



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
ALIMENTOS

DESENVOLVIMENTO DE NANOFIBRAS À BASE DE QUITOSANA PARA
APLICAÇÃO NA BIODIESEL DE PIGMENTOS DO GLICEROL PROVENIENTES
DO BIODIESEL

Bruna Silva de Farias

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre
em Engenharia e Ciência de
Alimentos

Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto
Orientador

Prof. Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior
Coorientador

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE ALIMENTOS

**DESENVOLVIMENTO DE NANOFIBRAS À BASE DE QUITOSANA PARA
APLICAÇÃO NA BIOSSORÇÃO DE PIGMENTOS DO GLICEROL
PROVENIENTES DE BIODIESEL**

BRUNA SILVA DE FARIAS

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre
em Engenharia e Ciência de
Alimentos

Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto
Orientador

Prof. Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior
Coorientador

Rio Grande, RS

2019

Ficha catalográfica

F224d Farias, Bruna Silva de.

Desenvolvimento de nanofibras à base de quitosana para aplicação na biossorção de pigmentos do glicerol provenientes do biodiesel / Bruna Silva de Farias. – 2019.

94 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Rio Grande/RS, 2019.

Orientador: Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto.

Coorientador: Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior.

1. Biopolímero 2. Biossorvente 3. Blenda 4. Nanomaterial
5. Purificação I. Pinto, Luiz Antonio de Almeida II. Cadaval Junior, Tito Roberto Sant'Anna III. Título.

CDU 54:665.753

APROVAÇÃO

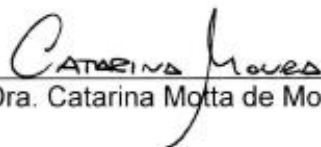
Dissertação defendida por Bruna Silva de Farias e aprovada em 28 de fevereiro de 2019, pela Comissão Examinadora constituída pelos professores:



Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto – FURG



Prof. Dr. Carlos André Veiga Bürkert – FURG



Profa. Dra. Catarina Motta de Moura – UNIPAMPA

AGRADECIMENTOS

A Deus

Pela saúde, perseverança e resiliência.

Aos meus pais, Enilda e Milton

Por serem grandes exemplos de seres humanos, os meus maiores incentivadores e por me concederem o privilégio de ter acesso ao conhecimento.

Ao meu irmão Leonardo

Por ser uma eterna fonte de admiração e pelo carinho e suporte incondicional.

Ao meu namorado Eduardo

Por todo amor, compreensão, cumplicidade e por ter trazido mais leveza à minha vida, mesmo distante.

Ao meu Orientador Professor Luiz Antonio de Almeida Pinto

Pelas incontáveis horas de ensinamentos, estratégias e reflexões de vida e, por sempre nos inspirar a sermos as melhores versões de nós mesmos.

Ao meu Coorientador Professor Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior

Pela amizade e por estar sempre disposto a discutir sobre os trabalhos desenvolvidos, contribuindo com diversas ideias e melhorias.

Ao técnico Luiz

Por todo o suporte e por estar sempre disposto a ajudar.

A Catarina Moura e Jaqueline Moura

Pelas primeiras orientações, ensinamentos e por terem sempre acreditado em mim.

A bolsista e amiga Dara Gründmann

Pelas ricas conversas e por toda a colaboração e suporte inestimável.

Aos colegas do Laboratório de Tecnologia Industrial e do Laboratório de Secagem

Por serem um grupo sempre disposto a ajudar e por proporcionarem um ambiente de trabalho extremamente agradável e acolhedor.

Aos professores do PPGECA

Pelos ensinamentos passados.

Ao CEME-SUL e ao MIBI

Pela realização de análises, as quais foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

A FURG

Pela estrutura física e por proporcionar ensino e pesquisa de qualidade.

A CAPES

Pela bolsa de estudos.

RESUMO

A quitosana é um biopolímero reconhecido devido à sua capacidade de adsorver moléculas de pigmentos e íons. Entretanto, a quitosana usualmente apresenta baixa área superficial específica, o que restringe o acesso à parte dos sítios de adsorção. Neste sentido, o desenvolvimento de nanomateriais à base de quitosana permite a obtenção de biomateriais com propriedades distintas, como elevada relação entre a área superficial e o volume. Além disto, a fim de potencializar as propriedades dos bio sorventes, o estudo de nanofibras de quitosana na forma compósita ou de blenda com outros polímeros, como o óxido de polietileno (PEO), tem recebido destaque. Neste sentido, a nanofibra à base de quitosana (Q–N) pode ser um promissor bio sorvente para ser aplicado no processo de purificação do glicerol proveniente da produção de biodiesel, a fim de aumentar o valor agregado deste subproduto. Desta forma, o objetivo do presente trabalho foi desenvolver nanofibras de quitosana e PEO, visando aplicá-las como bio sorventes na operação de bio sorção de pigmentos presentes no glicerol industrial pré-tratado. A quitina foi obtida a partir de resíduos de camarão (*Penaeus brasiliensis*) e a quitosana em pó foi produzida através da desacetilação alcalina da quitina, seguida de purificação e secagem. A quitosana foi caracterizada quanto sua massa molar média viscosimétrica e grau de desacetilação, respectivamente, através dos métodos viscosimétrico e titulação potenciométrica linear. Foram desenvolvidas nanofibras constituídas por quitosana (5%, m/v) e PEO (3%, m/v). As nanofibras foram caracterizadas quanto a sua morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV); características estruturais por espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR); e propriedades térmicas através de calorímetro varredura diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). Posteriormente, foi realizado o estudo de bio sorção em batelada dos pigmentos presentes no glicerol. A eficiência do bio sorvente (Q–N) foi avaliada através da comparação com os bio sorventes pó de quitosana (Q–P) e filme de quitosana (Q–F). A cinética de bio sorção foi estudada utilizando os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich. O estudo de equilíbrio foi realizado utilizando as isotermas de Freundlich e BET. O estudo termodinâmico foi efetuado a partir de variações da energia livre de Gibbs, da entalpia, da entropia e do calor isostérico. Os resultados indicaram que a quitosana produzida apresentou massa molar viscosimétrica média e grau de desacetilação de 150 kDa e 87%, respectivamente. O bio sorvente Q–N apresentou fibras com diâmetro médio de 526 nm e os grupos funcionais da quitosana permaneceram de forma íntegra. A interação entre a quitosana e o PEO resultou na formação de uma blenda polimérica. Na operação de bio sorção, o bio sorvente Q–N apresentou capacidade de adsorção relativa no equilíbrio de aproximadamente 400% e 200% maior que as dos bio sorventes Q–P e Q–F, respectivamente. A isoterma de BET foi a que melhor representou os dados experimentais de equilíbrio, indicando a bio sorção em multicamada. O processo foi espontâneo, favorável, exotérmico e com heterogeneidade energética nos sítios de adsorção. Desta forma, o presente trabalho desenvolveu um potencial nanobio sorvente para ser aplicado na etapa final de purificação do glicerol.

Palavras-chave: Biopolímero; Bio sorvente; Blenda; Nanomaterial; Purificação.

CHITOSAN-BASED NANOFIBERS APPLIED FOR THE REMOVAL OF GLYCEROL IMPURITIES FROM BIODIESEL PRODUCTION BY BIOSORPTION

ABSTRACT

Chitosan is a biopolymer recognized by its ability to adsorb the pigment molecules and ions. However, chitosan has a low surface area, which compromises the accessibility of their adsorption sites. Therefore, chitosan-based nanomaterials could provide distinct properties for the biosorbent due to the enhanced surface area:volume ratio. Moreover, the development of composites or blends with other polymers, such as polyethylene oxide (PEO), has been highlighted. Indeed, chitosan-based nanofiber (Q-N) may be a promising biosorbent to be applied in the purification of glycerol pigments from biodiesel production. The fast increase in biodiesel production has been leading to a large glut of crude glycerol, which has been caused a critical problem and an environmental liability for the biodiesel market. Therefore, it is necessary to transform crude glycerol into an added-value product. Thus, this work aimed to synthesize and characterize electrospun chitosan/poly(ethylene oxide) nanofibers for pigments biosorption from pretreated industrial glycerol. Chitin was obtained from shrimp waste (*Penaeus brasiliensis*) and the chitosan powder was produced by alkaline deacetylation of chitin, followed by purification and drying. The chitosan characterization was performed according to its viscosity average molecular weight and degree of deacetylation, respectively, through the viscosimetric and linear potentiometric titration methods. The polymeric solution composed by chitosan (5%, w/v) and PEO (3%, w/v) was electrospun to obtain the nanofibers. The nanofibers morphology was evaluated by scanning electron microscopy (SEM); structural modifications by Fourier transform infrared (FTIR) and thermal stability by differential scanning calorimetry (DSC)/ thermogravimetric analysis (TGA). Furthermore, the biosorption operation was carried out in batch mode. The efficiency of the biosorbent Q-N was performed by comparing it to others chitosan-based biosorbents, chitosan powder (Q-P) and chitosan films (Q-F). The biosorption kinetics was determined by pseudo-first order, pseudo-second order and Elovich models. Freundlich and BET models were fitted to the experimental data for the equilibrium study. The biosorption thermodynamics was verified using the changes of Gibbs free energy, enthalpy, entropy and isosteric heat. The results indicated that chitosan showed a viscosity average molecular weight and degree of deceleration of 150 kDa and 87%, respectively. The Q-N was successfully developed, with an average diameter of 526 nm. The structural integrity of chitosan functional groups was kept after the electrospinning. The interaction between chitosan and PEO led to the formation of a polymeric blend. Regarding the biosorption operation, the biosorbent Q-N presented an equilibrium relative adsorption capacity 400% and 200% higher than the biosorbents Q-P and Q-F, respectively. The BET model was the most suitable to represent the glycerol pigments biosorption onto Q-N, indicating the multilayer biosorption. The thermodynamic parameters proposed that the glycerol pigments biosorption onto Q-N was spontaneous, random and exothermic. The biosorption isosteric heat also demonstrated the heterogeneity of the adsorptive sites. Therefore, this study showed the biosorption mechanisms and the interactions in the glycerol pigments biosorption onto Q-N, besides to bring a sustainable and efficient alternative to transform industrial glycerol into an added-value product.

Keywords: Biopolymer; Biosorbent; Blend; Nanomaterial; Purification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química da molécula de quitosana.....	25
Figura 2 – Quitosana em diferentes formas físicas: (a): quitosana em pó, (b): filme de quitosana.....	27
Figura 3 – Nanofibras de quitosana e óxido de polietileno (PEO).....	29
Figura 4 – Estrutura química da molécula do óxido de polietileno (PEO).....	31
Figura 5 – Elementos básicos do <i>electrospinning</i> : formação do jato até a solidificação em nanofibras.....	32
Figura 6 – Estrutura química da molécula de glicerol.....	36
Figura 7 – Processo de purificação do glicerol: pré-tratamento (saponificação, acidificação, neutralização e evaporação) e refino.....	38
Figura 8 – Operação de bioissorção dos pigmentos do glicerol utilizando nanofibras à base de quitosana como bioissorvente.....	47
Figura 9 – Amostras das etapas de extração de quitina e produção de quitosana.....	53
Figura 10 – Imagens de MEV das nanofibras à base de quitosana (Q–N): (a) $\times 500$; (b) $\times 5000$	54
Figura 11 – Espectros vibracionais na região do infravermelho: (a) nanofibras à base de quitosana (Q–N); (b) quitosana em pó (Q–P); (c) PEO em pó (PEO–P).....	55
Figura 12 – Curvas de DSC: (a) nanofibras à base de quitosana (Q–N); (b) quitosana em pó (Q–P); (c) PEO em pó (PEO–P).....	56
Figura 13 – Curvas de TGA: (a) PEO em pó (PEO–P); (b) quitosana em pó (Q–P); (c) nanofibras à base de quitosana (Q–N).....	57
Figura 14 – Curvas de DTA: (a) nanofibras à base de quitosana (Q–N); (b) quitosana em pó (Q–P); (c) PEO em pó (PEO–P).....	58
Figura 15 – Curvas cinéticas para bioissorção de pigmentos do glicerol utilizando diferentes bioissorventes à base de quitosana.....	60
Figura 16 – Curvas de equilíbrio para a bioissorção dos pigmentos do glicerol através das nanofibras à base de quitosana (Q–N).....	62
Figura 17 – Calor isostérico de bioissorção (ΔH_a) para diferentes concentrações de nanofibras à base de quitosana (Q–N).....	65
Figura 18 – Imagens de MEV das nanofibras à base de quitosana antes da operação de bioissorção: (a) $\times 500$; (b) $\times 2500$ e após a operação de bioissorção: (c) $\times 500$; (d) $\times 2500$	67
Figura 19 – Imagem fotográfica das nanofibras à base de quitosana (Q–N): (a) antes da operação de bioissorção; (b) após a operação de bioissorção.....	67

Figura 20 – Espectros vibracionais na região do infravermelho das nanofibras à base de quitosana (Q–N): (a) antes da operação de bioadsorção; (b) após a operação de bioadsorção.....	68
Figura 21 – Curvas de TGA das nanofibras à base de quitosana (Q–N): (a) antes da operação de bioadsorção; (b) após a operação de bioadsorção.....	69
Figura 1A – Microscopia óptica (×40) da técnica de <i>electrospinning</i> de soluções compostas de 5% (m/v) de quitosana e 1% (m/v) de PEO.....	91
Figura 1B – Microscopia óptica (×40) das nanofibras compostas por quitosana e PEO.....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo da literatura de nanofibras à base de quitosana na forma de blendas e compósitos com diferentes compostos.....	30
Tabela 2 – Lista de algumas das principais técnicas de caracterização para nanofibras.....	35
Tabela 3 – Propriedades físico-químicas do glicerol.....	37
Tabela 4 – Características físico-químicas do glicerol industrial pré-tratado.....	44
Tabela 5 – Capacidade de adsorção relativa no equilíbrio (q_{re}) para os pigmentos de glicerol utilizando diferentes biossorventes à base de quitosana.....	59
Tabela 6 – Parâmetros cinéticos para a biossorção de pigmentos do glicerol utilizando diferentes biossorventes à base de quitosana.....	61
Tabela 7 – Parâmetros de equilíbrio para a biossorção dos pigmentos do glicerol através das nanofibras à base de quitosana (Q-N).....	63
Tabela 8 – Parâmetros termodinâmicos para a biossorção dos pigmentos do glicerol através das nanofibras à base de quitosana (Q-N).....	64
Tabela 9 – Calor isostérico de biossorção (ΔH_a) para diferentes concentrações de nanofibras à base de quitosana (Q-N).....	66

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Símbolo	Definição	Unidade
1/n	fator de heterogeneidade	adimensional
A	absorbância dos pigmentos do glicerol	adimensional
<i>a</i>	constante dependente do sistema solvente–polímero	adimensional
A _e	absorbância dos pigmentos no equilíbrio	adimensional
AGL	ácidos graxos livres	–
A _o	absorbância inicial dos pigmentos	adimensional
A _t	absorbância dos pigmentos no tempo	adimensional
b	constante de dessorção do modelo de Elovich	g s ⁻¹
c	concentração da solução	g mL ⁻¹
C _e	concentração no equilíbrio	g L ⁻¹
f	fator de diluição	adimensional
GD	grau de desacetilação	%
K	constante dependente do sistema solvente–polímero	mL g ⁻¹
k ₁	constante cinética do modelo de PPO	s ⁻¹
k ₂	constante cinética do modelo de PSO	s ⁻¹
k _{cap}	constante relacionada a área de escoamento do capilar	cm ² s ²
K _D	constante de equilíbrio termodinâmica	L ⁻¹ g
K _F	constante de Freundlich	g ⁻¹
k _H	constante de Huggins	adimensional
K _L	constante de equilíbrio de BET nas multicamadas	adimensional
K _S	constante de equilíbrio de BET na monocamada	adimensional
L'	constante de integração	adimensional
m _{ad}	massa de adsorvente	g
m _f	massa final de pigmentos presente no glicerol	mg
MM	massa molar média viscosimétrica	kDa
m _o	massa inicial de pigmentos no glicerol	mg
PEO	óxido de polietileno	–
PEO–P	óxido de polietileno em pó	–

PPO	modelo de pseudoprimeira ordem	–
PSO	modelo de pseudossegrunda ordem	–
q_1	capacidade de adsorção relativa do modelo PPO	g^{-1}
q_2	capacidade de adsorção relativa do modelo PSO	g^{-1}
q_e	capacidade de adsorção no equilíbrio	$g\ mg^{-1}$
Q–F	filme biopolimérico de quitosana	–
q_m	capacidade de adsorção relativa da monocamada	g^{-1}
Q–N	nanofibras à base de quitosana	–
Q–P	quitosana em pó	–
q_r	capacidade de adsorção relativa	g^{-1}
q_{re}	capacidade de adsorção relativa no equilíbrio	g^{-1}
q_t	quantidade de pigmentos adsorvidos no tempo t	g^{-1}
R	constante universal dos gases	$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
SAG	sais de ácidos graxos	–
T	temperatura absoluta	K
$T_{e_{max}}$	temperatura máxima de evaporação	$^{\circ}C$
$T_{d_{max}}$	temperatura máxima de degradação	$^{\circ}C$
t	tempo	s
t_a	tempo de escoamento da amostra	s
t_0	tempo de escoamento do solvente	s
V	volume	m^3
α	taxa inicial de adsorção	g^{-1}
ΔG	variação da energia livre de Gibbs	$kJ\ mol^{-1}$
ΔH	variação da entalpia	$kJ\ mol^{-1}$
ΔH_m	variação da entalpia de fusão	$J\ g^{-1}$
ΔH_a	calor isostérico de biossorção	$kJ\ mol^{-1}$
ΔS	variação da entropia	$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
η_{sp}	relação das viscosidades da solução e do solvente	adimensional
η_{sp}/c	viscosidade reduzida	$mL\ g^{-1}$
ρ	massa específica do glicerol	$g\ L^{-1}$
ϵc	constante da lei de Lambert–Beer	$m^3\ g^{-1}$

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 OBJETIVOS	23
2.1 OBJETIVO GERAL	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1 QUITOSANA	25
3.1.1 Caracterização da quitosana	26
3.1.2 Formas físicas da quitosana	26
3.2 NANOTECNOLOGIA, NANOMATERIAIS E NANOFIBRAS.....	28
3.2.1 Nanoblendas e nanocompósitos	29
3.2.1.1 Óxido de polietileno (PEO).....	31
3.2.2 Desenvolvimento de nanofibras através da técnica de <i>electrospinning</i>	31
3.2.2.1 Parâmetros da solução polimérica que influenciam no <i>electrospinning</i>	33
3.2.2.2 Parâmetros operacionais que influenciam no <i>electrospinning</i>	33
3.2.2.3 Parâmetros ambientais que influenciam no <i>electrospinning</i>	34
3.2.3 Caracterização de nanofibras	35
3.3 PURIFICAÇÃO DO GLICEROL ORIUNDO DO BIODIESEL	36
3.3.1 Etapas de purificação do glicerol	38
3.3.2 Biossorção	40
3.3.2.1 Biossorção dos pigmentos presentes no glicerol.....	40
3.3.2.2 Fatores que influenciam na operação de biossorção	41
3.3.2.3 Cinética de biossorção.....	41
3.3.2.4 Isotermas de biossorção.....	42
3.3.2.5 Termodinâmica de biossorção.....	42
4 MATERIAL E MÉTODOS	43
4.1 MATERIAL	43
4.1.1 Produção de quitosana	43
4.1.1.1 Caracterização da quitosana	43
4.1.2 Obtenção do óxido de polietileno (PEO)	44
4.1.3 Especificação do glicerol	44
4.2 MÉTODOS	45
4.2.1 Desenvolvimento de filmes biopoliméricos de quitosana	45
4.2.2 Desenvolvimento de nanofibras à base de quitosana	45
4.2.2.1 Caracterização das nanofibras	45
4.2.3 Experimentos de biossorção dos pigmentos presentes no glicerol	46
4.2.3.1 Ensaio de biossorção.....	46
4.2.3.2 Modelos cinéticos.....	48
4.2.3.3 Modelos de equilíbrio.....	49
4.2.3.4 Modelos termodinâmicos	50
4.2.3.5 Análise de interação	50
4.2.3.6 Análise estatística	51
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA	53
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOFIBRAS À BASE DE QUITOSANA.....	54
5.2.1 Análise morfológica	54
5.2.2 Análise estrutural e molecular	54

5.2.3 Análises térmicas	56
5.3 EXPERIMENTOS DE BIOSSORÇÃO	59
5.3.1 Estudo comparativo entre diferentes biossorventes à base de quitosana.....	59
5.3.2 Estudo cinético	59
5.3.3 Estudo de equilíbrio.....	62
5.3.4 Estudo termodinâmico	64
5.3.5 Estudo de interação entre biossorvente e adsorbato	66
6 CONCLUSÃO	71
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
APÊNDICES.....	89
APÊNDICE 1: ESTUDO PRELIMINAR PARA O DESENVOLVIMENTO DAS NANOFIBRAS	91
APÊNDICE 2: PRODUÇÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA REFERENTE AO PERÍODO DE PERMANÊNCIA NO CURSO.....	93

1 INTRODUÇÃO

A quitosana é um biopolímero com vasta gama de propriedades atrativas, as quais incluem fonte de obtenção renovável, não-toxicidade, biodegradabilidade, além de seu caráter policatiônico, o qual permite a sua interação com moléculas de pigmentos e íons. Os biossorventes de quitosana tem sido desenvolvidos a partir de diversas formas físicas, sendo que os filmes e o pó estão entre as mais usuais (CARONI et al. 2009; DOTTO; PINTO; 2011a; FRANTZ et al., 2017; MARQUES et al., 2018; MOURA et al., 2015; RODRIGUES et al., 2018; TAKARA et al., 2019). No entanto, as nanofibras à base de quitosana apresentam-se promissoras para a operação de biossorção, em função da elevada área superficial, a qual pode promover maior acesso aos seus grupos funcionais; além da maior reatividade, flexibilidade estrutural e possibilidade de escalonamento (FARIAS; CADAVAL JR; PINTO, 2019; LI et al., 2017).

A complexidade no desenvolvimento de biossorventes à base de polímeros naturais, torna escasso na literatura o estudo de biossorção de pigmentos utilizando nanofibras à base de quitosana, o que evidencia a relevância de se elucidar os mecanismos envolvidos na operação de biossorção com estes nanomateriais. Além disto, a fim de potencializar as características morfológicas, estruturais e térmicas de nanobiossorventes é possível desenvolver nanoblendas ou nanocompósitos com outros polímeros, como o óxido de polietileno (DARBASIZADEH et al., 2018; FARIAS; CADAVAL JR; PINTO, 2019). Neste contexto, nanofibras à base de quitosana poderiam tornar-se biossorventes alternativos para serem aplicados no processo de purificação de compostos orgânicos, como o glicerol proveniente da produção de biodiesel.

O biodiesel tem recebido grande atenção por ser uma alternativa viável para diminuição do consumo de combustíveis fósseis. Entretanto, para cada 10 kg de biodiesel produzido, aproximadamente, 1 kg de glicerol bruto é gerado. Este subproduto apresenta elevado teor de impurezas, tais como sais inorgânicos, sabão, álcool, traços de triglicerídeos e pigmentos (HUNSOM; AUTTHANITC, 2013; SINGHABHANDHU; TEZUKA, 2010). Porém, o processo de purificação do glicerol permite a obtenção de um produto com alto padrão de qualidade (>99,5% pureza), o que possibilita uma gama de aplicações nas áreas alimentícia e farmacêutica.

A produção de biodiesel no Brasil, segundo a ANP (2019), passou de 69 milhões de litros em 2006 para 3,94 bilhões de litros em 2015, atingindo no ano de 2018, 4,86 bilhões de litros produzidos. Vale ressaltar que a Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016, determinou o aumento do teor de biodiesel no diesel de 8% para 10% (m/m), a qual entrou em vigor em março

de 2018. Além disto, a Lei nº 13.263 ainda dispõe que a adição de biodiesel no diesel poderá atingir o valor de 15% (m/m) até 2023.

Desta forma, a quantidade de glicerol sendo produzido aumentou e continuará crescendo consideravelmente. Logo, a necessidade de se agregar valor a este subproduto se tornou iminente. Em que a purificação do glicerol permite o seu emprego para prolongar a estabilidade sensorial e microbiológica de alimentos. Neste sentido, a operação de biossorção torna-se uma alternativa viável para ser utilizada na etapa final de purificação do glicerol, a fim de remover os pigmentos. Esta operação é reconhecida devido à sua eficiência na remoção de compostos orgânicos e íons em solução, além de possuir baixo consumo de energia. Ademais, os estudos cinéticos, de equilíbrio e termodinâmico podem fornecer informações acerca da interação entre as nanofibras à base de quitosana e os pigmentos presentes no glicerol, com intuito de possibilitar o aumento de escala para a aplicação no âmbito industrial.

Neste contexto, o Laboratório de Tecnologia Industrial (LTI), da Escola de Química e Alimentos (EQA) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG), tem desenvolvido pesquisas na área de tratamento de efluentes líquidos desde 2009 em níveis regional, nacional e internacional (FRANTZ et al., 2017; GONÇALVES et al., 2017; PICCIN et al., 2009; SILVA et al., 2017). Nestes trabalhos, vários processos de separação foram aplicados, tais como coagulação/floculação, centrifugação, sedimentação e adsorção. Concomitantemente, o grupo de pesquisa tem realizado, desde 2003, o estudo da produção de quitosana, assim como modificações nas mais variadas formas físicas (ESQUERDO et al., 2015; GONÇALVES et al., 2017; MOURA et al., 2011; MOURA et al., 2015; SOARES et al., 2003; WESKA et al., 2007). Nestas pesquisas foram desenvolvidas quitosanas na forma de pó, flocos, filmes, esponjas e hidrogéis.

