



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
*PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOCMBUSTÍVEIS*



Bárbara Nascimento Aud

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO POLIPROPILENO ATRAVÉS  
DA INTRODUÇÃO DE GRUPOS SULFÔNICOS PARA  
APLICAÇÃO COMO CATALISADOR EM REAÇÕES DE  
ESTERIFICAÇÃO, VISANDO A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Uberlândia-MG

2022

Bárbara Nascimento Aud

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO POLIPROPILENO ATRAVÉS  
DA INTRODUÇÃO DE GRUPOS SULFÔNICOS PARA  
APLICAÇÃO COMO CATALISADOR EM REAÇÕES DE  
ESTERIFICAÇÃO, VISANDO A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Ciência e Tecnologia de Biocombustível.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção.

Uberlândia-MG

2022

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU  
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

A899  
2022

Aud, Bárbara Nascimento, 1986-  
Modificação química do polipropileno através da  
introdução de grupos sulfônicos para aplicação como  
catalisador em reações de esterificação, visando a  
produção de biodiesel [recurso eletrônico] / Bárbara  
Nascimento Aud. - 2022.

Orientadora: Rosana Maria Nascimento de Assunção.  
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia,  
Pós-graduação em Biocombustíveis.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2022.286>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Biocombustível. I. Assunção, Rosana Maria  
Nascimento de, 1968-, (Orient.). II. Universidade  
Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Biocombustíveis.  
III. Título.

CDU: 662.756

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:  
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091  
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em  
Biocombustíveis

Av. João Naves de Ávila, 2121 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902

Telefone: (34) 3239-4385 / 4208 - www.iq.ufu.br - ppbic@iqufu.ufu.br



## ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Biocombustíveis				
Defesa de:	Tese de Doutorado, 17, PPBIC				
Data:	17 de fevereiro de 2022	Hora de início:	08:00	Hora de encerramento:	<b>12:25</b>
Matrícula do Discente:	11713PGB002				
Nome do Discente:	Bárbara Nascimento Aud				
Título do Trabalho:	Modificação química do polipropileno através da introdução de grupos sulfônicos para aplicação como catalisador ácido em reações de esterificação, visando a produção de biodiesel				
Área de concentração:	Biocombustíveis				
Linha de pesquisa:	Processos Químicos e Bioquímicos Aplicados à Conversão de Biomassas a Biocombustíveis				
Projeto de Pesquisa de vinculação:					

Reuniu-se em ambiente virtual, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis, assim composta: Professores Doutores: Anizio Marcio de Faria e Douglas Queiroz Santos, da Universidade Federal de Uberlândia; Gizilene Maria de Carvalho, Universidade Estadual de Londrina; Harumi Otaguro, Universidade Federal do Paraná; e Rosana Maria Nascimento de Assunção, orientador(a) do(a) candidato(a).

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Dr(a). Rosana Maria Nascimento de Assunção, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

**[A]**provado(a).

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação

interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Douglas Queiroz Santos, Professor(a) do Ensino Básico, Técnico e Tecnológico**, em 17/02/2022, às 12:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rosana Maria Nascimento de Assunção, Professor(a) do Magistério Superior**, em 17/02/2022, às 12:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Anizio Marcio De Faria, Professor(a) do Magistério Superior**, em 17/02/2022, às 12:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Harumi Otaguro, Professor(a) do Magistério Superior**, em 17/02/2022, às 12:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gizilene Maria de Carvalho, Usuário Externo**, em 17/02/2022, às 12:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **3326835** e o código CRC **AA756849**.

Dedico aos meus pais, Cleide e Rubens (*in memoriam*), aos meus irmãos, Carolina e José Pedro, e ao meu esposo, Giovani, meus maiores exemplos de vida e de valores, fontes de inspiração e força para a realização dos meus sonhos. Sem vocês nada disso seria possível.

# Agradecimentos

---

Agradeço primeiramente a Deus, certamente a única presença em todos os momentos, por me guiar e iluminar, proporcionando-me saúde, força e sabedoria para compreender que tudo acontece no Seu tempo.

À minha mãe, Cleide, e aos meus irmãos, Carolina e José Pedro, por todo amor, carinho, alegrias proporcionadas e principalmente por acreditarem e me apoiarem incondicionalmente durante todo esse período.

Ao meu marido Giovani, meu maior incentivador, por toda dedicação, amor, companheirismo e paciência. Obrigada por me ajudar nas horas difíceis, me ouvir, me consolar e por sempre ter acreditado em mim, mesmo nas horas em que eu não acreditei. A finalização deste trabalho tem muito do seu amor e cuidado por mim.

À Prof.<sup>a</sup> Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção, por ser fonte de grande inspiração, pela orientação segura, pela paciência em me conduzir na execução deste trabalho, pelas valiosas críticas e sugestões, confiança, carinho, conhecimento transmitido, amizade e apoio constante.

À Prof.<sup>a</sup> Dra. Harumi Otaguro, pela colaboração, disponibilidade, sugestões, ensinamentos e por fornecer o polímero que utilizei em toda a parte experimental desta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Daniel Pasquini, por toda ajuda e suporte prestado no decorrer deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Anizio Marcio de Faria, pelas contribuições, sugestões, gentileza e por todo conhecimento compartilhado.

Ao professor Dr. Guimes Rodrigues Filho, que proporcionou meu primeiro contato com a pesquisa, por todo apoio, incentivo e amizade.

Ao Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde (*in memoriam*), exemplo de profissionalismo e dedicação, por disponibilizar, com muita generosidade, os equipamentos de seu laboratório para caracterização dos polímeros.

Aos professores da banca do exame de qualificação, Prof. Dr. Anizio Marcio de Faria, Prof. Dr. Douglas Queiroz Santos e Prof.<sup>a</sup> Dra. Harumi Otaguro, pelas contribuições e correções tão necessárias para a construção final deste trabalho.

Aos professores da banca examinadora da defesa, Prof. Dr. Anizio Marcio de Faria, Prof. Dr. Douglas Queiroz Santos, Prof.<sup>a</sup> Dra. Gizilene Maria de Carvalho e Prof.<sup>a</sup> Dra. Harumi Otaguro, por aceitarem contribuir com esse trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Pesquisa em Reciclagem de Polímeros (LABREPOL) pela agradável convivência, ajuda imprescindível e palavras de conforto em dias difíceis.

Aos colegas dos Laboratórios de Pesquisa de Ituiutaba por sempre me receberem tão bem e me fazerem sentir em casa.

Aos amigos, mais que especiais, que conquistei durante o doutorado, Thiago, Gabriela, Lynicker, Ingrid, Allyson Leandro e Marcos Vinícius, pela amizade, ajuda, apoio e por todos os bons momentos.

Aos meus familiares e amigos de longa data, pelas orações, torcida, incentivo e por entenderem a minha ausência.

Aos técnicos do Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da UFU, Roni Marcos e Flayner Magayver, por toda ajuda e auxílio prestados com as análises de MEV, EDS, DRX e análise elementar.

Aos professores Dr. Anizio Marcio de Faria e Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção, responsáveis pelo Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia (FINEP/2013 INFR1301.13.0371.00), e em especial aos Mes. Allyson Leandro Rodrigues dos Santos e Marcos Vinícius Silva pela realização dos ensaios de CG-MS, DSC e TGA.

Ao técnico do Laboratório Multiusuário II (LAMUL) da Faculdade de Engenharia Química da UFU, Rafael Ramos Heilbuth, por realizar a análise de FRX.

Ao Laboratório de Fotoquímica da UFU pelas análises de FTIR.

Às meninas dos Serviços Gerais, em especial a Delzuite, por nos proporcionarem um ambiente agradável para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao Instituto de Química da UFU pelo uso de sua estrutura.

À Universidade Federal de Uberlândia e ao Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis pelo suporte e oportunidade de realizar e concluir mais esta etapa profissional.

Por fim, agradeço ao Instituto Federal de Goiás pela oportunidade de afastamento para cursar o doutorado, em especial, ao Programa Institucional de Qualificação de Servidores (PIQS) pela bolsa concedida.



“...Pensamos em demasia e sentimos bem pouco.  
Mais do que máquinas, precisamos de humanidade.  
Mais do que de inteligência, precisamos de afeição e  
doçura. Sem essas virtudes, a vida será de violência e  
tudo será perdido...”

*O Discurso Final – O grande ditador – Charles  
Chaplin*

## Resumo

---

A funcionalização superficial de polímeros é um caminho alternativo para a modificação do caráter hidrofílico/hidrofóbico de um material. Como resultado deste processo, é possível desenvolver polímeros comerciais com novas propriedades térmicas, químicas e mecânicas, aumentando a sua aplicabilidade e com possibilidade de se aproveitar materiais descartáveis. Neste trabalho, a modificação química do polipropileno virgem (PP) foi realizada através de reações de sulfonação com ácido sulfúrico concentrado (98%), produzindo o polipropileno sulfonado (PPS1), e com ácido sulfúrico fumegante com 65% de SO<sub>3</sub> livres, produzindo o PPS2, que foram empregados como catalisadores heterogêneos em reações de esterificação do ácido oleico com metanol. Para a síntese do polipropileno sulfonado foi delineado um planejamento fatorial de experimentos 3<sup>k</sup>, com o objetivo de maximizar a eficiência da reação e investigar as contribuições das variáveis de síntese, tempo e proporção polímero:agente sulfonante. Os materiais modificados e o PP foram caracterizados através de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise elementar (AE), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e medidas da capacidade de troca iônica (CTI). Os resultados mostraram que os dois agentes de sulfonação foram eficazes para promover a funcionalização do PP, sendo o ácido sulfúrico fumegante capaz de promover uma maior modificação química no polímero. A avaliação dos materiais modificados como catalisadores sólidos, demonstrou que tanto o PPS1 quanto o PPS2 possuem atividade catalítica satisfatória em reações de esterificação do ácido oleico com o metanol, apresentando inclusive maiores conversões que a resina de troca iônica comercial, Amberlyst 15. Em condições otimizadas, a esterificação catalisada pelo PPS2, realizada a 100 °C, empregando 4% (m/m) de catalisador e razão molar álcool:ácido oleico de 19,5:1, promoveu uma conversão de 96,56% em 5 horas de reação, enquanto o processo catalisado pelo PPS1 proporcionou uma conversão de 84,86% no tempo reacional de 3 horas, com uma razão molar álcool:ácido oleico de 10:1, a 90 °C e uma massa de catalisador de 5% em relação ao óleo de partida. Os ensaios de reuso revelaram que os materiais, após regeneração ácida, são estruturalmente e cataliticamente estáveis mesmo após 10 ciclos de reação, podendo ser reciclados e reutilizados sem diminuição significativa de suas atividades. O estudo cinético das reações catalisadas pelo PPS1 e PPS2 mostrou que o modelo de pseudo primeira ordem se ajustou melhor aos dados experimentais, com um aumento da velocidade das reações, em relação ao processo não catalisado, de 58,51 e 44,91 vezes, respectivamente. Portanto, os resultados deste trabalho evidenciaram que as condições empregadas para a sulfonação do PP foram satisfatórias para produzir materiais com características ácidas necessárias para catalisar as reações de esterificação metílica do ácido oleico, visando a produção de biodiesel.

**Palavras-chave:** Polipropileno Sulfonado, Catálise Heterogênea, Esterificação, Ácido Oleico, Biodiesel.

## Abstract

---

Surface functionalization of polymers is an alternative way to modify the hydrophilic/hydrophobic character of a material. As a result of this process, it is possible to develop commercial polymers with new thermal, chemical and mechanical properties, increasing their applicability and with the possibility of using disposable materials. In this work, the chemical modification of pristine polypropylene (PP) was carried out through sulfonation reactions with concentrated sulfuric acid (98%), producing sulfonated polypropylene (PPS1), and with fuming sulfuric acid with 65% free SO<sub>3</sub>, producing the PPS2, which were used as heterogeneous catalysts in esterification reactions of oleic acid with methanol. For in relation to the synthesis of sulfonated polypropylene, a 3<sup>k</sup> factorial design was outlined, to maximize the efficiency of the reaction and to investigate the contributions of the variables of synthesis, time and polymer:sulfonating agent. The modified materials and the PP were characterized by spectroscopy in the infrared region (FTIR), elementary analysis (EA), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and ion exchange capacity measurements (IEC). The results showed that the two sulfonation agents were effective to promote the functionalization of PP, with the fuming sulfuric acid capable of promoting a greater chemical modification in the polymer. The evaluation of the modified materials as solid catalysts showed that both PPS1 and PPS2 have satisfactory catalytic activity in esterification reactions of oleic acid with methanol, showing even greater catalytic efficiency than the commercial ion exchange resin, Amberlyst 15. Under optimized conditions, the esterification catalyzed by PPS2, carried out at 100 °C, using 4% (w/w) of catalyst and alcohol:oleic acid molar ratio of 19.5:1, a conversion of 96.56% was obtained in 5 hours of reaction, while the process catalyzed by PPS1 provided a conversion of 84.86% in a reaction time of 3 hours, with alcohol:oleic acid molar ratio of 10:1, at 90 °C and a catalyst mass of 5% the starting oil. The reuse tests revealed that the materials, after acid regeneration, are structurally and catalytically stable even after 10 reaction cycles and can be recycled and reused without significantly reducing their activities. The kinetic study of the reactions catalyzed by PPS1 and PPS2 showed that the pseudo first order model fitted better to the experimental data, with an increase in reaction rate, in relation to the non-catalyzed process, of 58.51 and 44.91 times, respectively. Therefore, the results of this work showed that the conditions employed for the sulfonation of PP were satisfactory to produce materials with acidic characteristics necessary to catalyze the methyl esterification reaction of oleic acid, aiming at the production of biodiesel.

**Keywords:** Sulfonated Polypropylene, Heterogeneous Catalysis, Esterification, Oleic Acid, Biodiesel.

## Lista de Figuras

---

Figura 1: Reação simplificada de polimerização do propeno.....	30
Figura 2: Configuração do polipropileno segundo a sua taticidade.....	33
Figura 3: Difrátogramas indicando o polimorfismo encontrado no polipropileno: (a) forma $\alpha$ ; (b) forma $\beta$ e (c) forma $\gamma$ .....	35
Figura 4: Incorporação de grupos de ácido sulfônico na cadeia polimérica.....	37
Figura 5: Progresso da reação de sulfonação.....	38
Figura 6: Mecanismo de sulfonação do polipropileno proposto por Kaneko e Sato.....	40
Figura 7: Formação de $\beta$ -sultonas, a partir do mecanismo proposto por Kaneko e Sato.....	40
Figura 8: Formação de grupos sulfônicos a partir da desestabilização da $\beta$ -sultona.....	41
Figura 9: Formação de sulfato de alquil hidrogênio pela adição de $H_2SO_4$ à ligação $C=C$ .....	42
Figura 10: Produção de biodiesel por matéria-prima (%).....	47
Figura 11: Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel em 2020.....	49
Figura 12: Percentual das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel na região Sudeste no ano de 2020.....	51
Figura 13: Fórmula estrutural do ácido oleico.....	51
Figura 14: Reação de transesterificação de triacilglicerol.....	54
Figura 15: Mecanismo de transesterificação catalisada por ácidos.....	55
Figura 16: Mecanismo de transesterificação catalisada por bases.....	56
Figura 17: Reação simplificada de esterificação para produção de biodiesel.....	58
Figura 18: Mecanismo de esterificação dos ácidos graxos.....	59
Figura 19: Esterificação do ácido oleico com metanol em presença de catalisador ácido.....	69
Figura 20: Aspecto físico do polipropileno virgem em pellets.....	73
Figura 21: Aparato experimental utilizado para as reações de esterificação.....	85
Figura 22: Distribuição granulométrica cumulativa das partículas de polipropileno em pellets.....	92
Figura 23: Distribuição granulométrica cumulativa das partículas de polipropileno triturado.....	93
Figura 24: Comparação do tamanho das partículas do polipropileno virgem em pellets e triturado.....	94

Figura 25: Gráficos de Pareto, resultante do planejamento fatorial $3^k$ com ponto central, que avalia os efeitos das variáveis e suas interações na CTI do PPS1: efeitos estimados (a) e efeitos estimados padronizados (b).....	99
Figura 26: (a) Distribuição aleatória de resíduos para o modelo proposto e (b) Teste de normalidade para os resíduos.....	102
Figura 27: CTI do PPS1 observada no experimento versus valor previsto no modelo de regressão multivariada.....	103
Figura 28: (a) Superfície de resposta e (b) Gráfico de contorno obtidos a partir dos resultados do planejamento experimental realizado para a síntese do PPS1.....	104
Figura 29: Gráficos de Pareto, resultante do planejamento fatorial $3^k$ com ponto central, que avalia os efeitos das variáveis e suas interações na CTI do PPS2: efeitos estimados (a) e efeitos estimados padronizados (b).....	106
Figura 30: (a) Distribuição aleatória de resíduos para o modelo proposto e (b) Teste de normalidade para os resíduos.....	109
Figura 31: CTI do PPS2 observada no experimento versus valor previsto no modelo de regressão multivariada.....	111
Figura 32: (a) Superfície de resposta e (b) Gráfico de contorno obtidos a partir dos resultados do planejamento experimental realizado para a síntese do PPS2.....	112
Figura 33: Aspecto físico do polipropileno triturado antes (a) e após (b) a reação de sulfonação.....	113
Figura 34: Espectro de infravermelho das amostras de PP, PPS1 e PPS2, na região entre 4000 a $400\text{ cm}^{-1}$ .....	114
Figura 35: Ampliação do espectro de infravermelho das amostras de PP e PPS modificados com ácido sulfúrico concentrado e fumegante, na região de 1850 a $400\text{ cm}^{-1}$ .....	116
Figura 36: Microscopia eletrônica de varredura da superfície do PP (a), PPS1 (b) e do PPS2 (c) na ampliação de 500 x.....	122
Figura 37: a) Imagem MEV com a identificação dos pontos do EDS para o PP; b) Espectro EDS; c) Mapa de distribuição dos principais elementos encontrados na superfície do polímero.....	124
Figura 38: a) Imagem MEV com a identificação dos pontos do EDS para o PPS1; b) Espectro EDS; c) Mapa de distribuição dos principais elementos encontrados na superfície do polímero.....	125

Figura 39: a) Imagem MEV com a identificação dos pontos do EDS para o PPS2; b) Espectro EDS; c) Mapa de distribuição dos principais elementos encontrados na superfície do polímero.....	126
Figura 40: Difrátogramas comparativos das amostras de PP, PPS1 e PPS2.....	128
Figura 41: Difrátograma representativo para o cálculo da estimativa do grau de cristalinidade através do método de ajuste de picos para o PP.....	129
Figura 42: Difrátograma representativo para o cálculo da estimativa do grau de cristalinidade através do método de ajuste de picos para o PPS1.....	130
Figura 43: Difrátograma representativo para o cálculo da estimativa do grau de cristalinidade através do método de ajuste de picos para o PPS2.....	131
Figura 44: Curvas de DSC das amostras PP, PPS1 e PPS2, primeira (a) e segunda (b) varredura.....	132
Figura 45: Curvas de TGA (a) e DTG (b) para o PP, PPS1 e PPS2.....	136
Figura 46: Espectros de FTIR do ácido oleico e do oleato de metila.....	140
Figura 47: Espectros de FTIR das amostras de biodiesel obtidas utilizando PPS1 como catalisador em tempos reacionais variando de 0,5 a 7h (a) e ampliação da região correspondente à banda de carbonila do éster e do ácido carboxílico (b).....	141
Figura 48: Espectros de FTIR das amostras de biodiesel obtidas utilizando PPS2 como catalisador em tempos reacionais variando de 0,5 a 7h (a) e ampliação da região correspondente à banda de carbonila do éster e do ácido carboxílico (b).....	142
Figura 49: Esquema para calcular a porcentagem do ácido carboxílico e do éster pelo FTIR.....	144
Figura 50: Comparativo dos resultados de conversão do ácido oleico em oleato de metila da reação catalisada por PPS1, obtidos por FTIR e determinação do IA, em função do tempo.....	148
Figura 51: Comparativo dos resultados de conversão do ácido oleico em oleato de metila da reação catalisada por PPS2, obtidos por FTIR e determinação do IA, em função do tempo.....	148
Figura 52: Comparativo dos resultados de conversão em éster, obtidos por FTIR (a) e determinação do IA (b), em função do tempo, para os catalisadores PPS1 e PPS2.....	149
Figura 53: Efeito do tempo na conversão das reações de esterificação catalisadas pelo PPS1 (a) e PPS2 (b).....	153
Figura 54: Efeito da razão molar A:AO na conversão das reações de esterificação catalisadas pelo PPS1 (a) e PPS2 (b).....	155

Figura 55: Efeito da temperatura na conversão das reações de esterificação catalisadas pelo PPS1 (a) e PPS2 (b).....	156
Figura 56: Efeito da quantidade de catalisador na conversão das reações de esterificação catalisadas pelo PPS1 (a) e PPS2 (b).....	157
Figura 57: Espectros de FTIR das amostras de biodiesel obtidas utilizando PPS1 e PPS2 como catalisadores nas melhores condições experimentais encontradas (a) e ampliação da região correspondente à banda de carbonila do éster e do ácido carboxílico (b).....	160
Figura 58: Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do ácido oleico e ampliação da região de 1,90 – 3,85 ppm.....	162
Figura 59: Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do oleato de metila produzido na reação catalisada pelo PPS1 e ampliação da região de 1,90 – 3,85 ppm.....	163
Figura 60: Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do oleato de metila produzido na reação catalisada pelo PPS2 e ampliação da região de 1,90 – 3,85 ppm.....	164
Figura 61: Sinais úteis de RMN de $^1\text{H}$ em clorofórmio deuterado para o ácido oleico (a) e oleato de metila (b).....	165
Figura 62: Espectros de FTIR das amostras de biodiesel obtidas utilizando PPS1 como catalisador em tempos reacionais variando de 0,5 a 7h (a) e ampliação da região correspondente à banda de carbonila do éster e do ácido carboxílico (b).....	168
Figura 63: Espectros de FTIR das amostras de biodiesel obtidas utilizando a Amberlyst 15 (Amb.) como catalisador em tempos reacionais variando de 0,5 a 7h (a) e ampliação da região correspondente à banda de carbonila do éster e do ácido carboxílico (b).....	169
Figura 64: Espectros de FTIR das amostras de biodiesel obtidas sem adição de catalisador (S/C) em tempos reacionais variando de 0,5 a 7h (a) e ampliação da região correspondente à banda de carbonila do éster e do ácido carboxílico (b).....	170
Figura 65: Comparativo dos resultados de conversão das reações realizadas a 90 °C, razão molar A:AO 10:1, em tempos reacionais de 0,5 a 7h, com 5% de catalisador, quando utilizado.....	174
Figura 66: Espectros de FTIR das amostras de biodiesel obtidas empregando o PPS2 como catalisador em tempos reacionais variando de 0,5 a 7h (a) e ampliação da região correspondente à banda de carbonila do éster e do ácido carboxílico (b).....	175
Figura 67: Espectros de FTIR das amostras de biodiesel obtidas empregando a Amberlyst 15 (Amb.) como catalisador em tempos reacionais variando de 0,5 a 7h (a) e ampliação da região correspondente à banda de carbonila do éster e do ácido carboxílico (b).....	176

Figura 68: Espectros de FTIR das amostras de biodiesel obtidas sem adição de catalisador (S/C) em tempos reacionais variando de 0,5 a 7h (a) e ampliação da região correspondente à banda de carbonila do éster e do ácido carboxílico (b).....	177
Figura 69: Comparativo dos resultados de conversão das reações realizadas a 100 °C, razão molar A:AO 19,5:1, em tempos reacionais de 0,5 a 7h, com 4% de catalisador, quando utilizado.....	181
Figura 70: Ajuste linear dos dados cinéticos das reações catalisadas pelo PPS1 (a) e não catalisadas (b) em função do tempo, considerando o modelo de pseudo primeira ordem.....	183
Figura 71: Ajuste linear dos dados cinéticos das reações catalisadas pelo PPS1 (a) e não catalisadas (b) em função do tempo, considerando o modelo de pseudo segunda ordem.....	184
Figura 72: Ajuste linear dos dados cinéticos das reações catalisadas pelo PPS2 (a) e não catalisadas (b) em função do tempo, considerando o modelo de pseudo primeira ordem.....	185
Figura 73: Ajuste linear dos dados cinéticos das reações catalisadas pelo PPS2 (a) e não catalisadas (b) em função do tempo, considerando o modelo de pseudo segunda ordem.....	186
Figura 74: Espectros de infravermelho do PP e das amostras PPS1 e PPS2 submetidas ao primeiro e segundo ciclo de reação, sem tratamento prévio.....	190
Figura 75: Cromatogramas do padrão oleato de metila (a) e dos extratos metanólicos do PPS1 (b) e PPS2 (c) reutilizados sem tratamento prévio.....	191
Figura 76: Teste de lixiviação utilizando o catalisador PPS1. Condições da reação: 90 °C; razão molar álcool:ácido oleico de 10:1 e 5% (m/m) de catalisador.....	193
Figura 77: Teste de lixiviação utilizando o catalisador PPS2. Condições da reação: 100 °C; razão molar álcool:ácido oleico de 19,5:1 e 4% (m/m) de catalisador.....	193
Figura 78: Amostra de biodiesel antes (a) e após filtração (b) do catalisador sólido ácido.....	197
Figura 79: Espectros de FTIR das amostras de biodiesel obtidas nos ensaios de reuso do PPS1, após tratamento ácido (a) e ampliação da região correspondente à banda de carbonila do éster e do ácido carboxílico (b). Condições operacionais: 90 °C; razão molar álcool:ácido oleico de 10:1, 5% (m/m) de catalisador e tempo reacional de 3 horas.....	198
Figura 80: Espectros de FTIR das amostras de biodiesel obtidas nos ensaios de reuso do PPS2, após tratamento ácido (a) e ampliação da região correspondente à banda de carbonila do éster e do ácido carboxílico (b). Condições operacionais: 100 °C; razão molar álcool:ácido oleico de 19,5:1, 4% (m/m) de catalisador e tempo reacional de 5 horas.....	199



Figura 81: Avaliação da reutilização do PPS1 e PPS2 em dez ciclos sucessivos de reação, após lavagem ácida.....201

Figura 82: Cromatogramas dos extratos metanólicos do PPS1 (a) e PPS2 (b) reutilizados, após tratamento ácido.....204

Figura 83: Resina de troca iônica Amberlyst 15 fresca (a), usada uma vez após lavagem ácida (b), usada duas vezes após tratamento ácido (c) e (d).....206

## Lista de Tabelas

---

Tabela 1: Propriedades do polipropileno atático, sindiotático e isotático.....	34
Tabela 2: Composições típicas de ácidos graxos de diferentes tipos de óleos e gordura em percentual de massa (%).....	49
Tabela 3: Diferentes catalisadores heterogêneos ácidos utilizados na esterificação de ácidos graxos para produção de biodiesel.....	68
Tabela 4: Reagentes utilizados nos procedimentos experimentais executados nesse estudo.....	72
Tabela 5: Testes preliminares para análise do efeito da temperatura na CTI do PPS1.....	75
Tabela 6: Testes preliminares para análise do efeito do volume na CTI do PPS1.....	76
Tabela 7: Testes preliminares para análise do efeito do tempo na CTI do PPS1.....	76
Tabela 8: Variáveis independentes, níveis dos fatores e codificação empregada no planejamento da síntese do PPS1.....	78
Tabela 9: Variáveis independentes, níveis dos fatores e codificação empregada no planejamento da síntese do PPS2.....	78
Tabela 10: Matriz de planejamento de experimentos para a maximização da sulfonação do PP com ácido sulfúrico concentrado a 120 °C. Valores codificados e decodificados (entre parênteses).....	79
Tabela 11: Matriz de planejamento de experimentos para a maximização da sulfonação do PP com ácido sulfúrico fumegante à temperatura ambiente. Valores codificados e decodificados (entre parênteses).....	79
Tabela 12: Resultados obtidos com os testes preliminares para análise do efeito da temperatura na CTI do PPS1.....	95
Tabela 13: Resultados obtidos com os testes preliminares para análise do efeito do volume na CTI do PPS1.....	95
Tabela 14: Resultados obtidos com os testes preliminares para análise do efeito do tempo na CTI do PPS1.....	95
Tabela 15: Matriz experimental executada e resultados de CTI obtidos a partir do planejamento fatorial 3 <sup>k</sup> para a síntese do PPS1 a 120 °C.....	97
Tabela 16: ANOVA do planejamento fatorial 3 <sup>k</sup> para a maximização da CTI do PPS1.....	100
Tabela 17: Matriz experimental executada e resultados de CTI obtidos a partir do planejamento fatorial 3 <sup>k</sup> para a síntese do PPS2 à temperatura ambiente.....	105

---

Tabela 18: ANOVA do planejamento fatorial $3^k$ para a maximização da CTI do PPS2.....	108
Tabela 19: Atribuições das principais bandas de FTIR para o polipropileno.....	115
Tabela 20: Atribuições das principais bandas de FTIR para o polipropileno sulfonado.....	116
Tabela 21: Composição elementar determinada para as amostras de PP, PPS1 e PPS2.....	117
Tabela 22: Grau de sulfonação calculado para as amostras de PP, PPS1 e PPS2.....	120
Tabela 23: Capacidade de troca iônica das amostras de PP, PPS1 e PPS2.....	120
Tabela 24: Teor de enxofre, grau de sulfonação e capacidade de troca iônica das amostras de PP, PPS1 e PPS2.....	121
Tabela 25: Resultados obtidos na análise semiquantitativa por EDS dos elementos encontrados nas superfícies do PP, PPS1 e PPS2, em percentual de massa (%).....	127
Tabela 26: Área referente ao halo amorfo (Aa), soma das áreas correspondentes aos picos cristalinos (Ac) e grau de cristalinidade das amostras submetidas à difração de raios X.....	131
Tabela 27: Graus de cristalinidade, temperaturas e variações de entalpias associadas aos eventos endotérmicos presentes nas curvas de DSC, 1ª varredura, para as amostras de PP, PPS1 e PPS2.....	134
Tabela 28: Resumo do comportamento de degradação do PP, PPS1 e PPS2 observados nas curvas de TGA/DTG.....	137
Tabela 29: Resumo das principais propriedades do PP, PPS1 e PPS2.....	138
Tabela 30: Análise quantitativa realizada a partir dos espectros de FTIR dos produtos da esterificação.....	144
Tabela 31: Análise quantitativa realizada a partir da determinação do índice de acidez dos produtos da esterificação.....	146
Tabela 32: Estudo dos efeitos das variáveis tempo, razão molar A:AO, temperatura e quantidade de catalisador na conversão das reações de esterificação catalisadas pelo PPS1.....	151
Tabela 33: Estudo dos efeitos das variáveis tempo, razão molar A:AO, temperatura e quantidade de catalisador na conversão das reações de esterificação catalisadas pelo PPS2.....	152
Tabela 34: Melhores condições reacionais encontradas para os catalisadores testados.....	158
Tabela 35: Diferentes materiais heterogêneos sulfonados utilizados na esterificação do ácido oleico com metanol para produção de biodiesel.....	158
Tabela 36: Principais deslocamentos químicos do ácido oleico e do seu respectivo éster metílico.....	165

