma pequena quantidade para análise e o restante foi armazenado em recipientes de vidro com tampa para a posterior síntese.

**Figura 7:** (a) Óleo residual coletado e armazenado em recipiente de vidro; (b) Aquecimento do óleo previamente filtrado na etapa de pré-tratamento.



Fonte: Autoria própria, 2025.

### 3.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO COLETADO E DO BIODIESEL.

#### 3.3.1. Perfil de ácidos graxos do óleo comercial e residual de algodão por CG-FID

A análise dos ácidos graxos do óleo comercial e residual de algodão foi realizada no laboratório LEIMAA, utilizando-se o procedimento de preparo de amostras descrito por Fûhr *et al.*, (2022).

##### 3.3.1.1. Preparo das amostras

Inicialmente, adicionaram-se 400 µL da solução padrão de tricosenoato de metila (padrão interno, PI) em um tubo falcon, seguido da evaporação do solvente sob fluxo de nitrogênio. Em seguida, pesaram-se  $0,025 \pm 0,001$  g da amostra no mesmo

tubo. Foram adicionados 4 mL de solução de NaOH em metanol a  $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ . Após o fechamento dos tubos, estes foram submetidos a banho ultrassônico por 6 minutos, à temperatura ambiente ( $20\text{--}25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Posteriormente, adicionaram-se 5 mL do reagente esterificante (cloreto de amônio, metanol e ácido sulfúrico). Os tubos foram novamente fechados e colocados em banho ultrassom por 5 minutos, também à temperatura ambiente, para promover a reação por catálise ácida. Para a separação de fases, adicionaram-se 4 mL de solução saturada de cloreto de sódio, seguindo-se agitação em vortex por 30 segundos. Na sequência, adicionaram-se 2,0 mL de isooctano, agitando novamente por 30 segundos. Os tubos foram então mantidos em repouso a  $-22 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas, permitindo a completa separação das fases. Após esse período, a fase orgânica (camada superior) foi cuidadosamente coletada e encaminhada para análise cromatográfica.

### 3.3.1.2. Condições do cromatógrafo

As análises do perfil de ácidos graxos do óleo comercial, do óleo residual de algodão foram realizadas em um cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização em chama (CG-FID, modelo TR-1310, Thermo Scientific) e coluna TR-FAME (120 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e filme de  $0,25 \text{ }\mu\text{m}$ ). O equipamento operou no modo split com fluxo de  $120 \text{ mL min}^{-1}$ . Os fluxos dos gases foram ajustados para  $30 \text{ mL min}^{-1}$  de hidrogênio (gás de arraste),  $40 \text{ mL min}^{-1}$  de nitrogênio (gás auxiliar) e  $300 \text{ mL min}^{-1}$  de ar sintético. As temperaturas do injetor e do detector foram de  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $225 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. As injeções foram realizadas em duplicata, utilizando volume de  $100 \text{ }\mu\text{L}$ .

A temperatura da coluna iniciou em  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ , mantidos por 12 min, seguido de aquecimento até  $210 \text{ }^\circ\text{C}$  a uma taxa de  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , permanecendo por 1 min. Em seguida, a temperatura foi elevada até  $240 \text{ }^\circ\text{C}$  a uma taxa de  $2,5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , sendo mantida por 14 min, totalizando 45 min de corrida analítica. As áreas dos picos foram determinadas pelo software Chromeleon 7, e os resultados expressos em porcentagem de área relativa (% m/m) ou em  $\text{mg g}^{-1}$  de lipídios da amostra, conforme o método de Joseph e Ackman (1992) apud Fûhr *et al.*, (2022). A identificação dos FAMES foi realizada por comparação dos tempos de retenção das amostras com o padrão comercial de ésteres metílicos de ácidos graxos (Supelco® 37 Component FAME Mix, Sigma Aldrich, St. Louis, EUA).

### 3.3.2. Percentual de Ácidos Graxos Livres (AGL%) do ORF

A determinação do percentual de ácidos graxos livres (AGL%) foi realizada em duplicata, mantendo-se a temperatura do óleo residual de fritura (ORF) acima de 25 °C para garantir sua permanência na fase líquida. Inicialmente, 50 mL de álcool etílico foram neutralizados na presença de duas gotas de fenolftaleína a 1% (m/v), titulando-se com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol/L, previamente padronizada com biftalato de potássio (P.A.), até o aparecimento de leve coloração rosa da indicativa do ponto de neutralização.

Em seguida, pesaram-se 28,2 g de óleo em erlenmeyer de 250 mL. O álcool etílico neutralizado foi então adicionado à amostra, e a mistura resultante foi titulada com a mesma solução padronizada de NaOH 0,1 mol/L, conforme metodologia descrita por Christoff (2006). O teor de AGL foi calculado por meio da Equação (1).

$$AGL\% = \frac{V_{NaOH} \cdot 100 \cdot F}{m} \quad (1)$$

Onde:

AGL%: percentual de ácido graxo livre;

$V_{NaOH}$ : volume da solução de NaOH (0,1 mol/L) gasto na titulação, em mL;

$m$ : peso da amostra de óleo, em g;

F: fator que corresponde ao decimiliequivalente-grama do ácido graxos majoritário (CHRISTOFF, 2006), para o óleo refinado e ORF de algodão é o ácido linoleico  $F=0,0280$ ).

### 3.3.3. Densidade a 20°C

A massa específica do óleo refinado, do ORF, do biodiesel metílico bruto e das amostras purificadas pelos adsorventes PMC e CNCC foi determinada pelo método volumétrico descrito por Dib (2010). Devido ao volume limitado de biodiesel purificado (10 mL), optou-se pela utilização desse método, uma vez que ele permite manter o padrão de medida para todas as amostras e apresenta resultados satisfatórios para esse tipo de análise.

Com a temperatura ambiente estabilizada em 20 °C, a balança analítica (precisão  $\pm 0,0001$  g) foi tarada utilizando-se uma proveta calibrada de 10 mL. Em seguida, adicionou-se o fluido à proveta, ajustando-se o volume para 2 mL por leitura do

menisco, e registrou-se a massa correspondente. A partir desses valores, a massa específica foi calculada por meio da Equação (2).

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2)$$

onde:

$\rho$ : massa específica (kg/m<sup>3</sup>);

$m$ : massa da amostra pesada (kg);

$v$ : volume aferido (m<sup>3</sup>).

#### 3.3.4. Viscosidade a 40°C

Os ensaios de viscosidade do ORF e do biodiesel foram realizados em um viscosímetro Brookfield, modelo DV-E, montado sobre suporte metálico, com o eixo e o spindle posicionados verticalmente para imersão direta na amostra. O equipamento é acoplado a um sistema Thermosel para controle de temperatura, mantendo as amostras a 40 °C e sob rotação de 100 rpm. A Figura 8 apresenta o arranjo experimental utilizado.

A viscosidade dinâmica foi inicialmente medida em centipoise (cP), conforme o sistema CGS de unidades, e posteriormente convertida para milipascal-segundo (mPa·s) no sistema SI. Em seguida, a viscosidade cinemática foi calculada utilizando a Equação (4).

$$V = \frac{\mu}{\rho} \quad (4)$$

Onde:

$\mu$ : viscosidade dinâmica (m.Pa.s);

$\rho$ : massa específica encontrada (kg/m<sup>3</sup>);

$v$ : viscosidade cinemática (m.m<sup>2</sup>/s).

**Figura 8:** Viscosímetro Brookfield – DV-E / thermosel.



Fonte: Autoria própria, 2025

### 3.3.5. Índice de Acidez

O índice de acidez (IA) é um parâmetro fundamental para avaliar o estado de conservação do biodiesel, sendo definido como a massa de hidróxido de potássio (KOH) necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em um grama de amostra. Valores elevados desse índice indicam maior grau de degradação do combustível, geralmente associado a processos de hidrólise e oxidação.

O índice de acidez do biodiesel produzido foi determinado por titulação, seguindo o método ASTM D-664, conforme recomendado pela ANP. Para isso, pesaram-se 2 g de biodiesel em um erlenmeyer de 125 mL e adicionaram-se 25 mL da solução neutra de éter etílico e etanol (na proporção volumétrica de 2:1). Em seguida, foram acrescentadas três gotas de fenolftaleína a 1% e realizou-se a titulação com solução de KOH 0,1 M até o aparecimento de uma coloração levemente rosada e persistente. O valor do IA foi calculado pela Equação (3), utilizando-se o volume de solução básica consumido na titulação (Oliveira *et al.*, 2018).

$$IA = \frac{p(v*N)}{m} \quad (3)$$

Onde:

I.A: índice de acidez (mg KOH/g);

N: normalidade da solução titulante ( $\pm 0,1$ );

v: volume gasto da solução titulante (KOH), em mL;

p: equivalente-grama da base (56,1056 g);

m: massa da amostra, em g.

### 3.4. SÍNTESE DO BIODIESEL

#### 3.4.1. Determinação da Massa dos Reagentes

A massa molar do óleo foi estimada a partir da massa média dos ácidos graxos majoritários (linoleico, oleico e palmítico), determinada pelos resultados de cromatografia gasosa (CG-FID), obtendo-se valores aproximados de 853,77 g/mol e 850,02 g/mol para o óleo refinado e para o óleo residual de fritura, respectivamente. Com essa massa molar média, calculou-se o número de mols de óleo utilizado na reação. Para a etapa de transesterificação em uma etapa única foi usado a razão molar óleo:álcool de 1:6, assegurando o excesso de metanol no meio reacional, conforme Yesilyurt *et al.*, 2020. Considerando que a massa molar do metanol é 32,4 g/mol, a massa necessária para atender a essa proporção foi obtida pela Equação (4), a média resultando em 10,40 g ou seja aproximadamente 13,00 mL de metanol.

$$n = \frac{m}{M} \quad (4)$$

Onde:

n: número de mols (mols)

m: massa (g)

M: massa molar (g/mol)

Na transesterificação do óleo residual de fritura (ORF), o metóxido de sódio é utilizado como catalisador da reação, enquanto o hidróxido de sódio em excesso é empregado para neutralizar os ácidos graxos livres presentes no óleo degradado. Com base no teor de AGL (%), é possível determinar a quantidade de NaOH necessária para essa neutralização (Christoff, 2007). Considerando que o ácido graxo predominante é o linoleico (massa molar de 280,45 g/mol), que a massa molar do NaOH é 39,997 g/mol, e que os ácidos graxos livres são monocarboxílicos, estabelecendo uma proporção estequiométrica de 1:1 entre ácido e base, a massa total de catalisador a ser utilizada pode ser obtida pelas seguintes relações:

$$m_{linoleico} = \frac{(AGL\% \cdot m_{oleo})}{100} \quad (5)$$

$$n_{linoleico} = \frac{m}{M} \quad (6)$$

$$m_{NaOHNeut} = n_{linoleico} \cdot M_{NaOH} \quad (7)$$

$$m_{totaldeNaOH} = m_{NaOH} + m_{NaOHNeut} \quad (8)$$

Onde:

$m_{NaOH}$ : massa de catalisador (0,6% m/móleo) (g);

$m_{óleo}$ : massa do óleo (g);

$$m_{NaOH} = m_{óleo} \cdot 0,006$$

$m_{linoleico}$ : massa em gramas do linoleico (g);

$n_{linoleico}$ : número de mols do linoleico (mol);

$M_{linoleico}$ : massa molar do linoleico (g/mol);

$M_{NaOHNeut}$ : massa adicional de catalisador para neutralização dos AGL (g);

$M_{NaOH}$ : massa molar de NaOH (g/mol);

$m_{total}$  de NaOH: massa total de catalisador (g).