Os nanobiossorventes à base de biomateriais vêm sendo pesquisados pelo LTI/EQA/FURG desde 2012 (DOTTO; LIMA; PINTO, 2012; DOTTO; COSTA; PINTO 2013). Foram desenvolvidas nanopartículas de biomassa microalgal e se realizou estudos quanto à sua aplicação na operação de biossorção. Dando sequência aos trabalhos de remoção de contaminantes de soluções aquosas, no ano de 2016, iniciou-se os estudos quanto ao desenvolvimento de nanofibras à base de quitosana através da técnica de *electrospinning*. Este estudo visou a concepção de nanofibras biossorventes com potencial aplicação na etapa final de purificação do glicerol proveniente do biodiesel (FARIAS; VIDAL; RIBEIRO, 2016). Desta forma, devido à relevância dos temas abordados, justifica-se a continuidade do estudo proposto através do desenvolvimento de nanofibras à base de quitosana para aplicação na biossorção de impurezas contidas no glicerol.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver nanofibras à base de quitosana e óxido de polietileno (PEO) e aplicá-las como biossorventes na operação de biossorção de pigmentos presentes no glicerol industrial pré-tratado.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter quitosana a partir de resíduos de camarão e caracterizá-la;
- Desenvolver nanofibras de quitosana e óxido de polietileno (PEO) através da técnica de *electrospinning* e caracterizá-las quanto a sua morfologia, alterações no âmbito molecular, degradação térmica e transições endotérmicas e exotérmicas;
- Realizar a operação de biossorção em batelada dos pigmentos presentes no glicerol e verificar a eficiência das nanofibras à base de quitosana através da comparação com o pó e com os filmes de quitosana.
- Verificar os ajustes dos modelos cinéticos de pseudoprimera ordem, pseudossegunda ordem e Elovich;
- Obter experimentalmente as isotermas de equilíbrio, avaliando os ajustes dos modelos de Freundlich e BET;
- Determinar as grandezas termodinâmicas, variações da energia livre de Gibbs, da entalpia, da entropia e do calor isostérico, bem como elucidar as interações entre os pigmentos do glicerol e as nanofibras à base de quitosana.

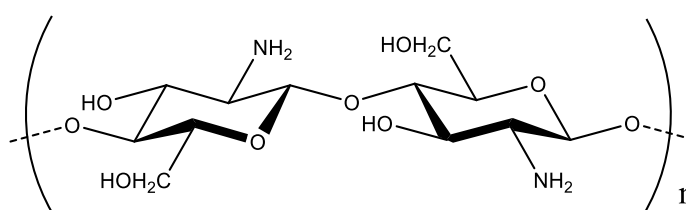
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 QUITOSANA

A quitosana é um biopolímero constituído por resíduos de 2-acetamido-2-desoxi- β -D-glicopiranosose e 2-amino-2-desoxi- β -D-glicopiranosose. Industrialmente, a obtenção deste polissacarídeo é realizada através da desacetilação alcalina da quitina, a qual é isolada, principalmente, a partir de carapaças de crustáceos e de parede celular fúngica (MAJETI; KUMAR, 2000; PONTONI; FABBRICINO, 2012). O processo de extração da quitina compreende as etapas de desmineralização, desproteinização e desodorização, a fim de remover, respectivamente, carbonato de cálcio, proteínas e pigmentos (SOARES et al., 2003; WESKA et al., 2007). O processo de produção de quitosana pode ocorrer através da reação de desacetilação química, seguida das etapas de purificação e secagem (DOTTO et al., 2011; MOURA et al., 2015).

A quitosana distingue-se em relação ao seu custo benefício quando comparada aos adsorventes mais utilizados, como os carvões ativados, em função do fato do biopolímero ser obtido através de recursos naturais, além de não causar impacto ambiental por ser biodegradável (CRINI; BADOT, 2008). A Figura 1 mostra a estrutura química da quitosana.

Figura 1 – Estrutura química da molécula de quitosana.



Entre as propriedades da quitosana, destaca-se o seu caráter policatiónico, em função do fato dos grupos aminas provenientes dos resíduos de glicosamina apresentarem $pK_a \sim 6,3$. Neste sentido, em soluções ácidas ocorre a protonação dos grupos $-NH_2$ ao longo da cadeia polimérica, resultando na formação de $(-NH_3)^+$, o que permite a interação eletrostática entre o polissacarídeo e espécies aniônicas (PRASHANTH; THARANATHAN, 2007). Esta propriedade torna a quitosana atrativa a uma vasta gama de aplicações, destacando-se a biossorção de espécies aniônicas no tratamento de efluentes líquidos e na purificação de

compostos orgânicos (DOTTO et al., 2016; FARIAS et al., 2018; GOLÇALVES et al., 2017; MA et al., 2019; MOURA et al., 2016).

3.1.1 Caracterização da quitosana

As propriedades da quitosana, assim como o desenvolvimento de biomateriais à base deste biopolímero, são dependentes de diversos fatores importantes, como grau de desacetilação, cristalinidade, área superficial e massa molar (CRINI; BADOT, 2008; DOTTO; CAMPANA-FILHO; PINTO, 2017). Desta forma, a fim de se compreender e otimizar as aplicações da quitosana, torna-se relevante o estudo dos parâmetros que caracterizam a mesma.

O grau de desacetilação (GD) está diretamente relacionado ao nível de porção monomérica 2-amino-2-deoxi- β -D-glicopirranose. O aumento do GD resulta em maiores quantidades de grupos amino ao longo da cadeia polimérica. Conseqüentemente, as propriedades de solubilidade e de caráter policationico são potencializadas (KUMAR, 2000). A massa molar (MM) é a característica associada ao número de unidades monoméricas presentes no biopolímero (PRASHANTH; THARANATHAN, 2007). O controle e avaliação deste parâmetro é fundamental, em função do fato da MM influenciar em parâmetros como viscosidade e solubilidade.

3.1.2 Formas físicas da quitosana

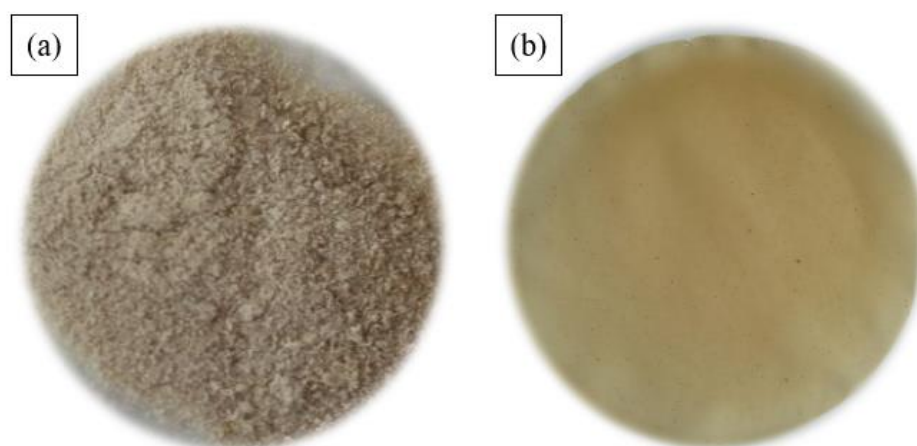
A quitosana pode se apresentar em diversas formas físicas, tais como pó, flocos, microesferas, membranas e filmes biopoliméricos (IQBAL et al., 2011; MOURA et al., 2015; PATEL; PATEL, 2014; SANJARI; ASGHARI, 2016). A quitosana na forma de pó é uma das formas físicas mais usuais, e pode ser obtida através da operação de secagem (ADAMIEC; MODRZEJEWSKA, 2006; DOTTO et al., 2011). No âmbito da biossorção, Caroni et al. (2009) aplicaram a quitosana na forma de pó na biossorção do antibiótico tetraciclina. Os autores verificaram que na faixa de pH estudada (6,1–6,9), a tetraciclina apresentou a forma de cloridrato, adquirindo carga negativa, o que permitiu a interação com os grupos amins da quitosana.

Dotto e Pinto (2011b) verificaram o efeito da quitosana em pó na biossorção de corantes alimentícios. Os autores verificaram que a redução do pH aumentou a quantidade de grupos amins disponíveis para interagir com as moléculas de adsorbato, o que resultou no aumento da capacidade de adsorção (mg g^{-1}) dos pigmentos. Entretanto, o biossorvente na forma de pó é de difícil separação, o que demanda a necessidade de operações auxiliares, a fim de remover o adsorvente e, conseqüentemente, eleva o custo do processo. Esta premissa

evidenciou a importância do desenvolvimento de biossorventes que fossem de fácil separação. Neste sentido, os filmes biopoliméricos de quitosana tornaram-se uma forma física amplamente estudada na operação de biossorção (FRANTZ et al., 2017; MARQUES et al., 2018; RODRIGUES et al., 2018; TAKARA et al., 2019). Os filmes biopoliméricos de quitosana podem ser obtidos através da técnica *casting*. Este método consiste na introdução da solução formadora de filme em suporte de área conhecida, em que a evaporação do solvente resulta na formação dos filmes biopoliméricos (MOURA et al., 2015; DENAVI et al., 2009).

No que concerne a operação de biossorção, a forma física da quitosana pode influenciar na difusão das moléculas de adsorbato ao longo da matriz, assim como nas interações existentes entre o biossorvente e o adsorbato. Marques et al. (2018) estudaram o efeito de filmes de quitosana na remoção de íons em sistema binário e efluente industrial. Os autores constataram que a biossorção dos íons ao longo dos filmes influenciou nas propriedades dos mesmos, em que a quebração dos íons, pelos grupos funcionais da quitosana, resultou no distúrbio das cadeias poliméricas, acarretando em instabilidade térmica. Takara et al. (2019) realizaram o estudo de biossorção de aminoácidos pelos filmes biopoliméricos de quitosana. Os autores relataram o complexo mecanismo envolvido na biossorção das moléculas, os quais ocasionaram perturbação nas pontes de hidrogênio ao longo da estrutura do biopolímero e mudança conformacional na cadeia polimérica. Vale ressaltar que as formas físicas mais usuais da quitosana apresentam duas grandes desvantagens: baixa área superficial específica e grande parte dos sítios de adsorção específicos não disponíveis (CHEUNG; SZETO; MCKAY, 2009; DOTTO; CAMPANA-FILHO; PINTO, 2017). A Figura 2 apresenta a quitosana em duas formas físicas usuais.

Figura 2 – Quitosana em diferentes formas físicas: (a): quitosana em pó, (b): filme de quitosana.



3.2 NANOTECNOLOGIA, NANOMATERIAIS E NANOFIBRAS

O desenvolvimento da nanotecnologia tem sido apontado como uma nova revolução tecnológica, devido ao seu enorme potencial de inovação para o desenvolvimento industrial e econômico. À medida que os materiais são reduzidos para a escala nanométrica, as propriedades dos mesmos modificam-se significativamente, possibilitando que o material adquira propriedades excepcionais (BENUCCI et al., 2018; MUNHUWEYI et al., 2018; SATHISHKUMAR et al., 2018; ZHU; ZHOU; WANG, 2018).

Entre as diversas nanoestruturas que têm sido desenvolvidas recentemente para aplicações práticas, as nanofibras têm se tornado muito atrativas devido à elevada relação entre a sua área superficial e o seu volume, reatividade, interconectividade de suas fibras, flexibilidade das suas estruturas, desempenho mecânico superior e simplicidade de processamento. Ademais, existe a possibilidade de controlar as propriedades composicionais, estruturais e funcionais (KENRY; LIM, 2017; JUN et al., 2018).

Na área de biotecnologia e engenharia ambiental, as nanofibras têm sido analisadas quanto ao seu potencial de afinidade ou adsorção. Na biotecnologia, membranas de afinidade são aplicadas na purificação de proteínas e toxinas e na remoção de bioprodutos. Na indústria ambiental, membranas de afinidade tem aplicação na remoção de resíduos orgânicos e metais pesados (BAKSHPOUR et al., 2017; JIRÍCEK; KOMÁREK; LEDERER, 2017).

Segundo Shaker (2015), a aplicação de nanomateriais à base de quitosana é bastante promissora na operação de biossorção, devido ao fato da escala nanométrica possibilitar o desenvolvimento de novos materiais com capacidade de adsorção superior. Cheung, Szeto e McKay (2009) estudaram a capacidade de adsorção de corantes ácidos por nanopartículas de quitosana. A capacidade de adsorção de todos os sistemas corante–nanoquitosana (com tamanho de partícula de 66,3 nm) foram maiores que aqueles observados em outras literaturas utilizando partículas de quitosana (WONG et al., 2003). Este fenômeno foi relacionado com o aumento da área superficial para a operação de biossorção. Os autores também observaram que o diâmetro reduzido não apenas aumentou a concentração de corante na superfície da partícula, mas também permitiu maior penetração das moléculas de corante ao longo das estruturas internas das nanopartículas.

Wu et al. (2018) desenvolveram nanofibras à base de quitosana e aplicaram na biossorção de metais pesados. A eficiência das nanofibras foi avaliada através da comparação com esferas de quitosana. Os autores relataram que a saturação do nanobiossorvente foi atingida em 120 min, enquanto a saturação das esferas ocorreu em 1000 min. Desta forma, métodos que

possibilitem o aumento da área superficial da quitosana e, conseqüentemente, exposição dos sítios de adsorção, podem melhorar consideravelmente as qualidades do biopolímero como biossorvente.

No processo de síntese de nanofibras, a quitosana é considerada um biopolímero complexo devido ao seu comportamento em solução, sua especificação policatiônica, variabilidade nas fontes de obtenção e sua elevada distribuição de massa molar (HOMAYONI et al. 2009). Poucos pesquisadores obtiveram sucesso no desenvolvimento de nanofibras de quitosana pura (LEMMMA; BOSSARD; RINAUDO, 2016; LI et al., 2017; TERADA et al., 2012). Logo, o desenvolvimento de nanofibras de quitosana tem sido considerado um desafio e, por esta razão, diversos grupos de pesquisa têm estudado as blendas poliméricas ou compósitas de quitosana com outros polímeros, a fim de melhorar as propriedades da solução para o desenvolvimento de nanofibras (LIU et al., 2017; NITTA et al., 2017). A Figura 3 apresenta uma imagem de nanofibras à base de quitosana e óxido de polietileno.

Figura 3 – Nanofibras de quitosana e óxido de polietileno (PEO).



3.2.1 Nanoblendas e nanocompósitos

Embora as nomenclaturas blendas e compósitos poliméricos possam ser confundidas na literatura, há diferenças entre ambos os sistemas, os quais podem influenciar nas características finais das nanofibras. De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC, blendas poliméricas consistem em misturas físicas macroscopicamente homogêneas de duas ou mais diferentes espécies de polímeros. Enquanto compósitos

poliméricos referem-se a materiais multicomponentes com diferentes fases (não gasosas) e propriedades intermediárias entre os polímeros utilizados (WORK et al., 2004).

A Tabela 1 apresenta um resumo da literatura de distintas blendas e compósitos desenvolvidos a partir de diferentes sistemas.

Tabela 1 – Resumo da literatura de nanofibras à base de quitosana na forma de blendas e compósitos com diferentes compostos.

Composição do Sistema	MM (kDa)	GD (%)	Técnica	Solvente	Referência
- Quitosana/ Sericina	-	-	<i>Electrospinning</i>	Ácido trifluoroacético	Zhao et al. (2014)
- Quitosana/ Óxido de polietileno/ Sílica	200	75,0	<i>Electrospinning</i>	Ácido acético	Toskas et al. (2013)
- Quitosana/ Fibroína de seda	-	98,0	<i>Electrospinning</i>	Ácido trifluoroacético/ Diclorometano	Lai et al. (2014)
- Quitosana/ Poliamida-6	150	85,0	<i>Forcespinning</i> ®	Ácido fórmico	Dotto et al. (2017)
- Quitosana/ Poli(ϵ -caprolactona)	80	80,0-90,0	<i>Electrospinning</i>	Ácido fórmico/ Ácido acético	Khan et al. (2017)
- Quitosana/ Gelatina	-	-	<i>Electrospinning</i>	Ácido fórmico/ Ácido acético	Telebian e Mansourian (2017)
- Quitosana/ Óxido de polietileno/ ϵ -polilisina	100-300	-	<i>Electrospinning</i>	Ácido acético	Lin et al. (2018)
- Quitosana/ Poli (ácido L-láctico)	200	85,0	<i>Electrospinning</i>	Ácido fórmico	Samadi et al. (2018)
- Quitosana/ Poli(3-hidroxiobutirato)	-	75,0-85,0	<i>Electrospinning</i>	Ácido trifluoroacético	Karimi et al. (2018)
- Quitosana/ Álcool polivinílico	-	85,0	<i>Electrospinning</i>	Ácido acético	Das et al. (2018)
- Quitosana/ Quitina	120	92,0	<i>Electrospinning</i>	Ácido acético	Dobrovolskaya et al. (2018)
- Quitosana/ Óxido de polietileno	1.000	-	<i>Electrospinning</i>	Ácido acético	Darbasizadeh et al. (2018)
- Quitosana/ Óxido de polietileno/ Arginato láurico	150-300	95,0	<i>Electrospinning</i>	Ácido acético	Deng et al. (2018)
- Quitosana/ Ferrita de cobalto/ Óxido de titânio	200	-	<i>Electrospinning</i>	Ácido trifluoroacético/ Diclorometano	Radmansouri et al. (2018)
- Quitosana/Goma xantana	28	89,0	<i>Electrospinning</i>	Ácido Fórmico	Shekarforoush et al. (2018)

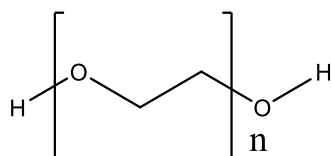
*MM: massa molar da quitosana, GD: grau de desacetilação da quitosana.

3.2.1.1 Óxido de polietileno (PEO)

O óxido de polietileno (PEO) é um polímero sintético produzido a partir do óxido de etileno, o qual pode ser obtido através de polimerização aniônica, catiônica, ou por mecanismo de coordenação nucleofílica via abertura de anel do monômero de óxido de eteno (BURGAZ, 2011). Entre as características que o PEO apresenta, destacam-se a sua atoxicidade, biodegradabilidade, aspecto incolor, inodoro, límpido e termoplástico (ELSABEE; NAGUIB; MORSI, 2012). A Figura 4 apresenta a estrutura molecular do PEO.

No desenvolvimento de nanofibras, o PEO está sendo frequentemente utilizado na formação de blendas ou compósitos com outros compostos. Darbasizadeh et al. (2018) relataram que a adição de PEO em solução de quitosana aumentou a mobilidade entre as cadeias poliméricas, resultando na redução da viscosidade, o que tornou possível a formação das nanofibras. Vale ressaltar que o estudo das nanofibras composta por quitosana e PEO aplicada à operação de biossorção ainda é escasso (ALIABADI et al., 2013; SHARIFUL et al., 2017). Além disto, na literatura consultada não constam estudos relatando o uso deste sistema na biossorção de pigmentos do glicerol.

Figura 4 – Estrutura química da molécula do óxido de polietileno (PEO).

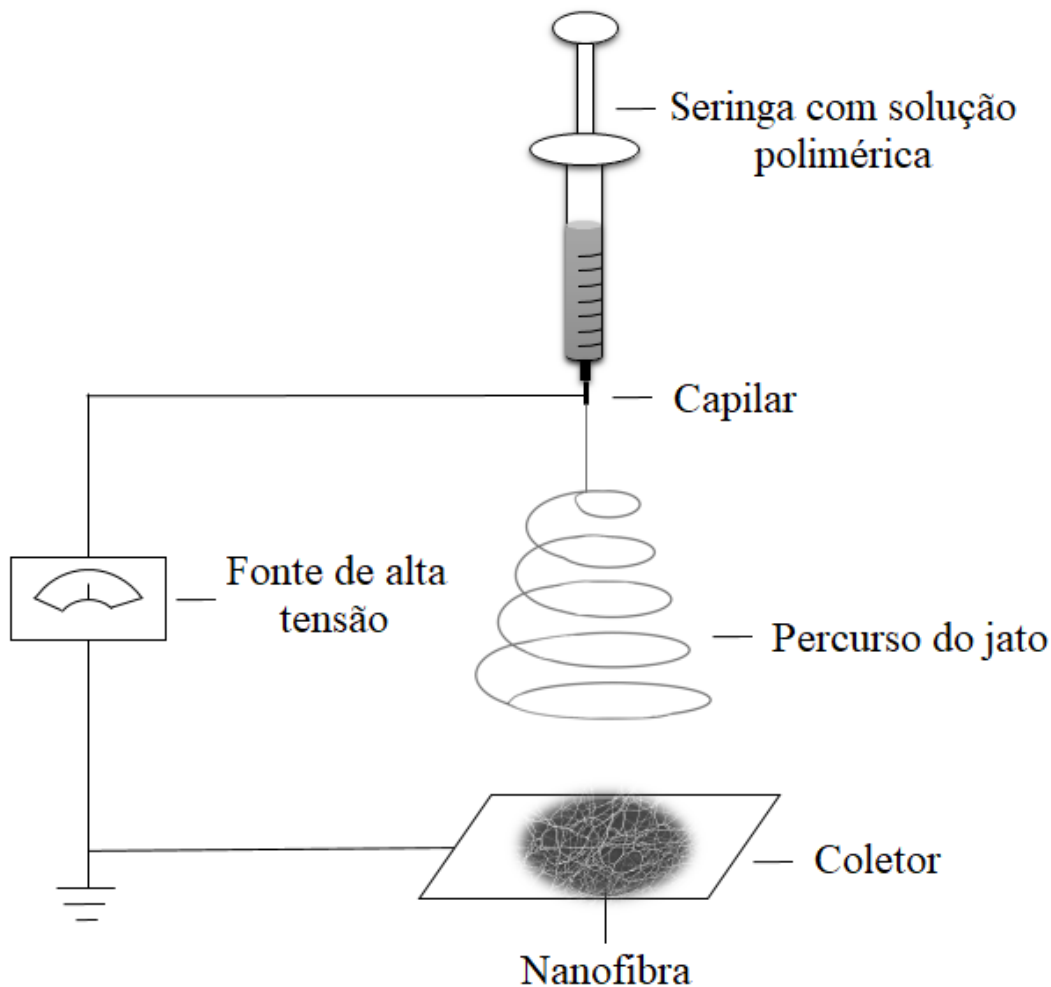


3.2.2 Desenvolvimento de nanofibras através da técnica de *electrospinning*

Há diversos métodos que podem ser utilizados no desenvolvimento de nanofibras. Entretanto, cada método apresenta distintas características, o que torna relevante verificar qual é o mais adequado para um determinado composto e aplicação (KENRY; LIM, 2017). Entre os métodos mais promissores, destacam-se o *electrospinning*, *mechano-electrospinning*, *solution blowing*, *centrifugal jet spinning*, *freeze-drying* e *carbon dioxide laser supersonic drawing*. (DARISTOTLE et al., 2016; DOTTO et al., 2017; FARIAS et al., 2018; SUZUKI; MIKUNI; HASEGAWA, 2014; WANG; WAKISAKA, 2015). Entretanto, o método mais comumente utilizado na elaboração de nanofibras é o *electrospinning* (GHORANI; TUCKER, 2015).

O *electrospinning* é uma técnica que permite a produção de fibras poliméricas com diâmetros variando de 2 nm a mais de 5 μm , utilizando soluções poliméricas oriundas de polímeros naturais ou sintéticos (AHN et al., 2006; LANNUTTI et al., 2007; RENEKER; YARIN, 2008). O controle dimensional das nanofibras geradas, além do grande potencial para aplicações industriais em larga escala, tornaram o processo de *electrospinning* um tema a ser estudado. A Figura 5 apresenta uma ilustração esquemática do *electrospinning* e de sua operação.

Figura 5 – Elementos básicos do *electrospinning*: formação do jato até a solidificação em nanofibras.



Fonte: Adaptado de Farias; Cadaval Jr; Pinto (2019).

Quando se aplica uma alta tensão (5 a 30 kV) no tubo capilar que está localizado a uma certa distância de um coletor (10 a 25 cm), um campo elétrico é criado entre o capilar e o coletor, sendo que, simultaneamente, uma bomba injetora determina a taxa de saída da solução polimérica. Posteriormente, quando a diferença de potencial elétrico entre o tubo capilar e o coletor ultrapassa um valor crítico, a força eletrostática atuando no polímero passa a ser maior do que a tensão interfacial da solução na ponta do capilar, formando o chamado cone de Taylor. Este cone é uma gota em forma de cone na ponta do capilar, o qual acarreta na formação de um jato que é atraído em direção ao dispositivo coletor, aterrado. Neste ponto, o campo elétrico é responsável por alongar o jato, tornando-o cada vez mais fino, originando fibras de diâmetros micro ou nanométricos (DOSHI; RENEKER, 1995; TAYLOR, 1964).

3.2.2.1 Parâmetros da solução polimérica que influenciam no *electrospinning*

A otimização do processo de *electrospinning* requer a consideração dos parâmetros que influenciam no processo. Entre os parâmetros da solução, está a concentração mínima de solução polimérica. Abaixo desta concentração, não ocorre o devido entrelaçamento entre as cadeias poliméricas, o qual é necessário para estabilizar o jato e evitar a deformação do mesmo durante o alongamento, o que ocasionaria na formação de gotículas em função da instabilidade de Rayleigh (RAMAKRISHNA et al., 2005; SHENOY et al., 2005).

A massa molar também apresenta efeito significativo nas propriedades reológicas e elétricas, como viscosidade, tensão superficial, condutividade e efeito dielétrico. Massas molares muito baixas acarretam em viscosidades reduzidas, favorecendo maiores quantidades de moléculas no solvente e um menor entrelaçamento das cadeias. Isto significa que a tensão superficial possuirá influência dominante ao longo do jato no processo de *electrospinning*, o que ocasionará na formação de estruturas globulares ao longo da fibra. Quando a viscosidade aumenta até certo limite, obtém-se maiores quantidades de cadeias entrelaçadas na solução e as cargas ao longo do jato são capazes de alongá-lo, possibilitando a formação de fibras mais homogêneas (DEMIR et al., 2002; SHENOY et al., 2005).