---

Tabela 37: Análise quantitativa realizada a partir das análises de RMN de $^1\text{H}$ , FTIR e da determinação do IA dos produtos das reações de esterificação realizadas nas melhores condições experimentais encontradas.....	166
Tabela 38: Análise quantitativa realizada a partir dos espectros de FTIR e da determinação do índice de acidez dos produtos da esterificação obtidos a 90 °C, razão molar A:AO 10:1, 5% m/m de catalisador (quando utilizado).....	171
Tabela 39: Análise quantitativa realizada a partir da determinação do índice de acidez dos produtos da esterificação obtidos a 100 °C, razão molar A:AO 19,5:1, 4% m/m de catalisador (quando utilizado).....	179
Tabela 40: Resultados obtidos através do ajuste linear dos dados cinéticos das reações realizadas nas condições ideais para o PPS1 em função do tempo, considerando os modelos de pseudo 1 <sup>a</sup> e 2 <sup>a</sup> ordem.....	184
Tabela 41: Resultados obtidos através do ajuste linear dos dados cinéticos das reações realizadas nas condições ideais para o PPS2 em função do tempo, considerando os modelos de pseudo 1 <sup>a</sup> e 2 <sup>a</sup> ordem.....	186
Tabela 42: Efeito da reutilização dos catalisadores poliméricos sulfonados, sem nenhuma etapa de regeneração, sobre a conversão do ácido oleico em ésteres metílicos.....	188
Tabela 43: Capacidade de troca iônica e teor de enxofre dos catalisadores sulfonados submetidos aos dois ciclos sequenciais de reação, sem tratamento prévio.....	189
Tabela 44: Conversões encontradas nos testes de lixiviação para as reações de esterificação catalisadas por PPS1 e PPS1.....	194
Tabela 45: Concentração de enxofre obtida por FRX para as amostras de ácido oleico e biodiesel produzidas pelas reações de esterificação catalisadas por PPS1 e PPS1.....	195
Tabela 46: Efeito da reutilização do PPS1 e PPS2, após lavagem ácida, sobre a conversão do ácido oleico em ésteres metílicos.....	200
Tabela 47: Comparativo da capacidade de troca iônica e teor de enxofre dos catalisadores sulfonados submetidos aos ciclos sequenciais de reação, com e sem tratamento prévio.....	203
Tabela 48: Efeito da reutilização da Amberlyst 15, com e sem tratamento prévio, sobre a conversão do ácido oleico em ésteres metílicos.....	205

## Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

---

ABIOVE	Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
ABIPLAST	Associação Brasileira da Indústria do Plástico
AE	Análise Elementar
AGL	Ácidos Graxos Livres
Amb.	Amberlyst 15
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANOVA	Análise de Variância
AO	Ácido Oleico
A:AO	Álcool:Ácido Oleico
aPP	Polipropileno Atático
A-36	Amberlyst 36
Cade	Conselho Administrativo de Defesa Econômica
CG-MS	Cromatografia Gasosa Acoplada ao Espectrômetro de Massas
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
CTI	Capacidade de Troca Iônica
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DRX	Difração de Raios X
DTG	Termogravimetria Derivada
DVB	Divinilbenzeno
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X
EPS	Poliestireno Expandido Sulfonado
F	Estatística de Fisher
FTIR	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier
FRX	Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva
GEE	Gases de Efeito Estufa
GL	Graus de Liberdade
GS	Grau de Sulfonação
IA	Índice de Acidez

iPP	Polipropileno Isotático
iPP Homo	Polipropileno Isotático Homopolímero
k	Constante de Velocidade
L	Termo Linear
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MeOH	Metanol
MF-SO <sub>3</sub> H	Rede Metalorgânica à Base de Ferro e Ácido Trimésico Sulfonada
MQ	Média Quadrática
ODS	Objetivo de Desenvolvimento Sustentável
OM	Oleato de Metila
p	Probabilidade de Significância
PDVTA	Poli(divinilbenzeno-co-trialamina)
PD-En-SO <sub>3</sub> H	Poli(divinilbenzeno) com Etilenodiamina Sulfonada
PE	Polietileno
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
PP	Polipropileno
PPS1	Polipropileno Sulfonado com Ácido Sulfúrico Concentrado
PPS2	Polipropileno Sulfonado com Ácido Sulfúrico Fumegante
PS	Poliestireno
PSF	Polissulfona
PSS	Poliestireno Sulfonado
PVC	Policloreto de Vinila
PVA_SSA	Poli(álcool vinílico) com Ácido Sulfosuccínico
Q	Termo Quadrático
RMN - <sup>1</sup> H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RSM	Metodologia de Superfície de Resposta
SAC-SCB	Carvão Ativado Sulfonado Obtido do Bagaço da Cana-de-açúcar
S/C	Sem Catalisador
sPP	Polipropileno Sindiotático
SQ	Soma Quadrática
T <sub>endset</sub>	Temperatura Final Extrapolada

TGA	Análise Termogravimétrica
$T_m$	Temperatura de Fusão
$T_{m\acute{a}x}$	Temperatura de Degradação na Taxa Máxima de Perda de Massa
$T_{onset}$	Temperatura Inicial Extrapolada
$t_R$	Tempo de Retenção
$X_c$	Grau de Cristalinidade
$\bar{d}_{Sauter}$	Diâmetro Médio de Sauter
$\rho$	Densidade Real
$\nu$	Estiramento ou Deformação Axial
$\delta_a$	Deformação Angular Assimétrica
$\delta_s$	Deformação Angular Simétrica
$\delta_H$	Deslocamentos Químicos
$\Delta H_f$	Entalpia de Fusão do Polímero
$\Delta H_f^0$	Entalpia de Fusão do Polímero Considerado 100% Cristalino

# Sumário

---

1. Introdução.....	25
2. Objetivos.....	28
2.1. Objetivo Geral.....	28
2.2. Objetivos Específicos.....	28
3. Fundamentação Teórica.....	29
3.1. POLIPROPILENO.....	29
3.1.1. Histórico do Polipropileno.....	29
3.1.2. Processo de Produção do Polipropileno.....	30
3.1.3. Propriedades e Aplicações do Polipropileno.....	32
3.1.3.1. Estereoregularidade do Polipropileno.....	32
3.1.3.2. Polimorfismo do Polipropileno Isotático.....	34
3.1.3.3. Aplicações do Polipropileno.....	35
3.1.4. Sulfonação de Polímeros.....	36
3.1.4.1. Sulfonação do Polipropileno.....	39
3.2. BIODIESEL.....	44
3.2.1. Aspectos Gerais.....	44
3.2.2. Matérias-primas para a Produção de Biodiesel.....	48
3.2.3. Processos de Obtenção do Biodiesel.....	52
3.2.3.1. Transesterificação.....	54
3.2.3.2. Esterificação.....	57
3.2.4. Catalisadores.....	60
3.2.4.1. Catálise Homogênea para Produção de Biodiesel.....	60
3.2.4.2. Catálise Heterogênea para Produção de Biodiesel.....	61
3.2.4.2.1. Catálise Heterogênea Ácida.....	63
3.2.5. Esterificação com Catalisadores Heterogêneos Ácidos para Produção de Biodiesel.....	66
3.2.6. Estudo Cinético da Reação de Esterificação para Produção de Biodiesel.....	69
4. Procedimento Experimental.....	72
4.1. REAGENTES UTILIZADOS.....	72
4.2. METODOLOGIAS.....	72
4.2.1. Caracterização do Polipropileno Virgem em Pellets.....	72



---

4.2.1.1. Análise Granulométrica.....	73
4.2.1.2. Densidade Real ( $\rho$ ) .....	74
4.2.2. Caracterização do Polipropileno Virgem Triturado.....	74
4.2.3. Sulfonação do Polipropileno.....	75
4.2.3.1. Testes Preliminares para a Síntese do PPS com Ácido Sulfúrico Concentrado (PPS1).75	
4.2.3.2. Testes Preliminares para a Síntese do PPS com Ácido Sulfúrico Fumegante, 65% de SO <sub>3</sub> livres (PPS2).....	77
4.2.3.3. Planejamento Fatorial 3 <sup>k</sup> para a Sulfonação do Polipropileno.....	77
4.2.4. Caracterização do Polipropileno Sulfonado.....	80
4.2.4.1. Densidade Real ( $\rho$ ) .....	80
4.2.4.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....	80
4.2.4.3. Análise Elementar (AE).....	81
4.2.4.4. Grau de Sulfonação (GS).....	81
4.2.4.5. Capacidade de Troca Iônica (CTI).....	81
4.2.4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS).....	82
4.2.4.7. Difração de Raios X (DRX).....	82
4.2.4.8. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	83
4.2.4.9. Análise Termogravimétrica (TGA) .....	84
4.2.5. Testes Catalíticos.....	84
4.2.5.1. Testes Preliminares para a Esterificação do Ácido Oleico Utilizando as amostras de PPS como Catalisadores Ácidos.....	84
4.2.5.2. Avaliação da Influência dos Parâmetros Operacionais na Conversão das Reações de Esterificação Catalisadas pelo PPS1 e PPS2.....	85
4.2.5.2.1. Esterificação do Ácido Oleico Utilizando Diferentes Razões Molares Álcool:Ácido Oleico.....	86
4.2.5.2.2. Esterificação do Ácido Oleico Utilizando Diferentes Temperaturas.....	86
4.2.5.2.3. Esterificação do Ácido Oleico Utilizando Diferentes Quantidades de Catalisadores.....	86
4.2.5.3. Esterificação do Ácido Oleico nas Melhores Condições Experimentais Encontradas para o PPS1 e PPS2.....	87

---

4.2.5.3.1. Esterificação do Ácido Oleico Utilizando a Resina de Troca Iônica Amberlyst como Catalisador Ácido.....	87
4.2.5.3.2. Esterificação do Ácido Oleico sem Adição de Catalisador.....	87
4.2.5.4. Recuperação e Reutilização dos Catalisadores.....	87
4.2.5.4.1. Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG-MS).....	88
4.2.5.4.2. Testes de Lixiviação dos Catalisadores.....	89
4.2.5.4.3. Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX).....	89
4.2.5.5. Determinação da Conversão do Ácido Oleico em Oleato de Metila.....	89
4.2.5.5.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	90
4.2.5.5.2. Índice de Acidez (IA).....	90
4.2.5.5.3. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de <sup>1</sup> H).....	91
5. Resultados e Discussão.....	92
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO PP EM PELLETS.....	92
5.1.1. Análise Granulométrica.....	92
5.1.2. Densidade Real ( $\rho$ ).....	92
5.2. CARACTERIZAÇÃO DO PP TRITURADO.....	93
5.3. SULFONAÇÃO DO POLIPROPILENO.....	94
5.3.1. Testes Preliminares para a Síntese do PPS com Ácido Sulfúrico Concentrado (PPS1)....	94
5.3.2. Planejamento Fatorial 3 <sup>k</sup> para a Sulfonação do Polipropileno com Ácido Sulfúrico Concentrado (PPS1) .....	97
5.3.3. Testes Preliminares para a Síntese do PPS com Ácido Sulfúrico Fumegante, 65% de SO <sub>3</sub> livres (PPS2).....	104
5.3.4. Planejamento Fatorial 3 <sup>k</sup> para a Sulfonação do Polipropileno com Ácido Sulfúrico Fumegante, 65% de SO <sub>3</sub> livres (PPS2).....	105
5.4. CARACTERIZAÇÃO DO POLIPROPILENO SULFONADO.....	112
5.4.1. Aspecto Físico do Polipropileno Sulfonado.....	113
5.4.2. Densidade real ( $\rho$ ).....	113
5.4.3. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	114
5.4.4. Análise Elementar (AE).....	117
5.4.5. Grau de Sulfonação (GS).....	118
5.4.6. Capacidade de Troca Iônica (CTI).....	120

---

5.4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	121
5.4.8. Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS).....	123
5.4.9. Difração de Raios X (DRX).....	128
5.4.10. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	132
5.4.11. Análise Termogravimétrica (TGA).....	135
4.4.12. Principais Propriedades dos Materiais Sulfonados Produzidos.....	138
5.5. TESTES CATALÍTICOS.....	139
5.5.1. Testes Preliminares para a Esterificação do Ácido Oleico Utilizando as amostras de PPS como Catalisadores Ácidos Heterogêneos.....	139
5.5.1.1. Determinação da Conversão do Ácido Oleico em Oleato de Metila.....	139
5.5.1.1.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	139
5.5.1.1.2. Índice de Acidez (IA).....	146
5.5.2. Avaliação da Influência dos Parâmetros Operacionais na Conversão das Reações de Esterificação Catalisadas pelo PPS1 e PPS2.....	150
5.5.2.1. Efeito do Tempo.....	153
5.5.2.2. Efeito da Razão Molar A:AO.....	154
5.5.2.3. Efeito da Temperatura. ....	155
5.5.2.4. Efeito da Quantidade de Catalisador.....	156
5.5.3. Melhores Condições Experimentais Encontradas para as Reações de Esterificação Catalisadas pelo PPS1 e PPS2.....	157
5.5.3.1. Caracterização dos Produtos Obtidos nas Melhores Condições Experimentais Encontradas.....	159
5.5.3.1.1. Análise dos Produtos por FTIR.....	159
5.5.3.1.2. Análise dos Produtos por RMN de <sup>1</sup> H.....	161
5.5.4. Reações de Esterificação nas Melhores Condições Experimentais Encontradas.....	167
5.5.4.1. Reações de Esterificação nas Condições Ideais para o PPS1.....	167
5.5.4.2. Reações de Esterificação nas Condições Ideais para o PPS2.....	174
5.5.4.3. Estudo Cinético das Reações de Esterificação Catalisadas pelo PSS1 e PPS2 nas Melhores Condições Experimentais Encontradas.....	181
5.5.4.3.1. Reações de Esterificação nas Condições Ideais para o PPS1.....	182
5.5.4.3.2. Reações de Esterificação nas Condições Ideais para o PPS2.....	185
5.5.4.4. Reutilização dos Catalisadores Poliméricos Sulfonados.....	187

---

5.5.4.4.1. Ensaio de Reuso com os Catalisadores sem Tratamento.....	187
5.5.4.4.1.1. Caracterização dos Catalisadores Reciclados sem Tratamento.....	189
5.5.4.4.2. Ensaio de Reuso com os Catalisadores após Tratamento Ácido.....	197
5.5.4.4.2.1. Caracterização dos Catalisadores Reciclados após Tratamento Ácido.....	202
5.5.4.4.3. Ensaio de Reuso com a Resina Comercial.....	204
6. Conclusões.....	207
7. Propostas para Trabalhos Futuros.....	211
Referências.....	212
Apêndice A.....	232

# 1. Introdução

---

O polipropileno (PP), conhecido também como polipropeno, de fórmula molecular  $(C_3H_6)_n$ , é um termoplástico polimerizado a partir do gás propileno (propeno), sendo, ao lado do polietileno (PE), umas das poliolefinas mais relevantes existentes no mercado. É um polímero comercial importante, identificado nos materiais através do símbolo triangular de reciclável com um número "5" por dentro e as letras "PP" por baixo, amplamente utilizado pelas indústrias automotivas, de artigos domésticos e moveleira (CHOI; PARK, 2008; TANG *et al.*, 2018).

O polipropileno, em comparação ao PE, poliestireno (PS) e policloreto de vinila (PVC), é uma resina de baixa densidade que apresenta um bom balanço de propriedades elétricas, físicas, químicas, mecânicas e térmicas, e graças à sua versatilidade e baixo custo, é um dos polímeros mais consumidos no mundo (GHOSHAL *et al.*, 2016; OLIVEIRA *et al.*, 2017; MHUMAK; PECHYEN, 2018; HASSAN *et al.*, 2018). No entanto, devido a hidrofobicidade, a sua química de superfície nem sempre é ideal. Em muitos casos práticos, é desejável melhor aderência, molhabilidade ou biocompatibilidade, e tais propriedades só podem ser conferidas por um passo de modificação superficial pós-polimerização (STAKNE *et al.*, 2003). Como resultado, há um crescente interesse em uma nova química capaz de modificar as superfícies desses polímeros (ALI *et al.*, 2017).

O desenvolvimento de tecnologia relacionada a funcionalização superficial de polímeros tem recebido grande atenção devido a sua relevância do ponto de vista da produção de uma variedade de materiais com novas funções (NIU *et al.*, 2015). Matrizes que são tipicamente hidrofóbicas e praticamente inertes passam a apresentar superfícies hidrofílicas dependendo do grupo químico introduzido. Várias técnicas têm sido empregadas na modificação de polímeros, como por exemplo: tratamentos com descargas elétricas, reações químicas, bombardeamento da superfície com feixe de íons, deposição e incorporação de metais, irradiação da superfície e tratamento térmico (SOBREIRA, 2016). Dentre as técnicas empregadas, as reações químicas estão entre os processos mais comuns, sendo a sulfonação um dos procedimentos mais utilizados e de maior eficiência. Um dos aspectos importantes relativo a sulfonação é a possibilidade de criar membranas iônicas altamente condutoras, que podem ser empregadas em dispositivos eletrônicos como separadores em baterias e na área médica como membranas na terapia de hemodiálise, devido a excelente biocompatibilidade adquirida com a

presença dos grupos sulfônicos (WU; LIN; YANG, 2006; LI *et al.*, 2018). Além disso, as resinas sulfônicas também desempenham um papel importante como catalisadores ácidos sólidos em diversas reações orgânicas, incluindo as utilizadas para a produção de biocombustíveis (STRUCK; WIDDECKE, 1996).

O aumento da demanda energética mundial, associado a perspectiva de escassez de combustíveis de origem fóssil, seu alto custo e a necessidade de uma maior atenção com questões ambientais provocaram o rápido avanço em pesquisas que visam o desenvolvimento de tecnologias limpas, assim como a busca por combustíveis alternativos provindos de fontes renováveis, como o biodiesel e o bioetanol (THANGARAJ *et al.*, 2019; BALAJII; NIJU, 2019; CLOHESSY; KWAPINSKI, 2020; MARES *et al.*, 2021).

O biodiesel é um biocombustível definido com uma mistura de ésteres monoalquílicos oriundos de ácidos graxos de cadeias longas (THANGARAJ *et al.*, 2019), que pode ser obtido através de reações de transesterificação e/ou esterificação, via catálise homogênea ou heterogênea, básica ou ácida, além de poder ser produzido também por meio da catálise enzimática (TANG *et al.*, 2019; MARES *et al.*, 2021; YU *et al.*, 2021).

A conversão das reações de produção de biodiesel é normalmente afetada por fatores tais como: razão molar entre álcool:óleo, concentração de catalisador em relação à massa de óleo utilizada, temperatura, tempo de reação e o tipo de catalisador empregado (ABREU; OLIVEIRA; GUERRA, 2010). Dentre os fatores citados, o processo catalítico é fundamental para obtenção do biodiesel sendo objeto de vários estudos (AVHAD; MARCHETTI, 2015). Este tem que ser eficiente na conversão da matéria-prima em biodiesel de forma rápida, com elevada pureza e sem a formação de subprodutos de difícil remoção.

Industrialmente, o biodiesel é produzido através da reação de transesterificação, utilizando-se catalisadores homogêneos alcalinos, que apresentam como fatores relevantes para sua escolha, altos valores de conversão e velocidade de formação dos produtos esperados (ZHANG *et al.*, 2003; BALAJII; NIJU, 2019). Apesar destas vantagens, essa rota apresenta algumas desvantagens que precisam ser superadas para o emprego do processo de forma mais eficiente e competitiva comercialmente com outras fontes de combustíveis. Uma das principais desvantagens deste processo é a dificuldade de empregá-lo em matérias-primas que possuam elevada acidez ou água, uma vez que estes materiais podem formar emulsões, que dificultam a separação dos produtos e ainda geram subprodutos indesejados como o sabão (QI; LIN; FU, 2016). Além disso, catalisadores homogêneos básicos apresentam como inconvenientes o fato de que não podem ser reutilizados e são liberados como solução alcalina que prejudica o meio

ambiente. Diante disso, inúmeros estudos têm sido realizados para mostrar que a substituição desses catalisadores por sólidos ácidos ou básicos pode trazer grandes benefícios produtivos para as indústrias de biocombustíveis (LEE; WILSON, 2015; MARDHIAH *et al.*, 2017).

A catálise heterogênea oferece vantagens técnicas e ambientais em relação à catálise homogênea, pois facilita a purificação dos monoésteres alquílicos e permite a reciclagem do catalisador ao longo de sua vida útil. Além disso, minimiza a geração de efluentes, tornando o processo mais seguro, barato e mais ecológico (MARDHIAH *et al.*, 2017; DECHAKHUMWAT *et al.*, 2020). Porém, alguns desses catalisadores são muito caros ou complicados de preparar, o que limita suas aplicações industriais. Portanto, é fundamental o desenvolvimento de um novo catalisador sólido que não apenas possua alta atividade catalítica e estabilidade, mas também seja barato e possa ser facilmente sintetizado. Nesse sentido, catalisadores poliméricos, como resinas de troca iônica, têm sido citados como catalisadores promissores em reações para a produção de biodiesel (PAN *et al.*, 2017; LIMA *et al.*, 2018; DOURADO, 2019). A reação de esterificação de ácidos carboxílicos de cadeia longa, como o ácido oleico, é interessante nesse contexto, haja vista que este e outros ácidos graxos livres (AGL) podem estar presentes em diferentes quantidades nas reações de transesterificação de óleos vegetais, gorduras animais e também de matérias-primas recicladas, como por exemplo, o óleo de fritura. Nesse processo, os catalisadores ácidos são mais eficientes do que os catalisadores básicos, visto que podem catalisar simultaneamente reações de alcoólise de triacilgliceróis e de esterificação de ácidos graxos, sem a formação de subprodutos de difícil remoção, permitindo assim a utilização de matérias-primas com elevada acidez para produção do biocombustível.

Considerando estes aspectos, nesta pesquisa o polipropileno virgem foi quimicamente modificado através de reações com ácido sulfúrico concentrado e fumegante, para a produção de catalisadores heterogêneos que viabilizassem a síntese de biodiesel, através da reação de esterificação do ácido oleico com metanol. Para comparação da eficiência catalítica dos materiais desenvolvidos, utilizou-se a resina de troca iônica ácida, disponível comercialmente, Amberlyst 15.

## 2. Objetivos

---

### 2.1. OBJETIVO GERAL

- ✓ Modificar por meio de reações de sulfonação o polipropileno virgem, visando a produção de materiais com sítios ativos ácidos e avaliar a aplicação das amostras funcionalizadas como catalisadores heterogêneos em reações de esterificação para produção de monoésteres graxos.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Realizar a modificação química do polipropileno com ácido sulfúrico concentrado e fumegante empregando preliminarmente condições experimentais conhecidas na literatura;
- ✓ Maximizar a eficiência da reação de sulfonação do polipropileno e investigar as contribuições das variáveis de síntese, tempo de reação e razão polímero:agente sulfonante (m/v), através de um planejamento fatorial de experimentos  $3^k$ ;
- ✓ Caracterizar as propriedades físico-químicas dos materiais modificados através das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise elementar (AE), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e medidas da capacidade de troca iônica (CTI);
- ✓ Avaliar a atividade catalítica das amostras de polipropileno sulfonado em reações de esterificação do ácido oleico com metanol;
- ✓ Estudar o efeito das variáveis do processo, tempo, razão molar álcool:ácido oleico, temperatura e quantidade de catalisador na produção do oleato de metila, visando determinar as condições experimentais em que a máxima conversão é obtida para cada catalisador;
- ✓ Comparar o desempenho catalítico dos materiais produzidos com o da resina comercial Amberlyst 15 nos sistemas estudados;
- ✓ Realizar o estudo cinético das reações de esterificação catalisadas pelos polímeros funcionalizados;
- ✓ Investigar a estabilidade dos catalisadores através de ensaios de reuso e propor uma metodologia adequada para sua regeneração.



## 3. Fundamentação Teórica

---

### 3.1. POLIPROPILENO

#### 3.1.1. Histórico do Polipropileno

No início do século XX, o químico belga Leo Baekeland criou a baquelite, primeiro plástico realmente sintético, resultante da reação entre fenol e formaldeído. A partir de 1940, especialmente durante a Segunda Guerra Mundial, a indústria dos plásticos cresceu e foram criados outros, como o dácron (poliéster), o isopor, o poliestireno, o polietileno e o vinil (PIATTI e RODRIGUES, 2005). O polipropileno é um dos plásticos mais novos. Em 1954, Giulio Natta, na Itália, utilizando catalisadores desenvolvidos por Karl Ziegler, sintetizou o polímero pela primeira vez em seu laboratório. Entretanto, dois químicos americanos, Paul Hogan e Robert Banks, que trabalhavam na Phillips Petroleum, reclamaram para si a descoberta do polipropileno. Eles estavam pesquisando formas de converter eteno e propeno em componentes para a gasolina, e no processo conseguiram transformar esses produtos em materiais sólidos, em 1951. Após um longo processo judicial para se definir quem ficaria com a patente da descoberta do PP, em 1981 a justiça julgou que ela seria concedida a Phillips Petroleum, mesmo que Natta tenha sido o primeiro a publicar sua descoberta (KOCISIS, 1999).

A produção comercial de polipropileno começou alguns anos depois de sua descoberta, em 1957, pela empresa Montecatini na Itália, utilizando os catalisadores de Ziegler-Natta (KOCISIS, 1999). Na América Latina, a pioneira na fabricação de polipropileno foi a Polibrasil, em 1978, no Polo Petroquímico de Capuava, o primeiro polo petroquímico no Brasil. Já em 2010, a produção de polipropileno no Brasil estava na mão de duas empresas, Braskem e Quattor. No início do mesmo ano, a Braskem anunciou a compra da Quattor, e em 2011, o Cade (Conselho Administrativo de Defesa Econômica) aprovou essa compra. Atualmente a Braskem conta com cinco plantas de produção do polipropileno no país, sendo duas delas no Rio Grande do Sul, duas no estado de São Paulo e uma no Rio de Janeiro (PETRY, 2011).

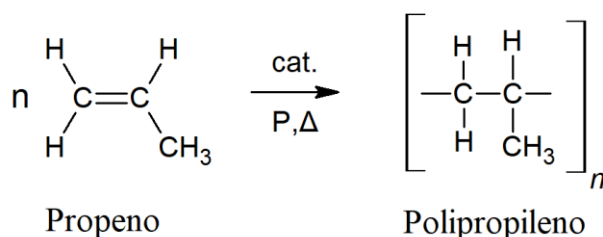
Desde a sua descoberta, o polipropileno se tornou uma das mais importantes resinas termoplásticas da atualidade, continuando ainda como a resina de maior crescimento (TANG *et al.*, 2018). No Brasil, a sua produção tem também uma importância estratégica, por ser um grande consumidor de propeno, gerado nas centrais petroquímicas que só utilizam nafta como insumo básico. Hoje em dia, segundo dados da Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST), o polipropileno é o segundo termoplástico mais consumido no país, atrás apenas

do polietileno, à frente inclusive do policloreto de vinila (ABIPLAST, 2020).

### 3.1.2. Processo de Produção do Polipropileno

O polipropileno é obtido através da polimerização do gás propeno (monômero), um hidrocarboneto insaturado de fórmula molecular  $C_3H_6$ , na presença de um catalisador (BARBALHO, 2012), conforme representação exibida na Figura 1.

Figura 1: Reação simplificada de polimerização do propeno.



Fonte: Adaptado de LIMA, 2015.

O catalisador Ziegler-Natta tradicional ainda é o sistema catalítico mais amplamente usado na indústria de polipropileno. Na história do desenvolvimento desse catalisador, existem cinco gerações e os doadores de elétrons desempenharam um papel importante (QIAO *et al.*, 2011). De acordo com Tokumoto (2003), Ferreira (2015) e Lima (2015), os catalisadores de primeira geração, à base de  $TiCl_3/Al(C_2H_5)_2Cl$ , não eram suficientemente ativos para eliminar a etapa de lavagem do polímero ou de eliminação dos resíduos catalíticos. Então, no início dos anos 70 houve um aprimoramento dos catalisadores à base de  $TiCl_3$ , com o uso de dialquil-éteres, especialmente dibutil-éter e diisooamil-éter, e estes passaram a ser denominados de segunda geração. Os catalisadores de segunda geração apresentavam uma atividade catalítica cinco vezes maior que os de primeira geração e reduziram os níveis de resíduos catalíticos, mas ainda sem ser suficiente para eliminar do processo a etapa de purificação. Uma grande inovação foi obtida com o desenvolvimento da terceira geração de catalisadores, composta por  $TiCl_4$  suportado em  $MgCl_2$ , utilizando um alquilalumínio como cocatalisador e uma ou duas bases de Lewis como doadores de elétrons. Esses sistemas apresentaram como principal vantagem o aumento da estereoespecificidade e atividade, eliminando as etapas de desativação do catalisador e separação da fração atática. No início de 1980, os catalisadores de quarta geração preparados pela fixação do  $TiCl_4$  sobre partículas esféricas de  $MgCl_2$ , com um novo doador interno de elétrons de alquilftalato foi desenvolvido, objetivando a obtenção de polímeros com

partículas com morfologia controlada. No final dos anos 80, a quinta geração de catalisadores caracterizou-se pela descoberta de um novo tipo de doador interno de elétrons. A presença do composto 1,3-diéter tornou dispensável o uso de doadores externos e proporcionou elevado índice de isotaticidade ao polímero e produto, com distribuição de massas molares mais estreita e baixo teor de oligômeros. Atualmente, o catalisador mais utilizado na indústria de PP é o catalisador de quarta geração, que usa ftalato como doador interno de elétrons e composto orgânico de silano como doador externo (QIAO *et al.*, 2011).

Desde o início da produção comercial do PP, surgiram quatro processos de polimerização. Em relação às técnicas, destaca-se: 1) polimerização em suspensão em um solvente, na qual o propileno e o catalisador são dissolvidos em um hidrocarboneto inerte, sob agitação, e as partículas formadas de polipropileno são insolúveis no diluente, podendo ser separadas por centrifugação; 2) polimerização em solução, na qual o produto polimérico é diluído a altas temperaturas e pressões num solvente, possibilitando um controle maior da reação pela viscosidade do meio, mas requerendo muito cuidado e muita energia para remover o diluente do polímero; 3) polimerização em fase gasosa, na qual as partículas do polímero ficam parcialmente suspensas numa corrente ascendente de gás, sem usar diluente líquido, e a reação acontece a partir da superfície do catalisador; e 4) polimerização em massa, na qual o próprio propeno líquido é o meio onde ocorre a reação, o que requer mais cuidado com a troca do calor gerado. Nos dias de hoje, o processo mais empregado para a produção de polipropileno é a polimerização em fase gasosa (CARVALHO; TOLEDO, 2000; BARBALHO, 2012).

Em tempos de busca por tecnologias mais limpas, a necessidade de se estudar matérias-primas renováveis que possam ser utilizadas para a produção de polipropileno é emergente. A Braskem, por exemplo, já conseguiu produzir em escala de laboratório o PP verde, utilizando como matéria-prima a cana-de-açúcar, com as mesmas propriedades do PP obtido do petróleo. Embora já seja possível obter o polipropileno verde, os custos ainda são considerados altos e a melhor forma de produzi-lo ainda está sendo estudada. De um modo geral, a síntese prossegue da seguinte maneira: no laboratório pesquisadores isolam um determinado microrganismo, o qual é modificado geneticamente para que fique apto a produzir propeno. Depois de modificado, o microrganismo é colocado em contato com uma solução que contenha glicose e a partir desse momento ele passa a produzir o propeno, que dará origem ao polipropileno (BRASKEM, 2010).