### 3.5. PROCEDIMENTO PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO

O teor de ácidos graxos livres (AGL) do óleo residual de algodão foi determinado em 1,09%, valor próximo ao limite de 1% indicado na literatura para aplicação do processo de transesterificação alcalina em etapa única. Assim, adotou-se esse procedimento, tomando como referência o método descrito por Yesilyurt *et al.*, (2020), com as devidas adaptações às condições experimentais deste estudo.

A reação de transesterificação foi conduzida utilizando metóxido de sódio como catalisador, de forma a favorecer a conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos. A razão molar metanol/óleo foi estabelecida em 6:1 e o tempo reacional em 60 minutos. A temperatura foi mantida entre 50 e 60 °C, valor adequado para minimizar a volatilização do metanol (64,7 °C). A determinação mássica dos reagentes encontra-se no Anexo 1, e os valores obtidos estão apresentados na Tabela 3, sendo utilizados como referência no procedimento de transesterificação.

**Tabela 3:** Valores de referência para a reação de transesterificação

<b>Amostra</b>	<b><math>m_{óleo}</math> (g)</b>	<b><math>V_{metanol}</math> (mL)</b>	<b><math>m_{NaOH}</math> (g)</b>	<b><math>m_{NaOH Neut}</math> (g)</b>	<b><math>m_{Total}</math> de NaOH (g)</b>
ORF	46,0000	13,0000	0,2760	0,0715	0,3475
Óleo refinado	46,0000	13,0000	0,2760	0,0065	0,2825

Fonte: Autoria própria, 2025.

Para o preparo do catalisador, o metanol foi misturado ao hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de 0,6% (m/m), acrescida da quantidade necessária para a neutralização dos ácidos graxos livres (AGL) presentes no óleo, permanecendo sob agitação magnética por 15 minutos, à temperatura ambiente. Paralelamente, o banho-maria foi aquecido, com a temperatura monitorada por meio de termômetro até atingir o valor operacional. Em seguida, a solução de metóxido foi transferida para o balão reacional, que já continha o óleo residual de fritura, equipado com junta esmerilhada 24/40 e acoplado a um condensador, a fim de minimizar as perdas de metanol por evaporação. A mistura permaneceu sob agitação constante de 600 rpm durante todo o período reacional. A Figura 9 apresenta, de forma esquemática, o procedimento de transesterificação realizado em triplicata para o óleo residual de fritura e em ensaio único para o óleo refinado de algodão, permitindo a comparação entre ambos os processos.

**Figura 9:** O processo de transesterificação alcalina.



Fonte: Autoria própria, 2025.

Após o término da reação, o sistema foi transferido para um funil de separação e mantido em repouso por 8 horas a temperatura ambiente, para promover a separação gravitacional da glicerina (Figura 10). Em seguida, o biodiesel bruto foi então aquecido por 10 min entre 70 e 75°C, com o objetivo de remover o metanol residual ainda presente na fase superior. Em seguida, após o resfriamento do éster à temperatura ambiente, a amostra foi pesada para determinar o rendimento mássico. Esse rendimento foi calculado pela Equação (9), que relaciona a massa de éster obtido à massa de óleo empregada na reação.

$$\eta = \frac{m_{B_{bruto}}}{m_{\acute{o}leo}} \cdot 100 \quad (9)$$

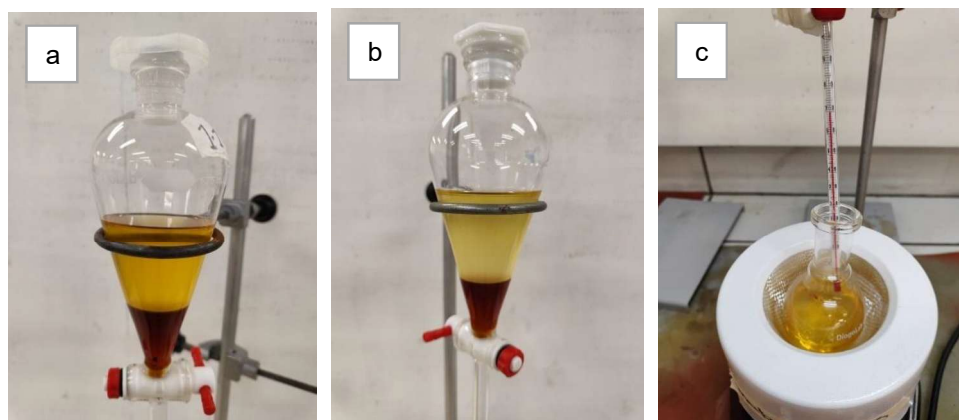
Onde:

$\eta$ : expressa a eficiência mássica;

$m_{B_{bruto}}$ : massa do biodiesel bruto obtido (g);

$m_{\acute{o}leo}$ : massa do óleo (g).

**Figura 10:** Etapas de separação do produto: (a) fase de separação do biodiesel obtido a partir do ORF; (b) fase de separação do biodiesel do óleo de algodão comercial; e (c) remoção do metanol residual por aquecimento



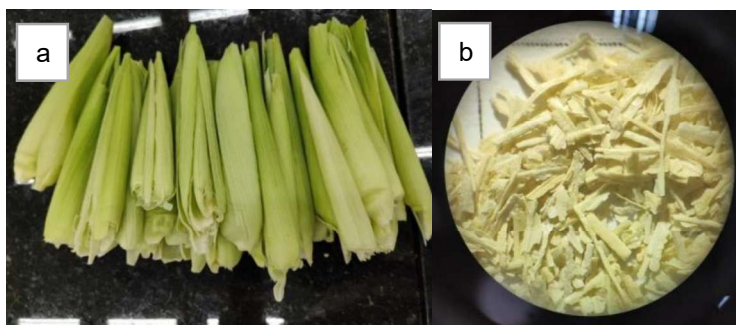
Fonte: Autoria própria, 2025.

### 3.6. SÍNTESE DOS BIOADSORVENTES

#### 3.6.1. Preparação das matérias lignocelulósicas.

As palhas de milho, utilizadas como fonte lignocelulósica para a produção dos bioadsorventes, foram coletadas em uma banca de comercialização de milho no centro da cidade de Foz de Iguaçu-PR. As amostras passaram por etapas de limpeza, secagem em estufa a 60 °C por 24 horas, trituração em moinho de facas e peneiramento em malha 28 mesh. Posteriormente, foram submetidas a tratamento alcalino utilizando solução de NaOH a 10% (m/m), sob agitação por 30 minutos a 60 °C. Após o tratamento, as fibras foram lavadas com água destilada até atingirem pH neutro e novamente secas em estufa a 60 °C por 24 horas. Concluídas essas etapas, as fibras foram armazenadas para posterior modificação química e caracterização (Figura 11).

**Figura 11:** Aparência visual da palha de milho: (a) amostra in natura e (b) amostra seca e peneirada em malha de 28 mesh.



Fonte: Autoria própria, 2025.

O nanocristal de celulose (CNC), obtido a partir de celulose de eucalipto por hidrólise ácida com ácido sulfúrico, foi adquirido comercialmente junto ao Process Development Center (University of Maine, EUA).

### 3.6.2. Carboximetilação

A modificação superficial das palhas por carboximetilação foi realizada conforme o método descrito por Oliveira *et al.*, (2018). O procedimento foi conduzido em béquer sob agitação magnética e aquecimento a 60°C por 3 h. Inicialmente, adicionaram-se 540 mL de etanol (95%) e 20 g das fibras previamente purificadas. Durante os primeiros 30 min, foram gotejados 53 mL de solução de hidróxido de sódio a 40%, mantendo-se a agitação contínua. Em seguida, a mistura permaneceu sob agitação por mais 1,5 h. Na última hora da reação, adicionaram-se 24 g de ácido cloroacético. O mesmo procedimento foi aplicado aos nanocristais de celulose (CNC), ajustando-se a massa inicial para 5 g e utilizando 2 mL de ácido acético glacial na etapa de neutralização.

Após o término da reação, a suspensão foi neutralizada com 8 mL de ácido acético glacial, filtrada em bomba a vácuo e lavada com 600 mL de etanol (95%). O material obtido (fibras carboximetiladas) foi posteriormente seco em estufa a 110°C por 1 h e 30 min para completa remoção da umidade.

### 3.7. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E MORFOLÓGICA (MEV E FTIR)

Os materiais nas condições in natura, tratado e modificado foram armazenados em embalagens herméticas para posterior análise por FTIR (Espectroscopia no

Infravermelho por Transformada de Fourier), com o objetivo de identificar e caracterizar os grupos funcionais presentes. As amostras também foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura (MEV) para obtenção de imagens de alta resolução da morfologia superficial. Ambas as análises foram realizadas no Laboratório Multiusuários Engenheira Enedina Alves Marques (UNILA).

### 3.7.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada ao Espectrômetro de Dispersão em Energia (EDS)

O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi o Zeiss EVO-MA10, operando a uma tensão de 10 kV (EHT). As amostras foram fixadas em fita adesiva dupla face de carbono previamente posicionada em um suporte metálico (stub). Em seguida, suas superfícies foram recobertas com uma camada de ouro-paládio de aproximadamente 6 a 9 nm, utilizando o equipamento SC7620 Quorum Mini Sputter Coater/Glow Discharge System.