3.2.2.2 Parâmetros operacionais que influenciam no *electrospinning*

O potencial elétrico aplicado apresenta grande importância no processo de *electrospinning*. O mecanismo de transporte de cargas ocorre a partir do fluxo de corrente, sendo oriundo da fonte de alta tensão aplicada na solução através do capilar, o qual causa a

formação de uma gota esférica que se deforma em um cone de Taylor e forma fibras, utilizando uma voltagem crítica (LAUDENSLAGER; SIGMUND, 2012).

A taxa de alimentação da solução polimérica é outro parâmetro relevante, pois o mesmo determina a quantidade de solução que será disponibilizada na ponta do capilar durante o processo de *electrospinning*, além de influenciar na velocidade do jato e na taxa de transferência de material (RUTLEDGE et al., 2001).

O diâmetro interno do capilar também influencia no processo de *electrospinning*. A diminuição do raio do capilar implica na diminuição do raio da gota que será ejetada e, no aumento da tensão superficial sob a mesma, reduzindo o diâmetro das fibras. Entretanto, se o diâmetro interno da agulha for extremamente reduzido, dependendo da tensão superficial da solução, pode haver dificuldade na formação da gota que será expelida (ZHAO et al., 2004).

A distância de trabalho influencia diretamente no tempo de percurso do jato e na intensidade do campo eletrostático, pois o alongamento do jato polimérico ocorre entre a ponta do capilar, onde o cone de Taylor é formado, e o coletor. A secagem inadequada da fibra é atribuída à distância insuficiente entre a ponta do capilar e o coletor. O aumento da distância de trabalho resulta em maiores tempos de percurso do jato e em maiores tempos de evaporação do solvente, o qual tende a diminuir a formação de gotículas e o diâmetro médio das fibras (AHN et al., 2006; RAMAKRISHNA et al., 2006).

3.2.2.3 Parâmetros ambientais que influenciam no *electrospinning*

Além dos parâmetros da solução e do processo, os parâmetros ambientais, especialmente a umidade e a temperatura, influenciam na morfologia das fibras e na eficiência do processo de *electrospinning*. A importância do controle da temperatura é devido à relação direta entre este parâmetro e a evaporação do solvente, assim como entre a temperatura e a condutividade do solvente (CHEN; YU, 2010). Além disto, a viscosidade e a tensão superficial da solução polimérica também são influenciadas pela temperatura (BHARDWAJ; KUNDU, 2010). Em relação ao teor de umidade, o mesmo causa alterações no diâmetro de nanofibras através do efeito no processo de solidificação do jato. Contudo, o fenômeno é dependente da natureza química do polímero (PELIPENKO et al., 2013).

3.2.3 Caracterização de nanofibras

A caracterização dos materiais na forma de nanofibras pode fornecer importantes informações acerca de como as propriedades da quitosana, assim como a interação entre o biopolímero com outros compostos, podem influenciar na qualidade das nanofibras geradas. Além disto, a fim de avaliar se as nanofibras à base de quitosana são adequadas para uma determinada aplicação, torna-se importante considerar algumas caracterizações básicas, como as morfológicas, estruturais, físico-químicas e térmicas.

A Tabela 2 apresenta uma síntese das principais técnicas que podem ser utilizadas para a caracterização de nanofibras à base quitosana.

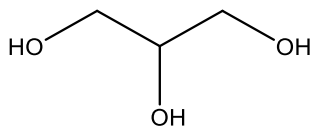
Tabela 2 – Lista de algumas das principais técnicas de caracterização para nanofibras.

Caracterização	Técnica	Principais funções	Ref.
Morfológicas e estruturais	- microscopia óptica	- análises preliminares	Širc et al. (2012)
	- microscopia eletrônica de varredura (MEV)	- determinação do diâmetro das fibras; - avaliação da homogeneidade das fibras; - detecção de defeitos.	Širc et al. (2012)
Físico-químicas	- espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	- análise elementar	Asmatulu and Khan (2019)
	- espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	- determinação dos grupos funcionais; - verificação de possíveis interações.	Zhu; Jasper; Zhang (2017)
Térmicas	- calorimetria varredura diferencial (DSC)	- avaliação da transição vítrea e, transições associadas à cristalização e fusão; - determinação de capacidades caloríficas.	Andrady (2007)
	- análise termogravimétrica (TGA)	- avaliação de estabilidade térmica.	Shi et al. (2015)

3.3 PURIFICAÇÃO DO GLICEROL ORIUNDO DO BIODIESEL

A reação predominantemente utilizada na produção de biodiesel é a transesterificação, em que um álcool (geralmente metanol ou etanol) reage com um triacilglicerol na presença de um catalisador, produzindo um éster metílico (ou etílico), glicerol (subproduto), monoacilgliceróis, diacilgliceróis (produtos de reações intermediárias) e triacilgliceróis que não reagiram. Industrialmente, os catalisadores básicos, hidróxidos e alcóxidos de potássio ou de sódio, são os mais empregados. Na reação de transesterificação, para cada 10 kg de biodiesel, aproximadamente, 1 kg de glicerol é gerado (HUNSOM; AUTTHANITC, 2013; MONTEIRO et al., 2018). A estrutura química do glicerol está representada na Figura 6.

Figura 6 – Estrutura química da molécula de glicerol.



O glicerol consiste em uma substância incolor, inodora, atóxica e com sabor adocicado. A presença dos três grupos funcionais hidroxila ao longo da estrutura do glicerol torna o mesmo miscível em água, enquanto a grande quantidade de pontes de hidrogênio ao longo da estrutura é responsável pela elevada viscosidade e ponto de ebulição do composto (PAGLIARO, 2017). Estas características tornam o glicerol extremamente versátil para diversas aplicações. A Tabela 3 apresenta as propriedades físico-químicas deste composto.

Na indústria alimentícia, o glicerol é amplamente empregado devido ao fato de promover redução da atividade de água no alimento, o que preserva por mais tempo as características sensoriais. O glicerol também melhora a estabilidade microbiológica dos alimentos, o que resulta no aumento de vida útil do mesmo. Em bebidas fermentadas, o glicerol aumenta a viscosidade e palatabilidade da bebida. Além disto, o baixo índice glicêmico do glicerol associado ao seu sabor levemente adocicado torna o mesmo promissor para ser utilizado no desenvolvimento de novos alimentos funcionais (FARAHNAKY; ANSARI; MAJZOBI, 2009; PAGLIARO, 2017; ZHAO; PROCOPIO; BECKER, 2015).

Na indústria farmacêutica, o glicerol é utilizado na composição de cápsulas, supositórios, anestésicos, xaropes, emolientes, crioprotetores, antibióticos e antissépticos

(ARDI; AROUA; HASHIM, 2015; EVANS et al., 2017; NALAWADE; BHAT; SOGI, 2015; PATEL et al., 2017). Entretanto, o glicerol produzido como subproduto da produção de biodiesel, a partir da rota alcalina, é de baixa qualidade, pois apresenta diversas impurezas como água, catalisador alcalino, álcool não reagido, sais inorgânicos, sabão, traços de triacilgliceróis e pigmentos. Em razão disto, este glicerol na forma bruta não é utilizado pelas indústrias em sua cadeia produtiva, tornando-se um problema sério para as unidades de produção do combustível (CHOL et al., 2018; MONTEIRO et al., 2018).

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas do glicerol.

Propriedade	Valor
Massa molar (Da)	92,09
Massa específica (g cm ⁻³)	1,26
Viscosidade dinâmica (Pa s)	1,5
Ponto de fusão (°C)	18,2
Ponto de ebulição (°C)	290
Ponto de fulgor (°C)	160
Valor energético (kcal g ⁻¹)	4,32
Tensão superficial (mN m ⁻¹)	64,0

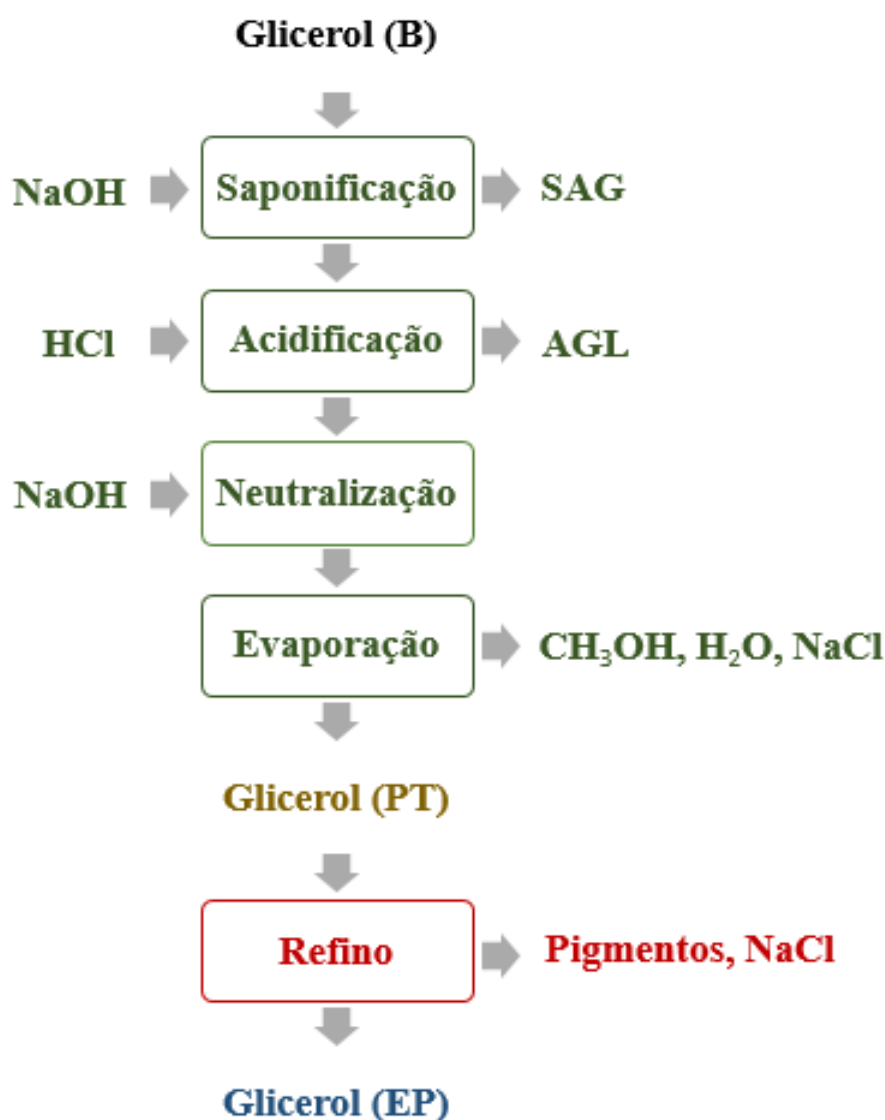
Fonte: Lide (2006).

No âmbito econômico, o valor de mercado de 1 kg de glicerol pré-tratado (>80% de pureza) está entre US \$0,09 e U\$ 0,20. Enquanto 1 kg do glicerol purificado (>96% de pureza) está entre US \$0,60 e U\$ 0,91. Vale ressaltar que o glicerol com pureza abaixo de 75% não tem valor comercial, restando as empresas estocá-lo ou queimá-lo, o que ocasiona graves prejuízos ambientais. Além disto, a projeção de produção de glicerol mundial para 2020 será de 41,9 bilhões de litros (ARDI; AROUA; HASHIM, 2015; MONTEIRO et al., 2018). Neste contexto, a fim de aumentar o valor agregado do glicerol e evitar a geração de um passivo ambiental, o estudo da purificação deste subproduto torna-se promissor.

3.3.1 Etapas de purificação do glicerol

De modo geral, a purificação do glicerol, produzido pela rota alcalina, é constituída de um pré-tratamento seguida da etapa de refino (ARDI; AROUA; HASHIM, 2015; HUNSOM; AUTTHANIT, 2013). As etapas do processo de purificação estão representadas através da Figura 7.

Figura 7 – Processo de purificação do glicerol: pré-tratamento (saponificação, acidificação, neutralização e evaporação) e refino.



*Glicerol (B): glicerol bruto oriundo da produção de biodiesel; Glicerol (PT): glicerol pré-tratado composto por pigmentos e traços de sais inorgânicos; Glicerol (EP): glicerol purificado com elevado grau de pureza; NaOH: hidróxido de sódio (exemplo de solução alcalina); HCl: ácido clorídrico (exemplo de solução ácida); SAG: sais de ácidos graxos; AGL: ácidos graxos livres; CH₃OH: metanol (exemplo de álcool); NaCl: cloreto de sódio (exemplo de íons).

Para a purificação do glicerol, primeiramente, o mesmo deve ser submetido ao pré-tratamento para retirada de sabões e impurezas orgânicas (ARDI; AROUA; HASHIM, 2015). Desta forma, caso o glicerol contenha traços de triacilgliceróis não reagidos, realiza-se o processo de saponificação, através da adição de uma solução alcalina forte, a fim de converter os triacilgliceróis não reagidos em sais de ácidos graxos (sabão) (CHOL et al., 2018; CHONGKHONG; TONGURAI; CHETPATTANANONDH, 2009). Após, ocorre a adição de uma solução ácida, para reagir com estes compostos e produzir ácidos graxos livres. Posteriormente, a operação de decantação é empregada para a separação destes ácidos graxos, os quais encontram-se na fase superior da mistura e são removidos juntamente com alguns sais inorgânicos, os quais encontram-se na fase inferior da mistura (KONGJAO; DAMRONGGLERS; HUNSOM, 2010; XIAO; XIAO; VARMA, 2013). A fase intermediária, a qual encontra-se o glicerol, é então neutralizada com solução alcalina (DHABHAI et al., 2016; XIAO; XIAO; VARMA, 2013). Nesta etapa, o glicerol ainda é composto por água, sais inorgânicos, álcool e outros resíduos. Para a retirada da maior parte destes compostos é realizada a operação de evaporação (ALVES et al., 2013; QUISPE; CORONADO; CARVALHO JR, 2013). Ao término destas etapas, obtém-se o glicerol pré-tratado.

Entretanto, torna-se necessária a etapa de refino, a fim de possibilitar a aplicação do glicerol no âmbito alimentício e farmacêutico, seguindo as especificações de órgãos como *United States Pharmacopeia* (USP) e *Food Chemical Codex* (FCC) (>99,5% de pureza). Neste contexto, vários estudos têm sido realizados com foco na purificação do glicerol (ARDI; AROUA; HASHIM, 2015; CHOL et al., 2018; CONTRERAS-ANDRADE et al., 2015; DHABHAI et al., 2016; ORO et al., 2019; POTT; HOWE; DENNIS, 2014; SILVEIRA et al., 2018).

Para se obter glicerol com alto grau de pureza, o processo de refino é usualmente realizado mediante à sucessivas operações de destilação a vácuo. No entanto, esta operação implica em altos custos, devido ao elevado consumo de energia, em função da necessidade de altas temperaturas e baixas pressões (ARDI; AROUA; HASHIM, 2015; LH; ZHAO; LIAU, 2013). Desta forma, a purificação por biossorção pode ser uma alternativa promissora para a etapa final de purificação, pois permite a remoção de contaminantes, como íons e pigmentos, presentes no glicerol. A operação de biossorção pode ser altamente seletiva, dependendo do biossorvente utilizado. Além disto, os biossorventes ainda possuem o diferencial de não serem prejudiciais ao ambiente. Destaca-se também a simplicidade de projeto e operação e seu relativo baixo custo, pois elimina a necessidade de utilização de água no processo, além de não gerar nenhum efluente líquido (HUNSOM; AUTTHANIT, 2013; SHARMA, 2015).

3.3.2 Biossorção

O acúmulo de uma substância em uma interface sólida, quando comparada à fase fluida ao seu redor, é referida como adsorção (KING, 1980). A adsorção é reconhecida como uma operação eficiente na remoção de íons e compostos orgânicos em solução. Esta operação, além de apresentar baixo consumo de energia, também apresenta amplo espectro de materiais que podem ser utilizados como adsorvente. A principal característica destes adsorventes está relacionada com a área superficial específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$). Neste contexto, quanto maior for esta superfície, melhor será a capacidade da partícula adsorver moléculas (WANG et al., 2009).

Os adsorventes mais utilizados são materiais à base de carvão ativado, sílica-gel e zeólitas. Entretanto, adsorventes à base de biomateriais, com alta capacidade de adsorção, tem despertado o interesse de muitos grupos de pesquisa. Desta forma, tem havido grande esforço científico na otimização da operação de biossorção, o qual utiliza biossorventes com potencial de serem obtidos em grande escala e de não causarem impacto ambiental (DOTTO; SHARMA; PINTO, 2015; FRANTZ et al., 2017; SILVA et al., 2017).

3.3.2.1 Biossorção dos pigmentos presentes no glicerol

A natureza dos pigmentos presentes no glicerol é de origem complexa. Estes pigmentos podem ser oriundos das condições operacionais utilizadas nas etapas de pré-tratamento associados a traços de compostos orgânicos remanescentes no glicerol. Silveira et al. (2018) verificaram, através da técnica de espectroscopia UV/Vis, que as impurezas contidas no glicerol foram detectadas no comprimento de onda de 265 nm. Logo, é possível que parte dos pigmentos sejam oriundos da oxidação do glicerol, através da geração de compostos como o gliceraldeído e a di-hidroxiacetona. Ambos os compostos absorvem luz nesta faixa de comprimento de onda no UV/Vis (210–271) (BELTRÁN-PRIETO et al., 2013; CHEN; CHEN; ZHOU, 2008).

Durante as etapas do pré-tratamento é possível também que possa ocorrer a reação de desidratação do glicerol, resultando na formação de acroleína. Este composto é tóxico e extremamente reativo. A acroleína pode reagir com outros traços de impurezas, formando novos compostos, como também pode oxidar-se, originando o ácido acrílico, o qual absorve luz em 260–265 nm (BISPO et al., 2016; ÇATALGIL-Giz et al., 2003; POSSATO et al., 2016; SALUS et al., 2017). Desta forma, a complexidade da natureza dos pigmentos do glicerol evidencia a

importância de se estudar a operação biossorção, a fim de se obter informações que permitam o escalonamento da operação no âmbito industrial.

3.3.2.2 Fatores que influenciam na operação de biossorção

A capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, da porosidade, da quantidade de grupos funcionais e da natureza do biomaterial. Assim como o biossorvente, as características do adsorbato também são importantes. Entre estas, destacam-se o tamanho e a massa molar da molécula de adsorbato, assim como a polaridade e acidez ou basicidade do mesmo (CRINI; BADOT, 2008). O efeito da temperatura interfere tanto na velocidade, como nas proporções de equilíbrio de adsorção (INBARAJ et al., 2008). O pH influencia na biossorção à medida que determina o grau de distribuição e tipo das espécies químicas. O tempo de contato entre o biossorvente e o adsorbato aumenta a capacidade de adsorção até atingir um valor de equilíbrio, a partir do qual não há mais remoção do adsorbato. A taxa de agitação propicia a redução da resistência da camada limite e aumenta a mobilidade molecular do sistema (DOTTO; PINTO, 2011a; SALLEH et al., 2011).

3.3.2.3 Cinética de biossorção

Um biossorvente ideal, além de possuir grande capacidade de adsorção, deve proporcionar também elevada taxa de adsorção, o que torna o estudo cinético da biossorção de grande relevância. A cinética de biossorção é expressa como a taxa de remoção do adsorbato da fase fluida em função do tempo (CRINI; BADOT, 2008). A equação cinética de Lagergren ou de pseudoprimeira ordem foi a primeira formulada para descrever a adsorção em sistemas líquido-sólido, sendo baseada na capacidade de carga do sólido. Outra equação cinética comumente utilizada é a de Ho e McKay ou de pseudossegunda ordem, a qual é utilizada para indicar que pode estar ocorrendo a quimissorção, por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato (HO; MCKAY, 1998). Além destes, existe o modelo de Elovich, o qual considera que o mecanismo controlador da taxa de biossorção é a quimissorção (CHANG; JUANG, 2005; SILVA et al., 2013).

3.3.2.4 Isotermas de bioissorção

As isotermas de equilíbrio são curvas que apresentam a variação da concentração de equilíbrio do sólido adsorvente com a pressão parcial dos gases ou com a concentração da fase líquida, em determinada temperatura. Os gráficos obtidos fornecem informações importantes sobre o mecanismo de bioissorção (GAO et al., 2011). Entre os modelos mais usuais, está o modelo empírico proposto por Freundlich, o qual assume que a superfície de adsorção é energeticamente heterogênea (FREUNDLICH, 1906). Enquanto o modelo de BET propõe que a camada adsorvida ao longo do bioissorvente torna-se uma superfície apta para novas adsorções, o que possibilita a formação de multicamadas (EBADI; MOHAMMADZADEH; KHUDIEV, 2009).

3.3.2.5 Termodinâmica de bioissorção

Os parâmetros termodinâmicos em um sistema de bioissorção são de grande importância, pois permitem obter informações referentes ao processo. Neste sentido, a termodinâmica envolvida na operação pode ser expressa em relação às variações da energia livre de Gibbs (ΔG), da entalpia (ΔH) e da entropia (ΔS). Estes valores informam se o processo é espontâneo ou não espontâneo, endotérmico ou exotérmico, além de informar a respeito da distribuição de energia ao longo dos sítios ativos, assim como se a bioissorção é regida majoritariamente por contribuições entálpica ou entrópica (CRINI; BADOT, 2008; SALLEH et al., 2011).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

4.1.1 Produção de quitosana

Resíduos de camarão da espécie *Penaeus brasiliensis*, obtidos a partir de indústrias pesqueiras da região de Rio Grande (RS), foram utilizados para extração de quitina, através das etapas de desmineralização, desproteínização e desodorização (SOARES et al., 2003; WESKA et al., 2007). O processo de produção de quitosana em pó (Q-P) foi realizado a partir da desacetilação alcalina da quitina (1 mm), com NaOH 45% (m/v), temperatura a $135\pm 1^\circ\text{C}$, durante 240 min e relação em massa de solução NaOH:quitina 20:1 (MOURA et al., 2015). Após a obtenção da quitosana, a mesma foi purificada e seca em secador de leito de jorro a $95\pm 1^\circ\text{C}$ e vazão de alimentação $0,18 \text{ kg}_{\text{pasta}}\text{kg}^{-1}_{\text{inerte}}\text{h}^{-1}$ até a umidade comercial (DOTTO et al., 2011).

4.1.1.1 Caracterização da quitosana

A massa molar média viscosimétrica (MM) da quitosana foi determinada a partir do valor da viscosidade intrínseca, utilizando viscosímetro capilar Cannon–Fensk (Schott Geraete, GMBH – D65719, Alemanha). Calculou-se a viscosidade específica a partir da Equação 1. Enquanto a viscosidade intrínseca (η) foi estimada pelo ajuste da equação de Huggins (Equação 2) aos resultados obtidos.

$$\eta_{\text{SP}} = \frac{t_a - t_0}{t_0} k_{\text{cap}} \quad (1)$$

$$\frac{\eta_{\text{SP}}}{c} = (\eta) + k_H (\eta)^2 c \quad (2)$$

sendo “ η_{sp} ” a relação entre as viscosidades do polímero em solução e do solvente (adimensional), “ t_a ” e “ t_0 ” referem-se ao tempo de escoamento (s) da amostra e do solvente, respectivamente, “ k_{cap} ” a constante relacionada à área de escoamento do capilar ($\text{cm}^2 \text{ s}^2$),

“ η_{SP}/c ” a viscosidade reduzida (mL g^{-1}), “ c ” a concentração da solução (g mL^{-1}) e “ k_H ” a constante de Huggins (adimensional) (ALSARRA et al., 2002).

A massa molar média viscosimétrica (MM) da quitosana foi calculada a partir do valor da viscosidade intrínseca usando a equação de Mark–Houwink–Sakurada (Equação 3).

$$[\eta]=K(MM)^a \quad (3)$$

sendo, $K = 1,81 \times 10^{-3} \text{ mL g}^{-1}$ e $a = 0,93$, as quais são constantes que dependem do sistema solvente–polímero (ROBERTS; DOMSZY, 1982).

O grau de desacetilação das amostras de quitosana foi determinado através do método de titulação potenciométrica linear (JIANG; CHEN; ZHONG, 2003; TAN et al., 1998).

4.1.2 Obtenção do óxido de polietileno (PEO)

O polímero comercial PEO com massa molar média de $900 \pm 10 \text{ kDa}$ foi obtido através da Sigma–Aldrich® (Merck, São Paulo, Brasil).

4.1.3 Especificação do glicerol

O glicerol bruto pré–tratado, oriundo da produção de biodiesel como subproduto, foi obtido de uma empresa da região do Rio Grande do Sul. O mesmo foi acondicionado à temperatura ambiente ($25 \pm 1^\circ\text{C}$). Este subproduto foi submetido às etapas de pré–tratamento, a fim remover sabões, catalisadores, ácidos graxos e metanol. As características físico–químicas presentes no glicerol bruto pré–tratado estão mostradas na Tabela 4.

Tabela 4 – Características físico–químicas do glicerol industrial pré–tratado.