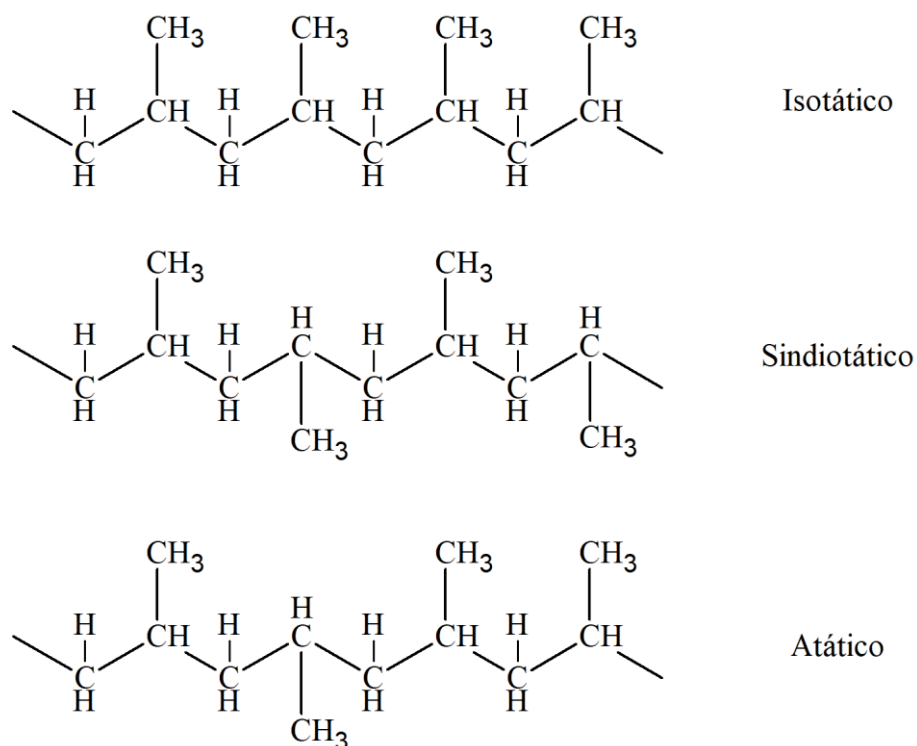
### 3.1.3. Propriedades e Aplicações do Polipropileno

Atualmente, encontram-se no mercado três tipos de polipropileno amplamente comercializados: homopolímero, copolímero randômico (ou aleatório) e copolímero heterofásico (ou simplesmente copolímero). Polipropileno homopolímero é produzido a partir da polimerização unicamente de propeno, não havendo a participação de comonômeros. Na cadeia polimérica do PP podem ser adicionados comonômeros de forma aleatória, usualmente eteno e/ou buteno, a fim de formar o copolímero randômico. Já o copolímero heterofásico apresenta uma fase borracha dispersa na matriz polimérica de polipropileno (EPR – *Ethylene Propylene Rubber*). Cada um destes tipos de PP possui propriedades particulares, o que confere características especiais e aplicações diferentes para cada grupo. Por exemplo, o homopolímero PP possui a maior rigidez, o copolímero heterofásico dispõem da maior resistência ao impacto e o copolímero aleatório apresenta a maior transparência. As principais aplicações do PP homopolímero são para moldagem por injeção, sopro, fibras, filmes e extrusão em geral. Já o PP copolímero randômico é geralmente aplicado para injeção e sopro, além de filmes, enquanto o PP copolímero heterofásico é utilizado para injeção onde se busca elevada resistência ao impacto e transparência não é requisito (LANGHANZ, 2012; ZHANG; BAI; LIU, 2014).

#### 3.1.3.1. Estereoregularidade do Polipropileno

Dependendo da orientação espacial dos grupos metila, o polipropileno pode ter diferentes configurações estruturais, sendo elas: isotática, sindiotática e atática. No polipropileno isotático, conforme apresentado na Figura 2, os grupos metila estão ordenados do mesmo lado da cadeia, no atático não apresentam uma ordem definida (distribuição aleatória) e no sindiotático apresentam uma ordem regular de alternância de sentidos opostos (SPERLING, 2006; KOCSIS; BÁRÁNY, 2019).

Figura 2: Configuração do polipropileno segundo a sua taticidade.



Fonte: ZEN, 2008.

Os estereoisômeros do polipropileno apresentam diferenças no comportamento físico e mecânico. O PP atático (aPP), por exemplo, é um material amorfo, com pouca resistência mecânica, enquanto o PP sindiotático (sPP) possui densidade e temperatura de fusão menores que o PP isotático (iPP). Esse último é a configuração estrutural de maior interesse comercial e suas principais características são: baixo custo, elevada resistência química e a solventes, fácil moldagem, alta resistência à fratura por flexão ou fadiga, boa resistência ao impacto acima de 15 °C e boa estabilidade térmica, porém, possui maior sensibilidade à luz UV e a agentes de oxidação, sofrendo decomposição com maior facilidade (CARDOSO, 2014). As principais propriedades do polipropileno atático, sindiotático e isotático são dadas na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades do polipropileno atático, sindiotático e isotático.

Propriedades	PP		
	Atático	Sindiotático	Isotático
Temperatura de Fusão (°C)	-	135	165
Temperatura de Transição Vítreia (°C)	0	0	-10
Densidade (g cm <sup>-3</sup> )	0,85 – 0,90	0,89 – 0,91	0,92 – 0,94
Solubilidade em Hidrocarbonetos (20 °C)	Alta	Média	Praticamente insolúvel

Fonte: Adaptado de KOCSIS (1999) e MACHADO (2002).

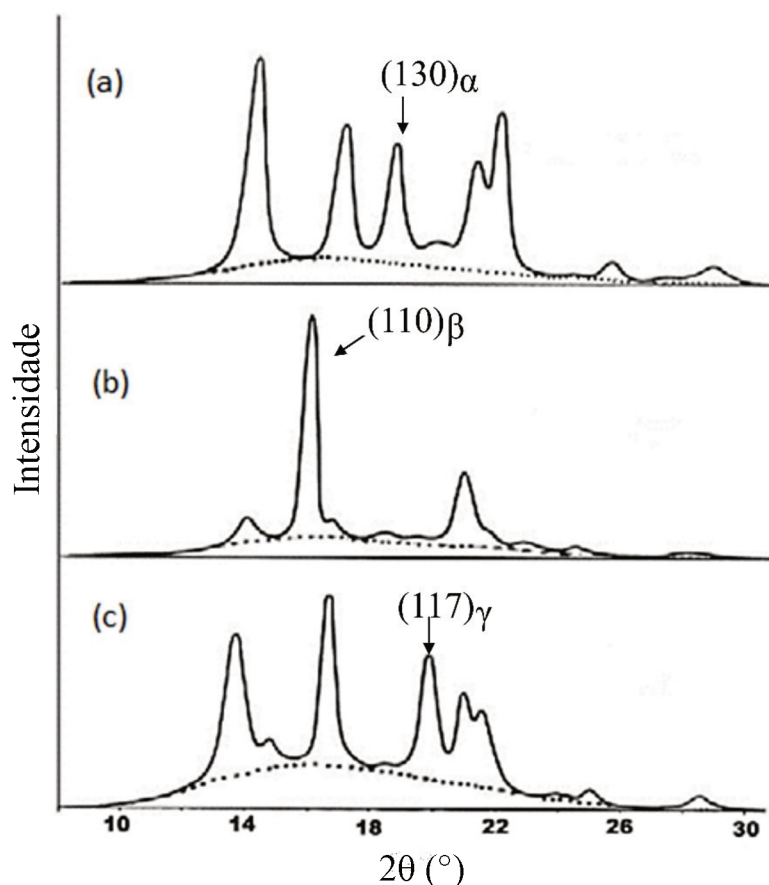
### 3.1.3.2. Polimorfismo do Polipropileno Isotático

A estrutura cristalina do polipropileno isotático é uma das mais complexas entre materiais poliméricos no meio industrial. Isso porque este material pode apresentar diferentes formas morfológicas, caracterizando-se como um composto com características polimórficas, ou seja, pode exibir mais de uma forma cristalina (MACHADO, 2002; CARVALHO, 2008). As principais formas cristalinas do polipropileno isotático são conhecidas como fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , sendo as fases  $\alpha$  e  $\beta$  as mais comuns (VARGA, 1992). As cadeias sob a forma  $\alpha$  de polipropileno isotático formam uma estrutura helicoidal numa célula unitária monoclinica, e é a forma dominante do polipropileno obtido em condições normais de processamento. A forma  $\beta$ , com uma célula unitária hexagonal, é obtida em condições específicas, sendo termodinamicamente menos estável que a forma  $\alpha$ , porém com uma taxa de crescimento maior (VLEESHOUWERS, 1997). É geralmente encontrada em amostras que sofreram deformação mecânica, por exemplo, durante a conformação de produtos extrusados ou injetados. Já a presença da fase  $\gamma$ , que possui uma estrutura cristalina ortorrômbica, é pouco comum em amostras de polipropileno produzidas com parâmetros operacionais tradicionais, tendo em vista que para sua obtenção é necessária a utilização de homopolímero de baixa massa molecular oriundo de catálise homogênea e copolímeros aleatórios processados sob altas pressões (HANAMOTO, 2005; CARVALHO, 2008).

As modificações cristalinas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  do iPP podem ser prontamente identificadas a partir de seus padrões de difração de raios X, conforme mostrado na Figura 3. As formas  $\alpha$  e  $\gamma$  mostram perfis de difração semelhantes, em que a principal diferença consiste na reflexão

(130) $_{\alpha}$  em  $2\theta \sim 18,6^{\circ}$  para a forma  $\alpha$ , e na reflexão (117) $_{\gamma}$  em  $2\theta \sim 20,0^{\circ}$  para a forma  $\gamma$ . A forma  $\beta$  mostra apenas duas reflexões fortes, a mais intensa correspondendo a (110) $_{\beta}$  em  $2\theta \sim 16,1^{\circ}$  (KOCSIS; BÁRÁNY, 2019).

Figura 3: Difratoogramas indicando o polimorfismo encontrado no polipropileno: (a) forma  $\alpha$ ; (b) forma  $\beta$  e (c) forma  $\gamma$ .



Fonte: Adaptado de MACHADO, 2002.

### 3.1.3.3. Aplicações do Polipropileno

O polipropileno tem muitas vantagens entre os polímeros de uso geral, incluindo seu preço relativamente baixo, a não toxicidade, boas propriedades mecânicas, reciclabilidade e resistência a muitos produtos químicos (CHOI; PARK, 2008; MARIANO; FREITAS; MENDES, 2021). Assim, a sua aplicação na indústria é ampla, podendo ser utilizado desde a produção de embalagens e recipientes para produtos domésticos, até para confecção de paraquedas, painéis e revestimentos de automóveis. Pode ser empregado também para a produção de utensílios hospitalares descartáveis, brinquedos, eletrodomésticos, fitas adesivas, fraldas,

absorventes, tubos para saneamento e para carga de canetas esferográficas (MACHADO, 2002; CHOI; PARK, 2008). No seu conjunto, a indústria automobilística é a grande consumidora de polipropileno, sendo que alguns automóveis utilizam entre 60 e 90 quilogramas de plástico, dependendo do modelo (CARVALHO; TOLEDO, 2000; ZEN, 2008).

Os materiais poliméricos, em geral, têm propriedades únicas e são amplamente utilizados em vários sistemas industriais, como os mencionados anteriormente. No entanto, devido à baixa energia superficial, falta de locais reativos e oxidação térmica, as propriedades do polipropileno são insuficientes para algumas aplicações (CHEIKH *et al.*, 2002; MATOS; SANSIVIERO; LAGO, 2010). Portanto, a modificação química da sua superfície, para introduzir novas propriedades, torna-se muito relevante (ECEVIT, 2004).

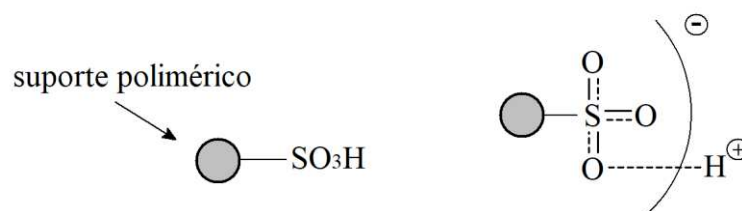
Polímeros funcionalizados têm ganhado grande importância para aplicações industriais e em muitos campos da pesquisa científica, e sua importância continuará a aumentar, devido à variedade de possíveis modificações de suas propriedades químicas e físicas. Diversas abordagens têm sido propostas para modificar polímeros, incluindo irradiação UV, oxidação química, tratamento com plasma e também a funcionalização química com diferentes agentes de sulfonação para incorporação de grupos de ácido sulfônico na matriz polimérica (LEE *et al.*, 2010; HASSAN *et al.*, 2018).

### **3.1.4. Sulfonação de Polímeros**

As técnicas de tratamento químico e físico desempenham papéis importantes na modificação da superfície do polímero. A sulfonação, um tratamento químico único que incorpora o ácido sulfônico na cadeia polimérica, conforme ilustrado na Figura 4, pode aumentar a hidrofilia, a condutividade iônica e melhorar a solubilidade do polímero em sistemas aquosos ou de alta polaridade (LEE *et al.*, 2010; DOURADO, 2019). A sulfonação é definida como uma reação química eletrofílica caracterizada pela introdução do grupo  $-SO_3H$  em uma molécula de um composto orgânico, pela formação de uma ligação química com um átomo de carbono ou, menos frequentemente, com um átomo de nitrogênio (KUCERA; JANCAR, 1998). Na maioria das vezes o substrato trata-se de uma molécula com ligações insaturadas ou portadoras de anel aromático, o que aumenta a reatividade da mesma e facilita este tipo de reação (SOUZA, 2012).



Figura 4: Incorporação de grupos de ácido sulfônico na cadeia polimérica.



Fonte: Adaptado de REZENDE *et al.*, 2005.

Segundo Kucera e Jancar (1998) existe uma diferença substancial entre o mecanismo de sulfonação de um composto aromático e alifático: o processo de sulfonação acontece muito mais facilmente em compostos aromáticos, ainda que nestes a energia de dissociação da ligação C-H seja de  $428 \text{ kJ mol}^{-1}$ , e nos alifáticos de  $374\text{-}384 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Somado a isso, um, dois ou três grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  podem ser anexados ao átomo de carbono da cadeia alifática, enquanto apenas um grupo pode ser incorporado ao átomo de carbono do anel aromático (SOUZA, 2012).

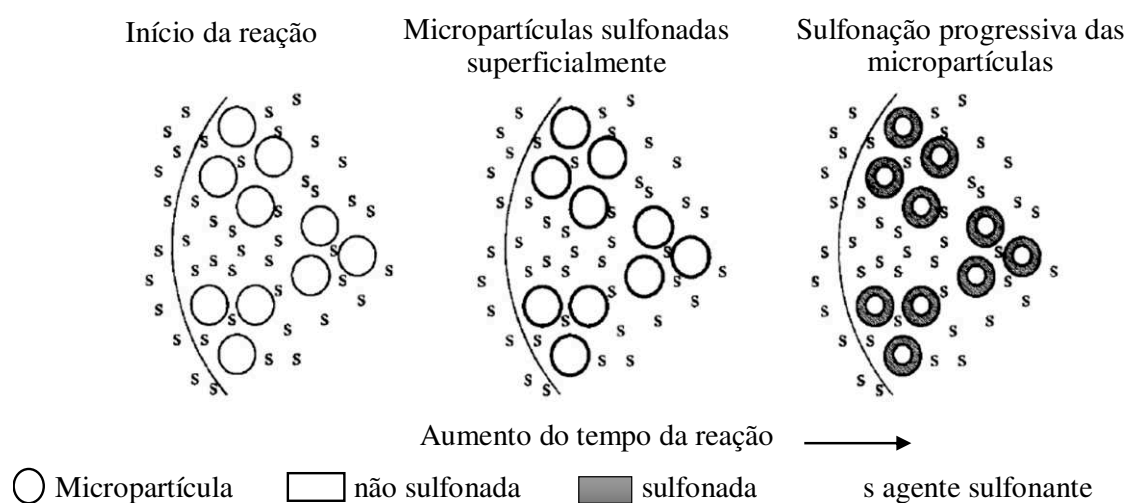
Devido às suas interessantes propriedades químicas, físicas e mecânicas, os polímeros sulfonados são utilizados satisfatoriamente em várias aplicações industriais, como por exemplo, para a produção de misturas compatíveis de polímeros não miscíveis, materiais de troca iônica, membranas para osmose reversa e ultrafiltração, plastificantes para concreto e compósitos condutores, purificação de água e dessalinização, entre outros (BRANDÃO *et al.*, 2005; DESAI; SHENOY; GOGATE, 2008). Um desenvolvimento muito bem-sucedido do polímero sulfonado é o Nafion (DuPont), um polímero de ácido perfluorossulfônico que tem sido utilizado como separador em células a combustível (LEE *et al.*, 2010).

Os polímeros podem ser sulfonados empregando uma grande variedade de reagentes de diferentes reatividades, seletividades, com potenciais reações secundárias e custo variados. Os agentes sulfonantes que apresentam melhor capacidade de sulfonação são os derivados do trióxido de enxofre, como ácido sulfúrico concentrado, alquilsulfatos, acilsulfatos, ácido sulfúrico fumegante, ácido clorosulfônico, ácido fluorsulfônico, complexos de  $\text{SO}_3$ , dentre outros. Estes são reagentes eletrofílicos agressivos, que reagem rapidamente com qualquer composto orgânico que contenha um grupo eletrodoador (KUCERA; JANCAR, 1998; SOUZA, 2012).

A sulfonação de um polímero pode ser realizada por meio de uma reação heterogênea (o polímero e o agente sulfonante estão em fases diferentes) ou por uma reação homogênea (substrato e agente sulfonante presentes na mesma fase). A maioria das reações de sulfonação

que ocorrem após a polimerização são conduzidas em meio homogêneo, e, portanto, são limitadas pela solubilidade dos polímeros, que, em geral, são solúveis em ácidos fortes e solventes orgânicos clorados (ANDRADE; BEZERRA; CALADO, 2019). O acetilsulfato, um agente sulfonante do tipo acilsulfato, é um reagente com poder de oxidação mais brando e é bastante utilizado nas rotas de sulfonação homogênea (SOUZA, 2012). Uma alternativa para a sulfonação sem o emprego de solventes é a sulfonação heterogênea. Essa ocorre com o polímero em seu estado natural (sólido) imerso em uma solução contendo o agente sulfonante (ANDRADE, 2017). Neste caso é interessante que a área de contato do sólido seja a maior possível, pois a reação estará limitada à interação entre o polímero e o reagente responsável pela sulfonação (KUCERA, 2001), conforme mostrado na Figura 5.

Figura 5: Progresso da reação de sulfonação.



Fonte: Adaptado de STRUCK e WIDDECKE, 1996.

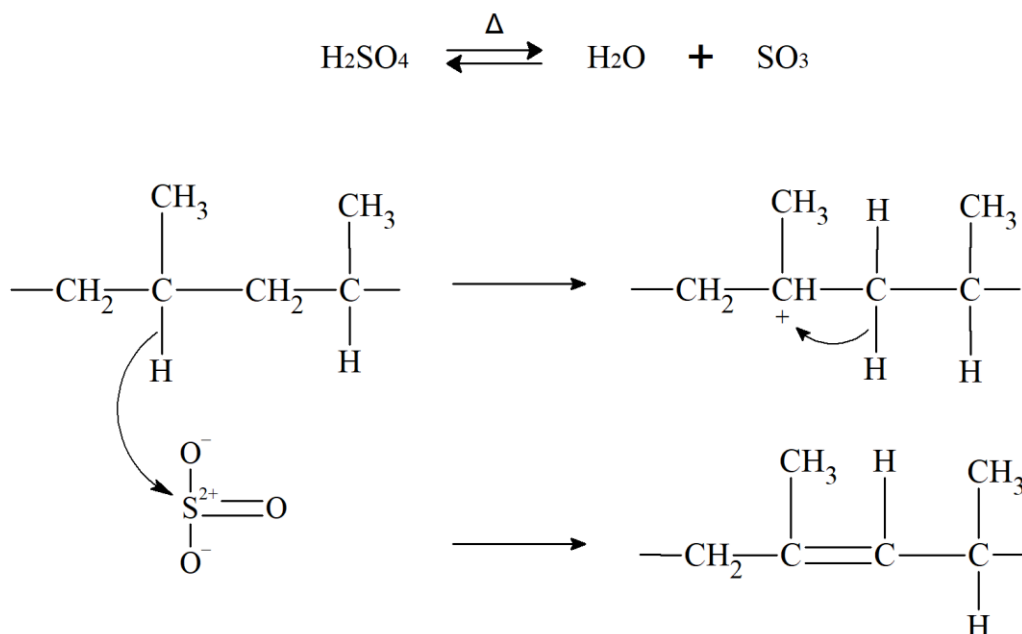
A reação de sulfonação leva, na maioria dos casos, a uma distribuição randômica dos grupos ácido-sulfônicos ao longo da cadeia polimérica, dificultando assim o controle do grau de sulfonação (BECKER, 2007). Porém, é sabido que esse tipo de processo proporciona um melhor rendimento a temperaturas e tempos maiores de reação, especialmente no caso da sulfonação para níveis mais elevados. No entanto, a formação de sulfona, grupo  $-S-O-S$  (ligações cruzadas), também é favorecida em altas temperaturas, o que pode ser indesejável (KUCERA; JANCAR, 1998). Além disso, a concentração do agente sulfonante influencia o curso da sulfonação, sendo preferível concentrações maiores do reagente. Em suma, o controle

da qualidade do agente sulfonante, do tempo e da temperatura da reação permitem alterar o grau de sulfonação do material modificado.

#### **3.1.4.1. Sulfonação do Polipropileno**

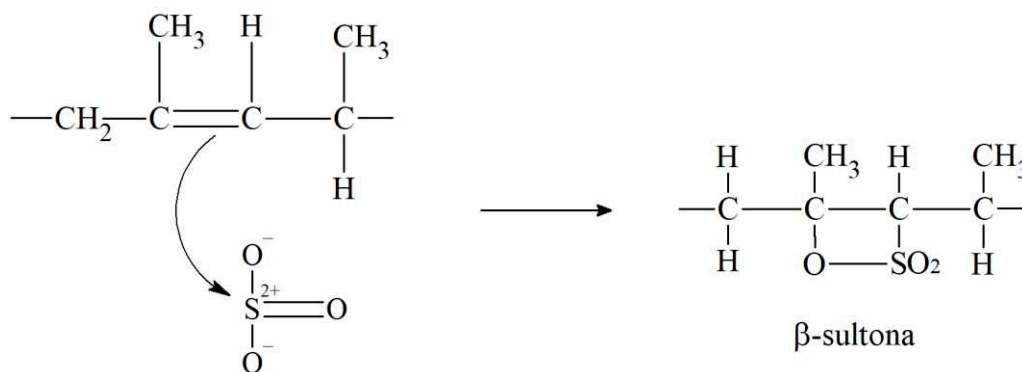
Polipropileno sulfonado pode ser obtido através da rota heterogênea, com a adição do PP sólido ao agente sulfonante. Relatos sobre a sulfonação do PP foram unânimes em afirmar que a reação incorporou grupos de ácidos sulfônicos à cadeia do polímero, embora existam diferenças nos mecanismos propostos (KANEKO; SATO, 2005). Para o polipropileno, a sulfonação é tipicamente uma reação eletrofílica, na qual os átomos de oxigênio do grupo  $\text{SO}_3$ , mais eletronegativos, atraem a densidade eletrônica do átomo de enxofre, e este atua como centro eletrofílico (TADA; ITO, 1997; KUCERA; JANCAR, 1998). Kaneko e Sato (2005) propuseram que durante a reação do PP com ácido sulfúrico, o  $\text{SO}_3$  polarizado abstrai um íon hidreto do PP, produzindo um carbocátion, conforme mostrado na Figura 6. Devido à preferência pela formação de uma carbocátion mais estável, o produto resultante será o carbocátion terciário, que é mais estável que o secundário ou primário que seria produzido pela abstração de hidreto do carbono secundário ou primário, respectivamente. O carbocátion formado é tão reativo que, segundo os autores, uma ligação dupla é criada pela perda de um próton do carbono de metileno adjacente. Nesta criação da dupla ligação, existem duas rotas possíveis para a perda do próton: do carbono de metileno adjacente ou do metílico. Como a regra de Saytzeff afirma que o alceno mais substituído é preferido na ordem de estabilidade, ela pode ser aplicada a este caso, e a estrutura mostrada na Figura 6 é provavelmente a gerada predominantemente (KANEKO; SATO, 2005).

Figura 6: Mecanismo de sulfonação do polipropileno proposto por Kaneko e Sato.



Fonte: Adaptado de KANEKO e SATO, 2005.

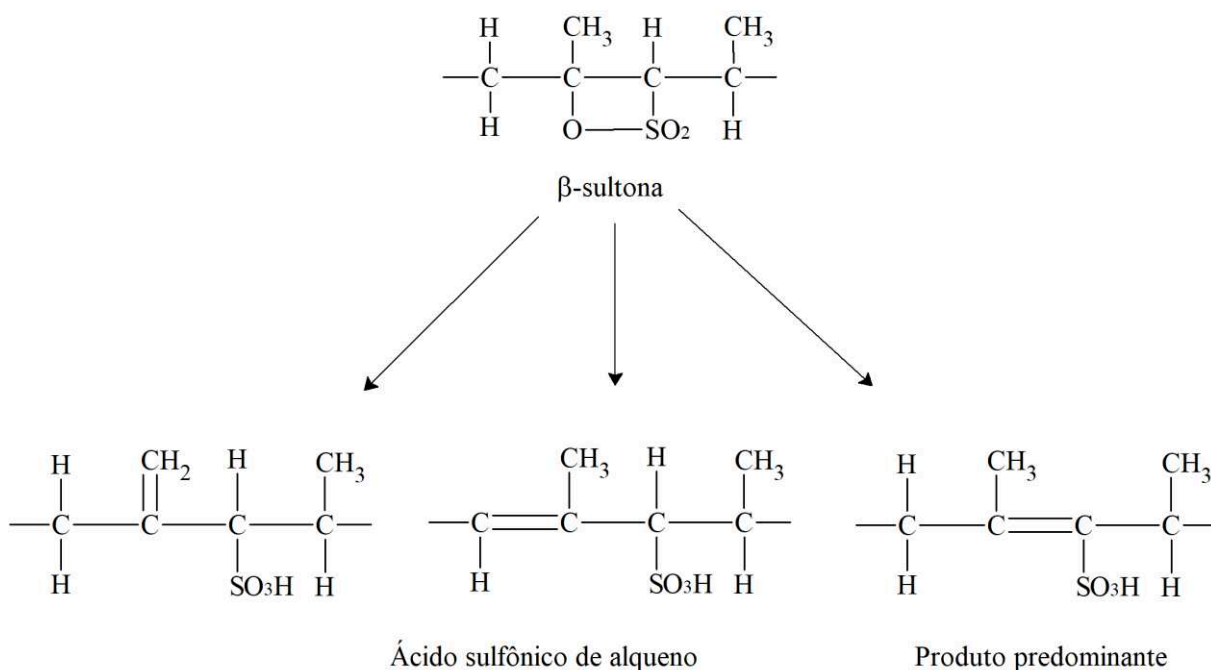
Os elétrons  $\pi$  da ligação dupla  $\text{C}=\text{C}$  fornecem um excelente sítio nucleofílico e reagem prontamente com um eletrófilo. Portanto as ligações duplas  $\text{C}=\text{C}$  sofrem prontamente reações de adição eletrofílica. Como o  $\text{SO}_3$  é um eletrófilo muito forte, a reação de adição eletrofílica do  $\text{SO}_3$  à ligação dupla  $\text{C}=\text{C}$  pode prosseguir, segundo Kaneko e Sato (2005), através de uma reação de cicloadição, resultando na formação da  $\beta$ -sultona, como mostrado na Figura 7.

Figura 7: Formação de  $\beta$ -sultonas, a partir do mecanismo proposto por Kaneko e Sato.

Fonte: Adaptado de KANEKO e SATO, 2005.

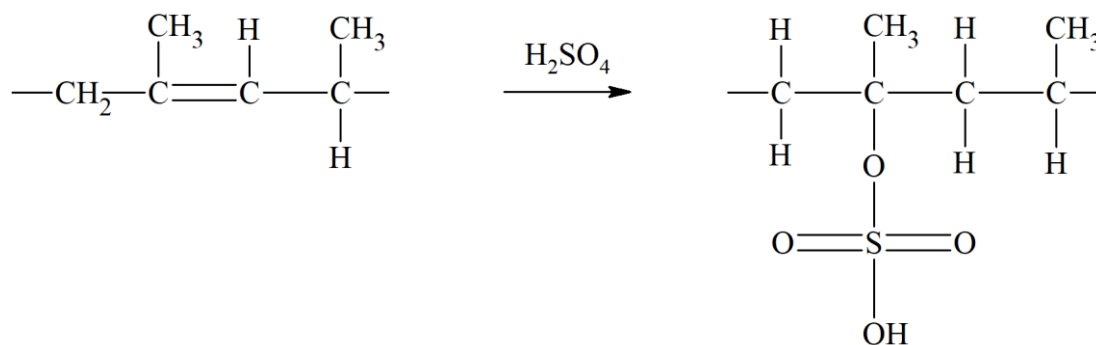
Geometricamente, a  $\beta$ -sultona instável pode ser convertida em ácidos alquenosulfônicos, de acordo com a Figura 8, pela quebra da estrutura do anel sem a formação de sultonas mais estáveis ( $\gamma$ - e  $\delta$ -sultonas) (KANEKO; SATO, 2005).

Figura 8: Formação de grupos sulfônicos a partir da desestabilização da  $\beta$ -sultona.



Fonte: Adaptado de KANEKO e SATO, 2005.

Dadas as condições de sulfonação, segundo Kaneko e Sato (2005), o mecanismo da reação pode ir por um outro caminho. A ligação  $\text{C}=\text{C}$  formada no início da reação (Figura 6) pode sofrer a adição de ácido sulfúrico ao invés da cicloadição (Figura 7). Espera-se que a ligação insaturada reaja com ácido sulfúrico para produzir sulfatos de alquil hidrogênio, conforme mostrado na Figura 9. A orientação da adição de ácido sulfúrico seguirá a regra de Markovnikov (KANEKO; SATO, 2005).

Figura 9: Formação de sulfato de alquil hidrogênio pela adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à ligação C=C.

Fonte: KANEKO e SATO, 2005.

A modificação química do PP, através da reação de sulfonação, tem sido investigada na literatura há bastante tempo. Tada e Ito (1997) estudaram a sulfonação superficial do polipropileno com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado a quente (90 a 120 °C) por vários tempos (15-90 min), e os resultados indicaram que a sulfonação seguida por ligeira oxidação e formação de ligações insaturadas C=C, são aumentadas com o aumento da temperatura e do tempo de reação. Cheikh *et al.* (2002) pesquisaram a sulfonação do polipropileno usando trióxido de enxofre dissolvido em um solvente *Freon* de hidrocarboneto halogenado de baixa massa molecular. Eles descreveram os efeitos da técnica de sulfonação em fase líquida com tempos de reação curtos, com o objetivo de melhorar as propriedades de adesão do polímero. Stakne *et al.* (2003) realizaram a sulfonação de fibras de PP, com ácido sulfúrico fumegante, em diferentes condições de temperatura (20 a 90 °C) e tempo (5–120 min), e fizeram um estudo detalhado de como as condições de tratamento da fibra influenciam suas propriedades mecânicas e eletrocinéticas. Kaneko e Sato (2005) utilizaram ácido sulfúrico fumegante, 12% de SO<sub>3</sub> livres, a 60 °C para a modificação superficial de filmes de PP isotático, em tempos reacionais que variaram de 5 a 30 minutos. Os resultados indicaram que a funcionalização do polímero aumentou acentuadamente durante o período inicial de 5 minutos e continuou a subir moderadamente com o tempo de reação. Ecevit, Aras e Tinçer (2008) investigaram a sulfonação de filmes de polipropileno com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, variando a temperatura (10, 25, 120 °C) e o tempo (30 min, 1, 2 e 3 h), e os resultados mostraram que a polaridade da superfície e a molhabilidade dos filmes de PP foram melhoradas por sulfonação a baixas temperaturas em tempos menores. Choi e Park (2008) estudaram um processo em duas etapas para preparar polipropileno sulfonado a partir de PP clorado por meio de tiolação e oxidação sucessiva, e conseguiram melhorar a capacidade de coloração da poliolefina. Matos, Sansiviero e Lago

(2009) realizaram as reações com um grama de fibras de PP, imersa em 20 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado (98%) a 105 °C por tempos variando de 20 min a 12 h, sob agitação magnética. As isotermas de adsorção da molécula modelo catiônica azul de metileno mostraram que as fibras PP modificadas têm um grande potencial como adsorvente de troca iônica. Karacan e Benli (2011) desenvolveram fibras de polipropileno isotáticas termicamente estabilizadas usando o procedimento de sulfonação antes da etapa de carbonização. A reação de sulfonação foi realizada usando ácido sulfúrico concentrado, a uma temperatura de 120 °C em tempos que variaram de 0,5 a 8h.