### 3.7.2. Análise na Região do Infravermelho FTIR

Os ensaios de espectroscopia no infravermelho foram realizados no equipamento FRONTIER MIR+SP10 SDT (Perkin Elmer), operando no intervalo de varredura de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$  e total de 32 varreduras por espectro.

Para a preparação das amostras, os materiais de CNC e CNCC foram homogeneizados com brometo de potássio (KBr), previamente macerados em gral de ágata e posteriormente prensados sob uma força de 10 toneladas para obtenção de pastilhas translúcidas, assegurando adequada transmissão da radiação infravermelha. As demais amostras foram analisadas por meio do acessório ATR.

### 3.7.3. Análise da dispersão do CNC puro e carboximetilado

Com base no método descrito por Camarero *et al.*, (2013), avaliou-se a dispersibilidade dos materiais CNC e CNCC por meio da observação da estabilidade de dispersões preparadas em água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), dimetilsulfóxido (DMSO) e tetrahidrofurano (THF) ao longo do tempo de armazenamento.

As dispersões foram preparadas em volumes de 5 mL, com concentração fixa de 9 mg/mL. Para isso, os componentes foram misturados em frascos adequados e

submetidos à sonicação por 10 minutos utilizando um sonicador de ponta. Imediatamente após o preparo, as dispersões foram fotografadas, e uma nova imagem foi registrada após 1 hora, com o objetivo de avaliar possíveis sedimentações ou mudanças visuais indicativas de instabilidade.

#### 3.7.4. Teste de intumescimento

O intumescimento dos materiais foi avaliado por meio da aplicação controlada de água destilada sobre as amostras sólidas. Para isso, porções representativas de palha de milho tratada, PMC, CNC e CNCC foram previamente acondicionadas em um prato de vidro limpo e seco. Em seguida, depositaram-se sucessivas gotas de água destilada sobre cada amostra, registrando-se a absorção do fluido e a expansão volumétrica resultante. O comportamento de intumescimento foi monitorado visualmente, permitindo comparar qualitativamente a capacidade de retenção de água entre os materiais avaliados.

### 3.8. PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

No presente estudo, a palha de milho e o CNC com modificação superficial foram empregados como materiais adsorventes nos ensaios de purificação do biodiesel. Os experimentos foram realizados em sistema batelada, utilizando-se 10 mL de biodiesel bruto e 0,70 g de adsorvente por ensaio. Os frascos foram prontamente vedados com batoque e tampa para evitar a absorção de umidade do ar. As amostras foram submetidas à agitação em mesa orbital por 24 horas, à temperatura ambiente, com velocidade inicial de 100 rpm durante a primeira hora, seguida de 60 rpm pelo período restante, a fim de garantir adequada interação entre o adsorvente e os componentes presentes no éster produzido.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos ao longo do estudo. Inicialmente, são discutidas as análises realizadas para a caracterização do óleo comercial e do óleo residual de algodão, confirmando a similaridade entre ambos quanto à sua origem. Em seguida, são comparados os rendimentos do processo de transesterificação para o biodiesel produzido a partir das duas matérias-primas. Por fim, apresentam-se os resultados relacionados à caracterização dos adsorventes obtidos por carboximetilação das microfibras de palha de milho e dos nanocristais de celulose comerciais, assim como das amostras de biodiesel bruto de ORF e do biodiesel purificado com o uso desses materiais (PMC e CNCC).

### 4.1. CARACTERÍSTICA DO ORF COLETADO

O ORF coletado apresentou aspecto sensorial característico de um fluido viscoso, de coloração levemente escura e odor típico de ranço, decorrente de seu uso repetido no preparo de diversos alimentos. Conforme mencionado anteriormente, o aquecimento excessivo do óleo a temperaturas próximas de 200 °C, na presença de oxigênio e água, promove alterações físico-químicas significativas, resultantes de reações de hidrólise, oxidação e craqueamento. Esses processos levam ao aumento da viscosidade e da acidez devido à formação de ácidos graxos livres, além de intensificarem o escurecimento e o odor rançoso (Rosa da Silva, 2011; Diya'uddeen *et al.*, 2012).

Segundo Ramalho e Jorge, (2016) a oxidação dos ácidos graxos insaturados, com formação de hidroperóxidos e peróxidos, gera compostos voláteis responsáveis pelo odor de ranço. O óleo coletado não apresentava sedimentos ou partículas visíveis, uma vez que foi retirado de um recipiente preenchido com ORF e mantido em repouso, o que favoreceu o processo de decantação natural.

O teor de ácido graxo livre (predominantemente linoleico) do óleo residual de fritura, determinado conforme a metodologia adotada, foi de 1,09%, valor próximo ao limite de 1%, recomendado por Suzihaque *et al.*, (2022), como adequado para a realização da transesterificação direta. Além disso, este valor foi inferior ao reportado por Christoff (2006) para óleo residual de soja (1,8%), o que é favorável, pois reforça a viabilidade da produção de éster sem a necessidade de adição de reagentes extras para corrigir as características da matéria-prima.

#### 4.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO COLETADO

A massa molecular média do óleo comercial e do óleo residual de algodão foi calculada a partir do perfil de ácidos graxos, resultando em valores aproximados de 853,77 g/mol para o óleo refinado e 850,02 g/mol para o óleo residual de fritura. Esses valores foram utilizados para determinar a razão molar metanol/óleo no processo de transesterificação.

A Tabela 4 apresenta o perfil de ácidos graxos das amostras estudadas. Observa-se uma predominância de ácidos graxos insaturados, indicando que o biodiesel produzido a partir desses óleos tende a apresentar baixa viscosidade e melhores propriedades de fluidez a frio, características desejáveis para o desempenho do combustível em temperaturas reduzidas (Dowd *et al.*, 2010; Yesilyurt *et al.*, 2020). As análises também indicaram, em média, 1,3% de compostos indetectáveis, os quais podem corresponder a traços de araquídico, eicosenólico, behênico, erúcico e lignocérico (ANVISA, 1999), além de isômeros geométricos nas formas trans ou cis.

**Tabela 4:** Perfil dos ácidos graxos por CG-FID

$T_R$ (min)	Ácidos graxos	Fórmula Molecular	Óleo Refinado (%)	Óleo de Fritura (%)
26,782	Linoleico (18:2)	$C_{18}H_{32}O_2$	$58,677 \pm 0,29$	$54,843 \pm 0,30$
17,680	Palmítico (16:0)	$C_{16}H_{32}O_2$	$22,207 \pm 0,024$	$22,942 \pm 0,57$
24,470	Oleico (18:1)	$C_{18}H_{34}O_2$	$15,027 \pm 1,21$	$17,002 \pm 0,20$
23,090	Esteárico (18:0)	$C_{18}H_{36}O_2$	$1,829 \pm 2,46$	$2,229 \pm 0,19$
18,888	Palmitoleico (16:1)	$C_{16}H_{30}O_2$	$0,459 \pm 1,11$	$0,742 \pm 0,23$
13,902	Místico (14:0)	$C_{14}H_{28}O_2$	$0,693 \pm 0,18$	$0,752 \pm 0,63$
-	Outros	-	1,108	1,490

Fonte: Autoria Própria, 2025

A massa específica média determinada para o óleo residual de fritura (ORF) e para o óleo comercial foi de 920,00 kg/m<sup>3</sup> e 918,75 kg/m<sup>3</sup>, respectivamente. Ambos os valores estão dentro da faixa estabelecida pela ANVISA (1999) para o óleo de algodão a 20 °C, que varia entre 918 e 926 kg/m<sup>3</sup>.

A viscosidade do óleo residual de fritura (ORF) foi determinada utilizando um viscosímetro Brookfield, empregando o *spindle* nº 21, específico para análises de óleos, e mantendo-se o torque acima de 10%, conforme recomendado pelo fabricante. A Tabela 5 apresenta os valores obtidos em triplicata.

**Tabela 5:** Viscosidade Cinemática a 40 °C

Medição	M1	M2	M3	Média
u (mm <sup>2</sup> /s)	38,59	38,04	39,13	38,58 ± 0,55

Fonte: Autoria própria, 2025

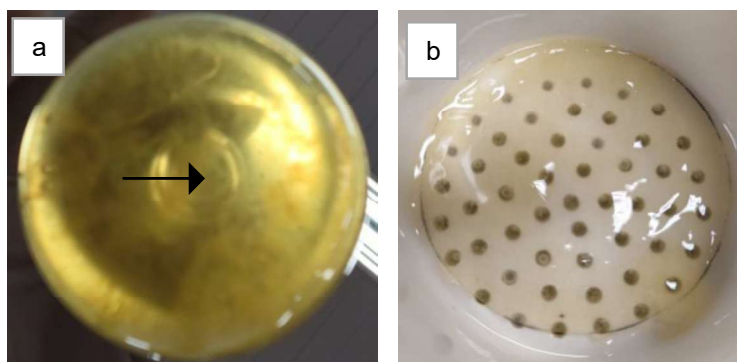
A viscosidade média do ORF foi de 38,59 mm<sup>2</sup>/s, valor próximo ao relatado para o óleo de algodão refinado (38,17 mm<sup>2</sup>/s, Brock et al., 2008). Conforme descrito na literatura, as condições térmicas elevadas presentes nos processos de fritura induzem a formação de polímeros, resultando no aumento da viscosidade do óleo (Christoff, 2006; Rosa da Silva, 2011).

#### 4.3. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

O processo de transesterificação do ORF foi conduzido em triplicata e de forma simultânea (Figura 9), durante uma hora, garantindo condições homogêneas e reprodutibilidade entre os ensaios. A limitação do sistema de agitação impediu atingir a velocidade recomendada pela literatura, próxima de 600 rpm (Yesilyurt *et al.*, 2020). Por isso, optou-se por trabalhar com aproximadamente 400 rpm. Após a reação, o biodiesel metílico obtido foi submetido a um processo de evaporação para remoção do metanol em excesso, uma etapa importante, visto que o álcool residual pode acelerar a deterioração do produto final.

Realizou-se a filtração do biodiesel devido à formação de precipitados em forma de flocos gelatinosos (Figura 12a), fenômeno característico da saponificação. Na presença do metóxido de sódio, a água residual no sistema reage com os ácidos graxos e com os íons sódio, promovendo a formação de sabões (Leung; Guo, 2006; Rosa da Silva, 2011). Como ilustrado na Figura 12b, os flocos foram eficientemente retidos no filtro ao término do processo de filtração.