Glicerol bruto pré–tratado	
Umidade (% , m/m)	13,48±0,24
Cinzas (% , m/m)	5,68±0,02
Índice de cor amarela (adimensional)	15
Índice de cor vermelha (adimensional)	7,5
pH (adimensional)	4,6

Fonte: Farias et al. (2018).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Desenvolvimento de filmes biopoliméricos de quitosana

Os filmes biopoliméricos de quitosana (Q-F) foram desenvolvidos através da técnica *casting*. Para isto, a solução filmogênica foi preparada através da dissolução de Q-P (1,5 g) em 50 mL de solução de ácido acético ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), sob agitação constante (300 rpm) (Fisatom, 752, São Paulo, SP, Brasil), à temperatura ambiente ($25 \pm 1^\circ\text{C}$), durante 12 h. Posteriormente, a solução filmogênica foi vertida em placa de Petri. Os filmes biopoliméricos foram obtidos por evaporação de solvente, utilizando estufa com circulação de ar a $40 \pm 2^\circ\text{C}$, durante 24 h. (MOURA et al. 2015).

4.2.2 Desenvolvimento de nanofibras à base de quitosana

Os parâmetros utilizados para o desenvolvimento das nanofibras foram obtidos através de estudos preliminares (Apêndice 1). Primeiramente, o pó de quitosana (5%, m/v) foi dissolvido em solução de ácido acético (90%, v/v) e, então o PEO (3%, m/v) foi adicionado à solução. A solução polimérica foi preparada à temperatura ambiente ($25 \pm 1^\circ\text{C}$), sob agitação constante (300 rpm) (Fisatom, 752, São Paulo, SP, Brasil), durante 12 h.

As nanofibras à base de quitosana (Q-N) foram desenvolvidas através da técnica de *electrospinning*, com diâmetro do capilar, distância do capilar ao coletor, potencial elétrico e taxa de alimentação de 0,55 mm, 150 mm, 25 kV e $600 \mu\text{L h}^{-1}$, respectivamente. A produção das nanofibras foi realizada à temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $65 \pm 1\%$.

4.2.2.1 Caracterização das nanofibras

O formato e o diâmetro das nanofibras foram determinados por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio (Jeol, JSM-6610, Akishima-shi, Tokyo, Japão). As amostras foram colocadas em *stubs* de alumínio e recobertas com ouro. A voltagem utilizada foi 10 kV, com faixa de magnificação variando de 500 a 5000 vezes (GOLDSTEIN et al., 1992). Os grupos funcionais das nanofibras e as alterações no âmbito molecular e estrutural foram avaliados pela espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) (Shimadzu, Prestige 21, modelo 210045, Japão) (MUZZARELLI, 2004).

A degradação térmica das nanofibras e o conteúdo de solvente residual foi determinado através de análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) em um analisador termogravimétrico (Shimadzu, DTG-60, Nakagyo-ku, Kyoto, Japão), de acordo com a metodologia D3850-12 (ASTM, 2013a). As transições associadas aos processos exotérmicos e endotérmicos das nanofibras foram determinadas utilizando um calorímetro de varredura diferencial (DSC) (Shimadzu, DSC-60, Nakagyo-ku, Kyoto, Japão) de acordo com a D7426-06 (ASTM, 2013b).

4.2.3 Experimentos de biossorção dos pigmentos presentes no glicerol

4.2.3.1 Ensaios de biossorção

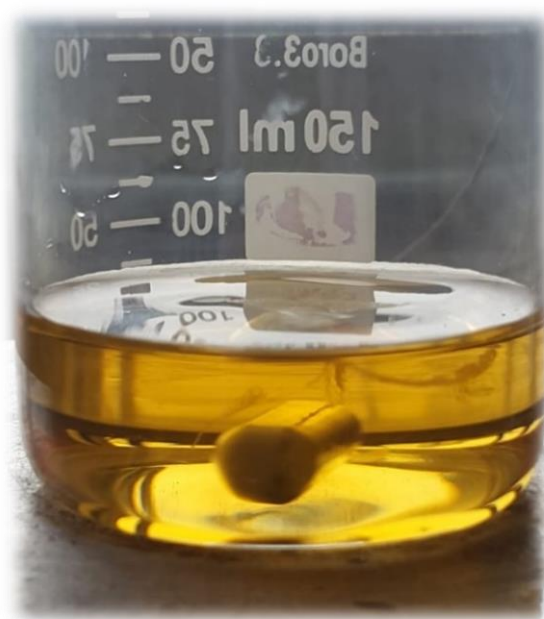
A primeira etapa dos ensaios de biossorção teve como finalidade verificar o efeito de biossorventes à base de quitosana, com diferentes formas físicas (Q-P, Q-F, Q-N), na capacidade de biossorção dos pigmentos presentes no glicerol. Os ensaios foram realizados em agitador magnético termostatzado (Fisatom, 752, São Paulo, SP, Brasil) durante 1 h, com as seguintes condições operacionais: concentração de biossorvente $0,15 \text{ mg g}^{-1}$, agitação 150 rpm e temperaturas 60, 70 e 80°C . Vale ressaltar que estas temperaturas foram selecionadas pois as mesmas referem-se às temperaturas de processo utilizadas na reação de transesterificação do biodiesel.

Na segunda etapa dos ensaios de biossorção foi realizado o estudo cinético. Os experimentos cinéticos de biossorção foram realizados com biossorventes à base de quitosana com diferentes formas físicas (Q-P, Q-F, Q-N). Os experimentos foram realizados em agitador magnético termostatzado (Fisatom, 752, São Paulo, SP, Brasil) com as seguintes condições operacionais: concentração de biossorvente $0,25 \text{ mg g}^{-1}$, temperatura $60 \pm 1^\circ\text{C}$, agitação 150 rpm. As alíquotas foram mensuradas em intervalos de tempo predeterminados (0-3600 s).

Na terceira etapa dos ensaios de biossorção foi realizado o estudo de equilíbrio. Nesta etapa foram utilizadas diferentes concentrações de Q-N (0,05; 0,15; 0,25; 0,35 e $2,00 \text{ mg g}^{-1}$), a fim de construir as curvas experimentais de equilíbrio. Os ensaios foram realizados em agitador magnético termostatzado (Fisatom, 752, São Paulo, SP, Brasil) até atingir o equilíbrio, nas temperaturas 60, 70 e 80°C , com agitação 150 rpm.

A Figura 8 apresenta a aplicação da operação de biossorção, em escala laboratorial, na remoção dos pigmentos presentes no glicerol.

Figura 8 – Operação de biossorção dos pigmentos do glicerol utilizando nanofibras à base de quitosana como biossorvente.



A remoção de pigmentos do glicerol foi analisada utilizando espectrofotômetro no UV-Vis (Shimadzu, UV-2550, Japão) no comprimento de onda de 265 nm (SILVEIRA et al., 2018). Todos os experimentos foram realizados em triplicata ($n = 3$). A quantidade de pigmentos adsorvidos, q_e (g mg^{-1}), foi calculada através da Equação 4.

$$q_e = \frac{m_o - m_f}{m_{ad}} \quad (4)$$

sendo que “ m_o ” e “ m_f ” são, respectivamente, a massa inicial e final de pigmentos (mg) presente no glicerol, e “ m_{ad} ” é a massa de adsorvente (g).

Embora a natureza dos pigmentos presentes no glicerol seja desconhecida, os pigmentos puderam ser quantificados utilizando uma capacidade de adsorção relativa (q_r) (Equação 5), a qual foi associada a lei de Lambert-Beer conforme mostrado na Equação 6 (SWINEHART, 1962).

$$q_r = \frac{m_o - m_f}{m_{ad} m_o} \quad (5)$$

$$m = CV = \frac{A}{\epsilon c} Vf \quad (6)$$

sendo que “A” é a absorvência dos pigmentos do glicerol (adimensional), “ ϵc ” é uma constante ($m^3 g^{-1}$), a qual depende da natureza do analito assim como do tamanho da cubeta, “V” é o volume (m^3) e “f” é o fator de diluição (adimensional).

A inserção da Equação 6 na Equação 5 resulta na Equação 7.

$$q_{re} = \frac{\left(\frac{A_o}{\epsilon c} Vf\right) - \left(\frac{A_f}{\epsilon c} Vf\right)}{m_{ad} \left(\frac{A_o}{\epsilon c}\right) Vf} \quad (7)$$

Como todos os volumes (V) e fatores de diluições (f) não alteram-se para todas as amostras, a Equação 7 pode ser simplificada para a Equação 8.

$$q_{re} = \frac{1}{m_{ad}} \left(1 - \frac{A_e}{A_0}\right) \quad (8)$$

sendo que “ q_{re} ” é a capacidade de adsorção relativa no equilíbrio (g^{-1}), “ A_0 ” e “ A_e ” são, respectivamente, a absorvência dos pigmentos inicial (adimensional) e no equilíbrio (adimensional).

A quantidade de pigmentos adsorvidos em cada intervalo de tempo, q_t (g^{-1}), foi determinada utilizando as mesmas considerações para a q_{re} (Equações 4, 5, 6 e 7). Desta forma, q_t foi calculada através da Equação 9.

$$q_t = \frac{1}{m_{ad}} \left(1 - \frac{A_t}{A_0}\right) \quad (9)$$

sendo que “ A_0 ” e “ A_t ” são, respectivamente, a absorvência inicial (adimensional) e nos intervalos de tempo dos pigmentos (adimensional).

4.2.3.2 Modelos cinéticos

Os modelos de pseudoprimeira ordem (PPO), pseudossegunda ordem (PSO) e Elovich foram ajustados aos dados experimentais através das Equações 10, 11 e 12, respectivamente (AZIZIAN, 2004; WU; TSENG; JUANG., 2009).

$$q_t = q_1 (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (10)$$

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{t}{q_2}\right)} \quad (11)$$

$$q_t = \frac{1}{\alpha} \ln(1 + \alpha b t) \quad (12)$$

sendo que “ k_1 ” e “ k_2 ” são as constantes cinéticas dos modelos de PPO (s^{-1}) e PSO ($g s^{-1}$), respectivamente, “ q_1 ” e “ q_2 ” são os valores teóricos referentes à capacidade de adsorção dos modelos de PPO e PSO, respectivamente (g^{-1}), “ α ” refere-se a taxa inicial de adsorção (g^{-1}) devido à dq/dt com $q_t = 0$ e “ b ” é a constante de dessorção do modelo de Elovich ($g s^{-1}$).

4.2.3.3 Modelos de equilíbrio

Os modelos de Freundlich (Equação 13) e BET (Equação 14) foram ajustados aos dados experimentais, a fim de se obter mais informações sobre o comportamento de biossorção no equilíbrio utilizando o biossorvente Q–N (EBADI; MOHAMMADZADEH; KHUDIEV, 2009; FREUNDLICH, 1906).

$$q_{re} = K_F \left(\frac{A_e}{A_o}\right)^{\frac{1}{n}} \quad (13)$$

$$q_{re} = \frac{q_m K_S \frac{A_e}{A_o}}{(1 - K_L \frac{A_e}{A_o})(1 - K_L \frac{A_e}{A_o} + K_S \frac{A_e}{A_o})} \quad (14)$$

sendo “ K_F ” a constante de Freundlich (g^{-1}), “ $1/n$ ” o fator de heterogeneidade (adimensional), “ q_m ” é a capacidade de adsorção da monocamada (g^{-1}), “ K_S ” and “ K_L ” são as constantes de equilíbrio do modelo de BET para a monocamada (adimensional) e consecutivas camadas (adimensional), respectivamente.

4.2.3.4 Modelos termodinâmicos

Para a obtenção da constante de equilíbrio termodinâmica K_D ($L^{-1} g$), plotou-se q_{re} versus C_e . Entretanto, esta relação pôde ser expressa utilizando a lei de Lambert–Beer, a qual resultou na Equação 15. As variações da energia livre de Gibbs, ΔG ($kJ mol^{-1}$), entropia ΔS ($J mol^{-1} K^{-1}$) e entalpia ΔH ($kJ mol^{-1}$) foram estimadas a partir da Equações 16 e 17 (LIU, 2009; MILONJIC, 2007).

$$K_D = \frac{(A_0 - A_e)V}{m_{ad}A_e} \quad (15)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln(\rho K_D) \quad (16)$$

$$\ln(\rho K_D) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (17)$$

sendo “R” a constante universal dos gases ($J mol^{-1} K^{-1}$), “T” a temperatura (K) e “ ρ ” a massa específica do glicerol ($g L^{-1}$).

O calor isostérico de biossorção (ΔH_a) ($kJ mol^{-1}$) foi determinado segundo a equação derivada de Clausius–Clapeyron (BAYRAK, 2003) associada à lei de Lambert–Beer (SWINEHART, 1962) (Equação 18):

$$\ln(A_e) = \frac{\Delta H_a^0}{RT} + L \quad (18)$$

sendo “L” uma constante de integração (adimensional).

4.2.3.5 Análise de interação

As possíveis interações entre Q–N e os pigmentos presentes no glicerol foram estimadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (JEOL, JSM–6610, Akishima–shi, Tokyo, Japão) (GOLDSTEIN et al., 1992), espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) (Shimadzu, Prestige 21, modelo 210045, Japão) (MUZZARELLI, 2004), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (JEOL, JSM–6610,

Akishima–Shi, Tokyo, Japão) (GOLDSTEIN et al., 1992) e análise termogravimétrica (TGA) (Shimadzu, DTG-60, Nakagyo–Ku, Kyoto, Japão) (ASTM, 2013a).

4.2.3.6 Análise estatística

A análise estatística dos tratamentos foi realizada pelo método de *Tukey* a 95% de significância ($p < 0,05$). Os parâmetros cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos foram determinados através de regressão não linear, utilizando o método de estimação *Quasi–Newton*. Os cálculos foram realizados com o *software Statistica 7.0* (StatSoft, Tulsa, OK, EUA), enquanto todos os gráficos foram construídos utilizando o *software OriginPro 8.0* (OriginLab Corporation, Nothampton, MA, EUA). A qualidade do ajuste e a precisão dos parâmetros cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos foram verificados através de coeficiente de determinação (R^2) (Equação 19) e erro médio relativo (EMR) (Equação 20).

$$R^2 = \left(\frac{\sum_n^i (q_{i, \text{exp}} - \bar{q}_{i, \text{exp}})^2 - \sum_n^i (q_{i, \text{exp}} - q_{i, \text{modelo}})^2}{\sum_n^i (q_{i, \text{exp}} - \bar{q}_{i, \text{exp}})^2} \right) \quad (19)$$

$$\text{EMR} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{(q_{i, \text{modelo}} - q_{i, \text{exp}})}{q_{i, \text{exp}}} \right| \quad (20)$$

sendo “ $q_{i, \text{modelo}}$ ” cada valor predito pelo modelo ajustado, “ $q_{i, \text{exp}}$ ” cada valor medido experimentalmente, $\bar{q}_{i, \text{exp}}$ a média do “ q ” medido experimentalmente, “ n ” o número de experimento e “ p ” o número de parâmetros do modelo ajustado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA QUITOSANA

A Figura 9 apresenta as amostras dos materiais em cada etapa dos processos de extração da quitina e produção da quitosana, a partir de resíduos de camarão.

Figura 9 – Amostras dos materiais das etapas de extração de quitina e produção de quitosana.



(a): carapaças de camarão desmineralizadas, (b): carapaças de camarão desproteïnadas, (c): carapaças de camarão desodorizadas (quitina), (d): quitosana sem purificação, (e): quitosana purificada em pasta, (f): quitosana purificada seca.

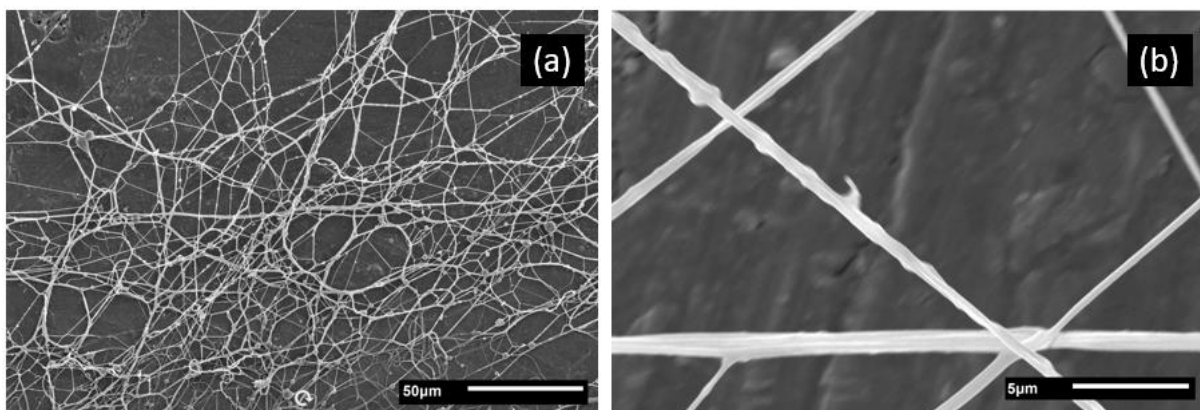
A quitosana obtida através da desacetilação alcalina da quitina apresentou massa molar viscosimétrica média (MM) de 150 ± 5 kDa e grau de desacetilação (GD) de $87 \pm 1\%$. Estes resultados foram semelhantes aos citados por Moura et al. (2015).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOFIBRAS À BASE DE QUITOSANA

5.2.1 Análise morfológica

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada com intuito de analisar o diâmetro e a forma das fibras geradas através do *electrospinning*. Neste sentido, as nanofibras obtidas apresentaram diâmetro médio 526 ± 101 nm. A Figura 10 apresenta as imagens de MEV com ampliação de 500 e 5000 vezes.

Figura 10 – Imagens de MEV das nanofibras à base de quitosana (Q–N): (a) $\times 500$; (b) $\times 5000$.



A partir da análise das imagens MEV, pôde-se observar que as fibras apresentaram formato ramificado e sem formação de gotas. A ramificação das fibras pode estar relacionada com a formação de jatos secundários a partir do jato primário (KOOMBHONGSE et al., 2001). O alongamento e evaporação do solvente pode acarretar na modificação da distribuição de cargas ao longo do jato. Logo, o desequilíbrio entre as forças elétricas e a tensão superficial do jato pode levar a instabilidades, as quais podem acarretar na formação de jatos secundários e, conseqüentemente, formação de fibras ramificadas (RAMAKRISHNA et al., 2005).

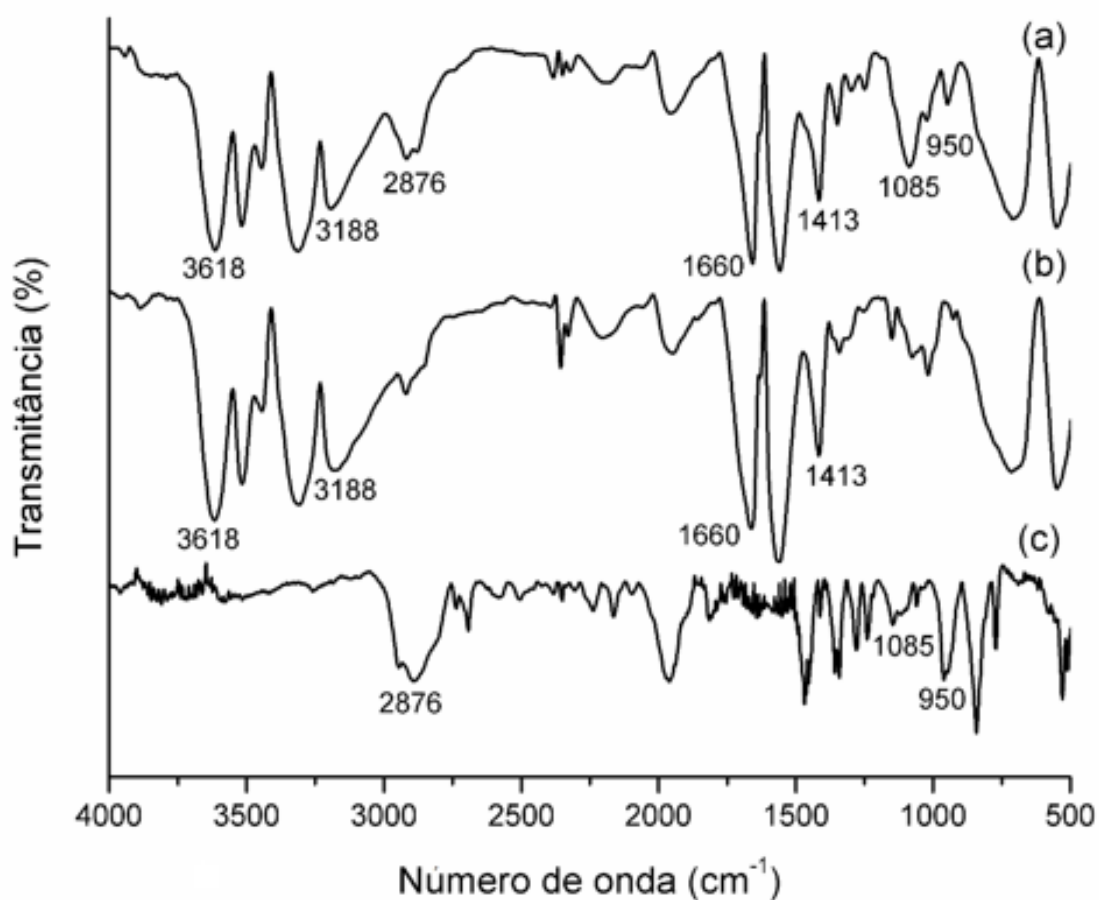
5.2.2 Análise estrutural e molecular

Os espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras Q–N, Q–P e PEO–P estão representados na Figura 11.

A semelhança entre os espectros de FTIR da Q–N (Figura 11 (a)) e da Q–P (Figura 11 (b)) permitiu verificar a integridade da estrutura da quitosana após o processo de

electrospinning. Os grupos funcionais presentes no biopolímero se mantiveram na forma de nanofibras. Os traços característicos da quitosana, N–H e O–H, foram observadas em 3188 e 3618 cm^{-1} , respectivamente. O alongamento C=O das amidas foi identificado aproximadamente em 1660 cm^{-1} . A deformação C–O–H foi identificada em 1413 cm^{-1} . O espectro de FTIR da Q–N (Figura 11 (a)) também apresentou algumas bandas típicas do PEO–P (Figura 11 (c)). O alongamento H–C–H foi constatado em 2876 cm^{-1} . Os alongamentos referentes a C–O–C foram identificados em 1085 e 950 cm^{-1} . Portanto, o espectro de FTIR da Q–N (Figura 11 (a)) apresentou importantes sítios de adsorção da quitosana, referentes aos grupos –NH₂ e –OH. Além disto, a adição de PEO resultou em novos grupamentos para as nanofibras biossorventes.

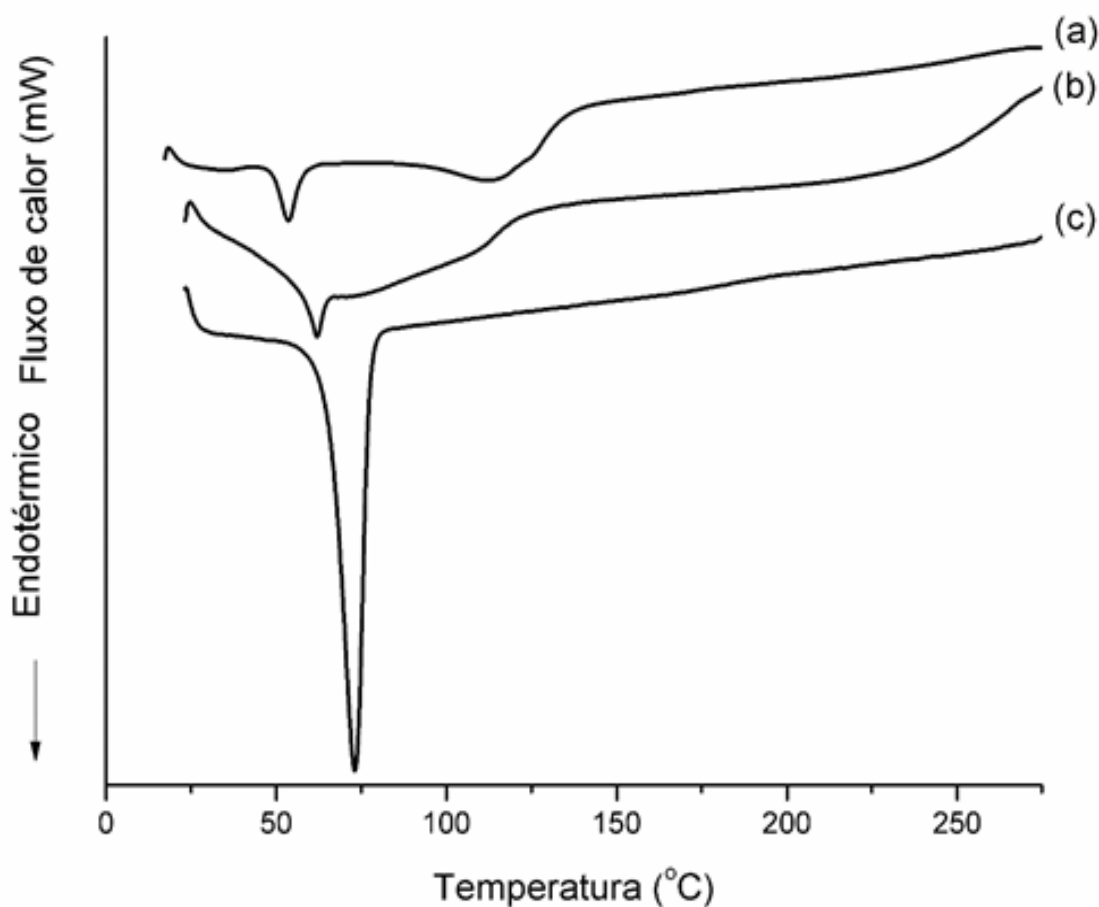
Figura 11 – Espectros vibracionais na região do infravermelho: (a) nanofibras à base de quitosana (Q–N); (b) quitosana em pó (Q–P); (c) PEO em pó (PEO–P).



5.2.3 Análises térmicas

Os perfis térmicos das amostras Q–N, Q–P e PEO–P referentes às curvas de DSC, TGA e DTA estão apresentados nas Figuras 12, 13 e 14, respectivamente.