Embora as condições para as reações de sulfonação possam variar, o objetivo de todas elas é a fixação de grupos -SO<sub>3</sub>H nas cadeias de polipropileno com consequente modificação superficial. Os materiais produzidos têm uma ampla gama de aplicações comerciais devido as propriedades exclusivas que surgem após a funcionalização, como por exemplo, aumento da sua resistência, estabilidade térmica, capacidade de adsorção e adesão, hidrofiliçidade e condutividade de prótons. Uma aplicação possível para estes sistemas foi avaliada por Wu, Lin e Yang (2006), que propuseram a preparação de membranas iônicas altamente condutoras, a partir da sulfonação e tratamento em meio alcalino de um dispositivo formado por PP e PE, para serem empregadas como separadores em baterias. Os resultados obtidos pelos autores apontaram que as membranas produzidas apresentaram um aumento de condutividade e melhora nas propriedades mecânicas, o que favoreceu o emprego desses materiais como separadores em bateria Zn/ar com uma melhora na densidade de potência de 69%. Uma outra aplicação possível para o polipropileno sulfonado, ainda não explorada até nosso conhecimento, é como catalisador heterogêneo ácido em reações de esterificação, visando a produção de biodiesel.

## 3.2. BIODIESEL

### 3.2.1. Aspectos Gerais

A alta demanda energética mundial, a escassez dos combustíveis fósseis e o fato destes estarem ligados ao aquecimento global, mudanças climáticas e até a algumas doenças incuráveis, fez crescer as pesquisas por fontes renováveis de energia e a necessidade de desenvolver processos de produção mais limpos e sustentáveis (GONDIM *et al.*, 2017; SANGAR *et al.*, 2019; LASKAR *et al.*, 2021; MARES *et al.*, 2021). Esses estudos visam conter os efeitos indesejáveis mencionados anteriormente e, ao mesmo tempo, sustentar uma economia mundial estável com problemas de saúde reduzidos (SANI; DAUD; ABDUL AZIZ, 2014).

Nesse contexto surgiu o Objetivo de Desenvolvimento Sustentável (ODS) de número 7 – Energia limpa e acessível – que visa apoiar a expansão das energias renováveis, de modo a promover o desenvolvimento e a maior acessibilidade às energias limpas no mundo. Esse objetivo faz parte de uma agenda mundial adotada durante a Cúpula das Nações Unidas em setembro de 2015, e é apenas um dos 17 objetivos a serem atingidos até 2030, juntamente com as 169 metas estabelecidas. O intuito desses objetivos e metas é estimular a ação para os próximos anos em áreas de importância crucial para a humanidade e para o planeta (ONU BRASIL, 2020).

A possibilidade da utilização de combustíveis de origem vegetal ou animal já era equacionada há aproximadamente 150 anos. Todavia, o uso dessas matérias-primas e seus derivados em grande escala remonta ao fim do século XIX, quando Rudolph Diesel, criador do motor diesel, empregou em seus ensaios petróleo cru e óleo de amendoim. Em função de características como o baixo custo e alta disponibilidade do petróleo à época, este passou a ser o combustível largamente utilizado nestes motores (POUSA, 2007; TEIXEIRA; TAOUIL, 2010). Na década de 70, após a primeira crise do petróleo, o interesse por fontes alternativas de energia foi retomado, fazendo com que as nações importadoras buscassem alternativas para este insumo fóssil. A partir desse episódio desencadearam-se vários programas governamentais de desenvolvimento de energias renováveis e inúmeros estudos buscando alternativas de melhorias na sua produção (PIMENTEL, 2015).

No Brasil, essa história não foi diferente. Durante a década de 1940, ocorreram as primeiras tentativas de exploração de energia a partir de óleos e gorduras em motores de combustão interna. Infelizmente, após a queda dos preços do petróleo no mercado internacional,



programas governamentais de apoio ao uso de fontes renováveis de energia foram abandonados. No final do século XX, o Governo Federal retomou a discussão sobre o uso do biodiesel e muitos estudos foram feitos por comissões interministeriais em parceria com universidades e centros de pesquisa. Em 2002, a etanolise de óleos vegetais foi considerada a rota principal para um programa de substituição de diesel de petróleo chamado PROBIODIESEL (POUSA, 2007), e em 04 de dezembro de 2004, o Governo Federal lançou o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), envolvendo diversos ministérios. O PNPB tinha como objetivos centrais a implementação de forma sustentável, tanto técnica, como econômica, da produção e uso do biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda; regular o mercado de biocombustíveis e estabelecer a mistura percentual mínima obrigatória de biodiesel em diesel de petróleo em todo o território brasileiro; e também incentivar à diversificação de matérias-primas que não a soja para a produção de biodiesel em todas as regiões do país (MENEGHETTI; ZAN; MENEGHETTI, 2013; OLIVEIRA; COELHO, 2017). O biodiesel de fato é hoje considerado um biocombustível que a partir da aplicação de políticas corretas, pode constituir-se em uma fonte de energia alternativa de grande importância na matriz energética do país, se consolidando como um projeto de amplo interesse científico, tecnológico, político e econômico (RAMOS *et al.*, 2017). Isso porque dentre os derivados do petróleo, o diesel desempenha uma função primordial na economia devido ao seu emprego nos setores agrícola e industrial.

Atualmente existem 51 plantas produtoras de biodiesel autorizadas para operação no país, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 26.602,26 m<sup>3</sup>/dia, conforme dados disponibilizados pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Sete dessas plantas de biodiesel estão localizadas na região sudeste, sendo uma em Minas Gerais (MG), com capacidade total autorizada de 463,64 m<sup>3</sup>/dia, duas no estado do Rio de Janeiro (RJ), com capacidade de produção de 616,70 m<sup>3</sup>/dia e quatro no estado de São Paulo (SP) com capacidade de 1321,67 m<sup>3</sup>/dia. A maioria dessas plantas produtoras do biocombustível encontra-se na região centro-oeste, 25 no total, sendo 17 delas localizadas no estado de Mato Grosso (MT) (ANP, 2021).

O biodiesel puro (B100) é adicionado obrigatoriamente ao diesel de petróleo em proporções que aumentam de acordo com a legislação brasileira em vigor. As combinações recebem denominações de acordo com os percentuais do biodiesel a elas adicionados, como por exemplo, B30 para misturas contendo 30% deste biocombustível (BARROS; JARDINE, 2015). A regulamentação do uso de biodiesel em mistura ao diesel de petróleo no Brasil foi

feita pela ANP por meio da Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005, que autorizou seu uso em misturas B2 com o intuito de torná-lo obrigatório a partir de janeiro de 2008 (RAMOS *et al.*, 2017). Ao longo dos anos, esse percentual obrigatório aumentou, demonstrando a crescente importância desta cadeia de produção para o desenvolvimento de diversos setores do país, e em 29 de outubro de 2018, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), através da Resolução N° 29, autorizou, a partir de março de 2020, a adição de no mínimo 12% (B12) de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final. Essa medida determinou ainda que as próximas evoluções da adição obrigatória deveriam ser em 1° de março de 2021, para 13%; em 1° de março de 2022, para 14%; e em 1° de março de 2023, para 15% (limite máximo). Porém, em 9 de abril de 2021, por meio da Resolução N° 04, o CNPE estabeleceu a redução da mistura obrigatória do biodiesel no óleo diesel de 13% (B13) para 10% (B10), devido à escalada de preço do produto, que é influenciado pelo óleo de soja – sua principal matéria-prima. A mudança, no entanto, deve ser apenas temporária, já que uma das metas do governo é que a mistura de biodiesel participe de 15% da composição do diesel até 2023.

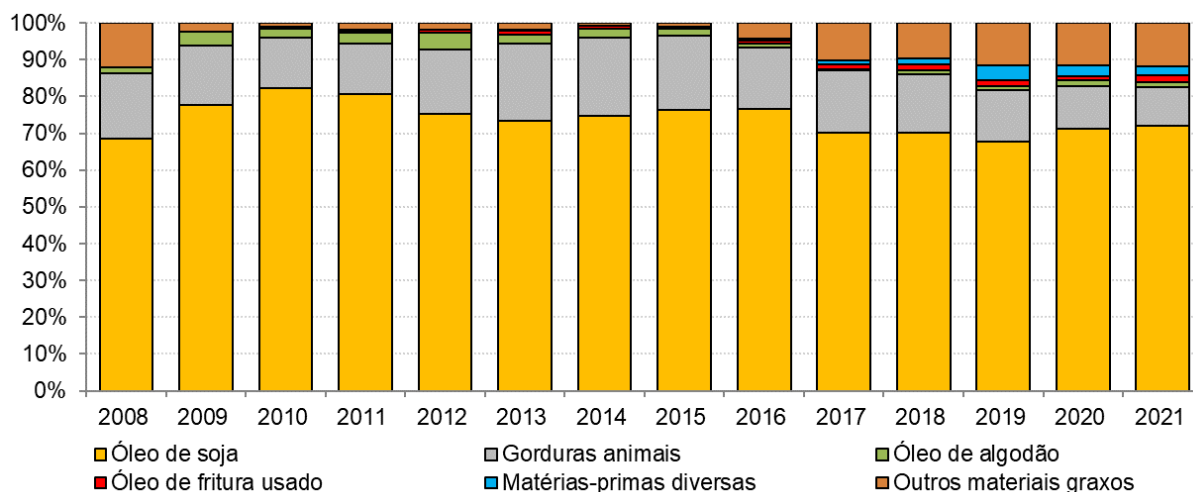
Os percentuais de adição do biodiesel ao diesel colocam o Brasil em destaque no mercado internacional do produto e abre espaço para a redução das importações de óleo diesel, além de favorecer a agricultura familiar e o agronegócio brasileiro por meio do incentivo à produção. Atualmente, o País está entre os dois maiores produtores desse tipo de combustível, junto aos Estados Unidos, ultrapassando definitivamente os tradicionais produtores europeus (os primeiros a utilizarem o biocombustível em larga escala).

O biodiesel possui vantagens em relação ao diesel de petróleo que não podem ser subestimadas: é seguro, renovável, atóxico, tem maior eficiência de combustão, maior número de cetano e menor teor de enxofre e aromáticos, emitindo assim menos gases tóxicos (BALAJII; NIJU, 2019; CHUA *et al.*, 2020; CLOHESSY; KWAPINSKI, 2020; LASKAR *et al.*, 2021; MARES *et al.*, 2021). Embora o biodiesel forneça uma quantidade de energia cerca de 10% menor que o diesel de petróleo, seu desempenho no motor é praticamente o mesmo no que diz respeito à potência e ao torque. Por apresentar maior viscosidade, o biodiesel proporciona maior lubrificidade que o diesel mineral, logo, tem-se observado redução no desgaste das partes móveis do motor (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009). É relatado também que o biodiesel é altamente biodegradável na água doce e no solo. 90 a 98% do biodiesel é mineralizado de 21 a 28 dias em condições aeróbias e anaeróbias (SHARMA; SINGH; UPADHYAY, 2008). Além disso, seu uso gera inúmeros benefícios sociais: revitalização rural, criação de novos empregos e redução do aquecimento global (LIU *et al.*, 2013).

De acordo com a Resolução nº 30/2016 da ANP, o biodiesel, quimicamente, é definido como um combustível constituído de uma mistura de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir das reações de transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal. Essas reações ocorrem na presença de catalisadores e o controle dos parâmetros de reação e da qualidade das matérias-primas são aspectos fundamentais que devem ser considerados (MENEGUETTI; ZAN; MENEGUETTI, 2013).

No cenário atual brasileiro, a produção de biodiesel apresenta-se centrada na soja (ANP, 2022), conforme evidenciado na Figura 10. Segundo o Ministério da Agricultura, a emissão dos gases do efeito estufa (GEE), utilizando o biodiesel de soja, é 70% menor se comparados ao diesel fóssil, considerando as emissões totais de gases oriundos do biodiesel desde a fase agrícola até o consumidor final (LIMA, 2018).

Figura 10: Produção de biodiesel por matéria-prima (%).



Fonte: ANP/ABIOVE, 2022.

É indiscutível que a produção e utilização de biodiesel proporcionam significativas vantagens ambientais, econômicas e sociais. Todavia, a comercialização desse biocombustível ainda apresenta alguns gargalos tecnológicos surgindo como obstáculos para sua comercialização, como por exemplo, o preço da matéria-prima e os custos operacionais (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005). Portanto, políticas públicas adequadas e incentivos de natureza econômica e financeira continuarão a ser necessários para que este desenvolvimento se dê de forma coerente e sustentável. Assim, a utilização de matérias-primas não convencionais exigirá o desenvolvimento de novas rotas tecnológicas que tolerem adversidades em sua

composição, tais como acidez, presença de água e de outros contaminantes. Essa diversificação no leque de insumos também amplia a possibilidade de uma maior descentralização da produção de biodiesel no país, permitindo a expansão do setor industrial para regiões hoje carentes deste tipo de atividade (RAMOS *et al.*, 2017).

### 3.2.2. Matérias-primas para a Produção de Biodiesel

A produção de biodiesel pode ser realizada a partir de diferentes tipos de matérias-primas. O Brasil, por ser detentor de uma grande extensão territorial, apresenta uma ampla diversidade de insumos para a produção de biodiesel, como a soja, girassol, mamona, milho, pinhão manso, caroço de algodão, canola, babaçu, buriti, dendê, macaúba e o amendoim, além dos de origem animal, como o sebo bovino e as gorduras de frango e de suínos (DANTAS *et al.*, 2021). Óleos de descarte, óleos de vísceras de peixes e óleos usados para cocção de alimentos (óleo de fritura) também podem ser utilizados como matérias-primas alternativas (RAMOS *et al.*, 2017).

A escolha da matéria-prima mais adequada depende largamente de sua oferta, do custo, da logística e da produtividade. É uma escolha de suma importância, visto que a matéria-prima representa cerca de 75% do custo de produção do biodiesel (MENDES; COSTA, 2010; LIU *et al.*, 2020; LASKAR *et al.*, 2021).

Os óleos vegetais, que incluem os óleos comestíveis e não comestíveis, são matérias-primas promissoras, uma vez que são renováveis por natureza, podem ser produzidos em larga escala e são ecologicamente corretos. Mais de 95% dos insumos para a produção de biodiesel vêm de óleos comestíveis (LASKAR *et al.*, 2021). No entanto, isso pode gerar alguns problemas, como a concorrência com o mercado de alimentos, o que aumentaria tanto o preço dos óleos como o do biodiesel e o aumento do desmatamento em alguns países, em virtude de que mais e mais florestas seriam derrubadas para fins de plantação (MISHRA; GOSWAMI, 2018). De modo a ultrapassar estas adversidades, muitos pesquisadores estão interessados em óleos não comestíveis, não adequados para consumo humano devido à presença de alguns componentes tóxicos (LEUNG; WU; LEUNG, 2010; AYADI *et al.*, 2021).

As gorduras e os óleos são comumente referidos como triglicerídeos ou triacilgliceróis por serem constituídos por um mol de glicerol e três mols de ácidos graxos. Os ácidos graxos variam no comprimento da cadeia de carbono e no número de ligações insaturadas (LIMA, 2018). A Tabela 2 mostra as composições típicas de ácidos graxos de fontes comuns de óleos e do sebo bruto.

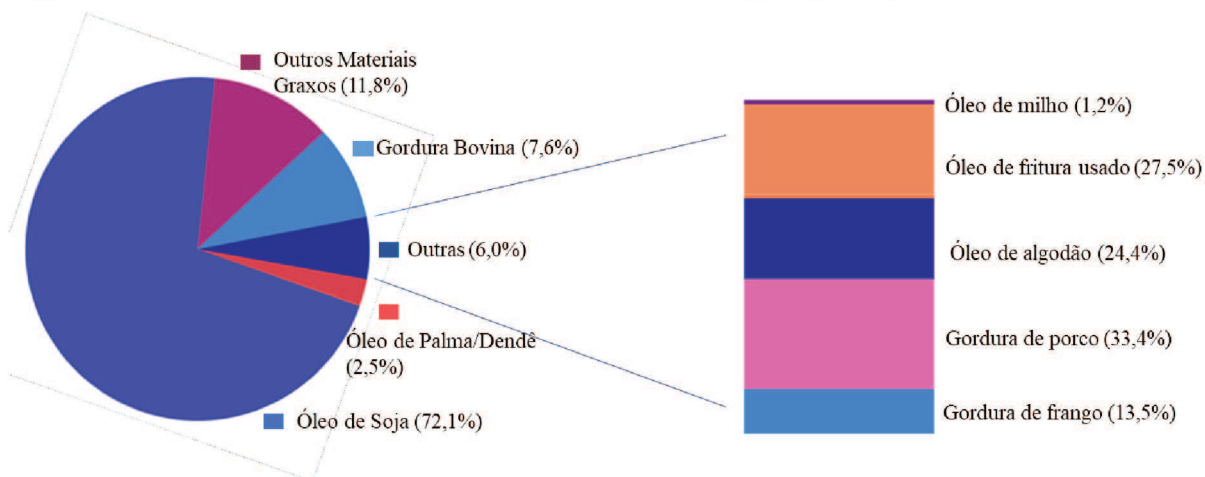
Tabela 2: Composições típicas de ácidos graxos de diferentes tipos de óleos e gordura em %.

Ácido Graxo	Óleo de Soja	Óleo de Algodão	Óleo de Palma	Óleo de Milho	Óleo de Amendoim	Sebo Bovino
Oleico (C18:1)	23,2	13,3	40,5	44,0	48,3	44,5
Palmítico (C16:0)	11,9	28,3	42,6	6,0	11,4	29,0
Esteárico (C18:0)	4,1	0,9	4,4	2,0	2,4	24,5
Linoleico (C18:2)	54,2	56,9	10,1	48,0	32,0	0
Linolênico (C18:3)	6,3	0,6	0,2	0	5,9	0
Outros	0,3	0	2,2	0	0	2,0

Fonte: Adaptado de BALAT (2011) e LIMA (2018).

Segundo dados disponibilizados pela ANP, no ano de 2021 as matérias-primas mais utilizadas para produção de biodiesel em âmbito nacional foram a soja, outros materiais graxos (mistura de matérias-primas tradicionais em tanques e reprocessamento de subprodutos gerados na produção de biodiesel) e gordura bovina, conforme retratado na Figura 11.

Figura 11: Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel em 2021.



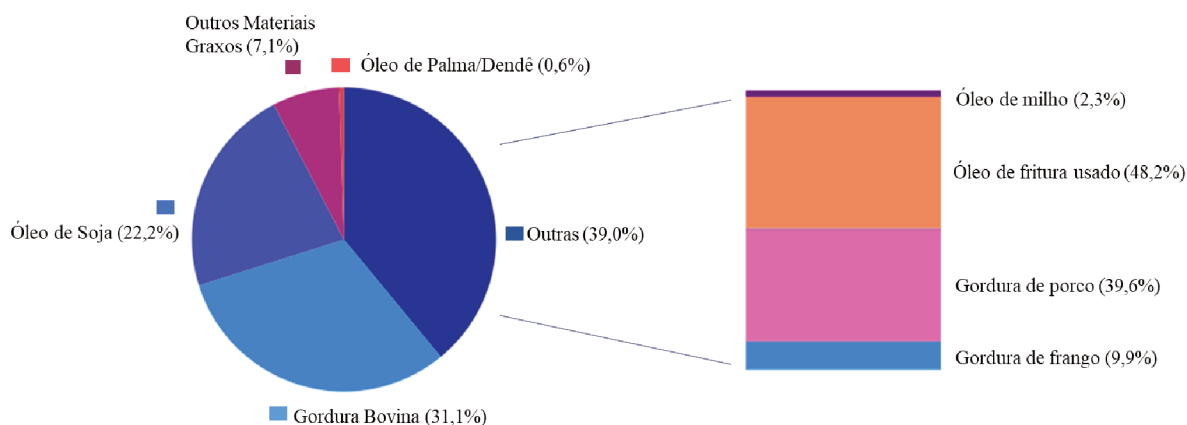
Fonte: Adaptado de ANP, 2022.

De acordo com Mendes e Costa (2010), o fato da produção de biodiesel no Brasil estar centrada no uso da soja é consequência de que quando o programa de incentivo ao biodiesel foi lançado, o setor da soja era o que se encontrava mais bem preparado, mais consolidado e com alto desempenho para atender o mercado consumidor. A competição direta com o ramo alimentício é o que evidencia a atual queda da utilização desse insumo para a produção de biodiesel. Muitos agricultores têm preferido a venda da soja a outros setores do que para as indústrias produtoras do biocombustível, devido ao melhor valor agregado à tonelada da soja. Além disso, a utilização de oleaginosas como matérias-primas para a produção de biodiesel, incorre em riscos ambientais e econômicos, principalmente em relação ao uso de agrotóxicos, os impactos de uma monocultura e preços com tendência de aumento provocado pelo aumento da demanda (MENDES; COSTA, 2010).

Nesse sentido, a diversificação das matérias-primas empregadas na obtenção do biodiesel, dada a realidade da produção e a criação de uma demanda crescente em âmbito nacional, é uma questão chave para a sustentabilidade do sistema. Um exemplo disso, é o emprego de gorduras animais para obtenção do biocombustível. Dentre elas, as mais utilizadas são o sebo bovino e a banha de porco (BHATTI *et al.*, 2008; MENEGUETTI; ZAN; MENEGUETTI, 2013), mas gorduras de carneiro e de aves também podem ser empregadas (TABATABAEI *et al.*, 2019). A utilização de resíduos de gorduras animais está cada vez mais consolidada para produção de biodiesel, pois sua incorporação na cadeia alimentar, na fabricação de farinhas e rações, é limitada devido ao risco de difusão de doenças. Ademais, o emprego desses rejeitos é bastante representativo também pelo viés ambiental, pois cenários de degradação podem ser evitados e/ou reduzidos. Entretanto, uma das desvantagens das gorduras animais é possuir uma grande quantidade de ácidos graxos livres (AGL), que exigem múltiplas etapas químicas ou abordagens alternativas para obter biodiesel, o que poderia aumentar o custo de produção e reduzir o rendimento do éster graxo abaixo dos padrões exigidos. Por outro lado, alguns autores ressaltam que mesmo com a necessidade de etapas de pré-tratamento das gorduras animais, o custo ainda é menor, uma vez que se não for destinada à produção do biodiesel, o sebo animal, por exemplo, representa gasto em relação à gestão de resíduos (BHATTI *et al.*, 2008).

Na região sudeste, por exemplo, a utilização de gorduras animais já está bem consolidada. De acordo com a ANP, conforme apresentado na Figura 12, as matérias-primas mais empregadas para produção de biodiesel na região, ao longo do ano de 2021, foram a gordura bovina, óleo de soja e óleo de fritura usado.

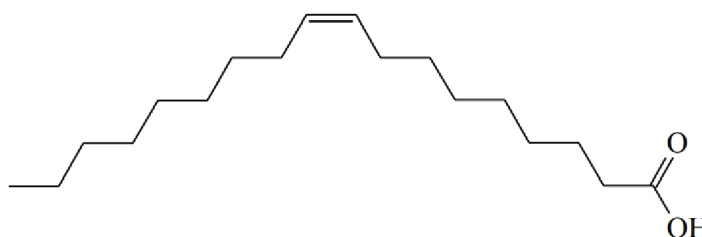
Figura 12: Percentual das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel na região Sudeste no ano de 2021.



Fonte: Adaptado de ANP, 2022.

Outra alternativa para reduzir os custos de produção do biodiesel seria a utilização de ácidos graxos destilados, obtidos no processo de refino de óleos vegetais, como matérias-primas. Estes são subprodutos com baixo valor comercial em comparação aos óleos refinados e são normalmente utilizados na produção de resinas alquílicas para tintas, na formulação de lubrificantes e ração animal (REIS, 2015). O ácido oleico, um exemplo de ácido graxo destilado, está presente na maioria dos óleos vegetais e gorduras animais. É encontrado principalmente no azeite de oliva, nos óleos de palma, amendoim, milho e sebo bovino. Em relação a sua estrutura (Figura 13), o ácido oleico é um ácido graxo com 18 átomos de carbono e monoinsaturado de configuração *cis* (18:1 *cis*, ou ácido *cis*-9-octadecenoico), estável e pode ser aquecido (LIMA, 2018).

Figura 13: Fórmula estrutural do ácido oleico.



Fonte: Elaboração própria.

De acordo com a matéria-prima utilizada, o biodiesel produzido possui diferentes características. A estrutura molecular do éster alquílico de ácido graxo formado pode variar de acordo com o tamanho da cadeia carbônica, número de insaturações e grupos ligados na cadeia. Em virtude disso, existem alguns parâmetros de qualidade estabelecidos para o biodiesel, objetivando fixar teores limites dos contaminantes, de tal forma que não seja prejudicado o desempenho e a integridade do motor, a qualidade das emissões de gases proveniente da combustão e a segurança no transporte e manuseio do combustível (SILVA, 2015). É importante frisar que ésteres alquílicos de óleos e gorduras não poderão ser caracterizados como biodiesel se não forem capazes de atender integralmente aos parâmetros fixados pelas especificações, expressas em normas técnicas como a ASTM D6751 (*American Standard Testing Methods*, 2003), a DIN EN 14214 (*Deutsches Institut für Normung, European Normalization*, 2003) ou as Resolução da ANP N° 45, de 25/08/2014, e N° 798, de 01/08/2019, que estabelecem as propriedades exigidas para que esse produto seja aceito no mercado brasileiro (LOTERO *et al.*, 2005; RAMOS *et al.*, 2017). Entre os parâmetros instituídos nas normas, vale destacar a viscosidade cinemática a 40 °C (3,0 a 6,0 mm<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), ponto de fulgor (mínimo de 100 °C), teor de água (máximo de 200 mg Kg<sup>-1</sup>), índice de acidez (máximo de 0,50 mg KOH g<sup>-1</sup>) e teor de ésteres (mínimo de 96,5% em massa). Essas especificações devem ser seguidas obrigatoriamente para que o biocombustível possa ser comercializado pelos produtores, importadores e exportadores de biodiesel, distribuidores e refinarias autorizadas pela agência reguladora (ANP, 2019).

### 3.2.3. Processos de Obtenção do Biodiesel

Há várias tecnologias bem estabelecidas para a produção de biodiesel. Dentre os processos principais destacam-se a pirólise ou craqueamento térmico, transesterificação e esterificação (VARÃO, 2017; THANGARAJ *et al.*, 2019). É possível ainda o uso de processos híbridos, normalmente destinados a matérias-primas de maior complexidade, como a esterificação e transesterificação simultâneas, a esterificação seguida por transesterificação e a hidroesterificação. Naturalmente, cada processo tem virtudes e limitações, e uma delas é a sensibilidade à qualidade da matéria-prima, que pode levar a sérios problemas de processamento na usina (RAMOS *et al.*, 2017).

A transesterificação é a rota mais utilizada para obtenção de biodiesel, em razão de fatores econômicos, maior disponibilidade de matérias-primas naturais ricas em triglicerídeos e custos industriais (LEVY, 2011; VIEIRA, 2011; BARROS; JARDINE, 2015). Atualmente,



mais de 95% do biodiesel comercial é produzido por transesterificação a partir de óleo comestível (por exemplo, girassol, palmeira, milho e soja) (LEUNG; WU; LEUNG, 2010). Porém, processos de esterificação de ácidos graxos assumem grande importância para a produção de biodiesel ao serem considerados rotas tecnológicas baseadas em matérias-primas de alta acidez (SHAGUFTA; AHMAD; DHAR, 2017; DANTAS *et al.*, 2021).

De um modo geral, independentemente da rota reacional escolhida, o processo de produção de biodiesel envolve uma reação entre uma matéria-prima lipídica com um álcool mono-hidroxilado de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol, na presença de um catalisador (BALAJI; NIJU, 2019; DECHAKHUMWAT *et al.*, 2020).

O metanol é o álcool mais utilizado para produção do biodiesel no Brasil e no mundo. São vários os fatores que contribuem para essa escolha. Entre eles destacam-se o menor custo no mercado internacional em comparação ao do etanol, a menor cadeia e a maior polaridade (MISHRA; GOSWAMI, 2018; AYADI *et al.*, 2021). Além disto, a sua temperatura de ebulição é relativamente baixa (~ 65 °C), o que facilita a recuperação do excesso por processos de destilação. Ademais, o etanol gera um nucleófilo com maior obstrução estérica, dificultando sensivelmente a reação. Embora a temperatura de ebulição do etanol (~ 78 °C) seja apenas ligeiramente superior à do metanol, a recuperação do excesso é dificultada pela formação de azeótropos, fenômeno não observado quando se usa o metanol. Assim, apesar do etanol ter preço competitivo no Brasil, o metanol ainda é o álcool mais utilizado para produção do biodiesel no país (VIEIRA, 2011; RAMOS *et al.*, 2017).

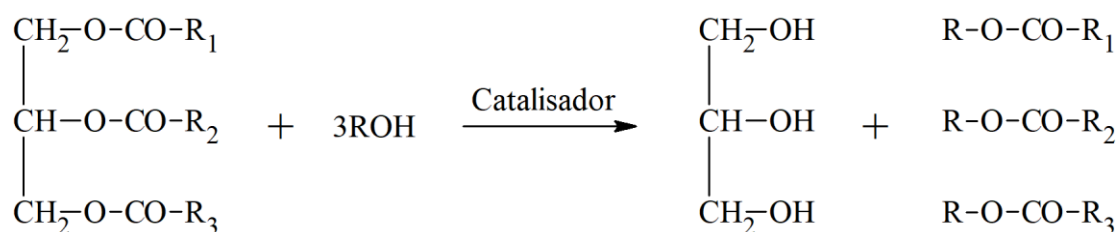
Para obter altas conversões nas reações de produção do biodiesel em temperaturas economicamente viáveis, os catalisadores são essenciais. Nesse sentido, existe uma grande variedade de catalisadores, básicos, ácidos ou enzimáticos, que podem ser utilizados para acelerar a reação, tanto em fase homogênea quanto heterogênea (ALCAÑIZ-MONGE; TRAUTWEIN; MARCO-LOZAR, 2013; CHUA *et al.*, 2020). As enzimas tornaram-se muito atraentes recentemente, uma vez que podem evitar a formação de sabão, além de permitir a utilização de condições mais brandas de processo. No entanto, elas são menos empregadas comercialmente devido ao seu alto custo. Adicionalmente, as enzimas podem ser facilmente desnaturadas e só possuem elevada atividade catalítica sob condições altamente específicas (DEGIRMENBASI *et al.*, 2015; CHUA *et al.*, 2020). Comparados com catalisadores enzimáticos, os catalisadores alcalinos e ácidos são mais comumente empregados na obtenção do biodiesel (LEUNG; WU; LEUNG, 2010). Processos não catalíticos também foram descritos na literatura utilizando metanol supercrítico para reduzir as várias etapas do processo

convencional. Nesse caso, a reação ocorre em uma única fase, uma vez que o metanol supercrítico é totalmente miscível com os óleos vegetais. Além disso, a taxa de reação é muito alta e a purificação subsequente é muito mais simples do que na rota usual. A via supercrítica também é caracterizada por um alto rendimento devido à transesterificação simultânea de triglicerídeos e esterificação de ácidos graxos. A principal desvantagem é que o processo supercrítico não catalítico requer temperaturas (200 – 400 °C) e pressões (10 – 40 MPa) muito altas e, portanto, altos custos operacionais estão envolvidos (MELERO *et al.*, 2009; MISHRA; GOSWAMI, 2018; CHUA *et al.*, 2020).