**Figura 12:** a) Aspecto do biodiesel aquecido a 70-75 °C durante a evaporação do metanol. b) material retido após filtração a vácuo.



Fonte: Autoria própria, 2025.

A ocorrência da reação de saponificação provocou uma redução no rendimento global, fato evidenciado pelos valores obtidos após a etapa de evaporação. Neste estudo, o rendimento da reação foi definido como a porcentagem em massa de produto após a separação do glicerol (rendimento bruto), após a etapa de evaporação do metanol residual (rendimento pós-evaporação) e após a remoção de catalisador e sabões formados (rendimento final) (Equação 9). A Tabela 6 apresenta o rendimento médio obtido para o ORF e o rendimento determinado, em ensaio único, para o óleo comercial de algodão. Os cálculos detalhados para a determinação da medição do rendimento médio do biodiesel de ORF podem ser encontrados no Apêndice A.

**Tabela 6:** Rendimento mássico percentual

<b>Amostra</b>	<b>Média de rendimento bruto (%)</b>	<b>Média rendimento pós-evaporação (%)</b>	<b>Média de rendimento final (%)</b>
Biodiesel ORF	90,392 ± 3,207	85,656 ± 3,420	82,106 ± 6,350
Biodiesel comercial	92,815	88,845	84,071

Fonte: Autoria própria, 2025.

Com base nos valores de rendimentos obtidos, verifica-se que a eficiência da reação de transesterificação foi satisfatória para ambas as amostras, tanto para o óleo comercial quanto para o ORF. Isso é evidenciado pelos valores de rendimento bruto, que refletem diretamente o desempenho da reação antes das etapas de purificação. O biodiesel produzido a partir do óleo comercial apresentou rendimento bruto de

92,815%, enquanto o biodiesel obtido a partir do óleo residual de fritura (ORF) apresentou rendimento de 90,392%, valor próximo ao reportado para o óleo residual de soja não tratado (90,77%) por Rossi et al. (2018). Considerando as alterações físico-químicas que o óleo de algodão pode sofrer após uso intenso em frituras, os rendimentos obtidos podem ser considerados muito satisfatórios. Mesmo submetido a condições que potencialmente favorecem a degradação, o ORF apresentou desempenho próximo ao do óleo comercial, evidenciando a elevada estabilidade térmica desse óleo e sua menor tendência à deterioração (Sharif *et al.*, 2019).

As diferenças mais expressivas entre os rendimentos finais estão associadas às perdas físicas acumuladas nas etapas subsequentes, como filtração, manuseio, retenção de material gelatinoso e transferência entre frascos. Mesmo assim, o rendimento final médio das amostras de ORF, de 82,10%, permanece dentro da faixa relatada na literatura para processos que utilizam óleo residual de fritura coletado em estabelecimentos comerciais. Esse valor é compatível com o reportado por Christoff (2006), que obteve rendimento de aproximadamente 85% para óleo residual de soja proveniente desses mesmos tipos de estabelecimentos. Dessa forma, os resultados demonstram a eficiência do processo de transesterificação utilizado e confirmam que o óleo residual de fritura de algodão é uma alternativa promissora para a produção de biodiesel, visto que não compete diretamente com a produção de alimentos. Cabe destacar, ainda, que embora o éster produzido a partir do óleo comercial tenha apresentado menor formação de depósito, devido à maior pureza da matéria-prima, a presença desse material pode ser atribuída a possíveis contaminações ocorridas durante o processo.

Após a separação, as fases ricas em glicerol foram coletadas e armazenadas para possíveis estudos futuros, bem como para garantir seu descarte adequado. Contudo, como apresentado na Figura 13, mesmo após um período prolongado de repouso ainda foi possível identificar a presença de éster metílico misturado à fase glicérica. Essa retenção de biodiesel na camada mais densa contribuiu para a redução do rendimento mássico final relatado anteriormente, uma vez que parte do produto desejado permaneceu incorporada à fase rica em glicerol. Essa perda de rendimento pode ser minimizada pela otimização do tempo de separação ou pelo ajuste das condições de pressão durante a etapa de decantação.

**Figura 13:** Glicerol armazenado.



Fonte: Autoria própria, 2025.

#### 4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

##### 4.4.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

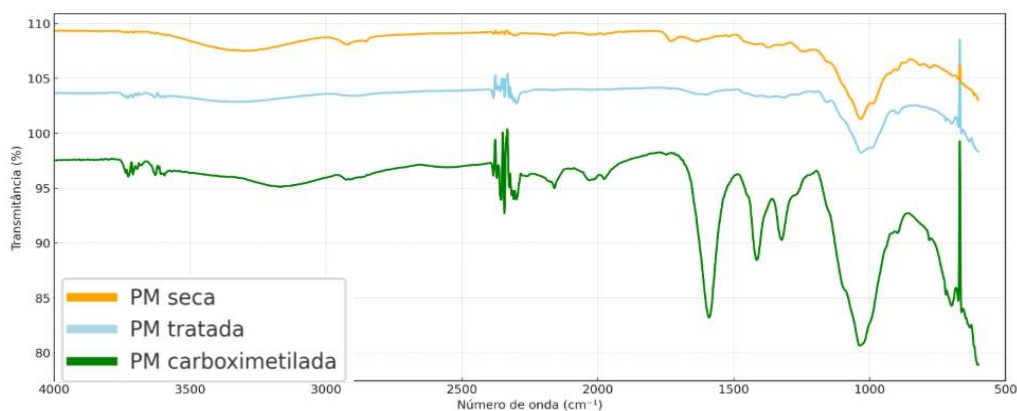
Os espectros de FTIR das amostras de palha de milho seca (PM-seca), tratada com NaOH (PM-tratada) e carboximetilada (PMC) são apresentados na Figura 14. A amostra carboximetilada (PMC), apresenta alterações marcantes nas regiões espectrais associadas à introdução de grupos carboximetila. Observam-se bandas intensas em torno de  $1600\text{ cm}^{-1}$  e entre  $1400\text{--}1407\text{ cm}^{-1}$ , presentes exclusivamente na PMC, as quais correspondem às vibrações dos grupos carboxilato ( $\text{--COO}^-$ ). Essas bandas são típicas de CMC, conforme relatado por Li *et al.*, (2019), confirmando a ocorrência da substituição carboximetila na estrutura da celulose. Esse comportamento também está de acordo com Rahman *et al.*, (2022), que observaram uma banda intensa próximo de  $1600\text{ cm}^{-1}$  em CMC obtido a partir de polpa branqueada de madeira dura.

Além disso, verifica-se na PMC um aumento expressivo da banda em aproximadamente  $1040\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento C–O e à presença do grupo éter ( $\text{--O--}$ ). Conforme descrito por Rahman *et al.*, (2022), o aumento da intensidade dessa banda está associado à redução simultânea da banda correspondente aos grupos hidroxila ( $\text{--OH}$ ), evidenciando a conversão dessas funções durante o processo de carboximetilação.

O espectro do infravermelho da CNC carboximetilada (CNCC) mostrado na Figura 15 apresenta bandas típicas de grupos funcionais semelhante ao PMC nas regiões próximo de  $1040\text{ cm}^{-1}$ , entre  $1400\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$ . De acordo com Dai *et al.* (2011), a celulose natural apresenta bandas características em  $3340\text{ cm}^{-1}$  (estiramento O–H),  $2893\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C–H) em concordância com a literatura, que identifica essa vibração como típica da estrutura fundamental da celulose (Li *et al.*,

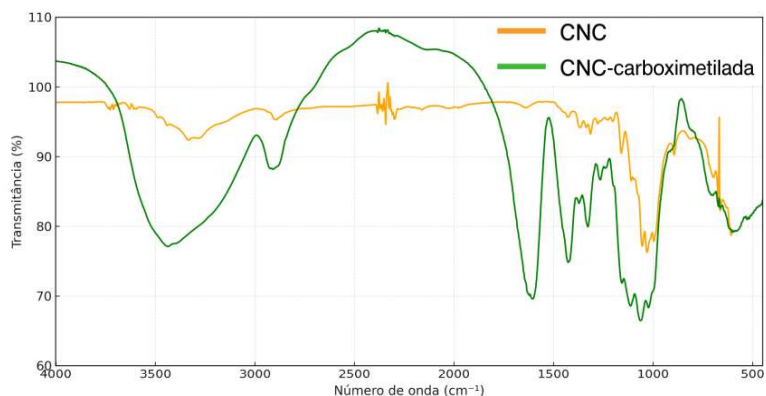
2019) e em 1107 e 1160  $\text{cm}^{-1}$ , relacionadas ao estiramento C–O–C dos anéis sacáridos. A presença contínua dessas bandas no CNC carboximetilado confirma que as etapas de modificação química não alteraram a estrutura química principal da biomassa, preservando a integridade do esqueleto celulósico.

**Figura 14:** Espectro no infravermelho da palha de milho seca (linha laranja), tratada com NaOH (linha azul) e carboximetilada (linha verde).



Fonte: Autoria própria, 2025.

**Figura 15:** Espectro no infravermelho dos nanocristais puro (CNC) e carboximetilada.



Fonte: Autoria própria, 2025.

O aparecimento de forma clara e intensa das bandas características da carboximetilcelulose relatadas na literatura apenas na amostra PMC e CNCC, comprova que a modificação química da palha de milho e dos nanocristais de celulose ocorreu de maneira efetiva (Oliveira *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2019 e Rahman *et al.*, 2022).

**Tabela 7:** Atribuição das bandas características da matéria celulósica puro e carboximetilada.

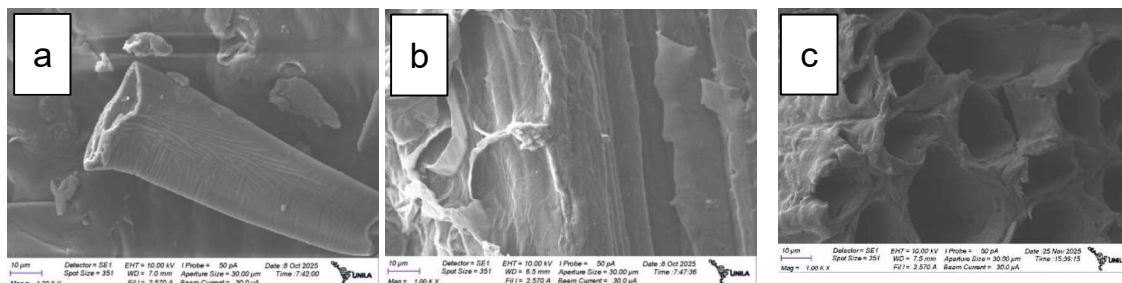
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional
3340	O-H
2893	C-H
1600 e 1407	-COO <sup>-</sup>
1107 e 1160	C-O-C
1040	C-O

Fonte: Autoria própria, 2025.