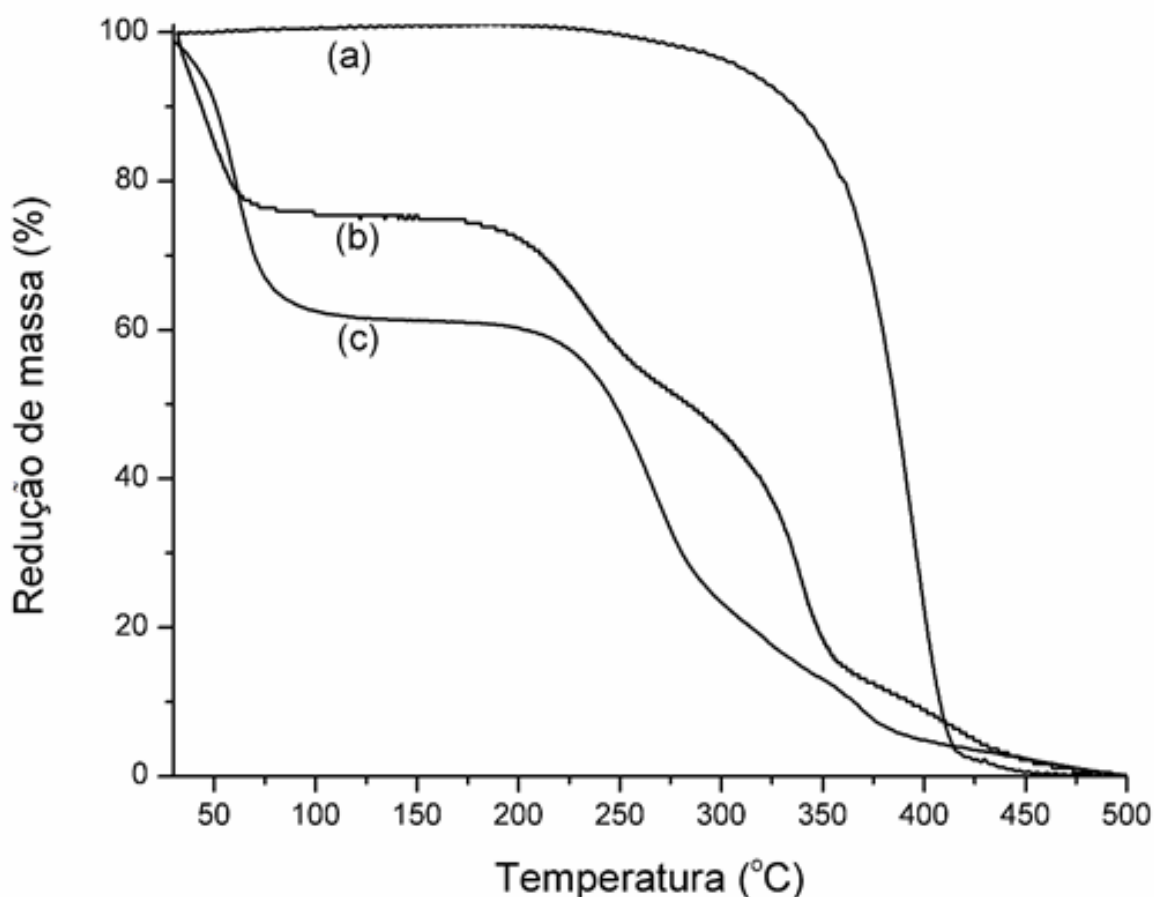
Figura 12 – Curvas de DSC: (a) nanofibras à base de quitosana (Q–N); (b) quitosana em pó (Q–P); (c) PEO em pó (PEO–P).



A curva de DSC para Q–N (Figura 12 (a)) apresentou um pico endotérmico em 53°C, o qual pode estar relacionado à evaporação de água adsorvida. Este fato pode ser corroborado através da redução percentual de massa na curva de TGA (Figura 13 (c)) entre 25 e 60°C, com temperatura de evaporação máxima ($T_{e_{max}}$) na curva de DTA (Figura 14 (a)) em 52°C. Na Figura (Figura 12 (a)), a curva de DSC também revelou um pico endotérmico em 113°C. No entanto, ao longo da faixa de temperatura que compreende este pico (75 a 175°C) não foi constatada nenhuma perda percentual de massa na curva de TGA (Figura 13 (c)). Desta

forma, esta transição pode ser relacionada ao ponto de fusão do PEO, em que este pico foi alterado quando comparado ao apresentado pela amostra PEO-P (72°C) (Figura 12 (c)). A entalpia de fusão (ΔH_m) relacionada ao PEO na amostra Q-N ($41,3 \text{ J g}^{-1}$) também diminuiu quando comparada à amostra PEO-P ($183,8 \text{ J g}^{-1}$). Isto pode ter ocorrido devido à redução das regiões semicristalinas esféricas ao longo da estrutura do PEO, causada pela presença da quitosana. Além disto, a elevada taxa de evaporação do solvente durante o processo de *electrospinning* pode ter limitado a completa formação de cristais (PAKRAVAN et al., 2012; ZIVANOVIC et al., 2007).

Figura 13 – Curvas de TGA: (a) PEO em pó (PEO-P); (b) quitosana em pó (Q-P); (c) nanofibras à base de quitosana (Q-N).

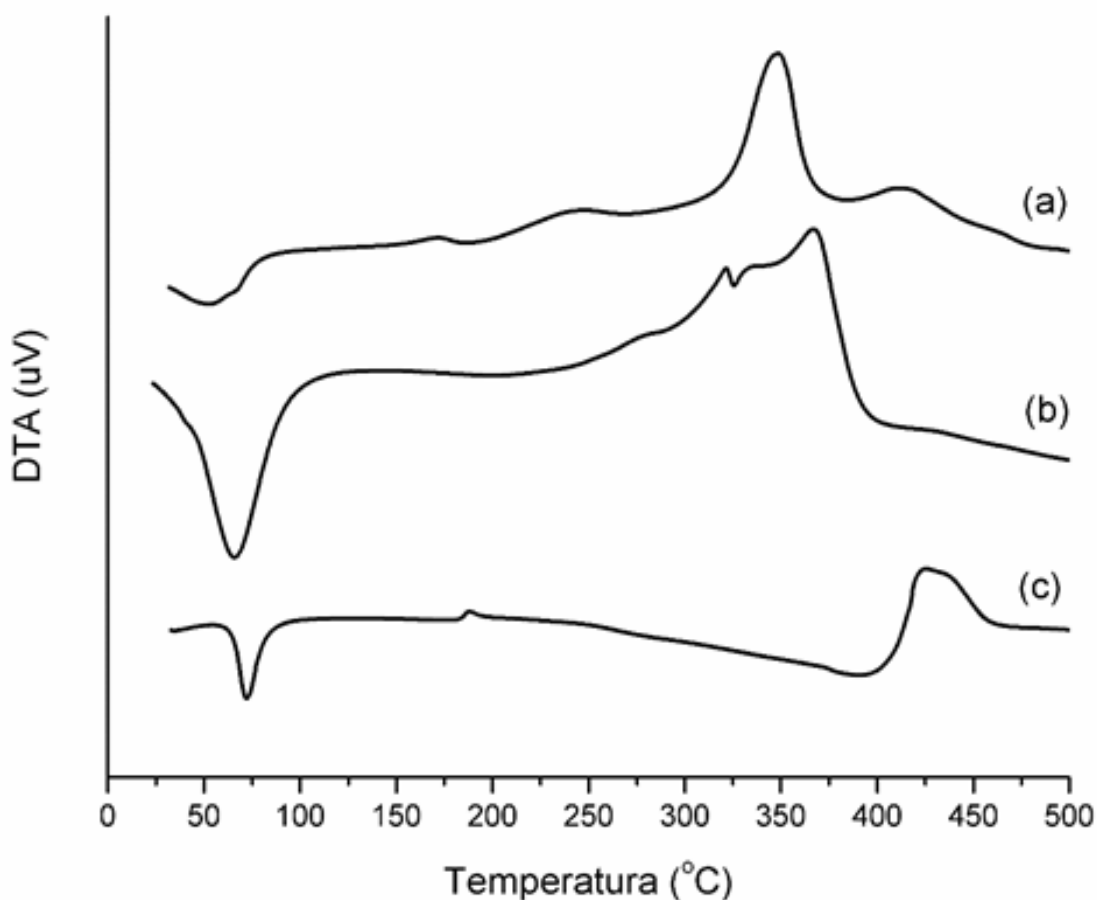


Na curva de DSC da Q-N (Figura 12 (a)), pôde-se verificar também uma alteração na linha de base referente ao fluxo de calor (mW) ao longo de uma faixa de temperatura (125 a 137°C). O início desta inclinação pode ser associado à transição vítrea da quitosana, a qual

permite mobilidade entre as cadeias poliméricas. De forma similar, uma alteração na linha de base referente ao fluxo de calor (mW) ocorreu para a amostra Q-P (Figura 12 (b)). Entretanto, a transição vítrea ocorreu em uma faixa de temperatura menor (110 a 121°C).

As temperaturas de degradação máxima ($T_{d_{\max}}$) para Q-P, PEO-P e Q-N foram identificadas através das curvas de DTA (Figura 14). A $T_{d_{\max}}$ da Q-P ocorreu em $365\pm 1^\circ\text{C}$, enquanto a $T_{d_{\max}}$ do PEO-P foi em $425\pm 1^\circ\text{C}$. A $T_{d_{\max}}$ da Q-N ocorreu em duas etapas de degradação, as quais podem ser relacionadas à quitosana (348°C) e ao PEO (412°C). Embora com algumas modificações, as características térmicas de ambos os polímeros, quitosana e PEO, foram detectadas de forma distinta nas nanofibras (Q-N). Neste sentido, Q-N pode ser classificada como uma blenda polimérica, constituída pela mistura física entre a quitosana e o PEO, sem haver de fato interação química entre ambos os compostos.

Figura 14 – Curvas de DTA: (a) nanofibras à base de quitosana (Q-N); (b) quitosana em pó (Q-P); (c) PEO em pó (PEO-P).



5.3 EXPERIMENTOS DE BIOSSORÇÃO

5.3.1 Estudo comparativo entre diferentes bioSORVENTES à base de quitosana

A fim de se avaliar a eficiência do bioSORVENTE Q–N, realizou-se a comparação com bioSORVENTES usuais de quitosana (Q–P, Q–F), nas condições: concentração de bioSORVENTE 0,15 mg g⁻¹ e agitação 150 rpm. A Tabela 5 apresenta as capacidades de adsorção relativas no equilíbrio (q_{re}) de diferentes bioSORVENTES à base de quitosana (Q–N, Q–P, Q–F) na bioSORÇÃO dos pigmentos do glicerol.

Os valores de q_{re} para o bioSORVENTE Q–N apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$) quando comparados aos dos outros bioSORVENTES (Q–P, Q–F), ao longo de toda a faixa de temperatura estudada (60–80°C). Na temperatura de 60°C, o bioSORVENTE Q–N apresentou q_{re} de aproximadamente 400% e 200% maior que os bioSORVENTES Q–P e Q–F, respectivamente. Os elevados valores de q_{re} para Q–N podem ser atribuídos ao aumento da área superficial causado pela escala nanométrica. A redução da escala permitiu o aumento na acessibilidade dos pigmentos do glicerol aos sítios de adsorção das nanofibras.

Tabela 5 – Capacidade de adsorção relativa no equilíbrio (q_{re}) para os pigmentos de glicerol utilizando diferentes bioSORVENTES à base de quitosana.

BioSORVENTE	Temperatura (°C)		
	60	70	80
Q–N, (q_{re})	180,96±7,68 ^{a,A}	128,27±7,26 ^{a,B}	85,04±6,01 ^{a,C}
Q–P, (q_{re})	45,49±3,86 ^{c,A}	39,43±3,34 ^{c,AB}	36,58±3,10 ^{c,B}
Q–F, (q_{re})	84,34±4,77 ^{b,A}	60,47±3,42 ^{b,B}	42,79±3,02 ^{b,C}

*Valor médio ± desvio padrão (n=3). Q–N: nanofibras à base de quitosana; Q–P: quitosana em pó; Q–F: filmes biopoliméricos de quitosana. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre os valores ($p < 0,05$). Letras maiúsculas diferentes na mesma linha indicam diferença significativa entre os valores ($p < 0,05$).

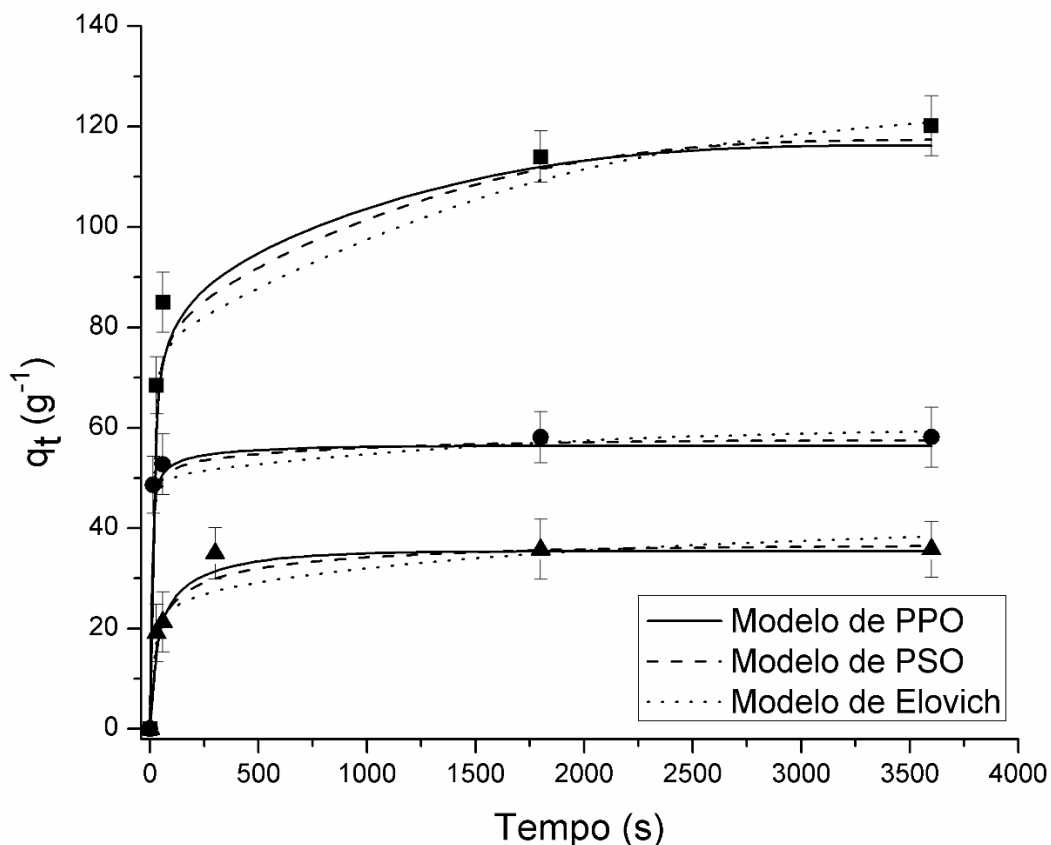
5.3.2 Estudo cinético

A Figura 15 apresenta as curvas cinéticas referentes à bioSORÇÃO dos pigmentos presentes no glicerol pelos diferentes bioSORVENTES à base de quitosana (Q–N, Q–F, Q–P), nas

seguintes condições: concentração de biossorvente $0,25 \text{ mg g}^{-1}$, temperatura $60 \pm 1^\circ\text{C}$ e agitação 150 rpm.

Para todas as curvas cinéticas, pôde-se verificar que a taxa de adsorção (dq_t/dt) ocorreu rapidamente nos primeiros 60 s de operação, atingindo aproximadamente 70, 90 e 60% de saturação para os biossorventes Q–N, Q–F, Q–P, respectivamente. Após, houve redução na taxa de adsorção até que os biossorventes atingissem o equilíbrio em 1800 s de operação. Além disto, utilizou-se os modelos cinéticos para obtenção de informações sobre a interação entre os pigmentos do glicerol e os biossorventes. Neste sentido, os modelos de pseudoprimeira ordem (PPO), pseudossegunda ordem (PSO) e Elovich foram utilizados.

Figura 15 – Curvas cinéticas para biossorção de pigmentos do glicerol utilizando diferentes biossorventes à base de quitosana.



Legenda: (■) Q–N (nanofibras à base de quitosana); (●) Q–F (filmes de quitosana); (▲) Q–P (quitosana em pó).

Os resultados dos ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais estão apresentados na Tabela 6. Os modelos de PPO e PSO apresentaram os menores valores de erro

médio relativo (EMR) e os maiores coeficientes de determinação (R^2) para o bioissorvente Q–P. Neste sentido, estes modelos foram os que se ajustaram melhor ao bioissorvente Q–P. Os modelos PPO e PSO podem ser um indicativo que interações físicas e químicas ocorreram simultaneamente na bioissorção dos pigmentos. Os modelos de PSO e Elovich apresentaram os menores valores de erro médio relativo (EMR) e os maiores coeficientes de determinação (R^2) para os bioissorventes Q–N e Q–F, o que sugere que a quimissorção poderia ser o mecanismo controlador na bioissorção dos pigmentos do glicerol. Entretanto, como todos os modelos cinéticos (PPO, PSO e Elovich) apresentaram valores de erro médio relativo ($EMR < 4,30$) e de coeficientes de determinação ($R^2 = 0,99$) muito próximos para os bioissorventes Q–N e Q–F, tornou-se necessário a realização dos estudos de equilíbrio e termodinâmicos a fim de se poder inferir informações acerca da interação entre os pigmentos do glicerol e os bioissorventes.

Tabela 6 – Parâmetros cinéticos para a bioissorção de pigmentos do glicerol utilizando diferentes bioissorventes à base de quitosana

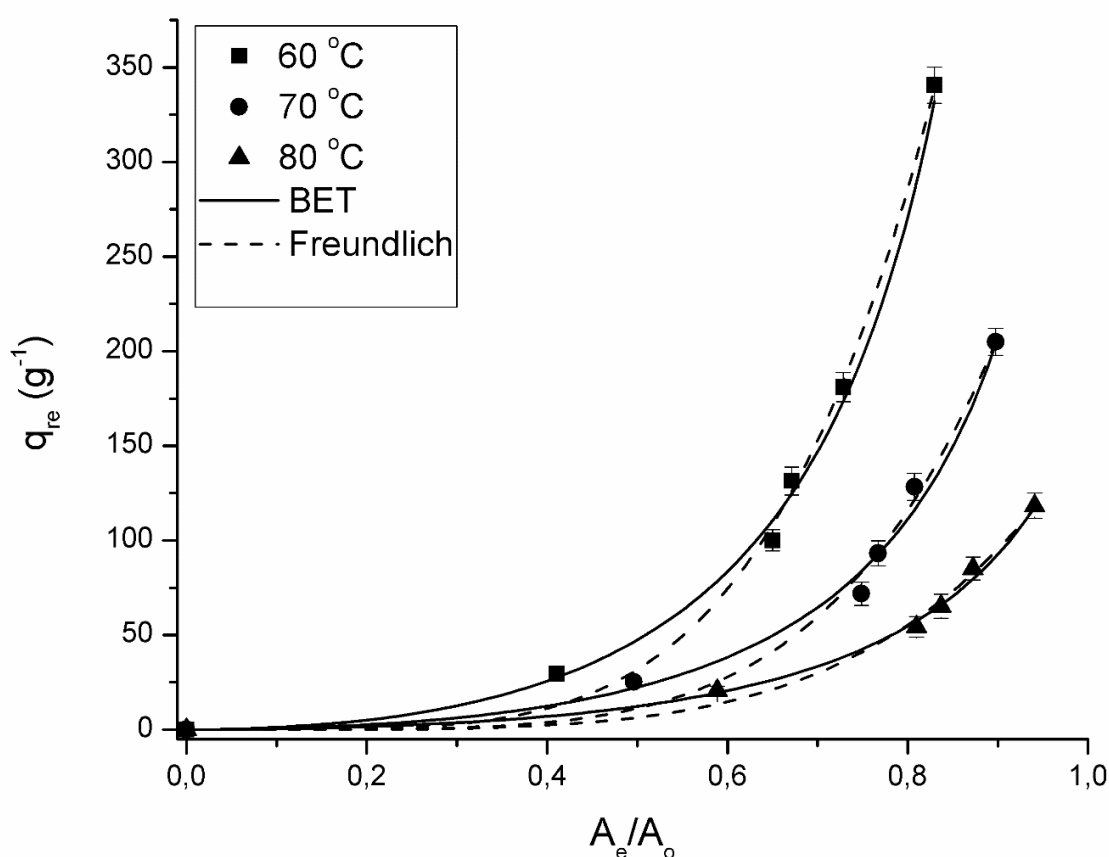
	Bioissorvente		
	Q–N	Q–P	Q–F
Pseudoprimeira ordem			
q_1 (g^{-1})	116,16±11,61	35,47±4,81	56,35±5,63
k_1 (s^{-1}) $\times 10^2$	2,58±0,01	1,79±0,16	13,24±0,01
R^2	0,99±0,01	0,99±0,01	0,99±0,01
EMR (%)	4,28±0,12	4,34±0,24	2,59±0,07
Pseudossegunda ordem			
q_2 (g^{-1})	118,07±11,8	36,98±5,26	57,49±5,76
k_2 ($g^{-1} s^{-1}$) $\times 10^3$	73,53±24,34	1,36±0,94	64,06±21,21
R^2	0,99±0,01	0,99±0,01	0,99±0,01
EMR (%)	1,40±0,37	3,37±0,65	1,52±0,09
Elovich			
α (g) $\times 10^2$	9,96±0,90	25,16±1,66	50,66±5,81
b ($g^{-1} s^{-1}$) $\times 10^7$	477,00±47,69	18,21±19,09	640,92±288,13
R^2	0,99±0,01	0,97±0,01	0,99±0,01
EMR (%)	2,64±0,18	7,47±0,72	1,03±0,15

*Valor médio \pm desvio padrão (n=3). Q–N: nanofibras à base de quitosana; Q–P: quitosana em pó; Q–F: filmes biopoliméricos de quitosana.

5.3.3 Estudo de equilíbrio

O estudo do equilíbrio de bioadsorção foi realizado com o intuito de verificar a distribuição dos pigmentos do glicerol adsorvidos ao longo do bioadsorvente (Q-N), após ser atingido o equilíbrio. Para isto, os modelos de Freundlich e BET foram ajustados aos dados experimentais de equilíbrio, a fim de se verificar qual dos modelos apresentados descreve de forma mais apropriada a interação entre o bioadsorvente e o adsorbato. As isotermas de equilíbrio foram obtidas em diferentes temperaturas (60, 70 e 80°C) e diferentes concentrações de bioadsorventes no glicerol (0,05 a 2,00 mg g⁻¹), com agitação de 150 rpm. A Figura 16 apresenta as curvas de equilíbrio para a bioadsorção dos pigmentos do glicerol com o bioadsorvente Q-N.

Figura 16 – Curvas de equilíbrio para a bioadsorção dos pigmentos do glicerol através das nanofibras à base de quitosana (Q-N).



Através das curvas de equilíbrio (Figura 16), pôde-se verificar que a maior capacidade de adsorção relativa no equilíbrio (q_{re}) foi de 340,7 g⁻¹ a 60°C. A partir da Figura 16, pôde-se constatar também que o aumento na temperatura resultou na redução da capacidade

de adsorção relativa no equilíbrio (q_{re}) para todas as concentrações estudadas. Este fato pode estar relacionado ao aumento da solubilidade do adsorbato, então, as forças de interação entre as moléculas do adsorbato (pigmentos) e o solvente (glicerol) tornaram-se mais fortes do que entre as moléculas do adsorbato e o biossorvente, o que reduziu a eficiência da operação de biossorção (DOTTO; SHARMA; PINTO, 2015; WISNIEWSKA, 2012).

As curvas de equilíbrio também foram caracterizadas quanto ao seu formato. As curvas de equilíbrio apresentaram uma curvatura inicial inclinada e, posteriormente, tornaram-se verticalmente orientadas. De acordo com Giles et al. (1960), este comportamento pode ser classificado como isoterma do tipo *S*, e esta isoterma sugere que à medida que a concentração de adsorbato aumenta, as moléculas que compõem o soluto alteram a sua orientação, o que permite que mais sítios de adsorção tornem-se disponíveis para a operação de biossorção.

Os modelos de Freundlich e BET foram ajustadas aos dados experimentais de equilíbrio e os resultados estão apresentados na Tabela 7. O ajuste dos modelos aos dados experimentais de equilíbrio foi realizado a fim de prover mais informações acerca da interação existente entre os pigmentos do glicerol e o biossorvente Q-N.

Tabela 7 – Parâmetros de equilíbrio para a biossorção dos pigmentos do glicerol através das nanofibras à base de quitosana (Q-N).

	Temperatura (°C)		
	60	70	80
Freundlich			
$k_F (g^{-1/n})$	812,70±2,51	350,71±1,90	155,14±4,18
N	0,21±0,01	0,20±0,01	0,22±0,01
R ²	0,99±0,01	0,99±0,01	0,99±0,01
ARE (%)	12,01±0,15	13,24±0,48	8,57±0,76
BET			
$q_m (g^{-1}) \times 10^3$	1,36±1,77	5,52±3,74	9,60±3,82
K_S	268,54±27,46	93,71±17,87	53,77±5,13
K_L	0,96±0,01	0,90±0,01	0,84±0,01
R ²	0,99±0,01	0,99±0,01	0,99±0,01
ARE (%)	4,20±0,01	6,66±0,15	3,44±0,41

*Valor médio ± desvio padrão (n=3).