### 3.2.3.1. Transesterificação

A transesterificação, também denominada de alcóolise, representada simplificada na Figura 14, é definida como uma reação entre um mol de triglicerídeos presentes em óleos vegetais ou gorduras animais com três mols de um álcool primário (etanol ou metanol), na presença de catalisador, resultando em três mols de ésteres monoalquílicos (como os ésteres de etila e de metila) e um mol de glicerol (MISHRA; GOSWAMI, 2018; GANESAN *et al.*, 2021).

Figura 14: Reação de transesterificação de triacilglicerol.

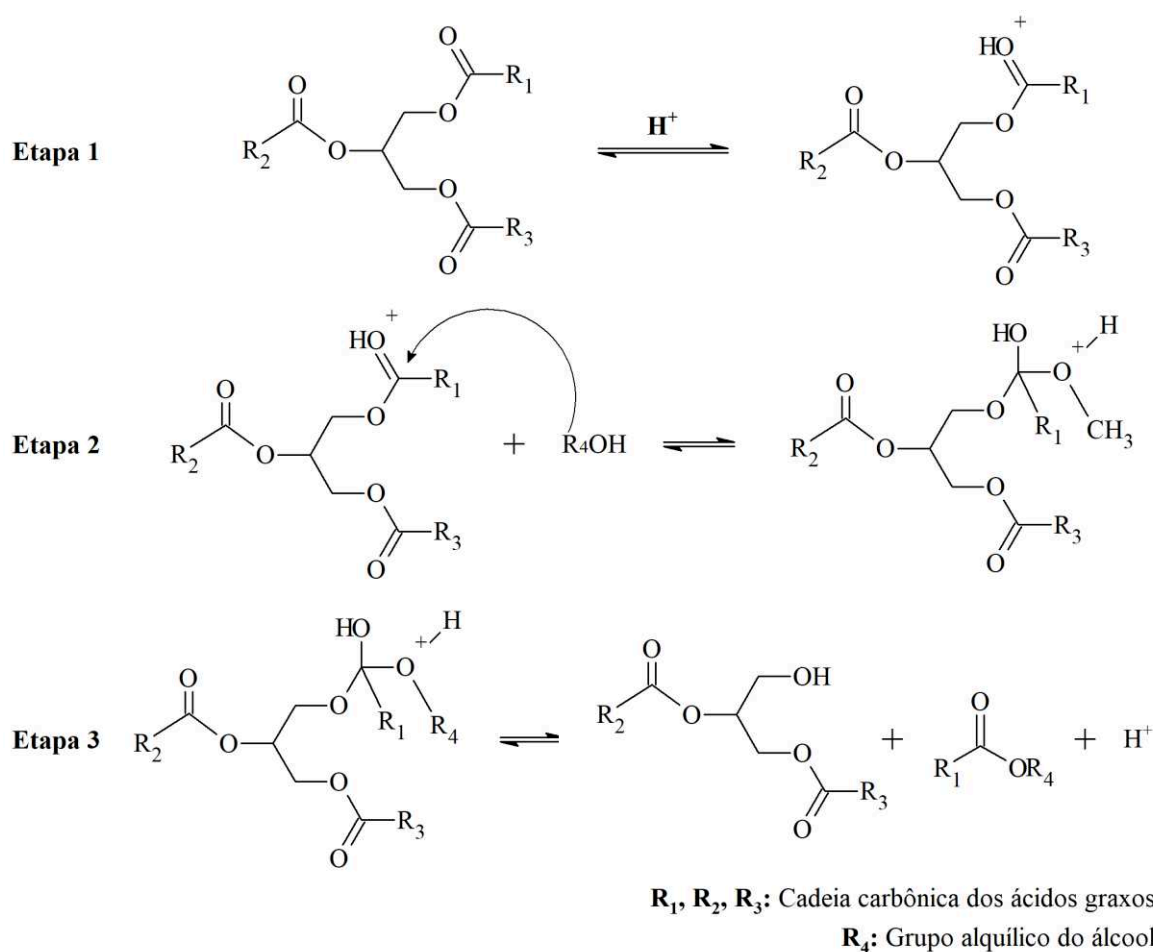


Fonte: Adaptado de LEUNG; WU e LEUNG, 2010.

Para essa reação, o processo mais comum é a rota usando metanol como agente transesterificante em meio básico. Devido ao baixo custo, o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio são normalmente utilizados como catalisadores homogêneos alcalinos (LIU *et al.*, 2020; AYADI *et al.*, 2021). Esse processo é realizado sob um ambiente de baixa temperatura e pressão, com alta taxa de conversão e uma maior velocidade de reação, se comparado com as reações conduzidas em meio ácido. Estas diferenças cruciais se devem à formação de uma espécie mais eletrofílica na catálise ácida, contra um nucleófilo mais forte na catálise básica (SOLDI, 2006). Isso fica mais claro quando os mecanismos das reações, representados nas Figuras 15 e 16, são analisados. O mecanismo de transesterificação apresentado na Figura 15,

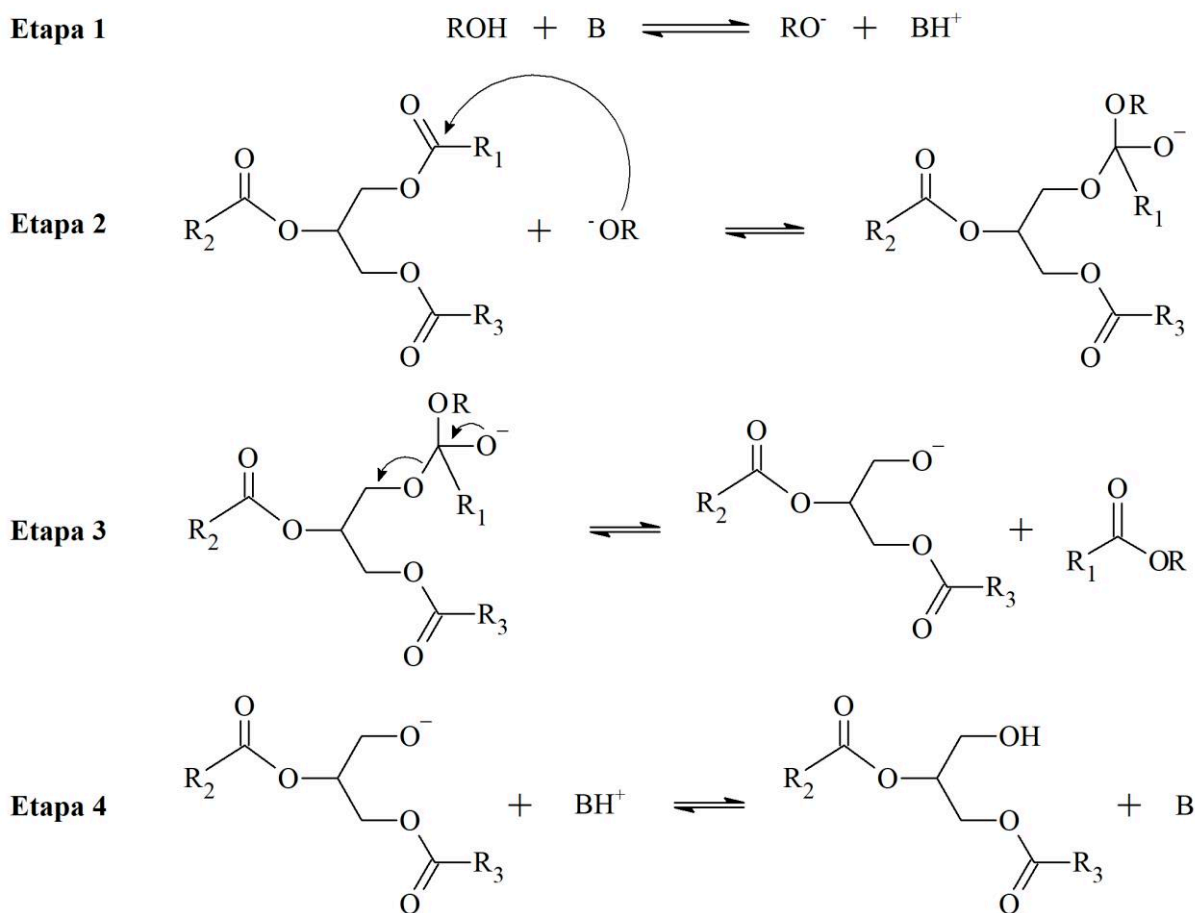
para a reação catalisada por ácido, indica que a etapa fundamental na interação do catalisador substrato é a protonação da carbonila. Isto aumenta a eletrofilicidade do átomo de carbono adjacente, deixando-o mais suscetível ao ataque nucleofílico do álcool. Por outro lado, quando a catálise básica é utilizada, os produtos são obtidos por uma rota mais direta (SOLDI, 2006). Como mostrado na Figura 16, nesse caso há uma dissolução da base no álcool, gerando um alcóxido. Esse íon, um nucleófilo forte, ataca o carbono da carbonila do triacilglicerol, levando a formação de um intermediário tetraédrico. Este intermediário, por sua vez, elimina uma molécula de éster metílico e forma outro íon alcóxido, originando um diacilglicerol. Com a repetição deste processo por mais dois ciclos tem-se a formação de mais duas moléculas de ésteres metílicos e uma molécula de glicerol (RAMOS *et al.*, 2011).

Figura 15: Mecanismo de transesterificação catalisada por ácidos.



Fonte: UCHÔA, 2017.

Figura 16: Mecanismo de transesterificação catalisada por bases.



**B:** Catalisador básico

**R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>:** Cadeia carbônica dos ácidos graxos

**R<sub>4</sub>:** Grupo alquílico do álcool

Fonte: UCHÔA, 2017.

Na transesterificação alcalina, quando as matérias-primas (óleos ou gorduras) têm elevada acidez ou água, reações secundárias podem ocorrer. Uma delas é entre o catalisador alcalino e os ácidos graxos livres formando sabão (BUASRI *et al.*, 2013; SILVA, 2015). A outra é a hidrólise dos triglicerídeos em diglicerídeos e consequente geração de mais ácidos graxos livres. Ambas as reações reduzem a eficiência de produção do biodiesel e tornam os processos de decantação e purificação onerosos e difíceis (RAMOS *et al.*, 2011; ABBASZAADEH *et al.*, 2012; NARWAL; GUPTA, 2013; SHAGUFTA; AHMAD; DHAR, 2017). Além disso, o sabão pode se ligar ao catalisador, o que significa que mais catalisador será necessário e, portanto, maior custo será envolvido no processo (ALCAÑIZ-MONGE; TRAUTWEIN; MARCO-LOZAR, 2013; MISHRA; GOSWAMI, 2018). Por esses motivos,

para essa rota é necessário o uso de matérias-primas com conteúdo de AGL insignificantes, geralmente menor que 0,5% em massa, como os óleos virgens, que são materiais graxos de alta pureza e que elevam o custo de produção (CHUA *et al.*, 2020; CLOHESSY; KWAPINSKI, 2020).

Uma alternativa para a redução dos custos de produção do biodiesel seria a realização da transesterificação catalisada por ácido de materiais reciclados, que possuem geralmente teor de ácidos graxos livres superior a 10% em massa. Porém, essa rota não desfruta da mesma difusão em aplicações comerciais, visto que é uma reação mais lenta que a catalisada por base (SOLDI, 2006; BUASRI *et al.*, 2013). Uma outra solução poderia ser o desenho de um processo de duas etapas: uma primeira etapa em que os AGL são esterificados usando um catalisador ácido seguido da transesterificação por meio de uma catálise básica (ALCAÑIZ-MONGE; TRAUTWEIN; MARCO-LOZAR, 2013; SOARES, 2017). Outros métodos de pré-tratamento têm sido propostos para reduzir o alto teor de ácidos graxos livres dos óleos, incluindo destilação a vapor e extração por álcool. No entanto, a destilação a vapor para reduzir os AGL requer alta temperatura e possui baixa eficiência. Devido à limitada solubilidade dos ácidos graxos livres no álcool, a extração pelo método do álcool necessita de uma grande quantidade de solvente e o processo é complicado. Em comparação com esses dois últimos métodos citados, a esterificação por catálise ácida faz o melhor uso dos ácidos graxos livres no óleo ou gordura e os transformam em biodiesel com maior eficiência (LEUNG; WU; LEUNG, 2010).

### **3.2.3.2. Esterificação**

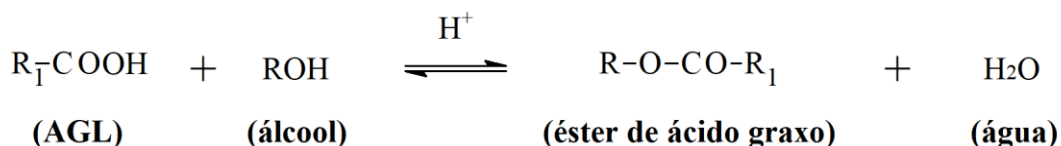
A reação de esterificação de ácidos carboxílicos com álcoois representa uma categoria bem conhecida de reações de considerável interesse industrial, já que produz uma classe importante de substâncias que podem ser empregadas na elaboração de diversos produtos, tais como: perfumes, aromatizantes, produtos farmacêuticos, lubrificantes, solventes industriais e plastificantes (NARWAL; GUPTA, 2013; LIMA, 2018). Essa reação tem sido bastante explorada também, porque os ésteres graxos produzidos podem ser utilizados como biocombustíveis, denominados “biodiesel metílico” ou “biodiesel etílico”, em função do álcool utilizado (REIS, 2015; SHAGUFTA; AHMAD; DHAR, 2017). Esse tipo de reação possibilita a utilização de insumos ricos em ácidos graxos livres presentes em resíduos e subprodutos de processamentos industriais da biomassa, destacando-se os óleos brutos, borras ácidas, óleos usados em fritura e ainda produtos de origem animal, como a banha e o sebo (PIMENTEL, 2015). A possibilidade de abordar matérias-primas como as supramencionadas é o principal

fator para a viabilidade econômica da produção de biodiesel via esterificação (NARWAL; GUPTA, 2013).

Em 2005, a reação de esterificação metálica de ácidos graxos residuais do processo de refino do óleo de dendê foi utilizada para produzir biodiesel pela empresa Agropalma (Belém, PA), em parceria com a Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). A fábrica foi a primeira no mundo a utilizar catalisador heterogêneo de Nióbio e possuía uma planta de produção instalada com capacidade para geração de 30 milhões de litros de biodiesel por ano e operou até 2010 (LOTERO *et al.*, 2005; LIMA, 2018).

A reação de esterificação para produção de biodiesel consiste na reação de um ácido graxo de cadeia hidrocarbônica longa e um monoálcool de cadeia curta, na presença de um catalisador ácido (SHAGUFTA; AHMAD; DHAR, 2017), conforme mostrado na Figura 17. A reação resulta em ésteres alcoólicos de ácidos graxos (MENEZES, 2010), havendo também a formação de água como subproduto.

Figura 17: Reação simplificada de esterificação para produção de biodiesel.



Fonte: Elaboração própria.

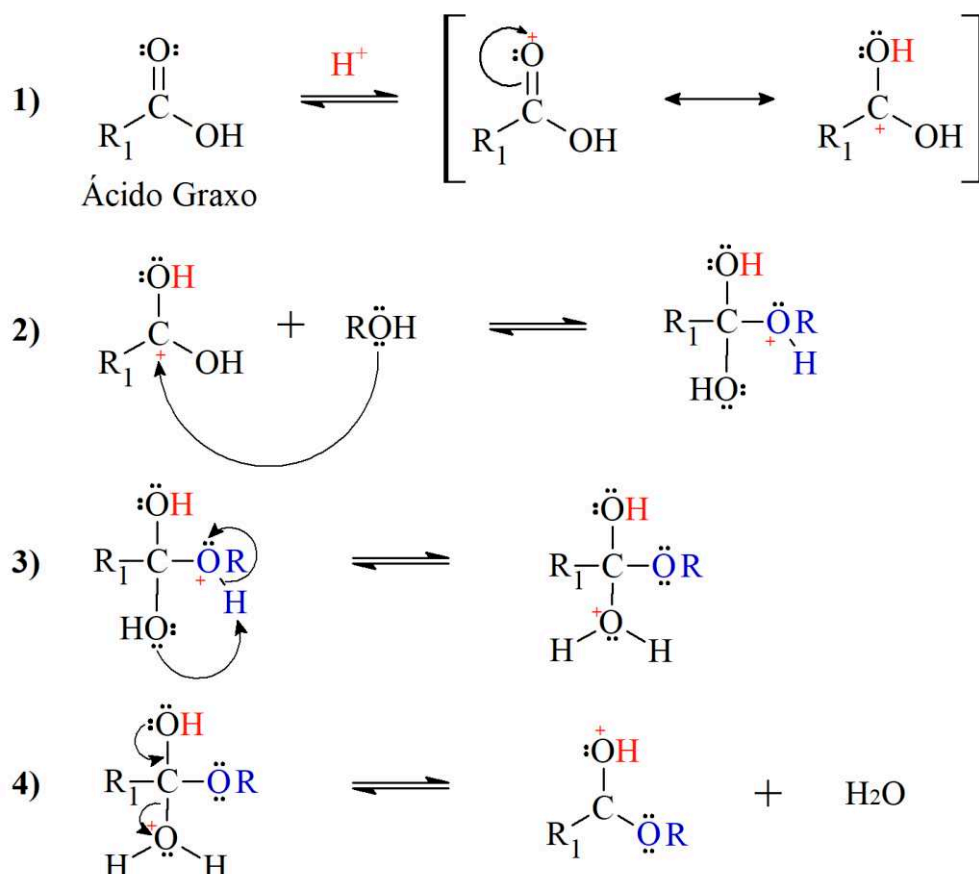
A reação de esterificação pode ser catalisada por catalisadores de Brønsted ou de Lewis, além de enzimas (SILVA, 2012). Ácidos fortes de Brønsted, como ácido sulfúrico, ácido clorídrico ou ácido fosfórico são geralmente utilizados para a catálise em meio homogêneo (AGUIAR *et al.*, 2017; TABATABAEI *et al.*, 2019). Esses compostos não apresentam problemas de saponificação, mas apresentam desvantagens diferentes, como problemas ambientais, corrosão do equipamento, quantidades maiores de álcool e catalisador, e também necessidade de etapas de lavagem para obtenção do produto final (CIDEREIRA *et al.*, 2018). Essas adversidades podem ser superadas com o emprego de catalisadores sólidos, constituindo assim a chamada esterificação ácida em meio heterogêneo (NIU *et al.*, 2018; PANDIAN *et al.*, 2020).

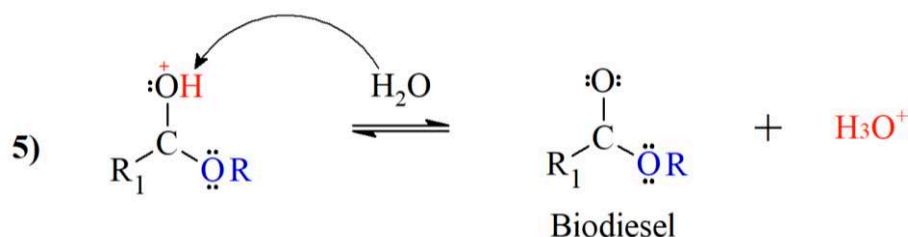
A reação de esterificação é uma reação reversível, cuja cinética é regida pelo princípio de Le Chatelier. Logo, o ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) quanto a reação

inversa (hidrólise do éster). Assim, o progresso da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico no sentido da formação dos produtos, por meio da otimização de todas as variáveis, como temperatura reacional, concentração do catalisador e a razão molar álcool:ácido graxo (VIEIRA, 2011; SILVA, 2012; PIMENTEL, 2015). Geralmente é recomendada a utilização de um excesso do álcool, que pode ser recuperado quando concluída a reação para reuso posterior (NARWAL; GUPTA, 2013).

Em se tratando do mecanismo da reação de esterificação, o processo de obtenção de biodiesel ocorre com a formação de um íon oxônio através da protonação do ácido, aumentando assim o caráter eletrofílico do carbono carbonílico e facilitando o ataque nucleofílico do álcool (RAMOS *et al.*, 2017). O íon oxônio então reage com o álcool para formação do intermediário tetraédrico, que em seguida sofre um rearranjo, seguido da perda de uma molécula de água e formando uma molécula de éster (SILVA, 2012; RAMOS *et al.*, 2017; PANDIAN *et al.*, 2020), como mostrado na Figura 18.

Figura 18: Mecanismo de esterificação dos ácidos graxos.





Fonte: SILVA, 2012.

### 3.2.4. Catalisadores

De uma maneira geral, independentemente da rota reacional escolhida, para melhorar o processo de produção de biodiesel e torná-lo competitivo, uma das principais etapas a se investigar é o processo catalítico. Os catalisadores são fundamentais, pois sua utilização apresenta um importante papel na melhoria da taxa de reação, atuando de forma a diminuir a energia necessária para que a reação ocorra, o que contribui para reduzir o tempo da reação, além, também, de auxiliar na obtenção de melhores rendimentos reacionais em determinadas condições de trabalho (BUASRI *et al.*, 2013; ROY; SAHANI; SHARMA, 2020; DANTAS *et al.*, 2021). A seleção do catalisador apropriado para a obtenção dos monoésteres alquílicos é dependente da quantidade de ácidos graxos livres na matéria-prima (CHOUHAN; SARMA, 2011). A escolha tem que ser feita de maneira que a conversão ocorra de forma rápida, com elevada pureza e sem a formação de subprodutos de difícil remoção.

Os catalisadores homogêneos e heterogêneos são os mais reportados pela literatura, sendo que o primeiro forma uma única fase com os reagentes e o segundo se apresenta numa fase diferente (MENEZES, 2010; VIEIRA, 2011).

#### 3.2.4.1. Catálise Homogênea para Produção de Biodiesel

O biodiesel atualmente é produzido utilizando catalisador básico em meio homogêneo, tais como alcóxido de metais alcalinos, hidróxidos, carbonatos de sódio ou potássio (CHUA *et al.*, 2020). Um outro caminho, é a catalise ácida homogênea, com a utilização, principalmente, do ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido fosfórico (TABATABAEI *et al.*, 2019). Os catalisadores alcalinos são mais atrativos no ponto de vista industrial por serem menos corrosivos que os ácidos, apresentarem operações modestas e elevada atividade catalítica e alcançarem alta conversão em tempo mínimo (ABBASZADEH *et al.*, 2012). A catálise ácida também conduz a elevados rendimentos em ésteres alquílicos, mas as reações são lentas, sendo



necessárias temperaturas elevadas (acima dos 100 °C) e quantidade de álcool maior em relação ao processo alcalino (ANDRIJANTO; DAWSON; BROWN, 2012; RAMOS *et al.*, 2017; CHUA *et al.*, 2020). Contudo, a reação em meio ácido é uma excelente via para se produzir biodiesel a partir de matéria-prima com elevada acidez, uma vez que os catalisadores ácidos podem catalisar a esterificação e a transesterificação simultaneamente, sem a geração de subprodutos indesejáveis (ZHANG *et al.*, 2003; SANTOS, 2010; CLOHESSY; KWAPINSKI, 2020).

No Brasil, ainda predomina o emprego dos catalisadores homogêneos, entretanto, eles apresentam algumas deficiências importantes, como: o catalisador não pode ser reutilizado, necessidade de etapas de separação, toxicidade, corrosão de equipamentos e dificuldade na remoção do catalisador, causando perda de biodiesel em função das etapas de purificação (CHEN *et al.*, 2015; STOJKOVIC *et al.*, 2017; MENDONÇA *et al.*, 2019; CHUA *et al.*, 2020). Somado a isso, destaca-se também os grandes volumes de efluentes e tratamento obrigatório das águas residuais geradas pelo processo de purificação (BUASRI *et al.*, 2013; DECHAKHUMWAT *et al.*, 2020; MARES *et al.*, 2021). Segundo Brito *et al.* (2012), é utilizado em média, somente para a purificação do biodiesel, um volume três vezes maior de água para cada litro do biocombustível produzido. Isso significa que em 2021, de acordo com os dados divulgados pela Associação Brasileira de Óleos Vegetais (ABIOVE), aproximadamente 18,69 bilhões de litros de água foram gastos apenas com a purificação dos 6,23 bilhões de litros de biodiesel produzidos (ABIOVE, 2022).

Em razão disso, inúmeros estudos têm sido realizados para mostrar que a substituição dos catalisadores homogêneos por sólidos ácidos ou básicos pode trazer grandes benefícios produtivos para as indústrias de biocombustíveis.

#### **3.2.4.2. Catálise Heterogênea para Produção de Biodiesel**

Diante das desvantagens intrínsecas dos catalisadores homogêneos, a ideia de substituí-los por catalisadores sólidos é cada vez mais relevante. Os catalisadores heterogêneos apresentam uma série de vantagens em relação aos utilizados na catálise homogênea. Entre elas destacam-se a facilidade de separação do produto da reação, a obtenção de produtos com alto grau de pureza, redução do consumo de água, a possibilidade de regeneração do catalisador e sua consequente reutilização, e diminuição de custo do processo de produção pela redução do número de etapas de lavagem (ABDULLAH *et al.*, 2017; ALISMAEEL *et al.*, 2018; DECHAKHUMWAT *et al.*, 2020; PANDIAN *et al.*, 2020; YU *et al.*, 2021). Esses benefícios

tornam os catalisadores heterogêneos imprescindíveis para a indústria moderna, sendo utilizados em importantes processos petroquímicos e também na produção de biodiesel. Os principais catalisadores sólidos reportados na literatura são os óxidos metálicos, enzimas, zeólitas, argilas, bases orgânicas, complexos metálicos, heteropoliácidos, sais inorgânicos e resinas de troca iônica (NIU *et al.*, 2018; TABATABAEI *et al.*, 2019).

A catálise heterogênea, ou catálise de contato, ocorre quando o catalisador se encontra em uma fase distinta dos demais reagentes, geralmente um sólido em contato com fluidos. Para que ocorra a reação, um ou mais reagentes se difundem sobre a superfície do catalisador que então irá adsorvê-los. Neste caso, a reação acontece na interface formada entre as fases existentes e a velocidade da reação está relacionada com o contato entre os reagentes e a espécie catalítica (SOLDI *et al.*, 2009; LEUNG; WU; LEUNG, 2010). Sendo assim, a atividade do catalisador sólido é substancialmente mais baixa que dos seus análogos homogêneos, e por isso uma quantidade maior do catalisador e tempos reacionais mais longos são necessários (SANI; DAUD; ABDUL AZIZ, 2014). Geralmente, propriedades texturais pobres, como área superficial e porosidade baixas são as principais preocupações para a catálise heterogênea. Estas características limitam a acessibilidade das partículas de reagente à maioria dos sítios ativos do catalisador pelo pouco contato existente, resultando em um tempo de reação muito prolongado e muitas vezes uma menor conversão em biodiesel, mesmo em condições mais enérgicas de reação (ABBASZADEH *et al.*, 2012; LIMA, 2018).

Apesar das limitações difusivas inerentes da catálise heterogênea, os catalisadores sólidos básicos atraíram a atenção de muitos pesquisadores envolvidos no estudo do processo de produção contínuo do biodiesel via transesterificação (HERNÁNDEZ-HIPÓLITO *et al.*, 2015; XIE; HU; YANG, 2015; ROSCHAT *et al.*, 2016; SUN *et al.*, 2016; NAVAS *et al.*, 2018). O emprego dos materiais sólidos alcalinos minimizou os problemas da catálise homogênea em termos de regeneração e reciclagem de catalisadores na alcoólise, porém, apesar desses avanços, o objetivo final de produzir biodiesel a um custo acessível ainda está para ser alcançado. Isso porque o processo continua requerendo matérias-primas refinadas que são as grandes responsáveis pelo custo final da produção (CLOHESSY; KWAPINSKI, 2020). Assim, o principal foco dos recentes avanços da área de produção do biodiesel está no desenvolvimento de catalisadores ácidos sólidos, com o objetivo de tornar o preço do biocombustível mais competitivo em relação ao do diesel (SANI; DAUD; ABDUL AZIZ, 2014; LIU *et al.*, 2020).

### 3.2.4.2.1. Catálise Heterogênea Ácida

Os catalisadores ácidos sólidos foram estabelecidos como alternativas benignas aos catalisadores alcalinos heterogêneos e aos catalisadores ácidos e básicos não recicláveis e homogêneos. Isso porque, além de todas as vantagens inerentes da catálise heterogênea, o catalisador ácido tem o diferencial, em relação ao básico, de catalisar simultaneamente as reações de transesterificação e esterificação, o que o torna bastante importante quando se utiliza matérias-primas de baixa qualidade, visto que pode evitar a etapa de pré-tratamento, reduzindo assim os custos gerais de produção (DI SERIO *et al.*, 2007; MELERO; IGLESIAS; MORALES, 2009; BOZ; DEGIRMENBASI; KALYON, 2015; SHAGUFTA; AHMAD; DHAR, 2017; CLOHESSY; KWAPINSKI, 2020). Além disso, não são corrosivos, não produzem sabões por neutralização dos ácidos graxos livres e saponificação dos triglicerídeos, representando uma menor geração de resíduos ao final do processo (MACHADO, 2013; LIU *et al.*, 2013; CORREIA *et al.*, 2015).

Industrialmente, os catalisadores ácidos heterogêneos foram determinados como sendo úteis porque contêm uma variedade de locais ácidos com diferentes intensidades de acidez, em comparação com os catalisadores ácidos homogêneos (ARANSIOLA *et al.*, 2014). O conhecimento dos centros ácidos dos catalisadores que promovem as reações é fundamental para interpretar a sua atividade e seletividade, de modo a permitir que se relacionem suas propriedades catalíticas com suas propriedades ácidas. Quanto à natureza dos sítios ácidos, existem dois tipos: os centros de Brønsted, também chamados centros protônicos, em que existe uma espécie química capaz de atuar como doadora do cátion hidrogênio (próton,  $H^+$ ) para uma base, e os centros de Lewis, em que uma espécie ácida pode receber um par de elétron de uma espécie capaz de doar este par (base de Lewis) (VIEIRA, 2011). Em particular, catalisadores ácidos de Brønsted são ativos principalmente em reações de esterificação, enquanto catalisadores ácidos de Lewis são mais ativos em reações de transesterificação (RAMOS *et al.*, 2017).

Para que um catalisador sólido ácido seja considerado ideal, ele deve unir as seguintes características: concentração moderada a alta de locais ácidos fortes para promover a reação com taxas significativas, alta estabilidade térmica de locais ácidos para minimizar os efeitos de lixiviação, superfície hidrofóbica para promover a adsorção preferencial de espécies oleosas na superfície e evitar possível desativação dos locais catalíticos por forte adsorção de compostos

polares, especialmente a água, e serem sintetizáveis através de procedimentos simples e economicamente viáveis (MELERO *et al.*, 2009).