#### 4.4.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens obtidas por MEV para as diferentes amostras de palha de milho (seca, tratada e carboximetilada) estão apresentadas na Figura 16. Pela análise das imagens é possível observar que as amostras revelam modificações estruturais diretamente relacionadas à eficiência do processo de adsorção. Segundo Ruthven (1984) e Ferreira *et al.*, (2014), materiais com elevada área superficial e morfologia porosa apresentam melhor desempenho como adsorventes.

**Figura 16:** Imagem obtida com o MEV da palha de milho a) seca a 60 °C por 24 hr, b) tratada em solução de NaOH e c) tratada e carboximetilada.



Fonte: Autoria própria, 2025.

A palha de milho seca apresentada na Figura 16a exibe uma superfície relativamente compacta, limpa e lisa, com poucos indícios de cavidades expostas. Esse aspecto sugere uma área superficial limitada, possivelmente associada à presença de

lignina, ceras e hemicelulose que recobrem as fibras, atuando como barreira física e reduzindo a disponibilidade de sítios ativos (Oliveira *et al.*, 2018).

Após o tratamento alcalino com NaOH (Figura 16b), observa-se desestruturação das paredes celulares, acompanhada por maior rugosidade e presença de fissuras superficiais, evidenciando a remoção parcial de componentes amorfos. Essa modificação promove a abertura de canais e maior exposição das fibrilas celulósicas, resultando em aumento da área superficial acessível e favorecendo o contato durante a subsequente reação de carboximetilação (Rahman *et al.*, 2022).

Na amostra carboximetilada (Figura 16c), as alterações morfológicas tornam-se ainda mais pronunciadas, resultando em uma estrutura visivelmente mais heterogênea. Observa-se maior área superficial e regiões compatíveis com a introdução de novos grupos funcionais, evidenciando a efetiva carboximetilação das fibras de celulose (Li *et al.*, 2019; Rahman *et al.*, 2022). Essa modificação confere ao material uma morfologia mais porosa e irregular, característica frequentemente associada a adsorventes mais eficientes, uma vez que superfícies rugosas e a presença de microcanais aumentam a disponibilidade de sítios ativos e favorecem interações com espécies adsorvidas (Ferreira *et al.*, 2014).

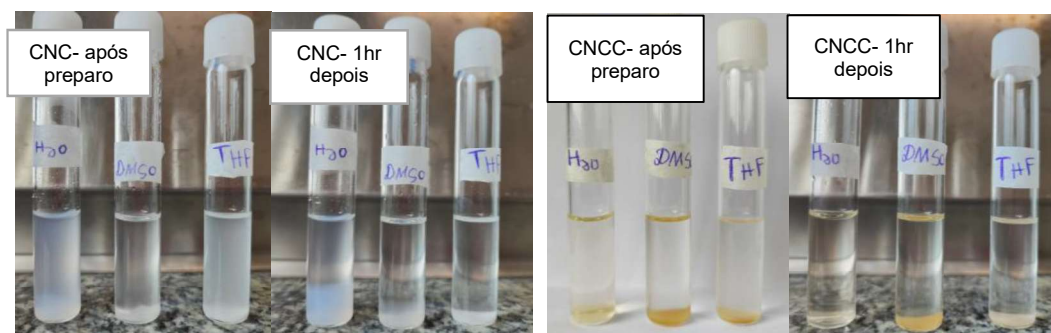
Com base nas micrografias de MEV do pó de CNC antes e após a carboximetilação não foi possível identificar a morfologia cristalina alongada típica, com formato semelhante a agulhas, amplamente descrita na literatura (Mariano *et al.*, 2014). Devido à limitação de resolução do equipamento, e da análise da amostra seca, e não em suspensão, como em geral é realizada.

A amostra de CNC puro exibe morfologia fragmentada, com feixes menores e aglomeração moderada, característica de nanocristais estabilizados principalmente por interações de hidrogênio superficiais, resultando em empacotamento relativamente limitado. Após a modificação, o CNCC apresentou maior tendência ao empacotamento particulado, evidenciando a formação de aglomerados mais extensos e compactos. Tal comportamento sugere que a introdução de grupos carboxila intensificou interações supramoleculares entre os nanocristais, favorecendo a coesão particulada e reduzindo a capacidade de dispersão em meio aquoso (Camarero *et al.*, 2013).

#### 4.4.3. Dispersidade do CNC puro e carboximetilado em solventes.

Para avaliação da modificação do CNC, foi realizada a avaliação da dispersão do CNC e CNCC em solvente com polaridade decrescente (água, DMSO e THF) (Figura 17).

**Figura 17:** Fotografia das suspensões de CNC e CNCC em diferentes solventes imediatamente após o preparo e após 1 hora de repouso.



Fonte: Autoria própria, 2025.

O CNC na água apresentou maior dispersão, permanecendo estável após uma hora, o que confirma seu maior caráter hidrofílico (Camarero *et al.*, 2013). No DMSO observou-se turbidez inicial moderada e início de sedimentação ao longo do tempo, indicando estabilidade intermediária. Já no THF verificaram-se uma rápida formação de agregados, seguida de separação evidente de fases, caracterizando fraca capacidade de estabilização.

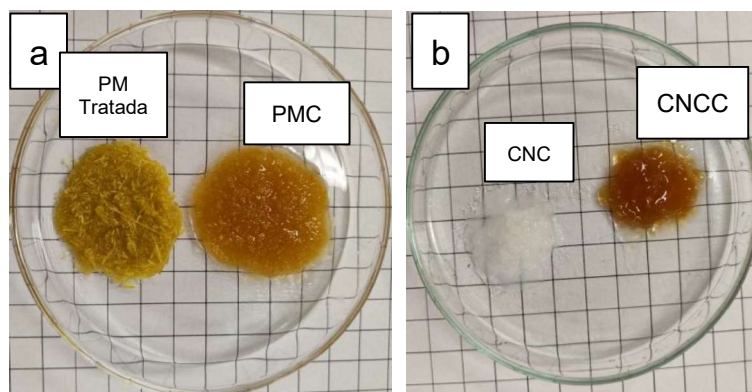
A dispersabilidade do CNCC variou conforme o solvente. Em água, logo após o preparo, a suspensão mostrou baixa dispersão com formação de depósito de aspecto gelatinoso, evoluindo para uma fase transparente e homogênea após uma hora, indicando uma superfície mais aglomerada com maior densidade de carga. Em contraste, no DMSO e no THF observou-se rápida sedimentação, separação de fases e formação de depósitos coloridos, evidenciando baixa afinidade e fraca estabilização coloidal (Camarero *et al.*, 2013). A formação de suspensões estáveis com CNC se dá pela dimensão nanométrica da partícula, além da presença de grupos sulfatos na superfície do cristal. Com a carboximetilação essa suspensão tornou-se instável, devido à presença dos grupos carboximetilato. Esse teste comprova, de forma indireta e qualitativa, o sucesso da reação de modificação superficial da partícula.

#### 4.4.4. Teste de intumescimento

Para avaliar qualitativamente a capacidade dos materiais modificados de adsorver água presente no biodiesel bruto, foi realizado um ensaio simples de contato direto com água, utilizando palhas de milho pré-tratadas e nanocristais de celulose (CNC) nas formas pura e carboximetilada.

No primeiro caso, as palhas tratadas apenas com solução de NaOH apresentaram baixa afinidade pela fase aquosa: observou-se que a maior parte da água permaneceu distribuída entre as fibras, sem incorporação significativa, devido a sua baixa disponibilidade de grupos funcionais hidrofílicos. Em contraste, as palhas submetidas ao tratamento alcalino seguido da etapa de carboximetilação apresentaram comportamento marcadamente diferente. Após o contato com a água, verificou-se a formação de um gel (Figura 18), indicando elevada captação e retenção da fase aquosa. Esse resultado é consistente com a introdução de grupos carboxilato ( $-\text{COO}^-$ ) (Li *et al.*, 2019; Rahman *et al.*, 2022), que aumentam a hidrofiliicidade e a capacidade de interação com moléculas de água. Comportamento semelhante foi verificado para os nanocristais de celulose carboximetilados, que também apresentaram elevada afinidade pela fase aquosa. Por outro lado, os nanocristais puros mostraram maior tendência à dispersão homogênea na água, sem formação de gel, comportamento compatível com a menor disponibilidade de grupos funcionais ionizáveis em sua superfície.

**Figura 18:** Resultados do teste de adsorção de água: (a) palha de milho antes e após carboximetilação e (b) comportamento dos nanocristais de celulose puros e carboximetilados.

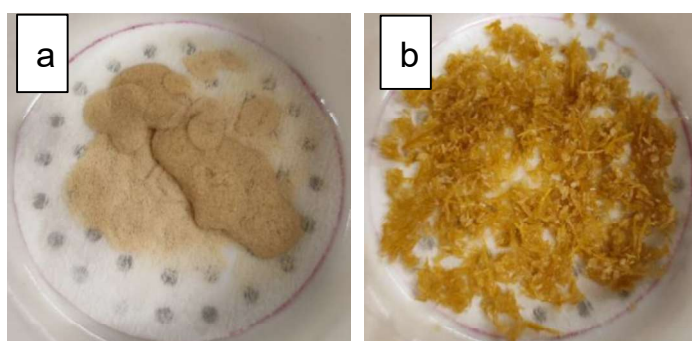


Fonte: Autoria própria, 2025.

#### 4.5. PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL BRUTO DE ORF

Ambos os adsorventes foram utilizados com massa inicial padronizada de 0,70 g. Após a purificação, o PMC apresentou massa média de  $1,038 \pm 0,034$  g, enquanto o CNCC atingiu  $0,840 \pm 0,190$  g. O maior ganho de massa observado para o PMC indica maior retenção de impurezas, especialmente compostos polares, evidenciando sua maior capacidade de adsorção. Já o CNCC apresentou menor variação de massa e aspecto visivelmente mais seco após a filtração (Figura 19), possivelmente porque seu caráter nanométrico favorece o arraste de contaminantes menos denso durante a aplicação de vácuo, reduzindo a retenção desses componentes no material.