O maior valor de coeficiente de determinação (R^2) e o menor valor de erro médio relativo (EMR) na Tabela 7 indicam que o modelo de BET foi o que melhor ajustou os dados experimentais de equilíbrio. Assim, o modelo de BET foi o mais adequado para representar a bioadsorção dos pigmentos do glicerol pelo bioadsorvente Q–N. A isoterma de BET sugere que a bioadsorção dos pigmentos do glicerol ocorreu em multicamada. Para isto, é provável que dois tipos de sítios de adsorção tenham ocasionado a formação da multicamada. O primeiro seria referente aos grupos funcionais presentes na Q–N, os quais resultaram na formação da monocamada. Enquanto o segundo seria referente a camada de adsorbato constituída pelos pigmentos do glicerol, os quais, provavelmente, agiram como novos sítios de adsorção.

5.3.4 Estudo termodinâmico

A operação de bioadsorção dos pigmentos presentes no glicerol foi avaliada através das variações de energia livre de Gibbs (ΔG), de entalpia (ΔH) e de entropia (ΔS), e a Tabela 8 apresenta estes resultados.

Tabela 8 – Parâmetros termodinâmicos para a bioadsorção dos pigmentos do glicerol através das nanofibras à base de quitosana (Q–N).

Temperatura (°C)	K_d (L ⁻¹ g)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)
60	378,89±16,25	-16,75±0,10		
70	277,25±13,22	-16,71±0,10	885,07±41,57	-11,44±0,32
80	207,88±11,53	-16,35±0,13		

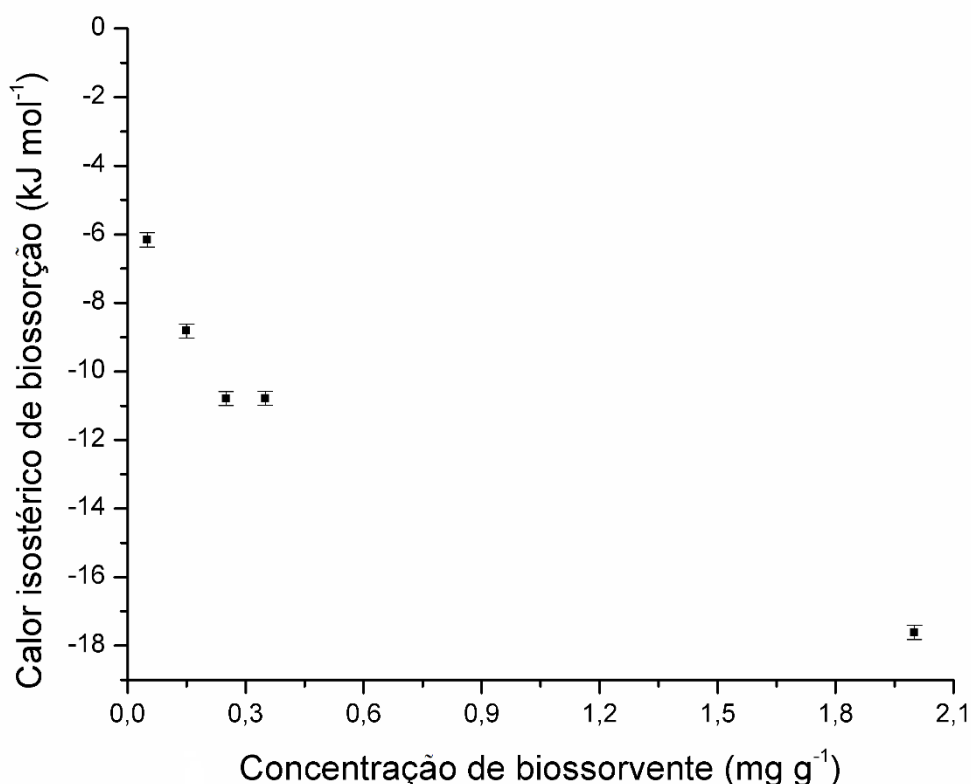
*Valor médio ± desvio padrão (n=3). ΔG^0 : variação da energia livre de Gibbs, ΔH^0 : variação de ΔS^0 : variação de entropia.

Na Tabela 8, os valores negativos de ΔG revelam que o processo foi espontâneo, não sendo requerida nenhuma fonte de energia de fora do sistema, o que torna a operação de bioadsorção energeticamente favorável. O valor positivo de ΔS indica que a desordem na interface sólido-líquido aumentou durante o processo de bioadsorção, o que resultou em alteração estrutural no bioadsorvente Q–N à medida que as multicamadas foram formadas. Os valores negativos de ΔG associados ao valor positivo de ΔS indicam que o adsorvente tem afinidade pelo adsorbato.

Baseado no valor negativo de ΔH , tornou-se possível inferir que o processo foi exotérmico, o que está de acordo com o comportamento previamente descrito nas isotermas de equilíbrio, em que o aumento da temperatura reduziu a quantidade de adsorbato sendo adsorvido no equilíbrio. Este fato evidencia que a operação de bioadsorção foi governada por fenômenos físicos, em que valores de entalpia na faixa de 4 a 40 kJ mol^{-1} remetem a fisissorção. Além disto, pôde-se constatar que as moléculas de adsorbato ligaram-se aos grupos funcionais do bioadsorvente através de ligações de van de Waals, as quais usualmente ocorrem em valores menores que 20 kJ mol^{-1} (CRINI; BADOT 2008; DOTTO et al., 2015; PICCIN et al., 2017).

Os valores do calor isostérico de bioadsorção (ΔH_a) para diferentes concentrações do bioadsorvente Q-N estão apresentados na Figura 17 e na Tabela 9.

Figura 17 – Calor isostérico de bioadsorção (ΔH_a) para diferentes concentrações de nanofibras à base de quitosana (Q-N).



Os menores valores de ΔH_a foram obtidos nas menores concentrações de bioadsorvente (Tabela 9). Este fenômeno ocorreu devido ao preenchimento da superfície do bioadsorvente. Assim, pôde-se constatar a heterogeneidade energética dos sítios de adsorção ao longo do bioadsorvente, em que os pigmentos do glicerol foram adsorvidos, preferencialmente,

pelos sítios de adsorção com maior energia. Entretanto, à medida que concentração de bioissorvente foi reduzida, os pigmentos começaram a ser adsorvidos pelos sítios de adsorção mais fracos energeticamente (POHNDORF et al., 2016; SILVA et al., 2013). Além disto, na Figura 17, a curva de calor isostérico de bioissorção apresentou um acentuado declive, o qual pode estar relacionado com a mudança estrutural decorrente da interação entre os pigmentos do glicerol e o bioissorvente e, conseqüentemente, início da formação das multicamadas.

Tabela 9 – Calor isostérico de bioissorção (ΔH_a) para diferentes concentrações de nanofibras à base de quitosana (Q–N).

Concentração de bioissorvente (mg g ⁻¹)	ΔH_a (kJ mol ⁻¹)	R ²
0,05	-6,16±0,20	0,98
0,15	-8,82±0,32	0,99
0,25	-10,79±0,36	0,99
0,35	-10,78±0,35	0,98
2,00	-17,61±0,38	0,99

*Valor médio ± desvio padrão (n=3).

5.3.5 Estudo de interação entre bioissorvente e adsorbato

Foi realizada a avaliação do bioissorvente antes e após a operação de bioissorção, a fim de se obter informações complementares acerca da interação entre os pigmentos do glicerol e os grupos funcionais das nanofibras à base de quitosana (Q–N). As Figuras 18 e 19 apresentam imagens de MEV e fotográficas de Q–N antes e após a operação de bioissorção.

A comparação entre as imagens de MEV (Figura 18 (a), (b)) e (Figura 18 (c), (d)) revelam a alteração morfológica ao longo da estrutura do bioissorvente. Parte desta alteração pode ter ocorrido devido ao intumescimento das nanofibras. Provavelmente, o glicerol penetrou nas fibras através de forças de capilaridade, o que facilitou a interação entre os pigmentos do glicerol e os grupos funcionais das nanofibras. Antes da operação de bioissorção (Figura 19 (a)), as nanofibras apresentaram aspecto uniforme, suave, superfície homogênea e material de fácil manuseio, com coloração levemente amarelada. Enquanto, após a operação de bioissorção (Figura 19 (b)), as nanofibras apresentaram aspecto denso, brilhoso e superfície heterogênea, com coloração alaranjada. A mudança estrutural e de coloração evidenciam a presença dos pigmentos do glicerol ao longo das nanofibras de Q–N.

Figura 18 – Imagens de MEV das nanofibras à base de quitosana antes da operação de bioadsorção: (a) $\times 500$; (b) $\times 2500$ e após a operação de bioadsorção: (c) $\times 500$; (d) $\times 2500$.

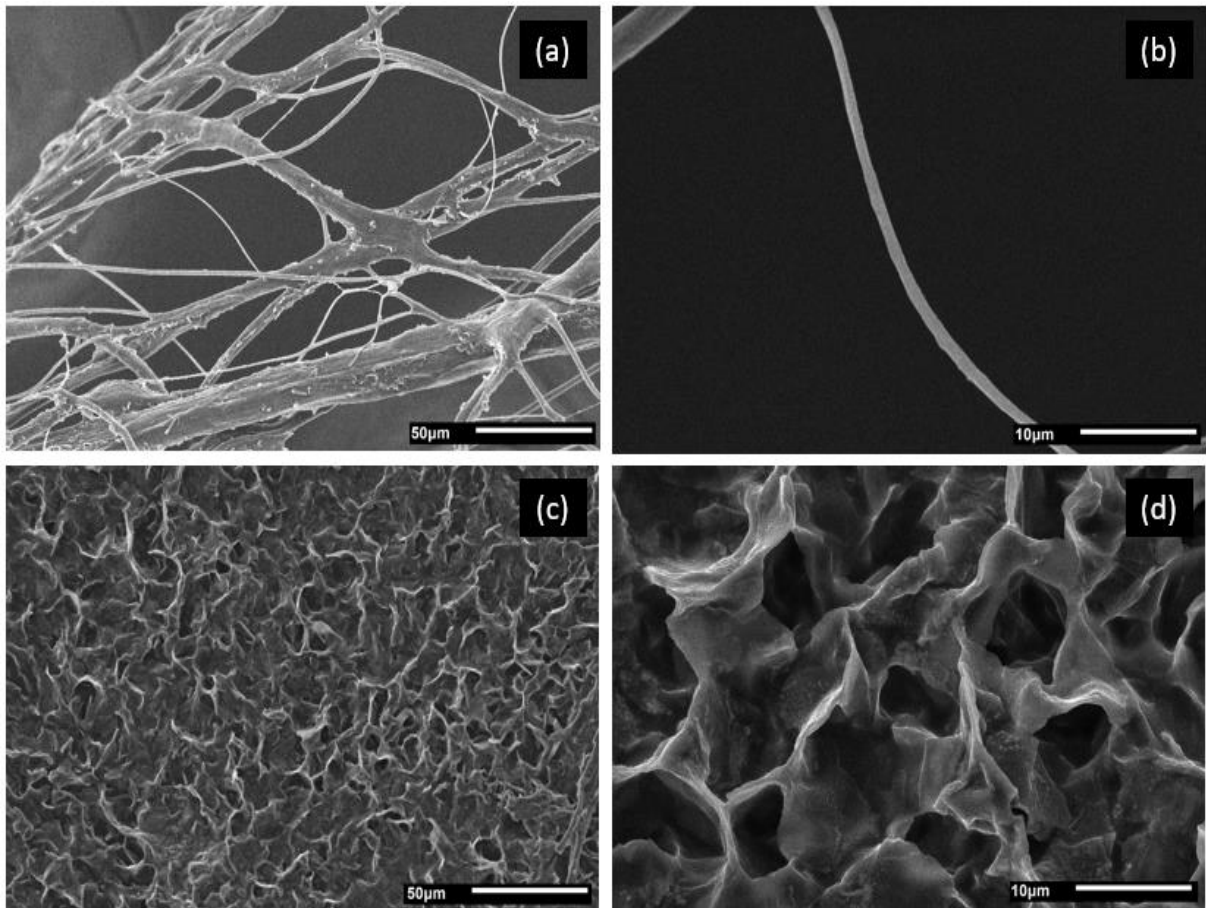
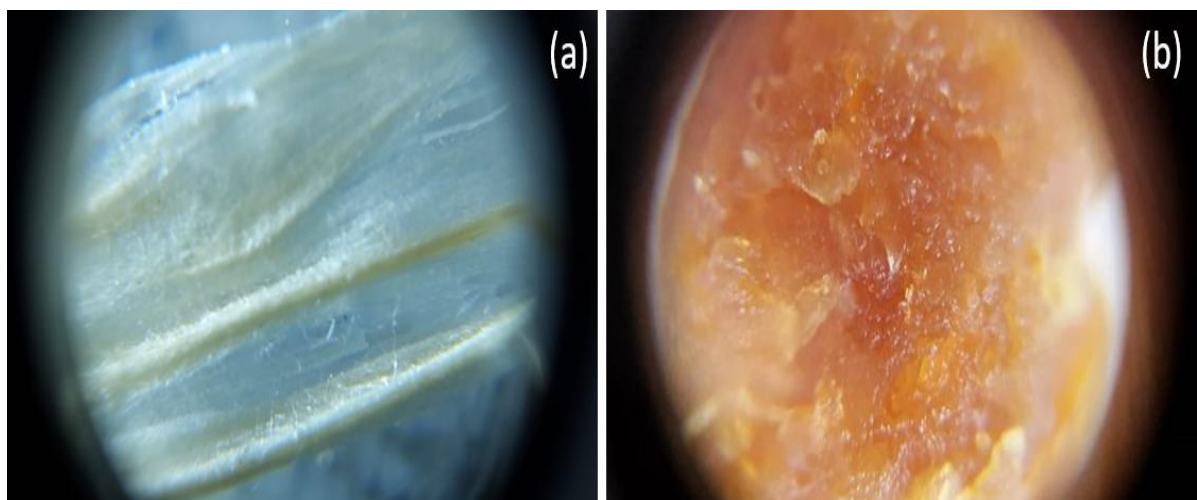
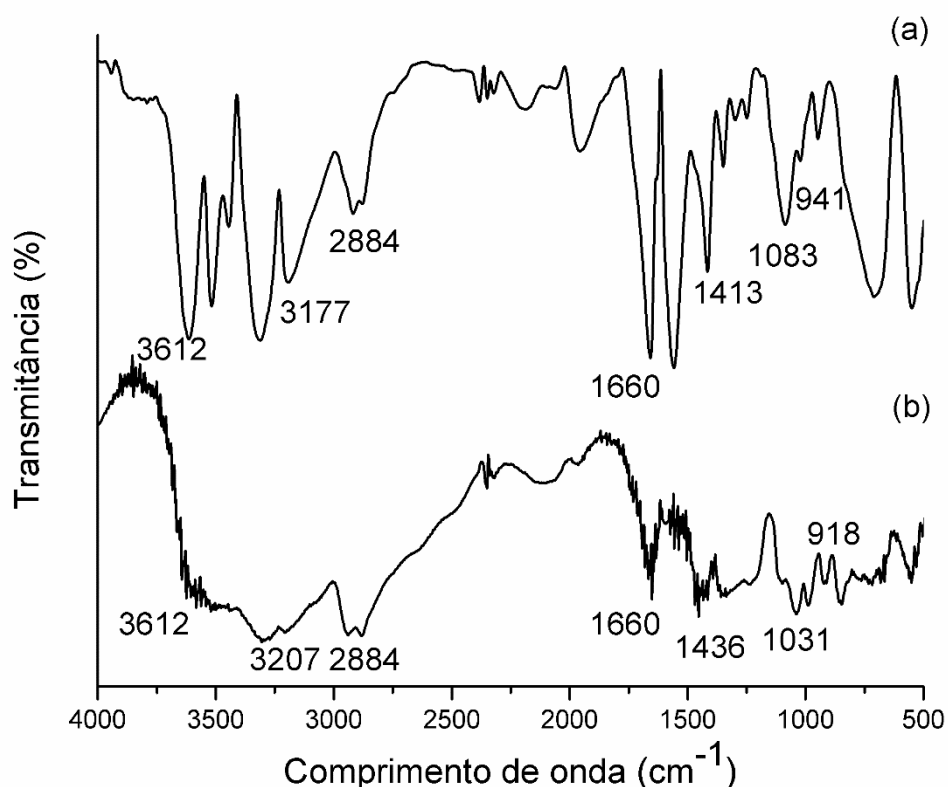


Figura 19 – Imagem fotográfica das nanofibras à base de quitosana (Q-N): (a) antes da operação de bioadsorção; (b) após a operação de bioadsorção.



A avaliação dos grupos funcionais envolvidos na operação de bioadsorção foi efetuada através da comparação dos espectros vibracionais na região do infravermelho, os quais estão representados na Figura 20.

Figura 20 – Espectros vibracionais na região do infravermelho das nanofibras à base de quitosana (Q–N): (a) antes da operação de bioadsorção; (b) após a operação de bioadsorção.



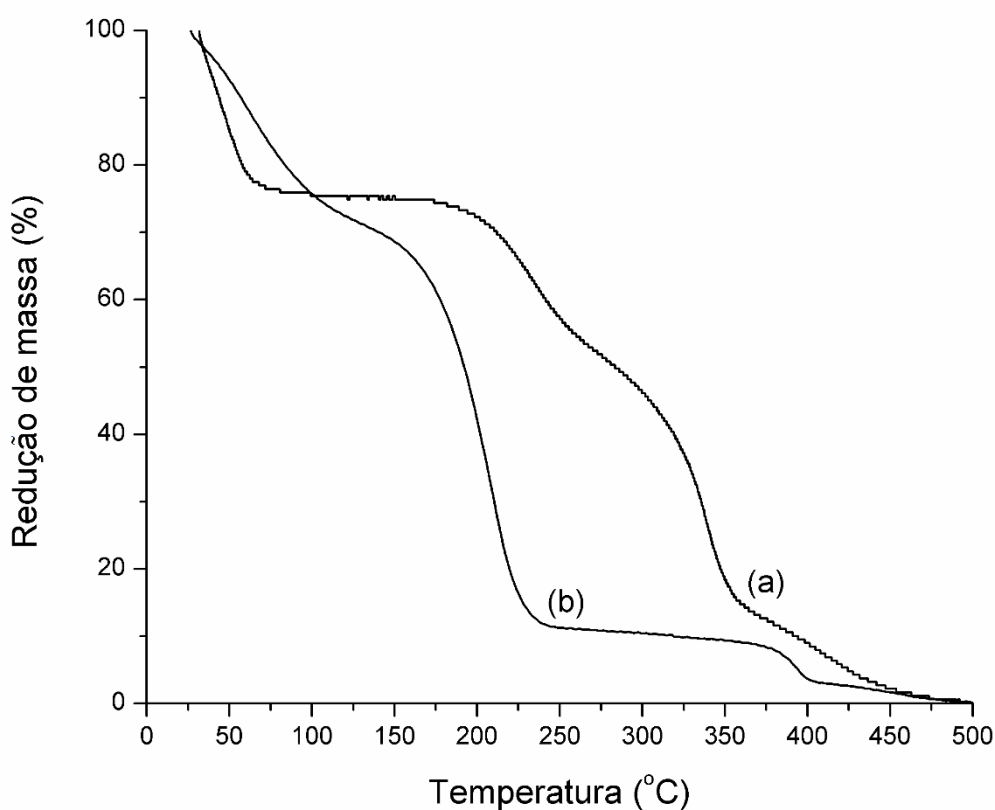
Após a operação de bioadsorção, pôde-se verificar redução nas intensidades em 3612 e 3207 cm^{-1} , as quais podem ser atribuídas aos grupos $-\text{OH}$ e $-\text{NH}_2$, respectivamente. Logo, é provável que a monocamada da bioadsorção, assim como a remoção de outros traços de resíduos tenham ocorrido através da interação destes grupos funcionais da quitosana.

A análise de EDS determinou a porcentagem atômica de cada elemento presente no bioadsorvente Q–N. Antes da operação de bioadsorção, foram detectados os elementos C e O nas porcentagens 39,68% e 60,32%, respectivamente. Após a operação de bioadsorção, foram identificados os elementos C, O, Na e Cl nas porcentagens 30,65%, 58,07%, 5,99% e 5,29%, respectivamente. Os elementos C e O referem-se à quitosana e ao PEO. Porém, os elementos Na e Cl podem ser atribuídos ao cloreto de sódio devido ao fato destes elementos estarem

presente em proporção estequiométrica muito próxima. A presença destes íons no glicerol ocorre devido a traços de resíduos remanescentes do pré-tratamento do glicerol industrial.

A Figura 21 apresenta as curvas de TGA das nanofibras à base de quitosana (Q-N). A comparação entre as curvas de TGA (Figura 21 (a), (b)) permitiu constatar algumas alterações. Anterior à operação de biossorção (Figura 21 (a)), Q-N apresentou, aproximadamente, 23% de redução de massa na faixa de temperatura de 25 a 69°C, devido à evaporação de água adsorvida. Enquanto que após a operação de biossorção (Figura 21 (b)), ocorreu, aproximadamente, 32% de redução de massa na faixa de temperatura de 25 a 154°C. A diferença no percentual de redução de massa, assim como na faixa de temperatura, podem estar associados à presença do glicerol e dos pigmentos adsorvidos ao longo do biossorvente Q-N.

Figura 21 – Curvas de TGA das nanofibras à base de quitosana (Q-N): (a) antes da operação de biossorção; (b) após a operação de biossorção.



Antes da operação de biossorção, a segunda etapa de redução de massa correspondeu ao valor de aproximadamente 57,5% na faixa de temperatura de 176 a 350°C. Entretanto, após a operação de biossorção ocorreu, aproximadamente, 56,2% de redução de massa na faixa de temperatura de 155 a 239°C. Esta etapa de degradação refere-se principalmente a porção de quitosana contida no biossorvente Q-N. A alteração na faixa de degradação do biopolímero pode ter ocorrido em função da interação entre as moléculas de pigmentos com os grupos funcionais da quitosana. Além disto, a redução na temperatura de degradação da quitosana também pode ter sido ocasionada devido à presença do glicerol, o qual possui efeito plastificante (SANYANG; SAPUAN; SAHARI, 2016).

A terceira etapa de redução de massa para o biossorvente Q-N, antes da biossorção, correspondeu ao valor de aproximadamente 17,5%, na faixa de temperatura de 351 a 500°C. Porém, após a operação de biossorção ocorreu uma redução de massa de aproximadamente 5,55% na faixa de temperatura de 375 a 400°C, e aproximadamente 2,5% de redução de massa na faixa de temperatura de 401 a 500°C. Esta última etapa de degradação refere-se majoritariamente a porção de PEO no biossorvente Q-N. Embora tenha ocorrido uma alteração no percentual de redução de massa, a semelhança na faixa de temperatura pode ser mais um indicativo que os grupos funcionais do PEO não interagiram com as moléculas de pigmentos do glicerol.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, as nanofibras à base de quitosana (Q-N) foram desenvolvidas e caracterizadas, para posterior aplicação na bioadsorção dos pigmentos presentes no glicerol industrial pré-tratado. As nanofibras produzidas a partir de quitosana e PEO, utilizando a técnica de *electrospinning*, apresentaram diâmetro médio de 526 nm. As nanofibras mantiveram a estrutura íntegra da quitosana após a técnica de *electrospinning* e os grupos funcionais presentes no biopolímero permaneceram nas nanofibras. As propriedades térmicas indicaram algumas alterações nas nanofibras quando comparada à quitosana em pó (Q-P) e ao PEO em pó (PEO-P). Porém, as características térmicas de ambos os polímeros, quitosana e PEO, foram identificadas de forma distinta nas nanofibras (Q-N), o que define a formação de uma blenda polimérica.

Para avaliar a eficiência do bioadsorvente Q-N na bioadsorção dos pigmentos presentes no glicerol industrial, realizou-se a comparação com bioadsorventes nas formas físicas usuais de quitosana, o filme (Q-F) e pó (Q-P). A temperatura de 60°C apresentou as maiores capacidades de adsorção relativa no equilíbrio (q_{re}) para os três bioadsorventes. Nesta temperatura e nas condições operacionais utilizadas (0,15 mg g⁻¹ e agitação de 150 rpm), o bioadsorvente Q-N apresentou capacidade de adsorção relativa no equilíbrio (q_{re}) de aproximadamente 400% e 200% maior do que dos bioadsorventes Q-P e Q-F, respectivamente. Assim, foi possível constatar o efeito que a redução da escala do material bioadsorvente proporcionou na operação de bioadsorção. No estudo cinético, foi possível verificar que a taxa de adsorção (dq_t/dt) para o bioadsorvente Q-N atingiu 70% de saturação nos primeiros 60 s de operação, alcançando o equilíbrio em 1800 s.