Apesar desses desafios, numerosos resultados encorajadores abundam na literatura destacando os potenciais da produção de biodiesel através do uso de catalisadores ácidos heterogêneos (FU *et al.*, 2015; HAN *et al.*, 2016; STOJKOVIC *et al.*, 2017). Argilas ácidas, zircônia e sílica modificadas, zeólitas, ácidos polioxometalatos, óxidos mesoporosos contendo porções de ácidos orgânicos sulfônicos são alguns exemplos desse tipo de catalisador (CORRÊA *et al.*, 2020). Os materiais poliméricos funcionais, tais como microesferas e membranas, quimicamente modificados com grupamentos ácidos, também são opções viáveis para superar as deficiências e substituir os ácidos líquidos em diversas reações orgânicas, dentre elas a transesterificação e esterificação (BENTO, 2013; REIS, 2015; DOURADO, 2019).

Os catalisadores poliméricos podem ser das mais variadas espécies, uma vez que se trata de polímeros orgânicos funcionalizados (CHOUHAN; SARMA, 2011). Os mais utilizados na catálise ácida heterogênea são as resinas sulfônicas (trocadoras de cátions), sendo as mais comuns as resinas não porosas Nafion e as resinas macroporosas Amberlyst (SANI; DAUD; ABDUL AZIZ, 2014; PASA *et al.*, 2020). Um exemplo dessa última, é a Amberlyst 15, uma importante resina de troca iônica comercial, que vem se destacando por ser um catalisador macroreticular fortemente ácido, que é preparado a partir da reticulação de estireno com divinilbenzeno e posterior sulfonação para incorporação dos grupos ácidos (BOZ; DEGIRMENBASI; KALYON, 2015). Ela atua como catalisador ácido Brønsted-Lowry, sendo capaz de protonar o grupo carbonila de materiais graxos, levando à formação de carbocátions (PASA *et al.*, 2020). Porém, sua aplicação é limitada devido à baixa estabilidade térmica e alto custo (LIU *et al.*, 2013). A atividade dos catalisadores sulfônicos, de uma maneira geral, está associada ao teor de grupos ativos ( $-SO_3H$ ) e a sua acessibilidade (REIS, 2015). Assim, o desempenho catalítico dessas resinas sulfonadas é função de sua morfologia, ou seja, quanto menor a rigidez das cadeias, mais fácil é o acesso aos grupos ativos e, conseqüentemente, mais alta é a sua atividade catalítica (REZENDE *et al.*, 2005).

Na literatura encontram-se vários trabalhos que reportam o emprego de materiais sólidos ácidos como catalisadores em reações de transesterificação e esterificação simultânea de óleos ou gorduras com alto teor de ácidos graxos livres. Lou, Zong e Duan (2008) utilizaram o produto da pirólise de diferentes carboidratos (D-glucose, sacarose, celulose e amido) para o desenvolvimento de catalisadores sulfonados que foram empregados em reações de metanólise de óleos residuais com 27,8% de acidez. Quando as reações foram conduzidas com razão molar

metanol:óleo de 20:1 a 80 °C, 500 rpm e 10% de catalisador, foram obtidos rendimentos de aproximadamente 80% em intervalos que variaram de 8 a 12 h de reação, independentemente do tipo de catalisador empregado. Entretanto, rendimentos de cerca de 92% foram atingidos quando o catalisador derivado do amido foi utilizado em uma reação com razão molar metanol:óleo de 30:1 e 10% de catalisador a 80 °C por 8 h. Rezende *et al.* (2008) prepararam catalisadores sulfônicos a partir de diferentes suportes poliméricos à base de estireno (S) e divinilbenzeno (DVB) e suas atividades catalíticas foram avaliadas na transesterificação de óleo de soja e óleo de coco babaçu com metanol. O poli (S-DVB) sulfonado e o poli (DVB) sulfonado mostraram-se ativos cataliticamente nas reações, apresentando desempenho maior que as resinas comerciais Amberlyst-15 e Amberlyst-35. O maior valor de conversão em ésteres metílicos (> 90%) foi obtido com o poli (DVB) sulfonado, que apresentou maior área superficial (442 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Melero *et al.* (2009) desenvolveram catalisadores heterogêneos, baseados na introdução de grupamentos sulfônicos em estruturas poliméricas do tipo tetrametil-ortossilicato, para aplicação em reações de metanólise dos óleos refinados de palma e de soja. Rendimentos em monoésteres metílicos de aproximadamente 95%, em relação à massa de óleo empregada na reação, foram obtidos quando utilizou-se uma razão molar metanol:óleo de 10:1 e 6% de catalisador a 180 °C por 2 h. Soldi *et al.* (2009) testaram catalisadores poliméricos, obtidos a partir da sulfonação do poliestireno linear, na alcoólise dos óleos de soja e de milho, além de sebo bovino. Na etanólise do óleo de soja, com razão molar álcool:óleo de 100:1 e 20% de catalisador, foram obtidas conversões de 85%, enquanto o uso de metanol, nas mesmas condições de reação, resultou em conversões de 94%. Na etanólise do óleo de milho bruto, foram obtidas conversões de 75% e, ao se empregar sebo bovino, o percentual de conversão obtido foi de 70%.

Nos últimos anos, diante das vantagens de se empregar matérias-primas com elevada acidez para a produção de biodiesel, muitos estudos relacionados a esterificação de ácidos graxos com catalisadores sólidos ácidos foram realizados (DOYLE *et al.*, 2016; WANG; LIU; GONG, 2017; ALISMAEEL *et al.*, 2018; LIMA *et al.*, 2018; YU *et al.*, 2018). O tópico a seguir apresenta alguns desses estudos e detalha as principais condições reacionais utilizadas, assim como os resultados obtidos.

### 3.2.5. Esterificação com Catalisadores Heterogêneos Ácidos para Produção de Biodiesel

Segundo Vieira (2011) e Cidreira *et al.* (2018), um dos desafios tecnológicos para o desenvolvimento do processo de produção de monoésteres graxos por esterificação é justamente o desenvolvimento de catalisadores ácidos heterogêneos que sejam capazes de garantir menor custo no processo, emprego de condições reacionais mais brandas, não sejam corrosivos e apresentem alta atividade e fácil separação dos produtos. Muitos trabalhos nessa área utilizam o ácido oleico como material de partida para a reação de esterificação, empregando metanol ou etanol como agente esterificante, visando a produção de biodiesel. Isso porque, como mostrado na Tabela 2, o ácido oleico está presente nos óleos e gorduras em quantidade significativa, e por esse motivo a sua esterificação é uma boa reação modelo para a investigação de um novo catalisador heterogêneo (SOARES, 2017).

Doyle *et al.* (2016) utilizaram zeólita preparada a partir de caulim como catalisador para a esterificação do ácido oleico em etanol e em 1 hora de reação obtiveram 85% de eficiência. Yu *et al.* (2018) utilizaram o carvão sulfonado como catalisador para a esterificação do ácido oleico em metanol e com 3 horas de reação conseguiram 98,1% de conversão. Alismaeel *et al.* (2018) realizaram a esterificação do ácido oleico com etanol empregando zeólita como catalisador. A adição de Co-Ni-Pt à zeólita aumentou a atividade do material em toda a faixa de temperatura da reação. As conversões máximas de ácido oleico foram registradas como 93% para regime em batelada e 89% para regime contínuo. Niu *et al.* (2018) produziram uma série de catalisadores ácidos heterogêneos a partir da sulfonação do carvão ativado de bambu. A reação foi realizada a 85 °C, com 12% de catalisador em relação à massa de ácido oleico e razão molar álcool:ácido graxo de 7:1. Após 180 minutos foi alcançada uma eficiência de esterificação de 96% quando o etanol foi utilizado e 91% quando se utilizou o metanol a 65 °C. Corrêa *et al.* (2020) sintetizaram catalisadores ácidos heterogêneos a partir da carbonização de cascas das sementes de murumuru e posterior funcionalização com ácido sulfúrico concentrado. Os materiais sólidos obtidos foram empregados em reações de esterificação, realizadas durante 1,5 h a uma temperatura de 90 °C, com 5% de catalisador e uma proporção molar de metanol para ácido oleico de 10:1, resultando em uma conversão de 97,2%.

Os materiais ácidos poliméricos são também muito empregados como catalisadores nas reações de esterificação, objetivando a produção de biodiesel. Segundo Melero, Iglesias e Morales (2009) um trabalho pioneiro, no qual resinas sulfônicas foram empregadas como

catalisadores de esterificação para a produção de biodiesel, foi relatado por Tesser *et al.*, em 2005. Os ensaios catalíticos foram realizados a 85 °C, utilizando razões molares de metanol para ácido oleico de 8 a 10 e 2,5% em massa de catalisador. A resina de ácido sulfônico (Relite CFS) resultou em um catalisador muito ativo nas condições de reação, alcançando 80% de conversão de ácidos graxos livres após duas horas. Caetano *et al.* (2009) utilizaram matrizes poliméricas de poli(álcool vinílico) reticulado com ácido sulfosuccínico (PVA\_SSA) na esterificação do ácido oleico com metanol a 60 °C e obtiveram 85% de conversão em 2 h. Grossi *et al.* (2010) realizaram a esterificação do ácido oleico com etanol utilizando como catalisador o poliestireno expandido sulfonado (EPS). Foi conseguida uma conversão de 90% após 8 horas de reação. No trabalho de Andrijanto, Dawson e Brown (2012) o emprego de catalisadores de ácido sulfônico suportados em poliestireno hiper-reticulado (D5082, D5081, Amberlyst-15 e Amberlyst-35) foi estudado na reação de esterificação do ácido oleico com metanol a 65 °C, e uma conversão máxima de 80% foi alcançada após 120 minutos de reação com o catalisador D5081. Gomes, Bhanja e Bhaumik (2016) estudaram a esterificação metálica utilizando como catalisador o polímero poroso poli(divinilbenzeno-co-trialamina) (PDVTA) sulfonado. Em 2 horas de reação à temperatura ambiente, o rendimento foi de 60%. Para alcançar conversão de 95% foram necessárias 12 horas de reação. No trabalho de Pan *et al.* (2017) a esterificação foi realizada utilizando um catalisador ácido mesoporoso, PD-En-SO<sub>3</sub>H, obtido a partir da sulfonação do etilenodiamina funcionalizada no poli(divinilbenzeno). Após 4 horas de reação a 100 °C foi obtido 85% de rendimento. Lima (2018) estudou a utilização de membranas de polissulfona (PSF) e poliestireno sulfonado (PSS) como catalisadores sólidos para a reação de esterificação do ácido oleico em metanol, e em 240 minutos de reação obteve uma conversão em oleato de metila de 95,8% com a membrana eletrofiada de PSF\_PSS.

A Tabela 3 resume os diferentes tipos de catalisadores sólidos ácidos citados anteriormente, com seus respectivos parâmetros operacionais de esterificação e conversões correspondentes.

Tabela 3: Diferentes catalisadores heterogêneos ácidos utilizados na esterificação de ácidos graxos para produção de biodiesel.

Catalisador	Condições reacionais			Quantidade de catalisador (%)	Conversão (%)	Referência
	Tempo (h)	Razão molar A:AO <sup>a</sup>	Temperatura (°C)			
Zeólita	1	6:1	70	5	85,0	DOYLE <i>et al.</i> , 2016
Carvão sulfonado	3	12:1	65	10	98,1	YU <i>et al.</i> , 2018
Zeólita + Co-Ni-Pt	2	6:1	70	*	89,0-93,0	ALISMAEEL <i>et al.</i> , 2018
Carvão sulfonado	3	7:1	65	12	91,0	NIU <i>et al.</i> , 2018
			85		96,0	
Carvão sulfonado	1,5	10:1	90	5	97,2	CORRÊA <i>et al.</i> , 2020
Resina sulfônica	2	8,61:1	85	2,5	80,0	TESSER <i>et al.</i> , 2005
PVA_SSA	2	63:1	60	9,75	85,0	CAETANO <i>et al.</i> , 2009
EPS	8	29,4:1	~78	1,2	90,0	GROSSI <i>et al.</i> , 2010
D5081	2	44:1	65	5	80,0	ANDRIJANTO; DAWSON e BROWN, 2012
PDVTA sulfonado	2	~124:1	~25	~3,5	60,0	GOMES; BHANJA e BHAUMIK, 2016
	12				92,0	
PD-En-SO <sub>3</sub> H	4	30:1	100	4	96,0	PAN <i>et al.</i> , 2017
PSF_PSS	4	10:1	100	5	95,8	LIMA, 2018

<sup>a</sup>Álcool:Ácido Oleico; \*Condição não reportada.

Fonte: Elaboração Própria



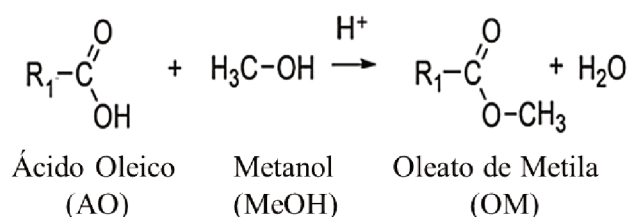
É possível verificar que há inúmeros estudos buscando desenvolver e/ou melhorar a eficiência de catalisadores ácidos sólidos, sejam eles derivados poliméricos ou não, em reações de esterificação de ácidos graxos visando a produção de biodiesel. Tendo em vista esse contexto e as vantagens da utilização desse tipo de catalisador, nesse trabalho o polipropileno virgem foi quimicamente modificado, através de reações com o ácido sulfúrico concentrado e fumegante, visando a produção de materiais para atuarem como catalisadores heterogêneos ácidos na reação de esterificação do ácido oleico com metanol para obtenção de ésteres metílicos. Até onde temos conhecimento, essa aplicação ainda não foi estudada para o polímero em questão.

### 3.2.6. Estudo Cinético da Reação de Esterificação para Produção de Biodiesel Utilizando Catalisadores Heterogêneos

O estudo cinético das reações para produção de ésteres de ácidos graxos é primordial para a aplicação desses processos tanto em pequena como em grande escala, visto que as informações obtidas podem ser utilizadas para compreender melhor o mecanismo da reação (BUASRI *et al.*, 2013). O progresso de uma reação é acompanhado pela determinação de sua velocidade, que deve ser obtida medindo o consumo dos reagentes e/ou a formação dos produtos durante um intervalo de tempo. Para um estudo completo, parâmetros como temperatura e porcentagem de catalisador precisam ser investigados (SOBREIRA, 2016).

Considerando o processo de esterificação realizado nesse trabalho (Figura 19) um processo irreversível e admitindo que a etapa que controla a reação catalisada pelas amostras de polipropileno sulfonado é a reação na superfície do material sólido, é possível escrever a lei velocidade que rege o processo como sendo dependente apenas das concentrações dos dois reagentes: ácido oleico e metanol, conforme mostrado na Equação 1.

Figura 19: Esterificação do ácido oleico com metanol em presença de catalisador ácido.



Fonte: Elaboração Própria.

$$V = -\frac{d[AO]}{dt} = k [AO]^a [MeOH]^b \quad (1)$$

Em que: [AO] = concentração de ácido oleico;

[MeOH] = concentração de metanol;

k = constante de velocidade da reação;

a = ordem de reação com respeito ao ácido oleico e

b = ordem de reação em relação ao metanol.

Tendo em vista que nas reações para a produção de biodiesel utiliza-se um grande excesso de álcool em relação à quantidade de ácido oleico para maximizar a formação dos produtos através do deslocamento do equilíbrio químico (NARWAL; GUPTA, 2013), a concentração do metanol pode ser considerada constante durante toda a reação de esterificação e, desta forma, a Equação cinética 1, pode ser expressa como as Equações 2 e 3:

$$-\frac{d[AO]}{dt} = k [AO]^a \quad (2)$$

$$\frac{d[AO]}{[AO]^a} = -k dt \quad (3)$$

A determinação da ordem de reação através do método de velocidades iniciais é utilizada de modo geral para descrever a cinética de esterificação do ácido oleico, sendo usualmente sugeridos os modelos de pseudo primeira e segunda ordem para tornar o processo de esterificação com condições cinéticas mais simples (BERRIOS *et al.*, 2007; ILGEN, 2014; MA *et al.*, 2015).

Para uma reação de pseudo primeira ordem ( $a = 1$ ), a solução para a equação diferencial descrita na Equação 3 é igual a (FOGLER, 2002):

$$\int_{[AO]_o}^{[AO]} \frac{d[AO]}{[AO]} = - \int_{t_0=0}^t k dt \quad (4)$$

$$\ln \frac{[AO]}{[AO]_o} = -kt \quad (5)$$

$$\ln[AO] - \ln[AO]_o = -kt \quad (6)$$

$$\ln[AO] = \ln[AO]_o - kt \quad (7)$$

Para esse modelo, os dados experimentais são bem ajustados à equação da reta que relaciona o  $\ln[AO]$  em função do tempo,  $t$  (SOBREIRA, 2016). O coeficiente angular corresponde a constante de velocidade da reação ( $k$ ) e o coeficiente linear representa a concentração do ácido oleico no tempo zero.

Considerando agora que a reação de esterificação do ácido oleico segue o modelo cinético de pseudo segunda ordem ( $a = 2$ ), a solução para a equação diferencial descrita na Equação 3 passa a ser (FOGLER, 2002):

$$\int_{[AO]_o}^{[AO]} \frac{d[AO]}{[AO]^2} = - \int_{t_0=0}^t k dt \quad (8)$$

$$\frac{[AO]^{-2+1} - [AO]_o^{-2+1}}{-2+1} = -kt \quad (9)$$

$$\frac{[AO]^{-1} - [AO]_o^{-1}}{-1} = -kt \quad (10)$$

$$\frac{1}{[AO]} - \frac{1}{[AO]_o} = kt \quad (11)$$

$$\frac{1}{[AO]} = \frac{1}{[AO]_o} + kt \quad (12)$$

Nesse modelo de segunda ordem, ao se construir um gráfico linear de  $\frac{1}{[AO]}$  em função do tempo, o coeficiente angular corresponde a constante de velocidade do processo na temperatura estudada e o coeficiente linear representa a concentração do ácido oleico no tempo zero.

## 4. Procedimento Experimental

---

### 4.1. REAGENTES UTILIZADOS

Os reagentes empregados na realização das reações de sulfonação do polímero, esterificação do ácido graxo e demais procedimentos experimentais utilizados nesse trabalho estão listados na Tabela 4.

Tabela 4: Reagentes utilizados nos procedimentos experimentais executados nesse estudo.

Reagentes	Fabricante
Polipropileno isotático homopolímero (iPP Homo)	Braskem
Ácido sulfúrico concentrado (98%)	Vetec
Ácido sulfúrico fumegante, 65% de SO <sub>3</sub> livres	Sigma – Aldrich
Ácido oleico 90%	Synth
Metanol 99,0%	Synth
Amberlyst 15	Sigma – Aldrich
Hidróxido de sódio 99%	Vetec
Hidróxido de potássio 85%	Vetec
Álcool etílico 99%	Synth
Éter etílico 99%	Sigma – Aldrich
Cloreto de sódio 99%	Dinâmica
Biftalato de potássio 99,5%	Synth

Fonte: Elaboração própria.

### 4.2. METODOLOGIAS

#### 4.2.1. Caracterização do Polipropileno Virgem em Pellets

A resina de polipropileno isotático foi cedida pela empresa Braskem na forma de pellets, conforme mostrado na Figura 20, e sua caracterização foi realizada através das técnicas de peneiramento e de picnometria a hélio.

Figura 20: Aspecto físico do polipropileno virgem em pellets.



Fonte: Elaboração própria.

#### 4.2.1.1. Análise Granulométrica

A técnica de peneiramento foi utilizada para determinação da distribuição cumulativa de tamanho dos pellets de polipropileno virgem. O peneiramento foi realizado em um sistema vibratório AS 300 control da Retsch, com peneiras padrão Tyler de 12'' em aço inoxidável de alta liga (ASTM E11), utilizando as peneiras com diâmetro de abertura ( $d_{\#}$ ) de 4,75, 4,00, 3,35 e 2,80 milímetros. Inicialmente a amostra de polímero foi depositada no prato de menor mesh (maior diâmetro) e peneirada com uma amplitude de vibração de  $1,8 \text{ mm g}^{-1}$  por 15 minutos. A partir da fração de polipropileno retido em cada uma das peneiras foi possível determinar o diâmetro médio de Sauter -  $\bar{d}_{Sauter}$  - (Equação 13), sendo este o escolhido para representar o tamanho médio da distribuição granulométrica das partículas na forma de pellets (JORDAN *et al.*, 2016; PASA *et al.*, 2020). A análise foi realizada no Laboratório de Controle dos Sólidos da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQUI – UFU).

$$\bar{d}_{sauter} = \frac{1}{\sum_i \frac{(\Delta X)_i}{d_i}} \quad (13)$$

Em que:  $(\Delta X)_i$  é a fração retida em cada peneira e

$d_i$  é o diâmetro médio de cada faixa das peneiras escolhidas.

#### 4.2.1.2. Densidade Real ( $\rho$ )

A densidade real foi determinada para as partículas de polipropileno virgem utilizando a técnica de picnometria gasosa (gás hélio) em um equipamento AccuPyc 1330 da Micromeritics. A picnometria a hélio faz uso da variação de pressão do gás em uma câmara de determinado volume para o cálculo do volume real de um sólido, ainda que este seja poroso. O gás hélio é adequado para esta aplicação por ser um átomo pequeno, sendo capaz de penetrar nos poros do sólido (MOURA; FIGUEIREDO, 2002). Antes da análise, o material foi mantido em estufa a 105 °C por 24 h para evitar a influência da umidade na determinação da densidade (LOURENÇO, 2019). As condições utilizadas para o uso do picnômetro a gás foram: temperatura média de 28 °C e taxa de equilíbrio de 20 psi min<sup>-1</sup>. Ao todo, cinco corridas foram feitas no equipamento a fim de obter a reprodutibilidade e precisão do resultado. A análise foi realizada no Laboratório de Processos de Separação da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQUI – UFU).

#### 4.2.2. Caracterização do Polipropileno Virgem Triturado

Para aumentar a área de contato do polímero com o agente sulfonante é recomendado que ele seja triturado (OMENA, 2012), visto que o decréscimo no tamanho de suas partículas proporciona uma maior taxa de sulfonação (THEODORO, 2018). Logo, os pellets de polipropileno virgem foram triturados em um moinho de facas SPLABOR antes da sua modificação química. A análise granulométrica dessa amostra foi realizada por meio da técnica de difração de raio laser, que avalia partículas com diâmetro inferior a dois milímetros, utilizando-se o equipamento MasterSizer 2000, da Malvern. Esta técnica foi escolhida porque a quantidade de polipropileno triturado não era suficiente para um peneiramento reprodutivo. Para a análise, primeiramente foi realizada a leitura de uma amostra contendo apenas água destilada e dispersante (Calgon na concentração de 1 g L<sup>-1</sup>), usado como referencial e comumente denominado de “branco”. Em seguida a amostra de PP triturada foi adicionada ao béquer contendo o “branco” e levada ao banho ultrassônico para dispersão de possíveis aglomerados durante 30 segundos. Após essa etapa, a dispersão formada foi submetida à análise para posterior aquisição de dados pelo MasterSizer. O ensaio foi realizado no Laboratório de Processos de Separação da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQUI – UFU).

### 4.2.3. Sulfonação do Polipropileno

A sulfonação do polipropileno triturado foi realizada a partir de dois planejamentos experimentais, sendo o primeiro utilizando o ácido sulfúrico concentrado (98%) e o outro com o ácido sulfúrico fumegante 65% de grupos SO<sub>3</sub> livres, como agentes sulfonantes da reação. Diversas variáveis podem afetar o processo de síntese do polipropileno sulfonado, dentre esses fatores pode-se destacar a razão massa/volume de polímero/ácido, a temperatura do meio e o tempo da reação. Em virtude disso, testes preliminares exploratórios foram realizados antes do planejamento experimental, visando estudar a influência de cada variável na resposta escolhida (capacidade de troca iônica), bem como definir o intervalo de variação de cada fator utilizado no planejamento.

#### 4.2.3.1. Testes Preliminares para a Síntese do PPS com Ácido Sulfúrico Concentrado (PPS1)

A metodologia e as condições experimentais empregadas nos testes preliminares para a síntese do PPS1 basearam-se nos trabalhos de Tada e Ito (1997), Ecevit, Aras e Tinçer (2008), Matos, Sansiviero e Lago (2009) e Karacan e Benli (2011). O conjunto de experimentos exploratórios realizado foi sistematizado de modo que a influência de cada variável fosse analisada individualmente, ou seja, dois fatores foram mantidos constantes enquanto variou-se apenas a variável de interesse, conforme mostrado nas Tabelas 5, 6 e 7.

Tabela 5: Testes preliminares para análise do efeito da temperatura na CTI do PPS1.

Testes	Temperatura (°C)	Volume de Ácido (mL)	Tempo (min)
1	35	10	120
2	85	10	120
3	120	10	120

Fonte: Elaboração Própria.

Tabela 6: Testes preliminares para análise do efeito do volume na CTI do PPS1.

<b>Testes</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Volume de Ácido (mL)</b>	<b>Tempo (min)</b>
1	120	10	120
2	120	20	120
3	120	30	120

Fonte: Elaboração Própria.

Tabela 7: Testes preliminares para análise do efeito do tempo na CTI do PPS1.

<b>Testes</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Volume de Ácido (mL)</b>	<b>Tempo (min)</b>
1	120	20	120
2	120	20	180
3	120	20	240

Fonte: Elaboração Própria.

Para todos esses testes, um grama de polipropileno triturado, imerso em ácido sulfúrico concentrado, foi colocado em um balão de fundo chato equipado com condensador, em banho de óleo e sob agitação magnética. O volume de ácido, a temperatura e o tempo da reação variaram de acordo com os ensaios mostrados nas Tabelas 5, 6 e 7. Ao final de cada reação, as amostras foram lavadas em etapas, sendo a primeira com solução aquosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 70% em volume, a segunda com solução aquosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 50% em volume e a terceira com solução aquosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em 37,5% em volume. Para cada etapa de lavagem descrita anteriormente, as amostras foram mantidas por dez minutos nas soluções diluídas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. O processo foi finalizado em água destilada pura (etapa 4), com sucessivas lavagens e filtração, até que a água de lavagem apresentasse pH = 7. Finalmente, o material sulfonado foi seco em estufa a 100 °C por 12 horas.



#### **4.2.3.2. Testes Preliminares para a Síntese do PPS com Ácido Sulfúrico Fumegante, 65% de SO<sub>3</sub> livres (PPS2)**

Para a sulfonação do polímero com ácido sulfúrico fumegante, a metodologia e as condições experimentais utilizadas foram adaptadas dos trabalhos de Stakne *et al.* (2003) e Kaneko e Sato (2005). O ácido sulfúrico fumegante (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - SO<sub>3</sub>) é um superácido, definido como qualquer ácido mais forte que o ácido sulfúrico a 100%. Os superácidos são tão fortes que podem protonar facilmente bases extremamente fracas como os alcanos (KANeko; SATO, 2005). Em virtude disso, em comparação ao ácido sulfúrico concentrado, as reações com o fumegante acontecem com uma taxa de modificação química maior, de forma mais energética e, portanto, podem ser realizadas em condições mais amenas de temperatura, tempo de reação e com volume menor de ácido adicionado. Para esse agente de sulfonação, apenas um teste preliminar foi realizado antes de executar o planejamento experimental, visto a boa resposta já conseguida com a condição utilizada. Neste ensaio, 10 mL de ácido sulfúrico fumegante, 65% de SO<sub>3</sub> livres, foram adicionados lentamente sobre um grama do polipropileno triturado, previamente pesado em um béquer. Visando uma modificação química mais efetiva, colocou-se um vidro de relógio sobre o béquer, para permitir um maior contato do SO<sub>3</sub> livre com o polímero. O sistema foi mantido à temperatura ambiente por 30 minutos e o tratamento final da amostra (lavagem) foi realizado conforme procedimento descrito no item 4.2.3.1.

#### **4.2.3.3. Planejamento Fatorial 3<sup>k</sup> para a Sulfonação do Polipropileno**

Com o objetivo de maximizar a eficiência da reação de modificação química do polipropileno para cada um dos agentes de sulfonação, e investigar as contribuições de duas variáveis de síntese, tempo de reação e razão polímero:agente sulfonante (m/v), foi delineado um planejamento fatorial de experimentos em três níveis com dois fatores (3<sup>2</sup>), com uma réplica no ponto central. As variáveis independentes adotadas, os níveis selecionados e a codificação empregada para a síntese utilizando ácido sulfúrico concentrado encontram-se na Tabela 8, enquanto a Tabela 9 fornece as informações relativas ao planejamento executado para a síntese com o ácido sulfúrico fumegante. A resposta estudada nas duas análises correspondeu à determinação da capacidade de troca iônica do polipropileno sulfonado, que está diretamente relacionada ao grau de modificação química do polímero.

Tabela 8: Variáveis independentes, níveis dos fatores e codificação empregada no planejamento da síntese do PPS1.

Variáveis independentes	Níveis		
	Inferior (-1)	Intermediário (0)	Superior (+1)
Tempo (t, min)	30	195	360
Volume de ácido sulfúrico concentrado (V, mL)	5	20	35

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 9: Variáveis independentes, níveis dos fatores e codificação empregada no planejamento da síntese do PPS2.

Variáveis independentes	Níveis		
	Inferior (-1)	Intermediário (0)	Superior (+1)
Tempo (t, min)	5	30	55
Volume de ácido sulfúrico fumegante (V, mL)	5	10	15

Fonte: Elaboração própria.

Nas Tabelas 8 e 9, os níveis aparecem como códigos – (-1), (0) e (+1) - das variáveis independentes, que neste caso são o tempo de reação ( $X_1$ ) e o volume de ácido sulfúrico ( $X_2$ ). A relação entre a variável codificada e decodificada pode ser observada na Equação 14.

$$X = \frac{y - y_{(0)}}{y_{(+1)} - y_{(0)}} \quad (14)$$

Em que: X é a variável codificada;

y é a variável decodificada;

$y_{(0)}$  é a variável decodificada no nível intermediário e

$y_{(+1)}$  é a variável decodificada no nível superior.

De acordo com o planejamento adotado, para cada agente sulfonante um número total de dez experimentos foi realizado, como mostrado nas Tabelas 10 e 11 para a síntese do PPS1 e PPS2, respectivamente.

Tabela 10: Matriz de planejamento de experimentos para a maximização da sulfonação do PP com ácido sulfúrico concentrado a 120 °C. Valores codificados e decodificados (entre parênteses).

<b>Experimentos</b>	<b>X<sub>1</sub> (tempo)</b>	<b>X<sub>2</sub> (volume)</b>
1	-1 (30 min)	-1 (5 mL)
2	-1 (30 min)	0 (20 mL)
3	-1 (30 min)	+1 (35 mL)
4	0 (195 min)	-1 (5 mL)
5	0 (195 min)	0 (20 mL)
6	0 (195 min)	+1 (35 mL)
7	+1 (360 min)	-1 (5 mL)
8	+1 (360 min)	0 (20 mL)
9	+1 (360 min)	+1 (35 mL)
10	0 (195 min)	0 (20 mL)

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 11: Matriz de planejamento de experimentos para a maximização da sulfonação do PP com ácido sulfúrico fumegante à temperatura ambiente. Valores codificados e decodificados (entre parênteses).