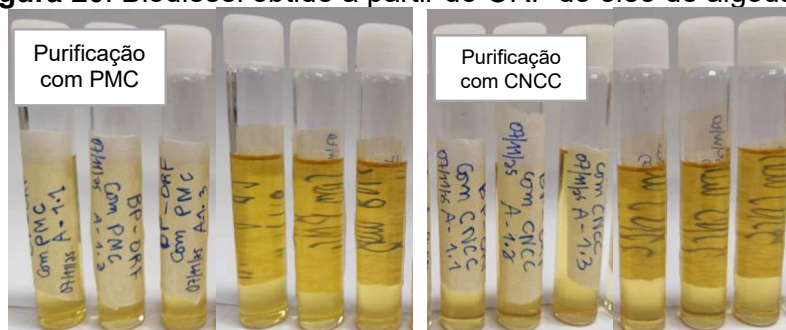
**Figura 19:** a) CNCC após a purificação do biodiesel de ORF. b) PMC após a purificação do biodiesel de ORF.



Fonte: Autoria própria, 2025.

Na Figura 20 é possível observar o volume e o aspecto visual do biodiesel obtido após a purificação pelos materiais PMC e CNCC, armazenado em frasco de vidro de 10 mL. O produto apresenta aspecto homogêneo, límpido e isento de impurezas, em conformidade com os padrões de qualidade estabelecidos pela ANP.

**Figura 20:** Biodiesel obtido a partir do ORF de óleo de algodão.



Fonte: Autoria própria, 2025.

#### 4.6. CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

O Índice de Acidez (IA) das amostras de ésteres obtidos após a reação de transesterificação, seguido das etapas de filtração e purificação a seco utilizando os adsorventes PMC e CNCC, está apresentado na Tabela 8.

**Tabela 8:** Determinação do índice de acidez (IA) do biodiesel a partir de ORF.

Média	B <sub>Bruto</sub> (mgKOH/g)	BP <sub>PMC</sub> (mgKOH/g)	BP <sub>CNCC</sub> (mgKOH/g)
	0,2786 ± 0,0015	0,2697 ± 0,015	0,2783 ± 0,0006

Fonte: Autoria própria, 2025.

Os valores de índice de acidez obtidos para o biodiesel bruto (0,2786 mg KOH g<sup>-1</sup>) demonstram que o produto inicial apresenta baixo teor de ácidos graxos livres, situando-se bem abaixo do limite máximo de 0,50 mg KOH g<sup>-1</sup> estabelecido pela ANP. Após a purificação com os nanocristais de celulose carboximetilada (CNCC), esse índice permaneceu praticamente inalterado (0,2783 mg KOH g<sup>-1</sup>), sugerindo que esse material não promoveu redução significativa de espécies ácidas. Esse comportamento pode estar relacionado à acessibilidade limitada aos sítios ativos, uma vez que a tendência à aglomeração dos CNCC pode ter reduzido a área superficial efetivamente disponível para adsorção, restringindo sua atuação sobre os ácidos graxos livres.

Em contraste, a purificação empregando o adsorvente à base de palha de milho carboximetilada (PMC) resultou em uma redução do índice de acidez para 0,2697 mg KOH g<sup>-1</sup>. Essa diferença indica maior capacidade de retenção de componentes ácidos residuais, contribuindo para um biodiesel potencialmente mais estável e menos suscetível à oxidação. Tal desempenho superior pode estar associado à maior disponibilidade de poros e maior heterogeneidade superficial do PMC, o que favorece o acesso aos sítios oxigenados ativos e a interação com os ácidos presentes, favorecendo a diminuição da acidez.

Na Tabela 9 são apresentados os valores de massa específica a 20 °C para o biodiesel bruto e para as amostras purificadas pelos adsorventes PMC e CNCC. O biodiesel bruto apresentou valor médio de 857,66 kg/m<sup>3</sup>, significativamente inferior ao reportado por Yesilyurt *et al.*, (2020), que encontraram 880,1 kg/m<sup>3</sup> para o biodiesel derivado de óleo de semente de algodão. A diminuição da massa específica após a

purificação com PMC e CNCC (850,17 kg/m<sup>3</sup> e 850,83 kg/m<sup>3</sup>, respectivamente), correspondente a uma redução média de  $0,84 \pm 0,05\%$ , indica a remoção eficiente de impurezas típicas do biodiesel bruto, como glicerol e água. Esses resultados estão alinhados ao comportamento descrito para materiais lignocelulósicos modificados por carboximetilação, cuja eficiência de adsorção está relacionada ao grau de substituição e à presença de grupos carboximetil capazes de interagir com contaminantes polares.

Oliveira *et al.*, (2018) demonstraram o elevado potencial das fibras de bagaço de cana carboximetiladas, que foram capazes de remover cerca de 98% do glicerol e da água presentes no biodiesel bruto de óleo de soja. De forma semelhante, Mondal *et al.*, (2015) evidenciaram a eficiência da carboximetilcelulose sintetizada a partir da  $\alpha$ -celulose extraída da casca de milho na retenção de água e óleo, reforçando o papel dos grupos funcionais oxigenados na melhoria da capacidade adsorvente desses materiais.

Segundo a ANP (2023), o biodiesel comercializado no Brasil deve apresentar massa específica entre 850 e 900 kg/m<sup>3</sup>. Os valores obtidos neste estudo enquadram-se integralmente nesse intervalo, demonstrando que tanto o biodiesel bruto quanto o biodiesel purificado atendem às exigências regulatórias. Esses resultados evidenciam o potencial do biodiesel produzido a partir de ORF de algodão para aplicação energética, sendo possível utilizá-lo em blends com ésteres de maior densidade, o que pode contribuir para aumentar e ajustar a massa específica final do combustível.

**Tabela 9:** Massa específica do biodiesel a partir de ORF a 20°C.

<b>Média</b>	<b>B<sub>Bruto</sub> (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>B<sub>PMC</sub> (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>B<sub>CNCC</sub> (kg/m<sup>3</sup>)</b>
	857,66 ± 5,25	850,17 ± 10,10	850,83 ± 5,01

Fonte: Autoria própria, 2025

Segundo Jha *et al.*, (2022), o principal objetivo da transesterificação é reduzir a elevada viscosidade de óleos não comestíveis, convertendo-os em ésteres e produzindo biocombustíveis com melhor fluidez e miscibilidade no diesel. Após a transesterificação, o biodiesel apresenta viscosidade significativamente menor em comparação ao óleo vegetal inicial (Rashid *et al.*, 2009).

No presente estudo, entretanto, não foi possível determinar experimentalmente a viscosidade do biodiesel, uma vez que o laboratório não dispõe de *spindles* do tipo LV (Low Viscosity), que são adequados para fluidos com viscosidades muito baixas, como o biodiesel. Os *spindles* disponíveis eram do tipo RV, inadequados para medições nessa faixa, impossibilitando a obtenção do valor real.

Com base no comportamento esperado para biodiesel a 40 °C e considerando que a medição ideal seria realizada com a *spindle* LV1, estima-se que a viscosidade da amostra estaria em torno de 4 cP. Além disso, tomando como referência as densidades determinadas experimentalmente, esse valor corresponderia a uma viscosidade cinemática aproximada entre 4,6 e 4,7 mm<sup>2</sup>/s, faixa totalmente compatível com as especificações da ANP (3,0 a 5,0 mm<sup>2</sup>/s).

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, avaliou-se a viabilidade da modificação química da superfície das microfibras de palha de milho e dos nanocristais de celulose por meio da carboximetilação, visando sua aplicação na purificação do biodiesel bruto obtido a partir de óleo residual de fritura.

A análise comparativa dos espectros de FTIR das amostras carboximetiladas evidenciou o surgimento de bandas intensas características de grupos carboximetila nas regiões próximas de  $1400\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{COO}^-$ ), confirmando que a modificação química ocorreu de forma efetiva em ambos os materiais. A introdução de grupos carboxilato ( $-\text{COO}^-$ ) na superfície dos adsorventes aumenta sua hidrofilicidade, favorecendo interações com moléculas polares. Como consequência, observa-se maior capacidade de absorção de água, resultando no intumescimento dos materiais em meio aquoso.

A análise morfológica dos adsorventes sintetizados mostrou que a carboximetilação das microfibras de palha de milho promoveu uma estrutura mais porosa e irregular, favorecendo a difusão e a retenção das moléculas adsorvidas. Em contraste, os nanocristais modificados exibiram forte tendência à formação de aglomerados extensos e compactos, reduzindo a área superficial acessível e, conseqüentemente, sua eficiência potencial de adsorção. Essa aglomeração indica menor afinidade pelo meio aquoso, dificultando sua dispersão e sugerindo que a modificação não elevou significativamente a hidrofilicidade do material, possivelmente devido à baixa exposição de grupos carboxilatos na superfície. Assim, as microfibras carboximetiladas demonstraram maior aptidão para aplicação na purificação do biodiesel, uma vez que sua morfologia favorece maior acessibilidade aos sítios ativos e melhor interação com os contaminantes presentes no combustível.

Com base na caracterização realizada, verificou-se que o óleo residual de fritura (ORF) de algodão coletado em um restaurante local apresenta potencial energético adequado para a produção de biodiesel metílico por transesterificação alcalina com hidróxido de sódio. O processo resultou em rendimento de ésteres metílicos de 82,10%. Além disso, os parâmetros avaliados mostraram compatibilidade com as especificações da ANP (2023), reforçando a viabilidade do uso desse resíduo como matéria-prima para produção de biodiesel.

Os adsorventes sintetizados, tanto na forma de microfibras quanto de nanocristais, promoveram uma redução média de 0,84% na densidade do biodiesel bruto, efeito possivelmente associado à remoção de impurezas presentes no produto inicial. Entretanto, para confirmar essa hipótese, seria necessário avaliar parâmetros complementares capazes de identificar e quantificar os contaminantes efetivamente adsorvidos.

#### 5.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- I. Ampliar a avaliação dos parâmetros estabelecidos pela ANP (2023), com ênfase na determinação do teor de água e teor de ésteres, teor de glicerina livre visando uma caracterização mais completa do biocombustível produzido.
- II. Empregar análises térmicas (DSC e DTA) nos adsorventes com o objetivo de detectar e caracterizar as espécies adsorvidas.
- III. Avaliar a viabilidade de recuperação e reutilização dos adsorventes modificados empregados no processo de purificação, buscando maior sustentabilidade e redução de custos.