No estudo de equilíbrio, a isoterma de BET foi a que melhor representou os dados experimentais de equilíbrio, e este modelo infere que a bioadsorção dos pigmentos do glicerol ocorreu em multicamada. Em que a primeira camada foi formada através da interação dos grupos funcionais presentes nas nanofibras Q-N (OH e NH₂). Enquanto as camadas seguintes foram formadas através da interação entre os pigmentos do glicerol, os quais agiram como novos sítios de adsorção. O estudo termodinâmico revelou que o processo foi espontâneo, favorável e exotérmico. Ademais, os sítios de adsorção foram energeticamente heterogêneos e o mecanismo controlador da bioadsorção foi a fisissorção. Neste sentido, o presente trabalho apresentou uma nova alternativa, ambientalmente sustentável, para ser aplicada na etapa final de purificação do glicerol, a fim de transformar o glicerol oriundo do biodiesel em um produto com elevado valor agregado.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

No que concerne a área de pesquisa do refino do glicerol industrial através da operação de bioissorção, tornam-se relevantes estudos futuros que possibilitem a otimização da operação, com intuito de torná-la mais economicamente viável. Neste sentido, algumas das possíveis linhas de pesquisa que podem dar continuidade ao que foi desenvolvido no presente trabalho estão descritas a seguir:

- Estudo de despolimerização da quitosana, a fim de modificar sua massa molar e verificar os efeitos nas propriedades da solução polimérica, assim como nas propriedades das nanofibras formadas;
- Estudo de novos compostos que possam formar blenda ou compósito com a quitosana, com intuito de não apenas melhorar as propriedades da solução para o desenvolvimento de nanofibras, mas também potencializar a capacidade de adsorção do bioissorvente;
- Estudo de reuso do bioissorvente e aplicação de pré-tratamentos e/ou modificação no bioissorvente para aumentar o número de ciclos de reutilização do mesmo;
- Estudo da bioissorção com foco na remoção dos traços de íons presentes no glicerol;
- Estudo completo do processo de purificação do glicerol industrial, abrangendo as etapas de pré-tratamento, com finalidade de aplicar alternativas mais sustentáveis e que gerem menos subprodutos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMIEC, J.; MODRZEJEWSKA, 2005. Some structural properties of spray-dried chitosan microgranules. **Drying Technology**, v. 23, n. 8, p. 1601–1611, 2006.
- AHN, Y. C.; PARK, S. K.; KIM, G. T.; HWANG, Y. J.; LEE, C. G.; SHIN, H. S. Development of high efficiency nanofilters made of nanofibers. **Current Applied Physics**, v. 6, n. 6, p.1030–1035, 2006.
- ALIABADI, M.; IRANI, M.; ISMAELI, J.; PIRI, H.; PARNIAN, M. J. Electrospun nanofiber membrane of PEO/Chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 220, n. 1, p. 237–243, 2013.
- ALSARRA, I. A.; BETIGERI, S. S.; ZHANG, H.; EVANS, B. A.; NEAU, S. H. Molecular weight and degree of deacetylation effects on lipase-loaded chitosan bead characteristics. **Biomaterials**, v. 23, n. 17, p. 3637–3644, 2002.
- ALVES, M. J.; NASCIMENTO, S. M.; PEREIRA, I. G.; MARTINS, M. I.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. Biodiesel purification using micro and ultrafiltration membranes. **Renewable Energy**, v. 58, n. 1, p. 15–20, 2013.
- ANDRADY, A. L. **Science and Technology of Polymer Nanofibers**. Nova Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2007.
- ANP. **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 15 jan. 2019.
- ARDI, M. S.; AROUA, M. K.; HASHIM, A. N. Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, n. 1, p. 1164–1173, 2015.
- ASMATULU, R.; KHAN, W. S. **Synthesis and Applications of Electrospun Nanofibers**. New York: Elsevier Inc., 2019.
- ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for assignment of the DSC procedure for determining Tg of a polymer or an elastomeric compound. Method ASTM D7426 – 08. In: **ASTM annual book of ASTM standards**, West Conshohocken: American Society for Testing and Materials, 2013a.
- ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for rapid thermal degradation of solid electrical insulating materials by thermogravimetric method (TGA). Method ASTM D3850 – 12. In: **ASTM annual book of ASTM standards**, West Conshohocken: American Society for Testing and Materials, 2013b.
- AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, n. 1, p. 47–52, 2004.
- BAKSHPOUR, M.; TAMAHKAR, E.; ANDAÇ, M.; DENIZLI, A. Affinity binding of proteins to the modified bacterial cellulose nanofibers. **Journal of Chromatography B**, v. 1052, n. 1, p. 121–127, 2017.

BAYRAK, Y. Adsorption isotherms in bleaching hazelnut oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 80, n. 11, p. 1143–1146, 2003.

BELTRÁN–PRIETO, J. C.; PECHA, J.; KAŠPÁRKOVÁ; KOLOMAZNÍK. Development of an HPLC method for the determination of glycerol oxidation products. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, v. 36, n. 19, p. 2758–2773, 2013.

BENUCCI, I.; LIBURDI, K.; CACCIOTTI, I.; LOMBARDELLI, C.; ZAPPINO, M.; NANNI, F.; ESTI, M. Chitosan/clay nanocomposite films as support enzyme immobilization: as innovative green approach for winemaking applications. **Food Hydrocolloids**, v. 74, n. 1, p. 124–131, 2018.

BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 3, p. 325–34, 2010.

BHATTARAI, B.; EDMONDSON, D.; VEISEH, O.; MATSEN, F. A.; ZHANG, M. Electrospun chitosan–based nanofibers and their cellular compatibility. **Biomaterials**, v. 26, n. 31, p. 6176–6184, 2005.

BISPO, V. S.; CAMPOS, I. P. A.; MASCIO, P. D.; MEDEIROS, M. H. G. Structural elucidation of a carnosine–acrolein adduct and its quantification in human urine samples. **Scientific Reports**, v. 6, n. 19348, p. 1–5, 2016.

BRASIL. Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 24 mar. 2016.

BURGAZ, E. Poly(ethylene-oxide)/clay/silica nanocomposites: Morphology and thermomechanical properties. **Polymer**, v. 52, n. 22, p.5118-5126, 2011.

CARONI, A. L. P. F.; LIMA, C. R. M.; PEREIRA, M. R.; FONSECA, J. L. C. The kinetics of adsorption of tetracycline on chitosans particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 340, n. 2, p. 182–191, 2009.

ÇATALGIL–GLIZ, H.; GIZ, A.; ALB, A. M.; REED, W. F. Absolute online monitoring of acrylic acid polymerization and the effect of salt and pH on reaction kinetics. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, n. 2, p. 1352–1359, 2004.

CHANG, M. Y.; JUANG, R. S. Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of surfactant, organic acids and dyes from water onto natural biopolymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 269, n. 1–3, p. 35–46, 2005.

CHEN, H. M.; YU, D. G. An elevated temperature electrospinning process for preparing acyclovir–loaded PAN ultrafine fibers. **Journal of Materials Processing**, v. 210, n. 12, p. 1551–1555, 2010.

CHEN, J.; CHEN, J.; ZHOU, C. HPLC methods for determination of dihydroxyacetone and glycerol in fermentation broth and comparison with a visible spectrophotometric method to determine dihydroxyacetone. **Journal of Chromatographic Science**, v. 46, n. 10, p. 912–916, 2008.

CHEUNG, W. H.; SZETO, Y.S.; MCKAY, G. Enhancing the adsorption capacities of acid dyes by chitosan nanoparticles. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 3, p. 1143–1148, 2009.

CHOL, C. G.; DHABHAI, R.; DALAI, A. K.; REANEY, M. Purification of crude glycerol derived from biodiesel production process: Experimental studies and techno-economic analyses. **Fuel Processing Technology**, v. 178, n. 1, p. 78–87, 2018.

CHONGKHONG, S.; CHETPATTANANONDH, T. P. Continuous esterification for biodiesel production from palm fatty acid distillate using economical process. **Renewable Energy**, v. 34, n. 4, p. 1059–1063, 2009.

CONTRERAS-ANDRADE; AVELLA-MORENO, E.; SIERRA-CANTOR, J. F.; GUERRERO-FAJARDO, A.; SODRÉ, J. R. Purification of glycerol from biodiesel production by sequential extraction monitored by ^1H NMR. **Fuel Processing Technology**, v. 132, n. 1, p. 99–104, 2015.

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural amino polysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 4, p. 399–447, 2008.

DARBASIZADEH, B.; MOTASADIZADEH, H.; FOROUGHI-NIA, B.; FARHADNEJAD, H. Tripolyphosphate-crosslinked chitosans/poly (ethylene oxide) electrospun nanofibrous mats as a floating gastro-retentive delivery system for ranitidine hydrochloride. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 153, n. 1, p. 63–75, 2018.

DARISTOTLE, J. L.; BEHRENS, A. M.; SANDLER, A. D.; KOFINAS, P. A review of the fundamental principles and applications of solution blow spinning. **Applied Materials & Interfaces**, v. 51, n. 8, p. 34951–34963, 2016.

DAS, P.; OJAH, N.; KANDIMALLA, R.; MOHAN, K.; GOGOI, D.; DOLUI, S. K.; CHOUDHURY, A. J. Surface modification of electrospun PVA/chitosan nanofibers by dielectric barrier discharge plasma at atmospheric pressure and studies of their mechanical properties and biocompatibility. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, n. 1, p. 1026–1032, 2018.

DEMIR, M. M.; YILGOR, I.; YILGOR, E.; ERMAN, B. Electrospinning of polyurethane fibers. **Polymer**, v. 43, n. 19, p. 3303, 2002.

DENAVI, G.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; ANON, M. C.; SOBRA, P. J. A.; MAURI, A. N.; MENEGALLI, F. C. Effects of drying conditions on some physical properties of soy protein films. **Journal of Food Engineering**, v. 90, n. 3, p. 341–349, 2009.

DENG, L.; TAXIPALATI, M.; ZHANG, A.; QUE, A.; WEI, H.; FENG, F.; ZHANG, H. Electrospun chitosans/poly(ethylene oxide)/lauric arginate nanofibrous films with enhanced antimicrobial activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 66, n. 24, p. 6219–6226, 2018.

DHABHAI, R.; AHMADIFEIJANI, E.; DALAI, A. K.; REANEY, M. Purification of crude glycerol using a sequential physico-chemical treatment, membrane filtration, and activated charcoal adsorption. **Separation and Purification Technology**, v. 168, n. 1, p. 101–106, 2016.

DOBROVOLSKAYA, I.; YUDIN, V. E.; POPRYADUKHIN, P. V.; IVAN'KOVA, E. M.; SHABUNIN, A. S.; KASATKIN, I.; MORGANTIE, P. Effect of chitin nanofibrils on

electrospinning of chitosan-based composite nanofibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 194, n. 1, p. 260–266, 2018.

DOSHI, J.; RENEKER, D.H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. **Journal of Electrostatics**, v. 35, n. 2–3, p. 151–160, 1995.

DOTTO, G. L.; CAMPANA-FILHO, S. P.; PINTO, L. A. A. **Frontiers in Biomaterials: Chitosan Based Materials and its Applications**. Sharjah: Bentham Science Publishers, 2017.

DOTTO, G. L.; COSTA, J. A. V.; PINTO, L. A. A. Kinetic studies on the biosorption of phenol by nanoparticles from *Spirulina* sp. Leb 18. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, p. 1137–1143, 2013.

DOTTO, G. L.; LIMA, E. C.; PINTO, L. A. A. Biosorption of food dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles: Equilibrium isotherm and thermodynamic analysis. **Bioresource Technology**, v. 103, n. 1, p. 123–130, 2012.

DOTTO, G. L.; OCAMPO-PEREZ, R.; MOURA, J. M.; CADAVAL JR, T. R. S.; PINTO, A. A. A. Adsorption rate of reactive black 5 on chitosans based materials: geometry and swelling effects. **Adsorption**, v. 22, n. 7, p. 973–983, 2016.

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, n. 1, p. 164–170, 2011a.

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes onto chitosan: Optimization process and kinetic. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 1, p. 231–238, 2011b.

DOTTO, G. L.; SANTOS, J. M. N.; TANABE, E. H.; BERTUOL, D. A.; FOLETTI, E. L.; LIMA, E. C.; PAVAN, F. A. Chitosan/polyamide nanofibers prepared by Forcespinning @technology: A new adsorbent to remove anionic dyes from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, v. 144, n. 1, p. 120–129, 2017.

DOTTO, G. L.; SHARMA, S. K.; PINTO, L. A. A. **Biosorption of Organic Dyes: Research Opportunities and Challenges**. Beverly: Scrivener Publishing, 2015.

DOTTO, G. L.; SOUZA, V. C.; MOURA, J. M.; MOURA, C. M.; PINTO, L. A. A. Influence of drying techniques on the characteristics of chitosan and the quality of biopolymer films. **Drying Technology**, v. 29, n. 15, p. 1784–1791, 2011.

EBADI, A.; MOHAMMADZADEH, J. S. S.; KHUDIEV, A. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption?. **Adsorption**, v. 15, n. 1, p. 65–73, 2009.

ELSABEE, M. Z.; NAGUIB, H. F.; MORSI, R. E. Chitosan based nanofibers, review. **Material Science Engineering C**, v. 32, n. 7, p. 1711–1726, 2012.

ESQUERDO, V. M.; QUINTANA, T. M.; DOTTO, G. L.; PINTO, L.A.A. Kinetics and mass transfer aspects about the adsorption of tartrazine by a porous chitosans sponge. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 116, n. 1, p. 105–117, 2015.

EVANS, R. L.; TURNER, G. A.; BATES, S.; ROBINSON, T.; ARNOLD, D.; MARRIOTT, R. E.; PUDNEY, P. A. A.; BONNIST, E. Y. M.; GREEN, D. Human axillary skin condition is improved following incorporation of glycerol into the stratum corneum from an antiperspirant formulation. **Archives of Dermatological Research**, v. 309, n. 9, p. 739–748, 2017.

FARAHNAKY, A.; ANSARI, S.; MAJZOABI, M. Effect of glycerol on the moisture sorption isotherms of figs. **Journal of Food Engineering**, v. 93, n. 4, p. 468–473, 2009.

FARIAS, B. S.; CADAVAL JR, T. R. S.; PINTO, L. A. A. Chitosan–functionalized nanofibers: A comprehensive review on challenges and prospects for food applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 123, n. 1, p. 210–220, 2019.

FARIAS, B. S.; VIDAL, E. M.; RIBEIRO, N. T. **Purificação de glicerol por bioadsorção utilizando nanofibras compósitas de quitosana:PEO**. 2016. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Bioquímica) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2016.

FARIAS, B. S.; VIDAL, E. M.; RIBEIRO, N. T.; SILVEIRA JR, N.; VAZ, B. S.; KUNTZLER, S. G.; MORAIS, M. G.; CADAVAL JR, T. R. S.; PINTO, L. A. A. Electrospun chitosan/poly(ethylene oxide) nanofibers applied for the removal of glycerol impurities from biodiesel production by biosorption. **Journal of Molecular Liquids**, v. 268, n.1, p. 365–370, 2018.

FRANTZ, T. S.; SILVEIRA JR, N.; QUADRO, M. S.; ANDREAZZA, R.; BARCELOS, A. A.; CADAVAL JR, T. R. S.; PINTO, L. A. A. Cu (II) adsorption from copper mine water by chitosans films and the matrix effects. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 6, p. 5908–5917, 2017.

FREUNDLICH, H.M.F. Über die adsorption in lösungen. **International Journal of Physical Chemistry and Chemical Physics**, v. 57, n. 1, p. 385–470, 1906.

GAO, J. F.; ZHANG, Q.; WANG, J. H.; WU, X. L.; WANG, S. Y.; PENG, Y. Z. Contributions of functional groups and extracellular polymeric substances on the biosorption of dyes by aerobic granules. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 1, p.805–813, 2011.

GHORANI, B.; TUCKER, N. Fundamentals of electrospinning as a novel delivery vehicle for bioactive compounds in food nanotechnology. **Food Hydrocolloids**, v. 51, p. 227–240, 2015.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, v. 0, n. 0, 3973–3993, 1960.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; ROMIG JR, A. D.; LYMAN, C. E.; FIORI, C; LIFSHIN, E. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. New York: Plenum Press, 1992.

GONÇALVES, J. O.; SANTOS, J. P.; RIOS, E. C.; CRISPIM, M. M.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Development of chitosan based hybrid hydrogel for dyes removal from aqueous binary system. **Journal of Molecular Liquids**, v. 225, n. 1, p. 265–270, 2017.

- HO, Y. S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Process Safety Environment Protect**, v. 76, n. 2, p. 183–191, 1998.
- HOMAYONI, H.; RAVANDI, S.; VALIZADEH, M. Electrospinning of chitosan nanofibers: Processing optimization. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 3, p. 656–661, 2009.
- HUNSOM, M.; AUTTHANIT, C. Adsorptive purification of crude glycerol by sewage sludge-derived activated carbon prepared by chemical activation with H_3PO_4 , K_2CO_3 and KOH. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, n. 1, p. 334–343, 2013.
- INBARAJ, B. S.; CHIU, C. P.; HO, G. H.; YANG, J.; CHEN, B. H. Effects of temperature and pH on adsorption of basic brown 1 by the bacterial biopolymer poly(γ -glutamic acid). **Bioresource Technology**, v. 99, n. 5, p. 1026–1035, 2008.
- IQBAL, J.; WATTOO, F. H.; WATTOO, M. H. S.; MALIK, R.; TIRMIZI, S. A.; IMRAN, M.; GHANGRO, A. B. Adsorption of acid dye on flakes of chitosan prepared from fishery wastes. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 3, n. 4, p. 389–396, 2011.
- JIANG, X.; CHEN, L.; ZHONG, W. A new linear potentiometric titration method for the determination of deacetylation degree of chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 54, n. 4, p. 457–463, 2003.
- JIRÍČEK, T.; KOMÁREK, M.; LEDERER, T. Polyurethane nanofiber membrane for waste water treatment by membrane distillation. **Journal of Nanotechnology**, v. 2017, n. 1, p. 1–7, 2017.
- JUN, L.; HAN, H. S.; EDWARDS JR, JEON, H. Electrospun fibrous scaffolds for tissue engineering: Viewpoints on architecture and fabrication. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 3, n. 19, p. 745, 2018.
- KARIMI, A.; KARBASI, S.; RAZAVI, S.; ZARGAR, E. N. Poly(hydroxybutyrate)/chitosan aligned electrospun scaffold as a novel substrate for nerve tissue engineering. **Advanced Biomedical Research**, v. 7, n. 44, p. 1–18, 2018.
- KENRY; LIM, C. T. Nanofiber technology: Current status and emerging developments. **Progress in Polymer Science**, v. 70, n. 1, p. 1–17, 2017.
- KHAN, G.; YADAV, S. K.; PATEL, R. R.; KUMAR, N.; BANSAL, M.; MISHA, B. Tinidazole functionalized homogenous electrospun chitosan/poly(ϵ -caprolactone) hybrid nanofiber membrane: Development, optimization and its clinical implications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 103, n. 1, p. 1311–1326, 2017.
- KING, C. J. **Separation Processes**. New York: McGraw–Hill, 1980.
- KONGJAO, S.; DAMRONLERD, S.; HUNSOM, M. Purification of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 3, p. 944–949, 2010.
- KOOMBHONGSE, S.; LIU, W.; RENKER, D. J. Flat polymer ribbons and other shapes by electrospinning. **Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 39, n. 21, p. 2598–2606, 2001.

KUMAR, M.N.V.R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and Functional Polymers**, v. 46, n. 1, p. 1–27, 2000.

LAI, G. J.; SHALUMON, K. T.; CHEN, S. H.; CHEN, J. P. Composite chitosan/silk fibroin nanofibers for modulation of osteogenic differentiation and proliferation of human mesenchymal stem cells. **Carbohydrate Polymers**, v. 11, n. 1, p. 288–297, 2014.

LANNUTTI, J.; RENEKER, D.; MA, T.; TOMASKO, D.; FARSON, D. Electrospinning for tissue engineering scaffolds. **Material Science Engineering**, v. 27, n. 3, p. 504–509, 2007.

LAUDENSLAGER, M. J.; SIGMUND, W. M. **Electrospinning: Encyclopedia of Nanotechnology**. Nova Iorque: Springer Publishers, 2012.

LEMMA, M.; BOSSARD, F.; RINAUDO, M. Preparation of pure and stable chitosan nanofibers by electrospinning in the presence of poly(ethylene oxide). **International Journal of Molecular Sciences**, v. 11, n. 17, p. 1790, 2016.

LH, C. T.; ZHAO, H.; LIAO, K. Purification of crude glycerol from waste cooking oil based biodiesel production by orthogonal test method. **China Petroleum Processing and Petrochemical Technology**, v. 15, v. 1, p. 48–53, 2013.

LI, C.; LOU, T.; YAN, X.; LONG, Y.; CUI, G.; WANG, X. Fabrication of pure chitosan nanofibrous membranes as effective absorbent for dye removal. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 17, n. 1, p. 31–34, 2017.

LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006.

LIN, L.; LIAO, X.; SURENDHIRAN, D.; CUI, H. Preparation of ϵ -polylysine/chitosan nanofibers for food packaging against *Salmonella* on chicken. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 17, n. 1, p. 134–141, 2018.

LIU, F.; BUSTILLOS, R. J. A.; SAINZ, C. B.; WOODS, R.; CHIOU, B. S.; WOOD, D.; WILLIAMS, T.; YOKOYAMA, W.; GLENN, G. M.; MCHUGH, T. H.; ZHONG, F. Solution blow spinning of food-grade gelatin nanofibers. **Journal of Food Science**, v. 82, n. 6, p. 1402–1411, 2017.

LIU, Y. Is the free energy change of adsorption correctly calculated?. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, n. 7, p. 1981–1985, 2009.

MA; H.; KONG, A.; JI, Y.; HE, B.; SONG, Y.; LI, J. Ultrahigh adsorption capacities for anionic and cationic dyes from wastewater using only chitosan. **Journal of Cleaner Production**, v. 214, n. 1, p. 89–94, 2019.

MAJETI, N. V.; KUMAR, R. A review of chitin and chitosans applications. **Reactive & Functional Polymers**, v. 46, n. 1, p. 1–27, 2000.

MARQUES, J. L.; LÜTKE, S. F.; FRANTZ, T. S.; ESPINELLI, J. B. S.; CARAPELLI, R.; PINTO, L. A. A.; CADAVAL, T. R. S. Removal of Al (III) and Fe (III) from binary system and industrial effluent using chitosans films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, Part B, p. 1667–1673, 2018.

MILONJIC, S. K. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 72, n. 1, p. 1363–1367, 2007.

MONTEIRO, M. R.; KUGELMEIER, C. L.; PINHEIRO, R. S.; BATALHA, M. O.; CÉSAR, A. S. Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, n. 1, p. 108–122, 2018.

MOURA, C. M.; MOURA, J. M.; SOARES, N. M.; PINTO, L. A. A. Evaluation of molar weight and deacetylation degree of chitosan during chitin deacetylation reaction: Used to produce biofilm. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 50, n. 4, p. 351–355, 2011.

MOURA, J. M.; FARIAS, B. S.; RODRIGUES, D. A. S., MOURA, C. M.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Preparation of chitosan with different characteristics and its application for biofilms production. **Journal Polymer Environment**, v. 23, n. 4, p. 470–477, 2015.

MOURA, J. M.; GRUNDMANN, D. D. R.; CADAVAL JR, T. R. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Comparison of chitosans with different physical forms to remove reactive black 5 from aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n.2, p. 2259–2267, 2016.

MUNHUWEYI, K.; CALEB, O. J.; REENEN, A. J.; OPARA, U. L. Physical and antifungal properties of β -cyclodextrin microcapsules and nanofibre films containing cinnamon and oregano essential oils. **LWT – Food Science and Technology**, v. 87, n. 1, p.413–422, 2018.

MUZZARELLI, C.; STANIC, V.; GOBBIC, L.; TOSIB, G.; MUZZARELLI, R. A. A. Spray-drying of solutions containing chitosan together with polyuronans and characterization of the microspheres. **Carbohydrate Polymers**, v. 57, n. 1, p. 73–82, 2004.

NALAWADE, T. M.; BHAT, K.; SOGI, S. H. P. Bactericidal activity of propylene glycol, glycerine, polyethylene glycol 400, and polyethylene glycol 1000 against selected microorganisms. **Journal of International Society of Preventive & Community Dentistry**, v. 5, n. 2, p. 114–119, 2015.

NITTA, S.; KOMATSU, A.; ISHII, T.; OHNISHI, M.; INOUE, A.; IWAMOTO, H. Fabrication and characterization of water-dispersed chitosan nanofiber/poly(ethylene glycol) diacrylate/calcium phosphate-based porous composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 174, n. 1, p. 1034–1040, 2017.

ORO, C. E.; BONATO, M.; OLIVEIRA, J. V.; TRES, M. V.; MIGNONI, M. L.; DALLAGO, R. M. A new approach for salts removal from crude glycerin coming from industrial biodiesel production unit. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102883, 2019.

PAGLIARO, M. **Glycerol: The Renewable Platform Chemical**. Cambridge: Elsevier Inc., 2017.

PAKRAVAN, M.; HEUZEY, M. C.; AJJI, A. Core-Shell Structured PEO-Chitosan Nanofibers by coaxial electrospinning. **Biomacromolecules**, v. 13, n. 2, p. 412–421, 2012.

PATEL, K. S.; PATEL, M. B. Preparation and evaluation of chitosan microspheres containing nicorandil. **International Journal of Pharmaceutical Investigation**, v. 4, n. 1, p. 32–37, 2014.

PATEL, S.; DEREDDY, N.; TALATI, A. J.; GASTON, K.; DHANIREDDY, R. Glycerin suppositories use in very low birth weight infants. **American Journal of Perinatology**, v. 34, n. 2, p. 169–173, 2017.

PELIPENKO, J.; KRISTL, J.; JANKOVIC, B.; BAUMGARTNER, S.; KOCBEK, P. The impact of relative humidity during electrospinning on the morphology and mechanical properties of nanofibers. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 456 n. 1, p. 125–134, 2013.

PICCIN, J. S.; CADAVAL JR, T. R.; PINTO, L. A. A.; DOTTO, G. L. **Adsorption Isotherms in Liquid phase: Experimental, Modeling, and Interpretations**. Switzerland: Springer International Publishing, 2017.

PICCIN, J. S.; DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J.; PINTO, L. A. A. Adsorption of FD&C red n° 40 by chitosan: Isotherm analysis. **Journal of Food Engineering**, v. 95, n. 2, p. 16–20, 2009.

POHNDORF, R. S.; CADAVAL JR, T. R. S.; PINTO, L. A. A. Kinetics and thermodynamics adsorption of carotenoids and chlorophylls in rice bran oil bleaching. **Journal of Food Engineering**, v. 185, n. 1, p. 9-16, 2016.