<b>Experimentos</b>	<b>X<sub>1</sub> (tempo)</b>	<b>X<sub>2</sub> (volume)</b>
1	-1 (5 min)	-1 (5 mL)
2	-1 (5 min)	0 (10 mL)
3	-1 (5 min)	+1 (15 mL)
4	0 (30 min)	-1 (5 mL)
5	0 (30 min)	0 (10 mL)
6	0 (30 min)	+1 (15 mL)
7	+1 (55 min)	-1 (5 mL)
8	+1 (55 min)	0 (10 mL)
9	+1 (55 min)	+1 (15 mL)
10	0 (30 min)	0 (10 mL)

Fonte: Elaboração própria.

De acordo com Lourenço (2019), os dados experimentais coletados a partir do planejamento experimental são analisados por regressão múltipla e os principais efeitos das variáveis, assim como as interações e contribuições quadráticas, resultam em um modelo que pode ser representado genericamente pela Equação 15 e analisados pela metodologia de superfície de resposta (do inglês *Response Surface Methodology*, RSM). Nesta equação,  $\beta$  representa os parâmetros (coeficientes) estimados pela regressão múltipla dos dados experimentais. Neste estudo, os dados obtidos em cada um dos planejamentos executados foram tratados com auxílio do software *Statistica 7.0* e a análise de variância (ANOVA) foi utilizada para verificar a significância de cada parâmetro para a resposta, a um nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ) (MA *et al.*, 2015).

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 \quad (15)$$

Em que: Y é a capacidade de troca iônica;

$\beta_0$  é o termo de interceptação;

$\beta_1$  e  $\beta_2$  são os coeficientes dos parâmetros lineares;

$\beta_{11}$  e  $\beta_{22}$  são os coeficientes dos parâmetros quadráticos;

$\beta_{12}$  é o coeficiente do parâmetro de interação e

$X_1$  e  $X_2$  são as variáveis independentes.

#### **4.2.4. Caracterização do Polipropileno Sulfonado**

##### **4.2.4.1. Densidade Real ( $\rho$ )**

A determinação da densidade real do material modificado foi realizada utilizando a técnica de picnometria gasosa, em um equipamento AccuPyc 1330 da Micromeritics, e seguiu o mesmo procedimento descrito para o polímero virgem (item 4.2.1.2).

##### **4.2.4.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

A modificação química do polipropileno por meio da introdução de grupos sulfônicos foi verificada através da espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Para as amostras analisadas, os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro da marca Perkin Elmer, Modelo FT-IR Frontier Single Range - MIR, com cristal diamante de ATR (do inglês

“Attenuated Total Reflectance”), no intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 32 varreduras. As análises foram realizadas no Laboratório de Fotoquímica e Ciências dos Materiais (LAFOT – CM) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ - UFU).

#### 4.2.4.3. Análise Elementar (AE)

As composições elementares das amostras de polipropileno antes e após a sulfonação foram determinadas em um analisador elementar Perkin Elmer (Série II CHNS / S - 2400). As análises foram realizadas utilizando aproximadamente 1 mg das amostras, pesadas em uma microbalança acoplada ao aparelho, utilizando o padrão Cistina (%C = 29,98; %H = 5,56; %N = 11,73; %S = 26,61). Os ensaios foram realizados no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ - UFU).

#### 4.2.4.4. Grau de Sulfonação (GS)

O teor de ácido sulfônico, ou seja, o grau de sulfonação dos polímeros, foi determinado nesse trabalho através de um cálculo teórico, envolvendo os resultados obtidos pela análise elementar, as massas molares dos átomos constituintes e a definição da fórmula mínima dos polímeros modificados. O cálculo utilizado para essa estimativa foi adaptado de Nascimento (2010) e Nascimento *et al.* (2012) e está descrito detalhadamente na seção dos Resultados e Discussão (item 5.4.5).

#### 4.2.4.5. Capacidade de Troca Iônica (CTI)

A capacidade de troca iônica indica a número de miliequivalentes de íons trocados entre uma solução e um grama do material sólido (SHU *et al.*, 2007), e pode ser determinada por titulometria, conforme procedimento adaptado de Brandão *et al.* (2005), González *et al.* (2017) e Dechakhumwat *et al.* (2020). Aproximadamente 0,1500 g de polímero foi pesado e adicionado em um erlenmeyer contendo 20 mL de uma solução de NaCl (1,00  $\text{mol L}^{-1}$ ). A mistura formada foi submetida à agitação durante 24 horas e após esse tempo, filtrada. O filtrado foi titulado com uma solução previamente padronizada de NaOH (0,0485  $\text{mol L}^{-1}$ ), utilizando o indicador fenolftaleína. Quando a cor do filtrado passou de incolor para levemente rósea, o ponto final da titulação foi atingido. Esse procedimento de titulação foi realizado em triplicata, a fim de garantir a reprodutibilidade dos resultados. Após a titulação, a capacidade de troca iônica foi calculada pelo número de mols de  $\text{H}^+$  trocados, com o auxílio da Equação 16.

$$CTI = \frac{M_{NaOH} \times V_{NaOH}}{mps} \quad (16)$$

Em que:  $M_{NaOH}$  é a molaridade da solução, previamente padronizada, de NaOH ( $\text{mol L}^{-1}$ );

$V_{NaOH}$  é o volume gasto da solução de NaOH para neutralizar a solução ácida (mL) e

$mps$  é a massa de polímero seco (g).

#### 4.2.4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

Com o objetivo de comparar e analisar a morfologia das amostras de polipropileno sulfonado produzidas e do material de partida, imagens de MEV foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo VEGA3, Tescan, operando a 10 kV. As amostras foram montadas em um suporte, com fita de carbono dupla face e colocadas sobre uma película de papel alumínio, para em seguida serem metalizadas com uma fina camada de ouro em uma metalizadora para carbono e ouro modelo Quorum QR 150ES.

Acoplado ao MEV, encontra-se o espectrômetro por energia dispersiva de raios X (do inglês *Energy Dispersive System*, EDS), que possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos (SOUZA, 2012). A microanálise foi realizada em um Detector por Microanálise EDS, modelo INCA X-ACT standard, Oxford. Os ensaios foram realizados no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ - UFU).

#### 4.2.4.7. Difração de Raios X (DRX)

Para investigar a influência do processo de sulfonação na estrutura e cristalinidade do polipropileno, as amostras foram caracterizadas por DRX em um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000, operando a uma potência de 40 kV com 40 mA de corrente e radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54148 \text{ \AA}$ ), no intervalo angular de  $2\theta$  de 5 a  $40^\circ$ , velocidade de varredura de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$  e passo angular de  $0,02^\circ$ . As análises de DRX foram realizadas no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ - UFU).

A quantificação do grau de cristalinidade ( $X_c$ ) foi realizada por meio do ajuste de curvas teóricas às geradas na análise de DRX (deconvolução de picos), com auxílio do software *Origin Pro 8.0* para ajustes matemáticos, utilizando a função Pseudo-Voigt 1 (Equação 17) e o modelo de duas fases em sistemas semicristalinos.

$$y = y_o + A \left[ m_u \frac{2}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2} + (1 - m_u) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi w}} e^{(-4 \ln 2 / w^2) \cdot (x - x_c)^2} \right] \quad (17)$$

Em que:  $w$  corresponde à largura meia altura dos picos e do halo;

$A$  corresponde à área do pico (amplitude);

$m_u$  é o fator de forma e

$x_c$  corresponde ao valor do centro dos picos e do halo.

É possível obter-se dos parâmetros fornecidos, as áreas sob as curvas correspondentes às frações cristalinas e amorfa, que correspondem a integração das intensidades espalhadas destas frações (LIMA; VASCONCELLOS; SAMIOS, 2002). O grau de cristalinidade em função das áreas citadas foi calculado a partir da Equação 18 (SALMORIA *et al.*, 2008; CAROLINO, 2017).

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \quad (18)$$

Em que:  $A_c$  representa a soma das áreas dos picos cristalinos e

$A_a$  corresponde à área do halo amorfo.

#### 4.2.4.8. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As propriedades térmicas das amostras de polipropileno virgem e sulfonados foram analisadas por Calorimetria Exploratória Diferencial através do emprego de um equipamento de DSC da TA Instruments, modelo DSC-25. Foram utilizadas porta amostras padrão de alumínio com tampa, em que aproximadamente 6 mg de cada amostra foram analisadas na taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , de  $-90$  a  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ , em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , para registro de uma primeira varredura. Após atingir a temperatura máxima programada e realizar uma isoterma de 1 min, o equipamento foi resfriado até que o forno atingisse a temperatura de  $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ , e submetido a novo aquecimento até  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  para registro de uma segunda varredura. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Equipamentos Multiusuários da Universidade Federal de Uberlândia, Campus Pontal – LEMUP.

O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) também foi calculado via DSC para cada material de acordo com a Equação 19, e está relacionado à variação de entalpia de fusão do polímero obtida experimentalmente ( $\Delta H_f$ ) e a variação de entalpia de fusão da amostra considerada 100%

cristalina ( $\Delta H_f^\circ$ ). No caso do polipropileno (homopolímero e isotático) considerado 100% cristalino, o valor de  $\Delta H_f^\circ$  empregado foi de  $165 \text{ J g}^{-1}$ , conforme relatado na literatura (KARACAN E BENLI, 2011).

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ} \times 100 \quad (19)$$

#### 4.2.4.9. Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das amostras pura e modificadas, assim como eventos que levam a mudança da massa dos materiais com o aumento de temperatura, foram avaliados através da análise termogravimétrica. Os ensaios foram realizados em um Analisador Termogravimétrico, modelo TGA 55, da TA Instruments. Em cada ensaio, cerca de 6 mg do polipropileno foram aquecidos em porta amostra de platina de alta temperatura (Pt-HT) de 30 até 600 °C, na razão de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , sob atmosfera de nitrogênio em fluxo de  $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . As curvas de DTG (Termogravimetria Derivada, do inglês “*Derivative Thermogravimetry*”) foram obtidas a partir do tratamento gráfico de primeira derivada das curvas TGA em software de tratamento gráfico. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Equipamentos Multiusuários da Universidade Federal de Uberlândia, Campus Pontal – LEMUP.

#### 4.2.5. Testes Catalíticos

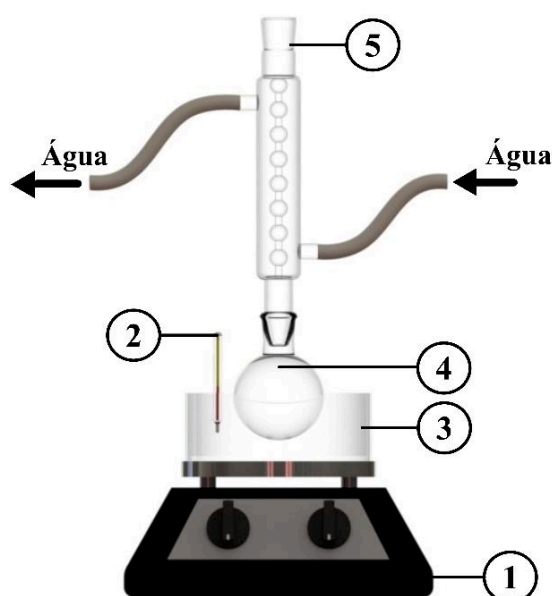
##### 4.2.5.1. Testes Preliminares para a Esterificação do Ácido Oleico Utilizando as Amostras de PPS como Catalisadores Ácidos

Para verificar se os materiais produzidos apresentavam atividade catalítica, um primeiro teste foi realizado empregando condições reacionais adaptadas de trabalhos anteriores (SOBREIRA, 2016; LIMA, 2018; DOURADO, 2019). Para este estudo, o ácido oleico foi selecionado como ácido graxo para a síntese do éster monoalquílico correspondente e metanol foi o álcool escolhido como agente de esterificação. As reações de esterificação do ácido oleico com metanol, utilizando as amostras de polipropileno sulfonadas como catalisadores heterogêneos ácidos, foram realizadas em um sistema experimental do tipo batelada, em que um balão de vidro de 250 mL foi equipado com um condensador para refluxo de metanol, um agitador magnético para reduzir resistência à transferência de massa entre os reagentes e um banho de óleo para garantir a temperatura da reação, conforme representado na Figura 21. Ácido oleico, catalisador (proporção mássica em relação ao ácido oleico de 5%) e metanol (razão



molar álcool:ácido oleico de 78:1) foram vertidos sequencialmente no balão à temperatura definida e a mistura trifásica foi então vigorosamente agitada durante todo o processo de esterificação sob pressão atmosférica. Após o término da reação, o catalisador ácido heterogêneo foi mecanicamente separado dos produtos líquidos por filtração simples e o excesso de metanol e água foram removidos da fase líquida em um evaporador rotativo. Os experimentos foram conduzidos a 100 °C com tempos de reação variando de 0,5 a 7 horas.

Figura 21: Aparato experimental utilizado para as reações de esterificação.



- 1 - Agitador Magnético com Aquecimento
- 2 - Termômetro
- 3 - Banho de Óleo
- 4 - Balão de Fundo Redondo
- 5 - Condensador Allihn

Fonte: Elaboração própria.

#### 4.2.5.2. Avaliação da Influência dos Parâmetros Operacionais na Conversão das Reações de Esterificação Catalisadas pelo PPS1 e PPS2

Estudar a influência das variáveis do processo nas reações químicas é de extrema importância do ponto de vista econômico, pois assim pode-se determinar a condição ideal que assegura a máxima conversão utilizando menores tempos, razões molares álcool:óleo, temperaturas e quantidade de catalisador. Diante disso, os efeitos desses quatro parâmetros operacionais na conversão do ácido oleico em éster metílico foram investigados por análise

univariada, conforme reportado amplamente na literatura (MENDONÇA *et al.*, 2019; SANGAR *et al.*, 2019; CORRÊA *et al.*, 2020; DECHAKHUMWAT *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2020), e descritos detalhadamente nos itens a seguir. Os resultados obtidos nos testes preliminares foram utilizados para avaliar a influência do tempo na conversão das reações, portanto, novos experimentos para o estudo desse parâmetro não foram realizados.

#### **4.2.5.2.1. Esterificação do Ácido Oleico Utilizando Diferentes Razões Molares Álcool:Ácido Graxo**

O efeito da razão molar álcool:ácido oleico (A:AO) na conversão das reações de esterificação, catalisadas pelo PPS1 e PPS2, foi investigado. Além da razão de 78:1 utilizada anteriormente em todas as reações, razões molares de 5:1; 10:1; 15:1; 19,5:1; 39:1; 117:1 e 156:1 foram testadas. As reações foram conduzidas a 100 °C, com 5% (m/m) de catalisador por 3 horas para o PPS1 e 5 horas para o PPS2, de acordo com metodologia descrita no item 4.2.5.1.

#### **4.2.5.2.2. Esterificação do Ácido Oleico Utilizando Diferentes Temperaturas**

Para avaliar o efeito da temperatura na conversão das reações de esterificação, além da condição utilizada anteriormente em todas as reações (100 °C), foram testadas também temperaturas de 60, 70, 80, 90 e 110 °C. As reações foram realizadas de acordo com metodologia apresentada na Seção 4.2.5.1, com 5% (m/m) de catalisador, por 3 horas para o PPS1 e 5 horas para o PPS2, empregando as razões molares álcool:ácido oleico que resultaram nas maiores conversões para cada material sulfonado (item 4.2.5.2.1).

#### **4.4.5.2.3. Esterificação do Ácido Oleico Utilizando Diferentes Quantidades de Catalisadores**

O último efeito estudado na conversão das reações de esterificação, catalisadas pelo PPS1 e PPS2, foi a quantidade de catalisador. Além da concentração de 5% utilizada anteriormente em todas as reações, foram testadas também concentrações de 1, 2, 3, 4 e 6%. As reações foram realizadas nas temperaturas e com razões molares álcool:ácido oleico que resultaram nas maiores conversões para cada catalisador, determinadas a partir dos experimentos anteriores, por 3 horas para o PPS1 e 5 horas para o PPS2. A metodologia empregada foi mantida do procedimento exposto no item 4.2.5.1.

#### **4.2.5.3. Esterificação do Ácido Oleico nas Melhores Condições Experimentais Encontradas para o PPS1 e PPS2**

Após determinar as melhores condições experimentais para as reações de esterificação catalisadas pelo PPS1 e PPS2, ou seja, aquelas que conduziram a um maior teor de ésteres, realizou-se uma sequência de ensaios com cada um dos materiais, nessas condições de temperatura, razão molar álcool:ácido oleico e quantidade de catalisador, de acordo com metodologia descrita no item 4.2.5.1, em tempos que variaram de 0,5 a 7 horas. A eficiência catalítica da resina comercial Amberlyst 15 e reações em que somente o ácido graxo e o álcool estavam presentes também foram realizadas, conforme relatado na sequência.

##### **4.2.5.3.1. Esterificação do Ácido Oleico Utilizando a Resina de Troca Iônica Amberlyst 15 como Catalisador Ácido**

A eficiência catalítica da resina comercial Amberlyst 15 na reação de esterificação do ácido oleico com metanol foi utilizada como parâmetro para avaliar o desempenho dos catalisadores produzidos nesse trabalho. A resina foi empregada sem nenhum tratamento prévio e submetida ao mesmo procedimento experimental que as amostras de polipropileno sulfonado, nas duas melhores condições encontradas, em tempos que variaram de 0,5 a 7 horas, conforme metodologia apresentada no item 4.2.5.1.

##### **4.2.5.3.2. Esterificação do Ácido Oleico sem Adição de Catalisador**

Além das reações catalíticas, também foram realizados estudos sem a utilização de catalisadores para verificar se a porcentagem de conversão alcançada durante as reações catalisadas pelos polímeros sintetizados era atribuída somente ao emprego desses materiais. As reações foram realizadas nas duas melhores condições experimentais encontradas para os sólidos sulfonados, em tempos que variaram de 0,5 a 7 horas, de acordo com metodologia descrita no item 4.2.5.1, com a diferença que somente o ácido graxo e o álcool estavam presentes na mistura reacional.

#### **4.2.5.4. Recuperação e Reutilização dos Catalisadores**

A estabilidade dos catalisadores foi avaliada considerando-se o reuso destes materiais em reações de esterificação do ácido oleico com metanol, nas melhores condições experimentais encontradas para o PPS1 e PPS2, de acordo com metodologia exposta no item

4.2.5.1. Os testes foram realizados por meio de reações consecutivas, com e sem tratamento (regeneração) dos catalisadores, conforme descrito a seguir.

Em um primeiro experimento, os catalisadores utilizados foram recuperados do meio reacional por filtração simples, secos em estufa a 60 °C por 12 horas e reutilizados em um novo ciclo de esterificação sem nenhum tratamento. Em um segundo momento, a capacidade de recuperação dos catalisadores PPS1 e PPS2 foi avaliada ao longo de dez ciclos consecutivos de reação, após lavagem ácida, de acordo com procedimento adaptado de Chen e Fang (2011), Fu *et al.* (2015) e Liu *et al.* (2017). Para esses ensaios, os catalisadores, antes de cada novo ciclo de esterificação, foram recuperados do meio reacional por filtração simples, e colocados em um béquer juntamente com 10 mL de ácido sulfúrico concentrado por 30 minutos à temperatura ambiente. Em seguida, foram filtrados e novamente combinados com o ácido por mais 30 minutos. Posteriormente, os materiais foram lavados com água destilada até que a água de lavagem apresentasse pH =7, e finalmente secos em estufa a 60 °C por 12 horas. Após esse tempo, foram reutilizados nas melhores condições experimentais encontradas anteriormente para as reações de esterificação catalisadas pelo PPS1 e PPS2.

Com o propósito de compreender o processo de desativação e estabilidade dos catalisadores, ao final de cada teste de reutilização, os materiais foram caracterizados por FTIR, CTI e EDS, conforme procedimentos descritos nos itens 4.2.4.2, 4.2.4.5 e 4.2.4.6, respectivamente. As amostras também foram caracterizadas por Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas (CG-MS) e através de testes de lixiviação, de acordo com metodologias descritas em seguida. Somado a isso, o teor de enxofre do biodiesel produzido nas melhores condições experimentais para cada material foi determinado por Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX), conforme procedimento também detalhado na sequência.

#### **4.2.5.4.1. Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG-MS)**

A adsorção física de reagentes e produtos da reação de esterificação nos catalisadores estudados foi avaliada por CG-MS. Inicialmente, 0,2 g do catalisador reciclado foi colocado em 3 mL de metanol e deixado em repouso por 24 horas. Em seguida, o sistema foi centrifugado por 3 min a 4000 rpm, e a solução resultante foi analisada em um equipamento CG-MS da marca Shimadzu, modelo QP2010MS SE. As condições de teste foram: temperatura do forno: 100 °C a 300 °C, taxa de 20 °C min<sup>-1</sup>; temperatura do injetor: 220 °C, temperatura da fonte de ionização: 240 °C, temperatura da interface: 250 °C. Gás de arraste: Hélio, vazão do gás de

1,5 mL min<sup>-1</sup>. Para a análise em questão, uma coluna RTX-5MS (5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano), com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme foi utilizada. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Equipamentos Multiusuários da Universidade Federal de Uberlândia, Campus Pontal – LEMUP.

#### **4.2.5.4.2. Testes de Lixiviação dos Catalisadores**

A avaliação da estabilidade dos catalisadores frente à lixiviação permite avaliar se houve ou não perda de grupos funcionais responsáveis pela atividade, que migraram para o meio reacional, favorecendo a continuidade da reação com a contribuição da catálise homogênea. O procedimento experimental empregado para avaliar a estabilidade frente à lixiviação das espécies ativas dos catalisadores estudados foi adaptado de trabalhos da literatura (CARDOSO, 2011; CIDEREIRA *et al.*, 2018; COSTA; RANGEL; CRUZ, 2019). Para a sua realização, os catalisadores sintetizados foram testados na reação padrão de esterificação utilizando as melhores condições experimentais encontradas. Após 30 minutos de reação, o catalisador foi removido por filtração a quente e, em seguida, o filtrado foi posto novamente no sistema reacional por mais 0,5; 1; 1,5; 2 e 2,5 horas no caso do PPS1, e para o PPS2 por mais 0,5; 1,5; 2,5; 3,5 e 4,5 horas.

#### **4.2.5.4.3. Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX)**

A lixiviação dos sítios ativos dos catalisadores estudados foi avaliada também através da técnica de FRX, por meio da determinação do teor de enxofre das amostras de biodiesel produzidas nas melhores condições experimentais encontradas para cada catalisador. A análise foi realizada em um equipamento Bruker, modelo S8 TIGER, no Laboratório Multiusuário II da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQUI – UFU). Para o ensaio, aproximadamente 7,00 g de cada material foram acondicionados em porta amostras para líquidos com filme de polipropileno, e em seguida colocados na câmara de análise do equipamento para realização da caracterização.

#### **4.2.5.5. Determinação da Conversão do Ácido Oleico em Oleato de Metila**

Os produtos das reações de esterificação realizadas foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho e por titulometria para determinação do seu índice de acidez, com o objetivo de quantificar a conversão do ácido graxo e assim avaliar a eficiência dos catalisadores ácidos sintetizados. Para as amostras obtidas nas condições ótimas, além

dessas caracterizações, também foi realizada a análise qualitativa e quantitativa da conversão da reação de esterificação por meio da técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio.

#### 4.2.5.5.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A presença de grupos químicos funcionais de interesse no ácido oleico e no oleato de metila, produto da reação de esterificação, foi verificada através da espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Os espectros de infravermelho foram obtidos a partir do espectrofotômetro de Infravermelho Shimadzu, modelo IR PRESTIGE-21, utilizando-se de pastilhas prensadas de KBr seco (grau espectroscópico) gotejadas com o biodiesel. Todos os espectros foram registrados no intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 32 varreduras. Os ensaios foram realizados no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ - UFU).

#### 4.2.5.5.2. Índice de Acidez (IA)

Neste trabalho o índice de acidez foi utilizado para quantificar o ácido oleico residual e em seguida calcular a porcentagem de conversão da reação de esterificação via catálise heterogênea. Trata-se de um procedimento de titulação alcalina baseado no método Ca 5a-40 da *American Oil Chemist's Society* (SOCIETY (AOCS), 1989) e retirado dos trabalhos de Aslimaeel *et al.* (2018), Corrêa *et al.* (2020) e Liu *et al.* (2020). Para o ensaio, realizado em triplicata, foram pesados aproximadamente 2 g de amostra em um erlenmeyer de 125 mL, sendo a massa anotada de forma exata. Em seguida, foram adicionados à amostra, 25 mL de uma solução neutra éter:etanol (2:1 v:v) e 3 gotas de solução indicadora (fenolftaleína 1% em etanol, m/V). Esta mistura foi homogeneizada e titulada com uma solução aquosa de KOH (0,105 mol  $\text{L}^{-1}$ ), previamente padronizada, até o ponto de viragem do indicador, observado através da coloração rósea permanente. O volume gasto foi anotado, e o índice de acidez (IA) calculado através da Equação 20. O ácido oleico puro foi tomado como padrão e seu índice de acidez calculado através da titulação também em triplicata.

$$IA = \frac{M_{\text{KOH}} \times V_{\text{KOH}} \times MM_{\text{KOH}}}{m_{\text{amostra}}} \quad (20)$$

Em que:  $m_{\text{amostra}}$  é a massa de óleo analisada (g);

$M_{\text{KOH}}$  é a molaridade da solução de KOH (mol  $\text{L}^{-1}$ );

$V_{\text{KOH}}$  é o volume de KOH gasto na titulação (mL) e

$MM_{\text{KOH}}$  é a massa molar de KOH ( $\text{g mol}^{-1}$ ).

A porcentagem de conversão da reação (C) foi determinada a partir da Equação 21.

$$C = \frac{IA_i - IA_f}{IA_i} \times 100 \quad (21)$$

Em que o subscrito “i” se refere ao valor de índice de acidez inicial, correspondente ao ácido oleico puro, e o subscrito “f” refere-se ao índice de acidez ao final da reação de esterificação.

#### 4.2.5.5.3. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de $^1\text{H}$ )

A conversão das reações de esterificação catalisadas pelo PPS1 e PPS2, realizadas nas melhores condições reacionais encontradas, foi determinada também por meio da técnica de RMN de  $^1\text{H}$ . Os espectros foram obtidos utilizando um espectrômetro da marca Bruker, modelo Ascend 400 Avance III HD de 9,2 Tesla, operando em frequência de 400 MHz para os núcleos de hidrogênio, localizado no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ - UFU). As amostras de ácido oleico e ésteres metílicos foram dissolvidas em clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) e tetrametilsilano [TMS;  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ] foi utilizado como referência para definir a posição de uma absorção (deslocamento químico em 0,00 ppm).

Para a quantificação da conversão, utilizou-se o software *MestReNova*® para determinação das áreas dos picos, e a Equação 22, conforme relatado na literatura (GELBARD *et al.*, 1995; PIETRE, 2006; AGUIAR *et al.*, 2017; AMBAT; SRIVASTAVA; SILLANPÄÄ, 2018).

$$C = \frac{2 A_{\text{ME}}}{3 A_{\text{CH}_2}} \times 100 \quad (22)$$

Em que: C é a porcentagem de conversão do ácido carboxílico em éster metílico;

$A_{\text{ME}}$  é a área do pico referente aos hidrogênios da metoxila ( $-\text{OCH}_3$ ) dos ésteres metílicos (singleto intenso em 3,68 ppm) e

$A_{\text{CH}_2}$  é a área do pico referente aos hidrogênios metilênicos  $\alpha$ -carbonílico ( $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ ) do ácido não reagido e do éster formado (triplete em 2,35 ppm).

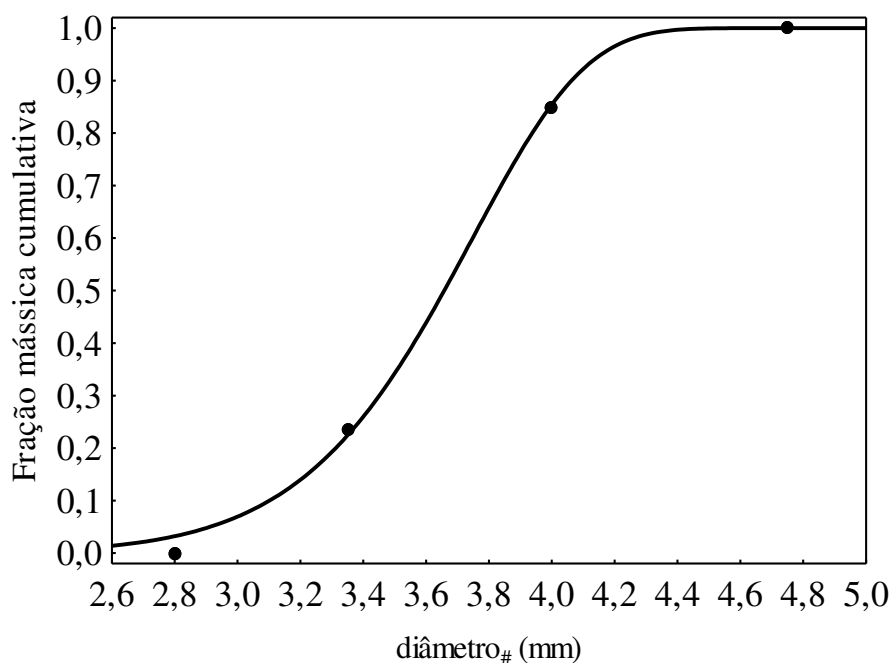
## 5. Resultados e Discussão

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO DO POLIPROPILENO VIRGEM EM PELLETS

#### 5.1.1. Análise Granulométrica

A distribuição granulométrica das partículas de polipropileno virgem em pellets foi determinada através da técnica de peneiramento, como descrito no item 4.2.1.1. A Figura 22 apresenta a distribuição cumulativa encontrada, que mostra que o PP em pellets possui partículas na faixa de tamanho de 2,80 a 4,75 mm. O diâmetro médio de Sauter para essas partículas, calculado a partir da Equação 13, foi de 3,59 mm.

Figura 22: Distribuição granulométrica cumulativa das partículas de polipropileno em pellets.



Fonte: Elaboração própria.

#### 5.1.2. Densidade Real ( $\rho$ )

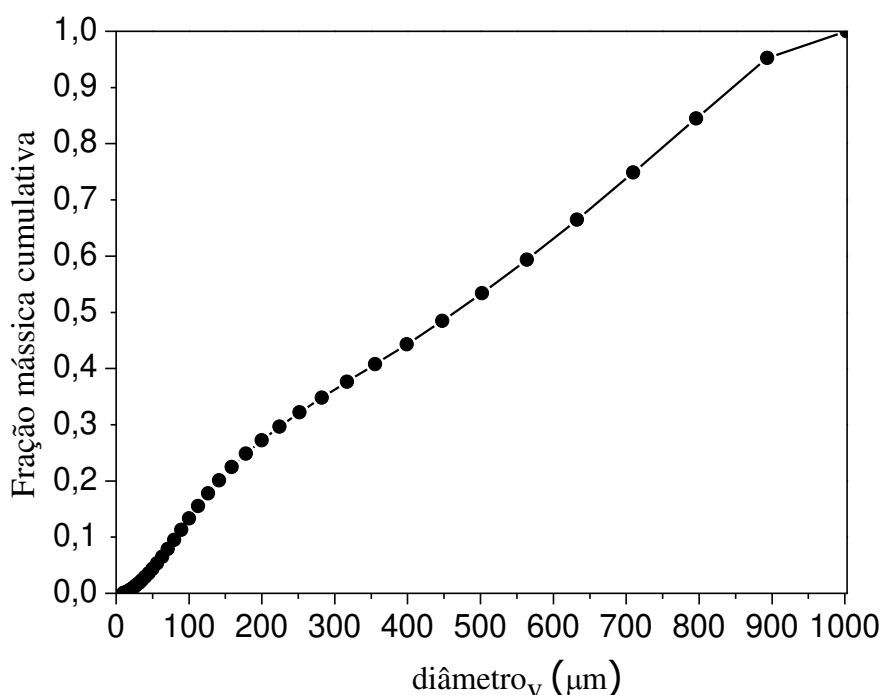
A densidade real para a amostra de PP virgem em pellets foi determinada utilizando a técnica de picnometria gasosa (gás hélio), como descrito no item 4.2.1.2, e o resultado encontrado foi de  $0,9124 \text{ g cm}^{-3} \pm 0,0001$ . Esse valor está de acordo com o informado na ficha de segurança do polipropileno homopolímero, disponibilizada pela empresa Braskem, que estima a densidade do material na faixa de 0,90 a  $0,92 \text{ g cm}^{-3}$  (Braskem, 2020).