## REFERÊNCIAS

- AGBOR, Valery, B., Cicek, N., Sparling, R., Berlin, A., & Levin, D. B. **Biomass pre-treatment: fundamentals toward application**. *Biotechnology advances*, v. 29, n. 6, p. 675-685, 2011.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA. **Resolução RDC nº 482 de 23 de setembro de 1999**. Diário Oficial da União: Poder Executivo, de 13 de outubro de 1999.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Resolução ANP nº 920, de 4 de abril de 2023**. Estabelece a especificação do biodiesel e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos agentes econômicos que comercializem o produto em território nacional. Disponível em: <https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-920-2023-estabelece-a-especificacao-do-biodiesel-e-as-obrigacoes-quanto-ao-controle-da-qualidade-a-serem-atendidas-pelos-agentes-economicos-que-comercializem-o-produto-em-territorio-nacional?origin=instituicao>. Acesso em: 2/11/2025.
- AHMAD, S., Anwar, F., Hussain, A. I., Ashraf, M., & Awan, A. R. **Does soil salinity affect yield and composition of cottonseed oil?** *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 84, n. 9, p. 845-851, 2007.
- ALVES, Magno José J., Cavalcanti, Í. V., de Resende, M. M., Cardoso, V. L., & Reis, M. H. **Biodiesel dry purification with sugarcane bagasse**. *Industrial Crops and Products*, v. 89, p. 119-127, 2016.
- AMBAT, Indu; SRIVASTAVA, Varsha; SILLANPÄÄ, Mika. **Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review**. *Renewable and sustainable energy reviews*, v. 90, p. 356-369, 2018.
- ANHESINE, Marcelo. W., dos Santos, A. V., Pozzi, A. R., Sarti, A., & Thomaz, D. **Utilização da cinza do bagaço de cana de açúcar no processo de purificação do biodiesel produzido a partir de óleos e gorduras residuais**. *Brazilian Journal of Development*, v. 8, n. 2, p. 13720-13745, 2022.
- ANIL, Neha, Rao, P. K., Sarkar, A., Kubavat, J., Vadivel, S., Manwar, N. R., & Paul, B. **Advancements in sustainable biodiesel production: A comprehensive review of bio-waste derived catalysts**. *Energy Conversion and Management*, v. 318, p. 118884, 2024.
- ABIOVE. **Estatísticas do biodiesel – 2024**. Disponível em: <https://abiove.org.br/estatisticas-biodiesel-2024/>. Acesso em: 25 nov. 2025.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2018**. Rio de Janeiro: ANP, 2018. Disponível em: [https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/arquivos-anuario-estatistico-2018/anuario\\_2018.pdf](https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/arquivos-anuario-estatistico-2018/anuario_2018.pdf). Acesso em: 17 jan. 2025.

AQUINO, Aline S., Silva, M. F. D., Almeida, T. S. D., Bilheri, F. N., Converti, A., & Melo, J. C. D. **Mapping of alternative oilseeds from the Brazilian Caatinga and assessment of catalytic pathways toward biofuels production**. *Energies*, v. 15, n. 18, p. 6531, 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA das INDÚSTRIAS de ÓLEOS VEGETAIS (ABIOVE). **Estatísticas Biodiesel 2025**. Disponível em: <https://abiove.org.br/estatisticas-biodiesel-2025/>. Acesso em: 12 Nov. 2025.

ATADASHI, I. M. **Purification of crude biodiesel using dry washing and membrane technologies**. *Alexandria Engineering Journal*, v. 54, n. 4, p. 1265-1272, 2015.

BERRIOS, Monica; SKELTON, Robert L. **Comparison of purification methods for biodiesel**. *Chemical Engineering Journal*, v. 144, n. 3, p. 459-465, 2008.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2024**. Publicado em 28 jun. 2024. Atualizado em 14 abr. 2025. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-brasileiro-do-petroleo-gas-natural-e-biocombustiveis-2024#Secao4>. Acesso em: 24 out. 2025.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Especificação do biodiesel, 2025**. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel/especificacao-do-biodiesel#:~:text=Desde%201%C2%BA%20de%20setembro%20de,os%20informes%20previstos%20na%20regra>. Acesso em: 24 out. 2025.

BROCK, J., Nogueira, M. R., Zakrzewski, C., Corazza, F. D. C., Corazza, M. L., & Oliveira, J. V. D. **Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais**. *Food Science and Technology*, v. 28, p. 564-570, 2008.

CAMARERO ESPINOSA, S., S., Kuhnt, T., Foster, E. J., & Weder, C. **Isolation of thermally stable cellulose nanocrystals by phosphoric acid hydrolysis**. *Biomacromolecules*, v. 14, n. 4, p. 1223-1230, 2013.

CASAGRANDA, Lucas. **Remoção de corante vermelho reativo 4b, utilizando como adsorvente palha de milho**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

CHEN, B., Wang, W., Liu, X., Xue, W., Ma, X., Chen, G., ... & Li, R. **Adsorption study of glycerol in biodiesel on the sulfonated adsorbent**. *Industrial & engineering chemistry research*, v. 51, n. 39, p. 12933-12939, 2012.

CHENG, H. N.; BISWAS, Atanu. **Chemical modification of cotton-based natural materials: Products from carboxymethylation**. *Carbohydrate Polymers*, v. 84, n. 3, p. 1004-1010, 2011.

- CREMONEZ, P. A., Feroldi, M., Nadaleti, W. C., de Rossi, E., Feiden, A., de Camargo, M. P., ... & Klajn, F. F. **Biodiesel production in Brazil: current scenario and perspectives**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 42, p. 415-428, 2015.
- DA SILVA P. A., Feroldi, M., Nadaleti, W. C., de Rossi, E., Feiden, A., de Camargo, M. P., ... & Klajn, F. F. **The potential of waste cooking oil as supply for the Brazilian biodiesel chain**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 72, p. 246-253, 2017.
- DAI, Dasong; FAN, Mizi. **Investigation of the dislocation of natural fibres by Fourier-transform infrared spectroscopy**. *Vibrational Spectroscopy*, v. 55, n. 2, p. 300-306, 2011.
- DE CASTRO VASQUES, É., Granhen Tavares, C. R., Itsuo Yamamoto, C., Rogério Mafra, M., & Igarashi-Mafra, L. **Adsorption of glycerol, monoglycerides and diglycerides present in biodiesel produced from soybean oil**. *Environmental technology*, v. 34, n. 16, p. 2361-2369, 2013.
- DIB, F. H. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador**. 2010. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Ilha Solteira, SP, 2010.
- DIYA'UDDEEN, B. H., Aziz, A. A., Daud, W. M. A. W., & Chakrabarti, M. H. **Performance evaluation of biodiesel from used domestic waste oils: a review**. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 9, n. 3, p. 164-179, May 2012.
- DOWD, M. K., Boykin, D. L., Meredith Jr, W. R., Campbell, B. T., Bourland, F. M., Gannaway, J. R., ... & Zhang, J. **Fatty acid profiles of cottonseed genotypes from the National Cotton Variety Trials**. *Journal of Cotton Science*, v. 14, p. 64-73, 2010.
- ELGHARBAWY, A. S., Sadik, W., Sadek, O. M., & Kasaby, M. A. **A review on biodiesel feedstocks and production technologies**. *Journal of the Chilean Chemical Society*, v. 66, nº 1, 2021.
- FACCINI, C. S., Cunha, M. E. D., Moraes, M. S. A., Krause, L. C., Manique, M. C., Rodrigues, M. R. A., ... & Caramão, E. B. **Dry washing in biodiesel purification: a comparative study of adsorbents**. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 22, p. 558-563, 2011.
- FERREIRA, R. N., Lima, A. C. A., Vidal, C. B., Melo, D. Q., & Raulino, G. S. C. **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>. Acesso em: 07/11/2025
- FÜHR, A. L., Stafussa, A. P., Valdez, A. S. B., de Carvalho Lourenço, E., Toci, A. T., Boroski, M., & Madrona, G. S. **Macronutrients and fatty acids of enteral diets: A comparison between labels and analytical findings**. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 106, p. 104273, 2022.

GHOSH, Nabanita; PATRA, Mehulee; HALDER, Gopinath. **Current advances and future outlook of heterogeneous catalytic transesterification towards biodiesel production from waste cooking oil**. *Sustainable Energy & Fuels*, v. 8, n. 6, p. 1105-1152, 2024.

GO, A. W., Quijote, K. L., Agapay, R. C., Ju, Y. H., Angkawijaya, A. E., & Santoso, S. P. **Biodiesel from rice bran lipids: resource assessment and technological review**. *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 13, p. 3475-3519, 2021.

GOMES, M. G., Santos, D. Q., de Moraes, L. C., & Pasquini, D. **Purification of biodiesel by dry washing, employing starch and cellulose as natural adsorbents**. *Fuel*, v. 155, p. 1-6, 2015.

GRANDE, L., Pedroarena, I., Korili, S. A., & Gil, A. **Hydrothermal liquefaction of biomass as one of the most promising alternatives for the synthesis of advanced liquid biofuels: a review**. *Materials*, v. 14, n. 18, p. 5286, 2021.

GUNSTONE, Frank D.; HARWOOD, John L. **The lipid handbook with CD-ROM**. CRC press, 2007.

HEINZE, Thomas. **Cellulose: structure and properties**. In: **Cellulose chemistry and properties: fibers, nanocelluloses and advanced materials**. Cham: Springer International Publishing, 2015. p. 1-52.

HONORATO, **Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais**. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 19, n. 7, p. 705-710, 2015.

JHA, S., Nanda, S., Acharya, B., & Dalai, A. K. **A review of thermochemical conversion of waste biomass to biofuels**. *Energies*, 2022.

JIANG, Jungang; ZHU, Yeling; JIANG, Feng. **Sustainable isolation of nanocellulose from cellulose and lignocellulosic feedstocks: Recent progress and perspectives**. *Carbohydrate polymers*, v. 267, p. 118188, 2021.

JIN, S., Nanda, S., Acharya, B., & Dalai, A. K. **Combining biological and chemical methods to disassemble of cellulose from corn straw for the preparation of porous carbons with enhanced adsorption performance**. *International journal of biological macromolecules*, v. 209, p. 315-329, 2022.

KIELING, Amanda Gonçalves. **Influência da segregação no desempenho de cinzas de casca de arroz como pozolanas e material adsorvente**. 2009. Disponível em: <http://www.repositorio.jesuita.org.br/handle/UNISINOS/4445>. Acesso em: 25 nov. 2025.

KUZNETSOV, G., Dorokhov, V., Vershinina, K., Kerimbekova, S., Romanov, D., & Kartashova, K. **Composite liquid biofuels for power plants and engines: review.** Energies, 16, 5939, 2023.