PONTONI, L.; FABBRICINO, M. Use of chitosan and chitosan–derivatives to remove arsenic from aqueous solutions—a mini review. **Carbohydrate Research**, v. 356, n. 1, p. 86–92, 2012.

POSSATO, L. G.; CHAVES, T. F.; CASSINELLI, W. H.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; MARTINS, L. The multiple benefits of glycerol conversion to acrolein and acrylic acid catalyzed by vanadium oxides supported on micro-mesoporous MFI zeolites. **Catalysis Today**, v. 289, n. 1, p. 20–28, 2017.

POTT, R. W. M.; HOWE, C. J.; DENNIS, J. S. The purification of crude glycerol derived from biodiesel manufacture and its use as a substrate by *Rhodopseudomonas palustris* to produce hydrogen. **Bioresource Technology**, v. 152, n. 1, p. 464–470, 2014.

PRASHANTH, K. V. H.; THARANATHAN, R. N. Chitin/ chitosan: modifications and their unlimited application potential—an overview. **Trends in Food Science & Technology**, v. 18, n.1, p. 117–131, 2007.

QUISPE, C. A. G.; CONRONADO, C. J. R.; CARVALHO JR, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, n. 1, p. 475–493, 2013.

RADMANSOURI, M.; BAHMANI, E.; SARIKHANI, E.; RAHMANI, K.; SHARIFIANJAZI, F.; IRANI, M. Doxorubicin hydrochloride – loaded electrospun chitosan/cobalto ferrite/titanium oxide nanofibers for hyperthermic tumor cell treatment and controlled drug release. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 116, n. 1, p. 378–384, 2018.

RAMAKRISHNA, S.; FUJIHARA, K.; TEO, W. E.; LIM, T. C.; MA, Z. **An introduction to electrospinning and nanofibers**. Singapore: World Scientific, p. 381, 2005.

RAMAKRISHNA, S.; FUJIHARA, K.; TEO, W.E.; YONG, T.; MA, Z.; RAMASESHAN, R. Electrospun nanofibers: Solving global issues. **Materials**, v. 9, n. 3, p. 40–50, 2006.

RENEKER, D. H.; YARIN, A. L. Electrospinning jets and polymer nanofibers. **Polymer**, v. 49, n. 10, p. 2387, 2008.

ROBERTS, G.A.F.; DOMSZY, J.G. Determination of the viscosimetric constants for chitosan. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 4, n. 6, p. 374–377, 1982.

RODRIGUES, D. A. S.; MOURA, J. M.; DOTTO, G. L.; CADAVAL JR, T. R. S.; PINTO, L. A. A. Preparation, characterization and dye adsorption/reuse of chitosan–vanadate films. **Journal of Polymers and the Environment**, 26, n. 7, p. 2917–2924, 2018.

RUTLEDGE, G. C.; LI, Y., FRIDRIKH, S.; WARNER, S. B.; KALAYCI, V. E.; PATRA, P. Electrostatic spinning and properties of ultrafine fibers. **National Textile Center Annual Report**, 2001.

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K. KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, n. 1, p. 1–13, 2011.

SALUS, K.; HOFFMANN, M.; SIODLA, T.; WYRZYKIEWICZ, B.; PLUSKOTA–KARWATKA, D. Synthesis, structural studies and stability of model cysteine containing DNA–protein cross-links. **Royal Society of Chemistry**, v. 41, n. 1, p. 2409–2414, 2017.

SAMADI, S.; MORADKHANI, M.; BEHESHTI, H.; IRANI, M.; ALIABADI, M. Fabrication of chitosan/poly(lactic acid)/graphene oxide/TiO₂ composite nanofibrous scaffolds for sustained delivery of doxorubicin and treatment of lung cancer. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 110, n. 1, p. 416–424, 2018.

SANJARI, A. J.; ASGHARI, M. A review on chitosans utilization in membrane synthesis. **ChemBioEng Reviews**, v. 3, n. 3, p. 134–158, 2016.

SANYANG, M. L.; SAPUAN, S. M.; SAHARI, J. Effect of plasticizer type and concentration on physical properties of biodegradable films based on sugar palm (arenga pinnata) starch for food packaging. **Journal of Food Science and Technology**, v. 53, n. 1, p. 326–336, 2016.

SATHISHKUMAR, P.; GU, F. L.; ZHANG, Q.; PALVANNAN, T.; YUSOFF, A. R. M. Flavonoids mediated ‘green’ nanomaterials: A novel nanomedicine system to treat various diseases – current trends and future perspective. **Materials Letters**, v. 210, n. 1, p. 26–30, 2018.

SHAKER, M. A. Thermodynamics and kinetics of bivalent cadmium biosorption onto nanoparticles of chitosan–based biopolymers. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 47, n. 1, p. 79–90, 2015.

SHARIFUL, M. I.; SHARIF, S. B.; LEE, J. J.; HABIBA, U.; ANG, B. C.; AMALINA, M. A. Adsorption of divalent heavy metal ion by mesoporous-high surface area chitosan/poly

(ethylene oxide) nanofibrous membrane. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, n. 1, p. 57–64, 2017.

SHARMA, S. K. **Green chemistry for dyes removal from wastewater**. Beverly: Scrivener Publishing, 2015.

SHEKARFOROUSH, E.; AJALLOUEIAN, F.; ZENG, G.; MENDES, A. C.; CHRONAKIS, I. S. Electrospun xanthan gum–chitosan as delivery carrier of hydrophobic bioactives. **Materials Letters**, v. 228, p. 322–326, 2018.

SHENOY, S. L.; BATES, D. W.; FRISH, H. L.; FRISH, G. W. Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solution: Good solvent, non-specific polymer–polymer interaction limit. **Polymer**, v. 46, n. 10, p. 3372–3384, 2005.

SHI, D.; GUO, Z.; BEDFORD, N. **Nanomaterials and Devices**. Norwich: William Andrew Inc., 2015.

SILVA, J. M.; FARIAS, B. S.; GRÜNDMANN, D. D. R.; CADAVAL JR, T. R. S.; MOURA, J. M.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Development of chitosan/*Spirulina* bio–blend films and its biosorption potential for dyes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 11, p. 44580, 2017.

SILVA, S. M.; SAMPAIO, K. A.; CERIANI, R.; VERHÉ, R.; STEVENS, C.; DE GREYT, W.; MEIRELLES, A. J. A. Adsorption of carotenes and phosphorous from palm oil onto acid activated bleaching earth: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Journal of Food Engineering**, v. 118, n. 4, p. 341–349, 2013.

SILVEIRA, N.; FRANTZ, T. S.; LÜTKE, S. F.; ARABIDIAN, V. C.; CADAVAL, T. R. S.; PINTO, L. A. A. Treatment of industrial glycerol from biodiesel production by adsorption operation: Kinetics and thermodynamics analyses. **Chemical Engineering Communications**, v. 1, n. 1, p. 1–11, 2018.

SINGHABHANDHU, A.; TEZUKA, T. A perspective on incorporation of glycerin purification processing biodiesel plants using waste cooking oil as feedstock. **Energy Journal**, v. 35, n. 6, p. 2493–504, 2010.

ŠIRC, J.; HOBZOVÁ, R.; KOSTINA, N.; MUNZAROVÁ, M.; JUKLÍCKOVÁ, M.; LHOTKA, M.; KUBINOVÁ, S.; ZAJÍCOVÁ, A.; MICHÁLEK, J. Morphological characterization of nanofibers: Methods and applications in practice. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, n. 327369, p. 1–14, 2012.

SOARES, N.; MOURA, C.; VASCONCELOS, S.; RIZZI, J.; PINTO, L. A. A. Obtenção e purificação de quitosana a partir de resíduos de camarão em escala piloto. **Revista Univap**, v. 10, n. 18, p. 88–92, 2003.

SUZUKI, A.; MIKUNI, T.; HASEGAWA, T. Nylon 66 nanofibers prepared by CO₂ laser supersonic drawing. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 6, p. 40015, 2014.

SWINEHART, D. F. The Beer–Lambert Law. **Journal of Chemical Education**, v. 39, n. 7, p. 333, 1962.

- TAKARA, E. A.; VEGA-HISSI, E. G.; GARRO-MARTINEZ, J. C.; MARCHESE, J.; OCHOA, N. A. About endothermic sorption of tyrosine on chitosans films. **Carbohydrate Polymers**, v. 206, n. 1, p. 57–64, 2019.
- TAN, S. C.; KHOR, E.; TAN, T. K.; WONG, S. M. The degree of deacetylation of chitosan: Advocating the first derivative UV–spectrophotometry method of determination. **Talanta**, v. 45, n. 4, p. 713–719, 1998.
- TAYLOR, G., Disintegration of water drops in an electric field. Proceedings of the Royal Society of London Series A. **Mathematical and Physical Sciences**, v. 280, n.1382, p. 283–297, 1964.
- TELEBIAN, A.; MANSOURIAN, A. Release of vancomycin from electrospun gelatin/chitosan nanofibers. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 7, p. 7065–7069, 2017.
- TERADA, D.; KOBAYASHI, H.; ZHANG, K.; TIWARI, A.; YOSHIKAWA, C.; HANAGATA, N. Transient charge–masking effect of applied voltage on electrospinning of pure chitosan nanofibers from aqueous solutions. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 13, n. 1, p. 1-9, 2012.
- TOSKAS, G.; CHERIF, C.; HUND, R. D.; LAOURINE, E.; MAHLTIG, B.; FAHMI, A.; HEINEMANN, C.; HANKE, T. Chitosan(PEO)/silica hybrid nanofibers as a potential biomaterial for bone regeneration. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, n. 2, p. 713–722, 2013.
- WANG, Q.; LIANG, X.; QIAO, W.; LIU, C.; LIU, X.; ZHAN, L.; LING, L. Preparation of polystyrene–based activated carbon spheres with high surface area and their adsorption to dibenzothiophene. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 3, p. 381–387, 2009.
- WANG, Y.; WAKISAKA, M. Chitosan nanofibers fabricated by combined ultrasonic atomization and freeze casting. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 18–25, 2015.
- WESKA, R. F.; MOURA, J. M.; BATISTA, L. M.; RIZZI, J.; PINTO, L. A. A. Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes: Use of response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, v. 80, n. 3, p. 749–753, 2007.
- WISNIEWSKA, M. The temperature effect on the adsorption mechanism of polyacrylamide on the silica surface and its stability. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 7, p. 3094–3101, 2012.
- WONG, Y.C.; SZETO, Y.S.; CHEUNG, W.H.; MCKAY, G. Equilibrium studies for acid dye adsorption onto chitosan. **Langmuir**, v. 19, n. 19, p. 7888–7894, 2003.
- WORK, W. J.; HORIE, K.; HESS, M.; STEPTO, F. T. Definitions of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, v. 76, n. 11, p. 1985–2007, 2004.
- WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 2–3, p. 366–373, 2009.
- WU, R. X.; ZHENG, G. F.; LI, W. W.; ZHONG, L. B.; ZHENG, Y. M. Electrospun chitosan nanofiber membrane for adsorption of Cu (II) from aqueous solution: Fabrication,

characterization and performance. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 18, n. 8, p. 5624–5635, 2018.

XIAO, Y.; XIAO, G.; VARMA, A. A universal procedure for crude glycerol purification from different feedstocks in biodiesel production: Experimental and simulation study. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 39, p. 1491–14296, 2013.

ZHAO, R.; LI, X.; SUN, B.; ZHANG, Y.; ZHANG, D.; TANG, Z.; CHEN, X.; WANG, C. Electrospun chitosan/sericin composite nanofibers with antibacterial property as potential wound dressings. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 68, n. 1, p. 92–97, 2014.

ZHAO, S.; WU, X.; WANG, L.; HUANG, Y. Electrospinning of ethyl–cyanoethyl cellulose/tetrahydrofuran solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, n. 1, p. 242–246, 2004.

ZHAO, X.; PROCOPIO, S.; BECKER, T. Flavor impacts of glycerol in the processing of yeast fermented beverages: A review. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 12, p. 1–36, 2015.

ZHU, J.; JASPER, S.; ZHANG, X. **Electrospun Nanofibers**. Cambridge: Woodhead Publishing Inc., 2017.

ZHU, Y.; ZHOU, J.; WANG, H. Influence of applied voltage on the characterization of direct current electrodeposited CoZn alloy nanowires. **Materials Letters**, v. 210, n. 1, p. 191–193, 2018.

ZIVANOVIC, S.; LI, J.; DAVIDSON, P. M.; KIT, K. Physical, mechanical, and antibacterial properties of chitosan/PEO blend films. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 5, p. 1505–1510, 2007.

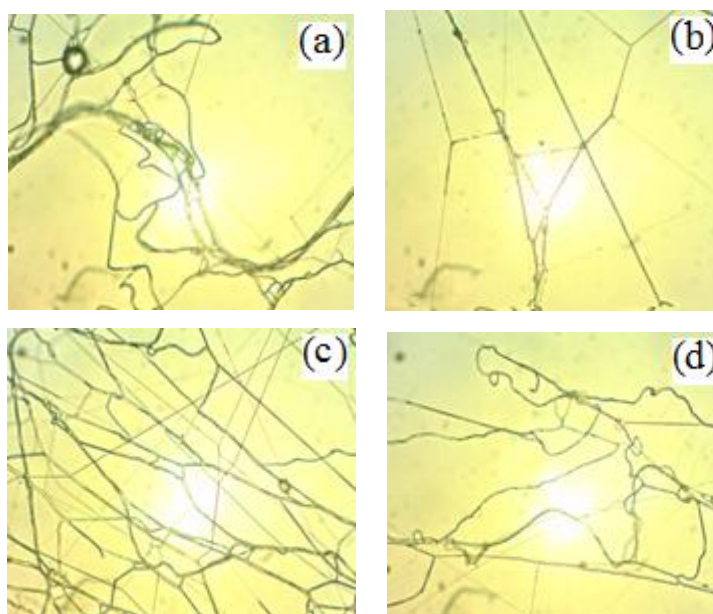
APÊNDICES

APÊNDICE 1: ESTUDO PRELIMINAR PARA O DESENVOLVIMENTO DAS NANOFIBRAS

Para o desenvolvimento das nanofibras à base de quitosana, foram realizados testes preliminares, com o intuito de fixar alguns parâmetros referentes às variáveis de processo, sendo estes: temperatura de 25°C; 60% de umidade relativa; 23 kV de potencial elétrico; 150 mm de distância do capilar ao coletor e taxa de alimentação de 600 $\mu\text{L h}^{-1}$. Além disso, fixou-se também os parâmetros da solução polimérica: 5% (m/v) de quitosana e 90% (v/v) de solução de ácido acético. A Figura 1A apresenta o resultado da técnica de *electrospinning* através de microscopia óptica (Optika, B-350, Ponteranica, Bérghamo, Itália) das soluções constituídas por 5% (m/v) de quitosana e 1% (m/v) PEO com diferentes diâmetros de capilar (D).

A adição de PEO à solução de quitosana permitiu a formação de fibras. Este fenômeno pode estar relacionado ao fato de a introdução de PEO reduzir a viscosidade da quitosana. Dessa forma, a redução da viscosidade com a adição de PEO pode ser atribuída a modificações das interações intra e intermoleculares das cadeias de quitosana (BHATTARAI et al., 2005).

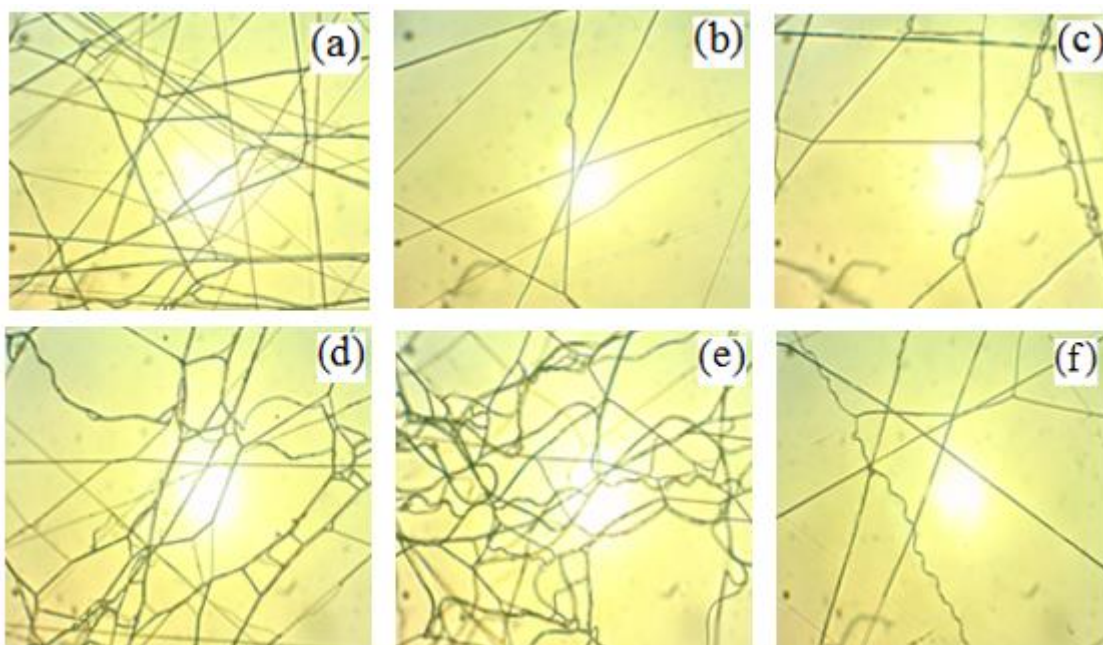
Figura 1A – Microscopia óptica ($\times 40$) da técnica de *electrospinning* de soluções compostas de 5% (m/v) de quitosana e 1% (m/v) de PEO.



(a) 0,45 mm de D; (b) 0,55 mm D; (c) 0,70 mm de D; (d) 0,80 mm de D.

Com intuito de otimizar e verificar a melhor condição no desenvolvimento de nanofibras à base de quitosana, foi realizado um estudo para analisar a interferência da adição de PEO à solução de quitosana (5%, m/v). Para isto, foi verificado o efeito da adição de PEO nas concentrações 2 e 3 (% m/v) e diâmetros do capilar (D) de 0,55; 0,7 e 0,80 (mm). A Figura 1B apresenta o desenvolvimento de nanofibras de quitosana e PEO através da microscopia óptica (Optika, B-350, Ponteranica, Bérghamo, Itália).

Figura 1B – Microscopia óptica ($\times 40$) das nanofibras compostas por quitosana e PEO.



(a) 2 % m/v de PEO, 0,55 mm de D (b) 2 % m/v de PEO, 0,70 mm de D; (c) 2 % m/v de PEO, 0,80 mm de D; (d) 3 % m/v de PEO, 0,55 mm de D; (e) 3 % m/v de PEO, 0,70 mm de D; (f) 3 % m/v de PEO, 0,80 mm de D.

Os ensaios (a), (b), (c), (d), (e), (f) apresentaram diâmetros de 1076, 1337, 1268, 855, 1788 e 1028 nm, respectivamente. Verificou-se através de microscopia óptica que o experimento (d) apresentou a melhor condição na obtenção de fibras através do *electrospinning*, com a concentração 3% (m/v) de PEO e diâmetro do capilar (D) 0,55 mm. Neste ensaio obteve-se nanofibras mais uniformes e com os menores diâmetros, enquanto os demais ensaios resultaram em fibras na escala micrométrica. Sendo assim, esta condição foi fixada e utilizada nos demais experimentos.

APÊNDICE 2: PRODUÇÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA REFERENTE AO PERÍODO DE PERMANÊNCIA NO CURSO

ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

FARIAS, B. S.; VIDAL, E. M.; RIBEIRO, N. T.; SILVEIRA JR, N. S.; VAZ, B. S.; KUNTZLER, S. G.; MORAIS, M. G.; CADAVAL JR, T. R. S.; PINTO, L. A. A. Electrospun chitosan/poly(ethylene oxide) nanofibers applied for the removal of glycerol impurities from biodiesel production by biosorption. **Journal of Molecular Liquids**, v. 268, p. 365–370, 2018.

FARIAS, B. S.; CADAVAL JR, T. R. S.; PINTO, L. A. P. Chitosan–functionalized nanofibers: A comprehensive review on challenges and prospects for food applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 123, p. 210–220, 2019.

ARTIGOS SUBMETIDOS PARA PERIÓDICOS

FARIAS, B. S.; GRÜNDMANN, D. D. R.; STRIEDER, M. M.; SILVEIRA JR, N.; CADAVAL JR, T. R. S.; PINTO, L. A. P. Biosorption of glycerol impurities from biodiesel production onto electrospun chitosan–based nanofibers: Equilibrium and thermodynamic evaluations. **Environmental Science and Pollution Research**.

FARIAS, B. S.; GRÜNDMANN, D. D. R.; RIZZI, F. Z.; MARTINS, N. S. S.; CADAVAL JR, T. R. S.; PINTO, L. A. P. Production of low molecular weight chitosan by acid and oxidative pathways: effect on physicochemical properties. **Food Research International**.

PATENTES REGISTRADAS

FURG. Universidade Federal do Rio Grande. PINTO, L. A. A.; FRANTZ, T.; FARIAS, B. S.; LEITE, V. R. M.; CADAVAL, T. R. S. **Gel coagulante à base de carapaças de camarão**. BR10201806876, 14 setembro 2018.

FURG. Universidade Federal do Rio Grande. LEITE, V. R. M.; FARIAS, B. S.; FRANTZ, T.; KESSLER, F.; CADAVAL, T. R. S.; PINTO, L. A. A. **Produção de quitina solúvel em água (oriunda de resíduos de pescado) a partir de processo de modificação utilizando compostos e solventes não tóxicos**. BR1020180724410, 31 outubro 2018.

TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS

BRUNA S. FARIAS, ÉVELIN M. VIDAL, NATÁLIA T. RIBEIRO, TITO R. S. CADAVAL JR., LUIZ A. A. PINTO. Desenvolvimento de nanofibras compósitas de quitosana e óxido de polietileno (PEO) a partir da técnica de electrospinning. In: XIV Congresso Brasileiro de Polímeros, 2017, Águas de Lindóia, **Anais do XIV Congresso Brasileiro de Polímeros**, Águas de Lindóia, 2017.

BRUNA S. DE FARIAS, JORGE MARQUES JR., TUANNY FRANTZ, TITO R. S. CADAVAL JR., LUIZ A. A. PINTO. Avaliação das interações entre íons de alumínio e

filmes de quitosana na operação de adsorção. In: XIV Congresso Brasileiro de Polímeros, 2017, Águas de Lindóia, **Anais do XIV Congresso Brasileiro de Polímeros**, Águas de Lindóia, 2017.

GRÜNDMANN, DARA DJENIFER RODRIGUES; MOURA, JAQUELINE MOTTA DE; FARIAS, BRUNA SILVA DE; ESQUERDO, VANESSA MENDONÇA; PINTO, LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA. Filmes biopoliméricos à base de gelatina de peixe: efeito da adição de ácidos graxos insaturados. In: XVI Mostra da Produção Universitária, 2017, Rio Grande, **Anais do XVI Mostra da Produção Universitária**, Rio Grande, 2017.

MONIQUE MARTINS STRIEDER; BRUNA SILVA DE FARIAS, GUILHERME LUIZ DOTTO; LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA PINTO. Alternative and reusable adsorbents of chitosan:nylon-6 blends for the bleaching in the chemical and physical refinements of rice oil. In: XII Encontro Brasileiro sobre adsorção, 2018, Gramado, **Anais do XII Encontro Brasileiro sobre Adsorção**, Gramado, 2018.

BRUNA SILVA DE FARIAS; MONIQUE MARTINS STRIEDER, DARA DJENIFER RODRIGUES GRUNDMANN; NAURO SILVEIRA JUNIOR; TITO ROBERTO SANT'ANNA CADAVAL JUNIOR; LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA PINTO. Biosorption of glycerol impurities from biodiesel production onto electrospun chitosan-based nanofibers. In: XII Encontro Brasileiro sobre adsorção, 2018, Gramado, **Anais do XII Encontro Brasileiro sobre Adsorção**, Gramado, 2018.

BRUNA SILVA DE FARIAS, DARA DJENIFER RODRIGUES GRUNDMANN, NAURO SILVEIRA JUNIOR; TITO ROBERTO SANT'ANNA CADAVAL JUNIOR, LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA PINTO. Avaliação de nanofibras compósitas à base de quitosana na biossorção de pigmentos do glicerol proveniente da produção de biodiesel. In: XXVI Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2018, Belém, **Anais do XXVI Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Belém, 2018.

BRUNA SILVA DE FARIAS, DARA DJENIFER RODRIGUES GRUNDMANN, FRANCISCA ZUCHOSKI RIZZI, NATÁLIA SOARES SANTOS MARTINS, TITO ROBERTO SANT'ANNA CADAVAL JUNIOR, LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA PINTO. Production of low molecular weight chitosan by acid and oxidative pathways: Effect on physicochemical properties. In: XXVI Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2018, Belém, **Anais do XXVI Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Belém, 2018.

B. S. FARIAS, D. D. R. GRÜNDMANN, E. C. RIOS, T. R. S. CADAVAL JR, L.A. A. PINTO. Biossorção de corante alimentício utilizando quitosana despolimerizada: estudo de equilíbrio e termodinâmico. In: IV Congresso Sul Brasileiro de Engenharia de Alimentos, 2018, Guarapuava, **Anais do IV Congresso Sul Brasileiro de Engenharia de Alimentos**, Guarapuava, 2018.

GRÜNDMANN, DARA DJENIFER RODRIGUES; FARIAS, BRUNA SILVA DE; CADAVAL JR, TITO ROBERTO SANT'ANNA; PINTO, LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA. Avaliação de quitosana despolimerizada por via oxidativa na biossorção de corantes aniônicos e catiônicos. In: XVII Mostra da Produção Universitária, 2018, Rio Grande, **Anais do XVII Mostra da Produção Universitária**, Rio Grande, 2018.