LEUNG, D. Y. C.; GUO, Ying. **Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production.** Fuel processing technology, v. 87, n. 10, p. 883-890, 2006.

LI, H., Zhang, H., Xiong, L., Chen, X., Wang, C., Huang, C., & Chen, X. **Isolation of cellulose from wheat straw and its utilization for the preparation of carboxymethyl cellulose.** Fibers and Polymers, v. 20, n. 5, p. 975-981, 2019.

MANIQUE, M. C., Faccini, C. S., Onorevoli, B., Benvenuti, E. V., & Caramão, E. B. **Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil.** Fuel, v. 92, n. 1, p. 56-61, 2012.

MARIANO M., El Kissi, N., & Dufresne, A. **Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: Review of some properties and challenges.** Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, v. 52, n. 12, p. 791-806, 2014

MENON, V., & Rao, M. **Trends in bioconversion of lignocellulose: biofuels, platform chemicals & biorefinery concept.** Progress in energy and combustion science, v. 38, n. 4, p. 522-550, 2012.

MONDAL, M. I. H., Yeasmin, M. S., & Rahman, M. S. **Preparation of food grade carboxymethyl cellulose from corn husk agrowaste.** International Journal of Biological Macromolecules, v. 79, p. 144-150, 2015.

OLIVEIRA, R. D. S., Borges, M. F., Vieira, A. T., Henrique, M. A., Ribeiro, E. A. M., Bezerra, F. A. **Adsorção de contaminantes do biodiesel por fibras de bagaço modificadas na superfície.** Química Nova, v. 41, p. 121-128, 2018.

PADULA, A. D., Santos, M. S., Ferreira, L., & Borenstein, D. **The emergence of the biodiesel industry in Brazil: Current figures and future prospects.** Energy policy, v. 44, p. 395-405, 2012.

PENG, D., Cheng, S., Li, H., & Guo, X. **Effective multi-functional biosorbent derived from corn stalk pith for dyes and oils removal.** Chemosphere, v. 272, p. 129963, 2021.

PINKERT, A., Marsh, K. N., Pang, S., & Staiger, M. P. **Ionic liquids and their interaction with cellulose.** Chemical reviews, v. 109, n. 12, p. 6712-6728, 2009.

POUSA, Gabriella PAG; SANTOS, André LF; SUAREZ, Paulo AZ. **História e política do biodiesel no Brasil.** Política Energética, v. 35, n. 11, p. 5393-5398, 2007.

RAHMAN, M. M., Alam, M., Rahman, M. M., Susan, M. A. B. H., Shaikh, M. A. A., Nayeem, J., & Jahan, M. S. **A novel approach in increasing carboxymethylation**

**reaction of cellulose.** Carbohydrate Polymer Technologies and Applications, v. 4, p. 100236, 2022.

RAMALHO, V. C., & Jorge, N.. **Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos.** Química Nova, 2006. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/qn/a/7QPFMbDGVjFgdBGNsCCvhpm/?format=pdf&lang=en>>. Acesso em: 20 nov. 2025.

RASHID, U., Anwar, F., & Knothe, G. **Evaluation of biodiesel obtained from cottonseed oil.** Fuel Processing Technology, v. 90, n. 9, p. 1157-1163, 2009.

ROSA DA SILVA, T. A. **Biodiesel de óleo residual: Produção através da transesterificação por metanólise e etanólise básica, caracterização físico-químico e otimização das condições reacionais.** Tese da obtenção do título de Doutorado em Química apresentada ao Programa Multi-institucional de Doutorado em Química em UFG/UFMS/UFU. 2011.

ROSSI, G. Z.; BORGES, I. R.; PEREGO, T. F.; TOLEDO, V. D. M.; FERREIRA, L. F. P. **Technical analysis of biodiesel production from residual fry oil.** The Journal of Engineering and Exact Sciences, Viçosa, v. 4, n. 1, p. 0101–0108, mar. 2018.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANDOUQA, A., Al-Shannag, M., & Al-Hamamre, Z. **Biodiesel purification using biomass-based adsorbent manufactured from delignified olive cake residues.** Renewable Energy, v. 151, p. 103-117, 2020

SENTANUHADY, J., Hasan, W. H., & Muflikhun, M. A. **Recent progress on the implementation of renewable biodiesel fuel for automotive and power plants: raw materials perspective.** Advances in Materials Science and Engineering, v. 2022, issue 1, 2022.

SHARIF, I., Farooq, J., Chohan, S. M., Saleem, S., Kainth, R. A., Mahmood, A., & Sarwar, G. **Strategies to enhance cottonseed oil contents and reshape fatty acid profile employing different breeding and genetic engineering approaches.** Journal of Integrative Agriculture, v. 18, n. 10, p. 2205-2218, 2019.

SHOJAEIARANI, J., Bajwa, D. S., & Chanda, S. **Cellulose nanocrystal based composites: A review.** Composites Part C: Open Access, v. 5, p. 100164, 2021.

SQUISSATO, A. L., Fernandes, D. M., Sousa, R. M., Cunha, R. R., Serqueira, D. S., Richter, E. M., ... & Munoz, R. A. **Eucalyptus pulp as an adsorbent for biodiesel purification.** Cellulose, v. 22, p. 1263-1274, 2015.

SQUISSATO, A. L., Lima, A. F., Almeida, E. S., Pasquini, D., Richter, E. M., & Munoz, R. A. **Eucalyptus pulp as an adsorbent for metal removal from biodiesel.** Industrial Crops and Products, v. 95, p. 1-5, 2017.

STOJKOVIĆ, I. J., Stamenković, O. S., Povrenović, D. S., & Veljković, V. B. **Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 32, p. 1-15, 2014.

SUZIHAQUE, M. U. H., Syazwina, N., Alwi, H., Ibrahim, U. K., Abdullah, S., & Haron, N. **A sustainability study of the processing of kitchen waste as a potential source of biofuel: Biodiesel production from waste cooking oil (WCO)**. Materials Today: Proceedings, v. 63, p. S484-S489, 2022.

YESILYURT, Murat Kadir; AYDIN, Mustafa. **Experimental investigation on the performance, combustion and exhaust emission characteristics of a compression-ignition engine fueled with cottonseed oil biodiesel/diethyl ether/diesel fuel blends**. Energy Conversion and Management, v. 205, p. 112355, 2020.

VALLEJOS, M. E., Felissia, F. E., Area, M. C., Ehman, N. V., Tarrés, Q., & Mutjé, P. **Nanofibrillated cellulose (CNF) from eucalyptus sawdust as a dry strength agent of unrefined eucalyptus handsheets**. Carbohydrate polymers, v. 139, p. 99-105, 2016.

WANG, X., Wang, J., Jiang, L., & Jiang, Y. **Adsorption of Pb<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> in wastewater by lignosulfonate adsorbent prepared from corn straw**. International Journal of Biological Macromolecules, v. 247, p. 125820, 2023.

ZHENG, F., & Cho, H. M. **Study on biodiesel production: feedstock evolution, catalyst selection and influencing factors analysis**. Energies, 18, 2533, 2025.

ZHU, C., Wang, W., Wu, Z., Zhang, X., Chu, Z., & Yang, Z. **Preparation of cellulose-based porous adsorption materials derived from corn straw for wastewater purification**. International journal of biological macromolecules, v. 233, p. 123595, 2023.

## APÊNDICES

### APÊNDICE A - Detalhes do biodiesel bruto produzido a partir do ORF

**Tabela 10:** Valores de rendimento determinados para as diferentes amostras

Amostra	Massa (g)	Rendimento (%)
1	38,892	86,695
2	42,520	92,405
3	42,356	92,076
<b>Média</b>		<b>90,392 ± 3,21</b>

Fonte: Autoria própria, 2025

**Tabela 11:** Determinação do índice de acidez do Biodiesel bruto de ORF.

Amostra	Massa (g)	V. KOH [ml]	P. KOH [g]	N. KOH	I.A. [mgKOH/g]
1	2,020	0,1	56,1056	0,1	0,277
2	2,010	0,1	56,1056	0,1	0,279
3	2,000	0,1	56,1056	0,1	0,280
<b>Média</b>					<b>0,2786 ± 0,0015</b>

Fonte: Autoria própria, 2025.

**Tabela 12:** Determinação do índice de acidez do Biodiesel de ORF purificado com o PMC

Amostra	Massa (g)	V. KOH [ml]	P. KOH [g]	N. KOH	I.A. [mgKOH/g]
1	2,000	0,09	56,1056	0,1	0,252
2	2,015	0,1	56,1056	0,1	0,278
3	2,008	0,1	56,1056	0,1	0,279
<b>Média</b>					<b>0,2697 ± 0,015</b>

Fonte: Autoria própria, 2025.

**Tabela 13:** Determinação do índice de acidez do Biodiesel de ORF purificado com o CNCC.

Amostra	Massa (g)	V. KOH [ml]	P. KOH [g]	N. KOH	I.A. [mgKOH/g]
1	2,018	0,1	56,1056	0,1	0,278
2	2,011	0,1	56,1056	0,1	0,279
3	2,016	0,1	56,1056	0,1	0,278
<b>Média</b>					<b>0,2783 ± 0,0006</b>

Fonte: Autoria própria, 2025.

**Tabela 14:** Massa específica do biodiesel bruto a 20 °C

Amostra	Massa [g]	Volume [ml]	$\rho$ [g/ml]	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]
1	1,706	2	0,853	853
2	1,730	2	0,865	865
3	1,710	2	0,855	855
<b>Média</b>				<b>857,66 ± 5,25</b>

Fonte: Autoria própria, 2025.

**Tabela 15:** Massa específica do biodiesel purificado com o PMC a 20 °C

Amostra	Massa [g]	Volume [ml]	$\rho$ [g/ml]	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]
1	1,701	2	0,8505	850,50
2	1,710	2	0,8550	855,00
3	1,690	2	0,8450	845,00
<b>Média</b>				<b>850,17 ± 10,10</b>

Fonte: Autoria própria, 2025.

**Tabela 16:** Massa específica do biodiesel purificado com o CNCC a 20 °C

Amostra	Massa [g]	Volume [ml]	$\rho$ [g/ml]	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]
1	1,705	2	0,8525	852,5
2	1,720	2	0,8600	860,0
3	1,680	2	0,8400	840,0
<b>Média</b>				<b>850,83 ± 5,01</b>

Fonte: Autoria própria, 2025.