## 5.2. CARACTERIZAÇÃO DO POLIPROPILENO VIRGEM TRITURADO

A distribuição granulométrica das partículas de polipropileno triturado foi determinada utilizando-se a técnica de difração de raio laser, conforme descrito no item 4.2.2. A Figura 23 apresenta a distribuição cumulativa obtida, que mostra que o PP triturado possui partículas na faixa de tamanho de 11,25 a 1002,37  $\mu\text{m}$ , o que resulta em um diâmetro médio de Sauter de 194,10  $\mu\text{m}$ .

Figura 23: Distribuição granulométrica cumulativa das partículas de polipropileno triturado.



Fonte: Elaboração própria.

O polipropileno triturado teve sua área de contato aumentada, já que como observado na Figura 23, a distribuição cumulativa evidenciou que a faixa de tamanho encontrada para as partículas desse material foi significativamente menor do que a determinada para o PP em pellets (Figura 22), assim como o seu diâmetro médio de Sauter. Como mostrado na Figura 24, visualmente também é possível verificar a diminuição acentuada do tamanho das partículas de PP após serem trituradas, o que influencia positivamente na modificação química do polímero (THEODORO, 2018) pela rota heterogênea de sulfonação. Ou seja, quanto maior a superfície de contato, maior o grau de sulfonação do material. Isso porque, segundo Soldi (2006), caso sejam utilizados materiais com granulometrias maiores na rota heterogênea de sulfonação, a funcionalização pode ocorrer apenas na superfície exposta ao ácido.

Figura 24: Comparação do tamanho das partículas do polipropileno virgem em pellets e triturado.



Fonte: Elaboração própria.

### 5.3. SULFONAÇÃO DO POLIPROPILENO

#### 5.3.1. Testes Preliminares para a Síntese do PPS com Ácido Sulfúrico Concentrado (PPS1)

Os testes preliminares foram realizados objetivando estudar a influência da temperatura, tempo de reação e volume de ácido sulfúrico concentrado adicionado a um grama de polímero na capacidade de troca iônica do material produzido. Somado a isso, os testes exploratórios permitiram definir os intervalos que seriam utilizados para cada variável no planejamento experimental. A CTI foi escolhida para ser a resposta dos efeitos estudados, já que além de ser um indicativo da modificação química do polímero, é também uma medida do teor de grupos sulfônicos acessíveis em solução, o que reflete diretamente na eficiência do material aplicado como catalisador em reações de esterificação (CORRÊA *et al.*, 2020). Os resultados obtidos através da realização dos testes preliminares para a síntese do PPS1 estão descritos nas Tabelas 12, 13 e 14.

Tabela 12: Resultados obtidos com os testes preliminares para análise do efeito da temperatura na CTI do PPS1.

Testes	Temperatura (°C)	Volume de Ácido (mL)	Tempo (min)	CTI (meq g <sup>-1</sup> )
1	35	10	120	0,0175
2	85	10	120	0,1556
3	120	10	120	0,2590

Fonte: Elaboração Própria.

Tabela 13: Resultados obtidos com os testes preliminares para análise do efeito do volume na CTI do PPS1.

Testes	Temperatura (°C)	Volume de Ácido (mL)	Tempo (min)	CTI (meq g <sup>-1</sup> )
1	120	10	120	0,2590
2	120	15	120	0,2810
3	120	20	120	0,3510

Fonte: Elaboração Própria.

Tabela 14: Resultados obtidos com os testes preliminares para análise do efeito do tempo na CTI do PPS1.

Testes	Temperatura (°C)	Volume de Ácido (mL)	Tempo (min)	CTI (meq g <sup>-1</sup> )
1	120	20	120	0,3510
2	120	20	180	0,5450
3	120	20	240	0,5870

Fonte: Elaboração Própria.

Conforme observado na Tabela 12, a temperatura tem uma grande influência na CTI do polímero modificado. Na temperatura de 35 °C, o polímero produzido apresentou um valor baixo de CTI, enquanto para a temperatura de 120 °C esse valor aumentou em quase 15 vezes, indicando que em temperaturas maiores de reação são produzidos polímeros com um número maior de grupos sulfônicos acessíveis. A literatura descreve longas faixas de temperatura para a realização das reações de sulfonação do PP com ácido sulfúrico concentrado, usualmente de 10 a 120 °C (Ecevit; Aras; Tinçer, 2008). E assim como os resultados obtidos nesse trabalho,

uma maior modificação química no material também é encontrada quando se utilizam temperaturas mais elevadas. Porém, a formação de sulfona, grupo –S-O-S- (ligações cruzadas), também é favorecida em altas temperaturas, o que pode ser indesejável (KUCERA; JANCAR, 1998). Tang *et al.* (2019), por exemplo, relataram que a baixa temperatura de sulfonação não era suficiente para introduzir os grupos ácidos no catalisador obtido a partir de carvão betuminoso, enquanto o emprego de uma temperatura elevada oxidaria parcialmente o material via grupos de ácido sulfônico. Stakne *et al.* (2003) afirmaram que o PP pode suportar temperaturas de até 140 °C, porém não foi encontrado nenhum trabalho que utilizasse valores superiores a 120 °C para a sulfonação do polímero, fato possivelmente atribuído a necessidade de se trabalhar com uma temperatura que ofereça uma boa margem de segurança em relação à temperatura de fusão desse material (aproximadamente 165 °C). Em virtude disso, 120 °C foi o valor máximo de temperatura empregado para as reações de sulfonação testadas neste estudo, e como foi a condição que resultou no maior valor de CTI, foi fixada para o restante das reações e inclusive para o planejamento experimental.

O volume de ácido sulfúrico utilizado também influencia o curso da sulfonação e reflete no valor da CTI do material produzido, conforme observado na Tabela 13. A reação de sulfonação por si só é favorecida por altas concentrações de ácido, entretanto, a dessulfonação (hidrólise do grupo –HSO<sub>3</sub>) parcial pode ser observada nestas mesmas condições, decorrente da alta concentração de íons H<sup>+</sup> e formação de água (KUCERA; JANCAR, 1998). Para os volumes testados, o aumento da quantidade do agente de sulfonação em relação à massa do polímero refletiu positivamente na CTI do material produzido. Esses resultados estão de acordo com os obtidos por Matos, Sansiviero e Lago (2009), que indicaram que a sulfonação de filmes de PP foi mais pronunciada, quando realizada com um grande excesso de ácido sulfúrico concentrado. Diante desses resultados, como o volume de 20 mL de ácido produziu um material com a maior CTI, ele foi fixado como o nível intermediário do planejamento, visando estudar o efeito de um volume maior que esse, mas sem aumentar demasiadamente a relação polímero/ácido devido ao risco de dessulfonação do material.

A sulfonação do PP com o ácido sulfúrico concentrado e consequentemente o aumento da CTI, também são favorecidos quando se utiliza tempos maiores de reação, como mostrado na Tabela 14. Isso se justifica porque durante o processo de funcionalização, que se inicia na superfície, as partes já funcionalizadas, sendo polares por causa da presença dos grupos ácidos sulfônicos, são mais acessíveis ao H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e permitem um progresso mais fácil da reação (STRUCK; WIDDECKE, 1996), resultando em mais sítios ativos ancorados na superfície do

polímero (SANGAR *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2020). Porém, longos tempos reacionais podem causar também a decomposição do polímero (MATOS; SANSIVIERO; LAGO, 2009). Na maioria dos casos relatados, uma modificação química considerável com a preservação da cadeia polimérica foi conseguida com a utilização de tempos moderados. Em função disso, foi estabelecido o tempo de 360 minutos como o nível superior dessa variável no planejamento, enquanto um tempo mínimo de 30 minutos foi estudado, visando verificar como a CTI responderia ao aumento do volume de ácido com a diminuição do tempo da reação.

### 5.3.2. Planejamento Fatorial $3^k$ para a Sulfonação do Polipropileno com Ácido Sulfúrico Concentrado (PPS1)

A Tabela 15 mostra o conjunto de experimentos realizados e os resultados de CTI obtidos a partir do planejamento fatorial  $3^k$  para a reação de sulfonação do PP com ácido sulfúrico concentrado. Como já mencionado anteriormente, esse planejamento teve como variáveis independentes o tempo de reação e o volume de ácido adicionado ao polímero, apresentados na forma codificada por  $X_1$  e  $X_2$ , respectivamente. Para facilitar a identificação das variáveis independentes codificadas, é possível observar, ainda na Tabela 15, os valores decodificados de cada uma das variáveis entre parênteses.

Tabela 15: Matriz experimental executada e resultados de CTI obtidos a partir do planejamento fatorial  $3^k$  para a síntese do PPS1 a 120 °C.

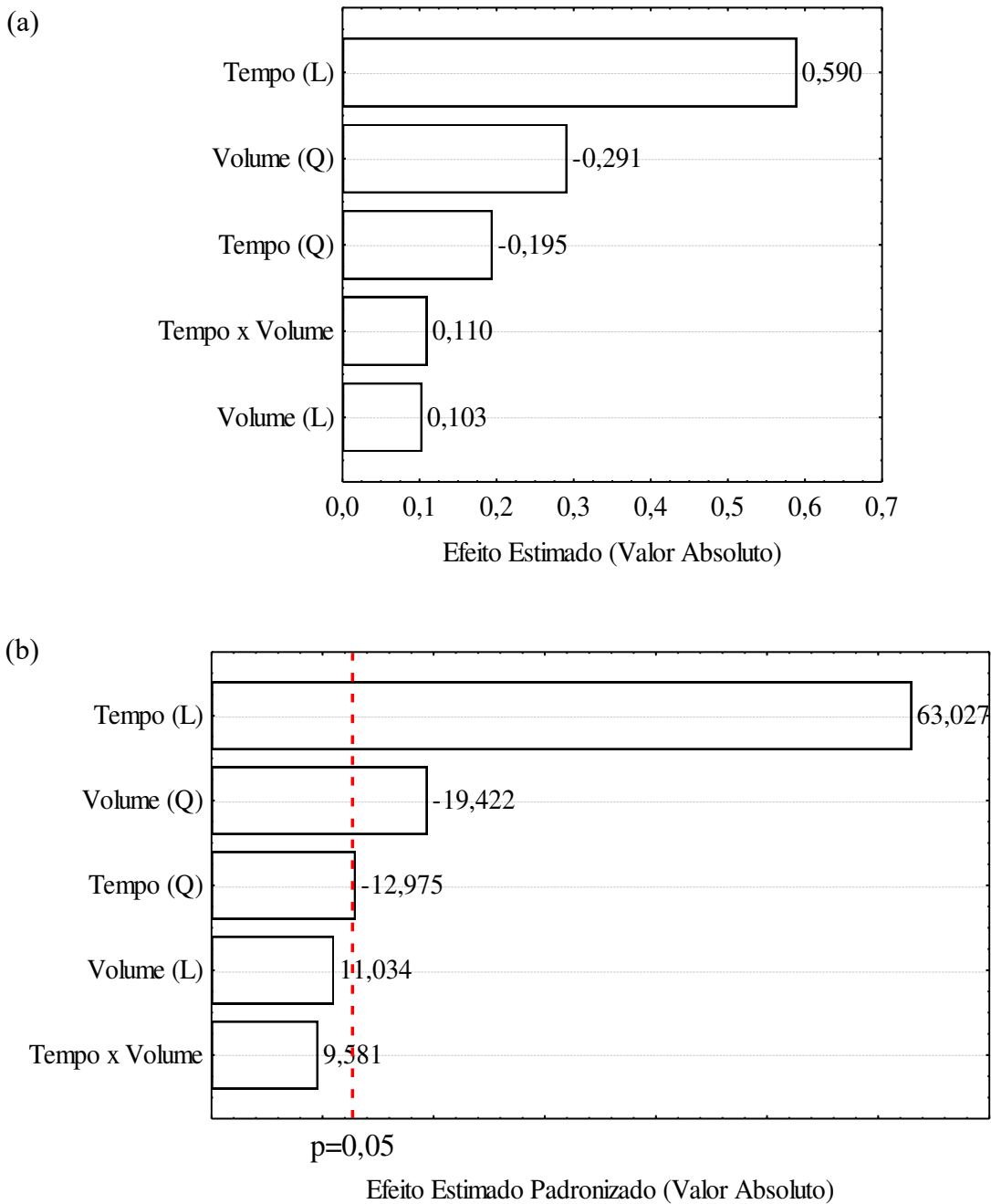
Experimentos	$X_1$ (tempo)	$X_2$ (volume)	CTI (meq g <sup>-1</sup> )
1	-1 (30 min)	-1 (5 mL)	0,0200
2	-1 (30 min)	0 (20 mL)	0,0209
3	-1 (30 min)	+1 (35 mL)	0,0206
4	0 (195 min)	-1 (5 mL)	0,2782
5	0 (195 min)	0 (20 mL)	0,5429
6	0 (195 min)	+1 (35 mL)	0,3671
7	+1 (360 min)	-1 (5 mL)	0,4444
8	+1 (360 min)	0 (20 mL)	0,7211
9	+1 (360 min)	+1 (35 mL)	0,6645
10	0 (195 min)	0 (20 mL)	0,5591

Fonte: Elaboração própria.

Por meio destes resultados, apresentados na Tabela 15, pode-se observar que para o tempo de 30 minutos de reação, a capacidade de troca iônica do PPS1 se manteve praticamente constante à medida que o volume de ácido aumentou, indicando que independentemente da quantidade de ácido adicionado, 30 minutos é insuficiente para uma modificação química efetiva do polímero. Quando a reação ocorreu por tempos maiores, 195 e 360 minutos, os resultados indicaram que volumes intermediários produziram materiais com maiores valores de CTI, possivelmente devido a dessulfonação parcial que pode ser observada quando grandes volumes são utilizados, decorrente da alta concentração de íons  $H^+$  e formação de água (KUCERA, JANCAR, 1998). Foi constatado também, que o progresso da sulfonação e por consequência o aumento da CTI foram beneficiados pelo aumento do tempo da reação para os três volumes testados, e que a melhor condição experimental desse planejamento, que resultou em uma CTI de  $0,7211 \text{ meq g}^{-1}$ , foi de 360 minutos de reação com 20 mL de ácido sulfúrico concentrado adicionado ao polímero virgem.

A influência e importância relativa de cada parâmetro estudado na CTI do PPS1 são representadas pelos gráficos de Pareto, mostrados na Figura 25. Estes gráficos descrevem os efeitos estimados, Figura 25 (a), e padronizados (razão entre os efeitos estimados e o desvio padrão correspondente), Figura 25 (b), que cada variável e suas interações exercem na resposta avaliada. A linha vertical que corta os efeitos padronizados é indicativa do limite de rejeição da hipótese nula ( $p=0,05$ ), devendo assim ser considerados, para a avaliação da resposta, apenas os efeitos localizados à direita desta reta (DAMASCENO, 2012; MARES *et al.*, 2021).

Figura 25: Gráficos de Pareto, resultante do planejamento fatorial  $3^k$  com ponto central, que avalia os efeitos das variáveis e suas interações na CTI do PPS1: efeitos estimados (a) e efeitos estimados padronizados (b).



Fonte: Elaboração própria.

Na Figura 25 (b) é possível verificar que, no intervalo investigado, as variáveis tempo (termo linear (L) e termo quadrático (Q)) e volume (termo quadrático) foram estatisticamente

significativas a 95% de confiança. O termo linear do tempo apresentou efeito positivo e mais intenso na resposta, indicando que para um melhor desempenho na CTI do PPS1, esse parâmetro deve ser mantido no nível alto (+1), enquanto os termos quadráticos do tempo e do volume apresentaram influência negativa na CTI do polímero, devendo estes serem mantidos no nível baixo (-1).

Para descrever um modelo empírico que prevê a influência dos parâmetros na CTI do PPS1, a análise estatística dos dados experimentais foi realizada por ANOVA, conforme mostrado na Tabela 16.

Tabela 16: ANOVA do planejamento fatorial  $3^k$  para a maximização da CTI do PPS1.

Fontes de variação	SQ <sup>a</sup>	GL <sup>b</sup>	MQ <sup>c</sup>	F <sup>d</sup>	p <sup>e</sup>	Observações
X <sub>1</sub>	0,521265	1	0,521265	3972,454	0,010100	Significativo
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	0,022090	1	0,022090	168,346	0,048969	Significativo
X <sub>2</sub>	0,015975	1	0,015975	121,745	0,057540	Não significativo
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0,049499	1	0,049499	377,223	0,032749	Significativo
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	0,012045	1	0,012045	91,793	0,066207	Não significativo
Regressão	0,634258	5	0,126852	23,66170	0,004527	Significativo
Resíduo	0,021444	4	0,005361			
Falta de ajuste	0,021313	3	0,007104	54,141	0,099497	Não significativo
Erro Puro	0,000131	1	0,000131			
Total	0,655702	9				

<sup>a</sup>Soma quadrática; <sup>b</sup>Graus de liberdade; <sup>c</sup>Média quadrática; <sup>d</sup>Estatística de Fisher; <sup>e</sup>probabilidade de significância ou valor descritivo.

Fonte: Elaboração própria.

Na análise de variância, o p-valor indica a probabilidade que cada variável possui de não ser considerada estatisticamente significativa para a variável de resposta, ou seja, de estar dentro da região de aceitação de hipótese nula, situação na qual os efeitos são considerados apenas ruído ou erros aleatórios, ou seja, estatisticamente não significativos (DAMASCENO, 2012). Na Tabela 16 verifica-se que as variáveis significativas são: X<sub>1</sub>, X<sub>1</sub><sup>2</sup>, X<sub>2</sub><sup>2</sup>, já que estão fora da região de aceitação de hipótese nula para a confiança de 95% (p<0,05). O termo linear de X<sub>2</sub> e a interação X<sub>1</sub>X<sub>2</sub> não foram significativos a 95% de confiança, portanto, em



conformidade com as conclusões anteriores obtidas pelo diagrama de Pareto. Este último resultado indica que um estudo univariado poderia otimizar a sulfonação do PP com ácido sulfúrico concentrado, já que não existe efeito de interação entre as variáveis dentro da região investigada. O p-valor para o modelo (regressão) inferior a 0,05 implica que ele foi significativo, enquanto o p-valor para a falta de ajuste superior a 0,05, indica que não houve falta de ajuste, sugerindo que o modelo se ajustou bem a todos os dados. O teste F de Fisher, na forma de F-valor, também foi utilizado para testar a adequação do modelo experimental. Os resultados mostraram que o modelo pode ser considerado estatisticamente significativo com 95% de confiança, pois o valor F calculado de 23,66170 é maior que o  $F_{0,05;5,4}$  tabelado (6,256). Somado a isso, o valor F de falta de ajuste não foi significativo, já que 54,141 é menor que o  $F_{0,05;3,1}$  tabelado (215,7). Portanto, os coeficientes de regressão dos parâmetros obtidos pelo planejamento foram bem estimados para descrever um bom modelo de regressão quadrática para prever os dados experimentais (MA *et al.*, 2015). Assim, a análise ANOVA demonstrou que o modelo obtido é estatisticamente válido (com 95% de confiança) e pode ser utilizado para prever a CTI do PPS1 no âmbito das variáveis investigadas. Utilizando os coeficientes de regressão, obteve-se o seguinte modelo polinomial de segunda ordem (valores codificados) para a CTI do PPS1, descrito pela Equação 23. Os valores não significativos foram negligenciados.

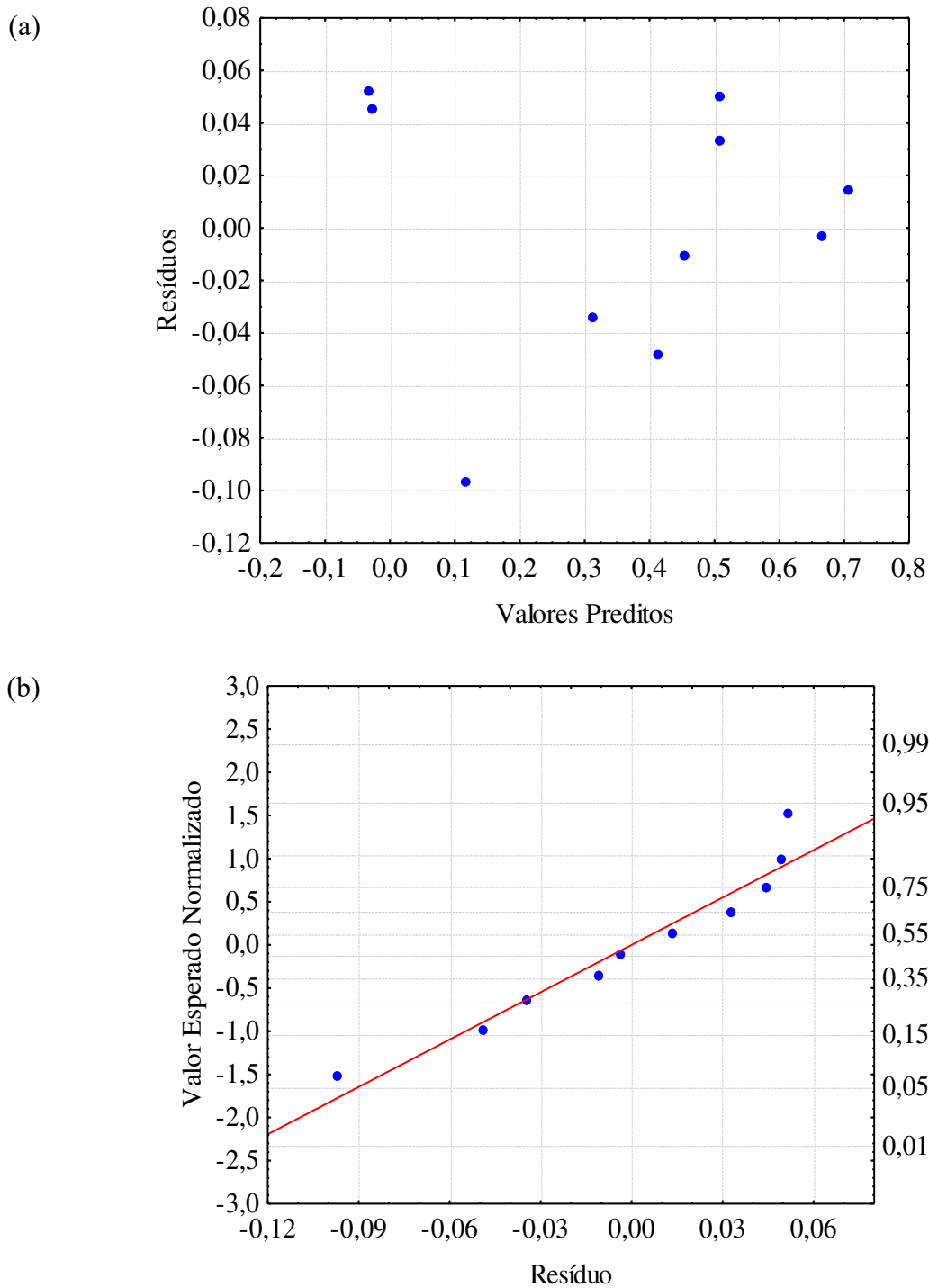
$$CTI (\text{meq g}^{-1}) = 0,5097 + 0,2948X_1 - 0,0973X_1^2 - 0,1457X_2^2 \quad (23)$$

Ressalta-se que o modelo reduzido para previsão da CTI é função das variáveis independentes na forma codificada ( $X_1$  e  $X_2$ ) e que através dos coeficientes do modelo ( $\beta$ ) é possível apontar a influência dessas variáveis na resposta estudada para a síntese do PPS1 (CTI). O termo de expressão (Equação 23) para  $X_1$  teve efeito positivo no modelo de resposta, enquanto  $X_{11}$  e  $X_{22}$  tiveram efeito negativo. A adequação do modelo empírico foi avaliada pelo coeficiente de regressão ( $R^2$ ). Neste estudo, o valor de  $R^2$  foi de 0,9673, o que significa que menos de 4% das variações totais não se enquadram no modelo, indicando que o modelo matemático foi adequado para cobrir mais de 96,0% das variações totais. O valor de  $R^2$  obtido nos experimentos foi maior que o  $R^2$  mínimo de 0,75 para uma interpretação clara e adequada da variabilidade (MA *et al.*, 2015).

A Figura 26 (a) mostra a análise de resíduos para o modelo proposto, indicando uma distribuição aleatória dos resíduos, e, portanto, a ausência de erros sistemáticos, enquanto o gráfico de probabilidade normal dos resíduos, Figura 26 (b), indica que os componentes de erro

do modelo proposto seguem uma distribuição normal para a resposta, já que os pontos se encontram localizados próximos e ao longo de uma reta.

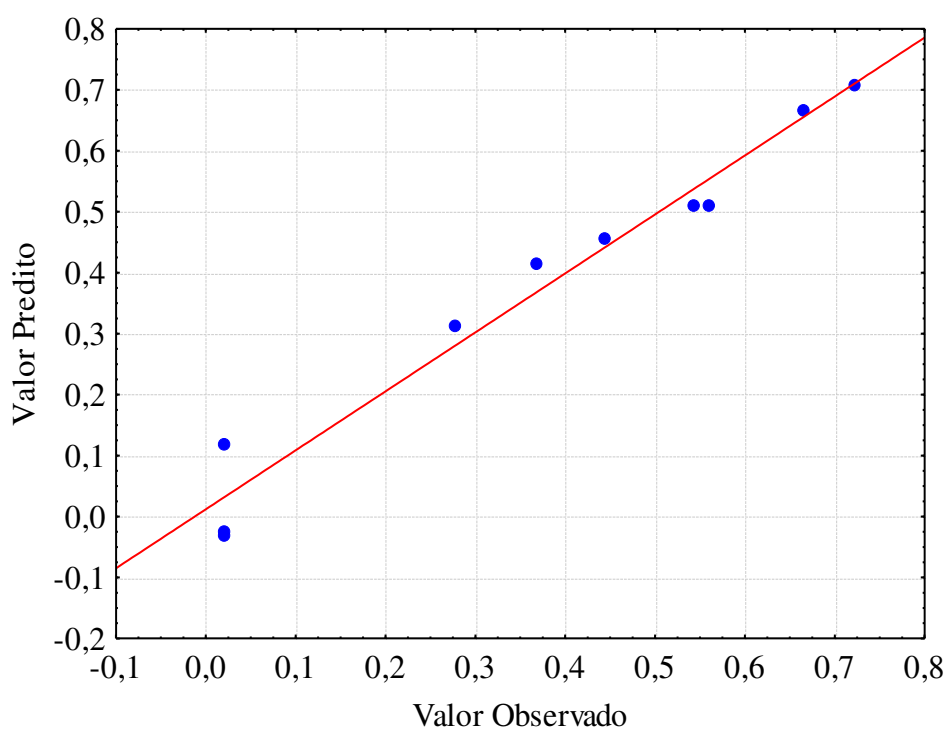
Figura 26: (a) Distribuição aleatória de resíduos para o modelo proposto e (b) Teste de normalidade para os resíduos.



Fonte: Elaboração própria.

Na Figura 27 é possível identificar a importante correlação entre os valores observados e preditos pelo modelo, já que os resíduos obtidos foram relativamente baixos e situam-se na faixa de -0,096700 a 0,051925, conforme observado na Figura 26. Assim, o modelo empírico mostra ser satisfatório para prever a CTI do PPS1 em função dos parâmetros do processo tempo e volume de ácido adicionado, considerando o intervalo de valores investigados no planejamento experimental.

Figura 27: CTI do PPS1 observada no experimento versus valor previsto no modelo de regressão multivariada.

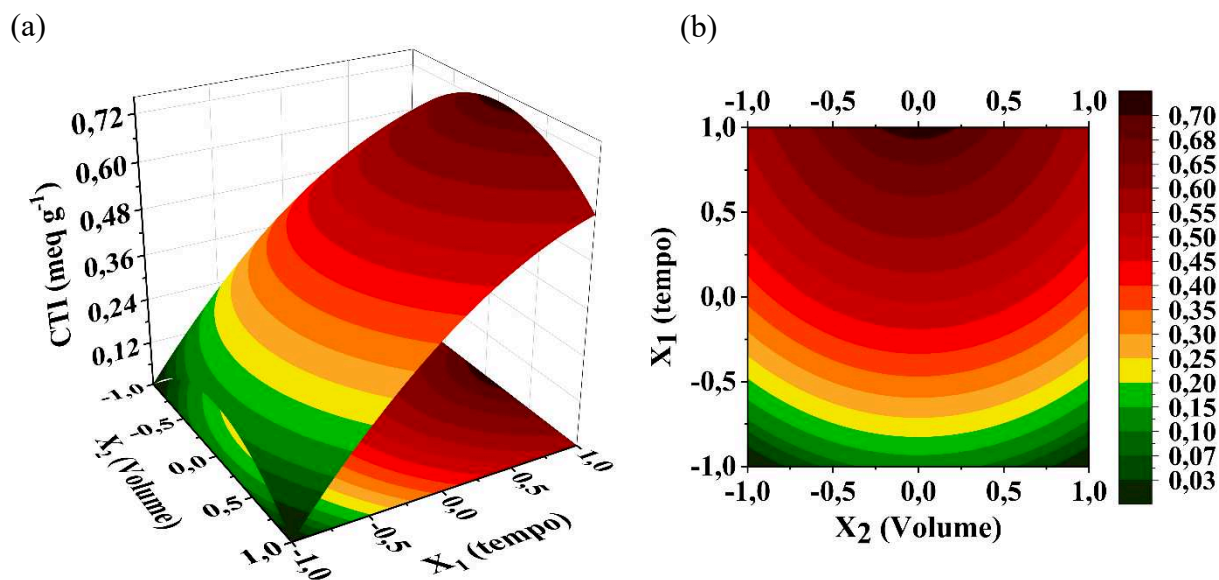


Fonte: Elaboração própria.

O gráfico de superfície de resposta gerado apresenta o perfil mostrado na Figura 28 (a) e indica a tendência dos resultados preditos através do modelo reduzido. Portanto, fica evidente que para volumes intermediários e tempo de reação próximos ao limite superior do delineamento experimental a CTI é máxima. Também é possível observar a maior influência do tempo na variação da capacidade de troca iônica, corroborando com a análise de Pareto discutida anteriormente. Neste estudo, as análises de RSM demonstraram que, dentro da região investigada, a capacidade de troca iônica máxima é obtida quando o volume de ácido sulfúrico

concentrado adicionado for de 20 mL ( $X_2 = 0$ ) e o tempo de reação for igual a 360 minutos ( $X_1 = +1$ ).

Figura 28: (a) Superfície de resposta e (b) Gráfico de contorno obtidos a partir dos resultados do planejamento experimental realizado para a síntese do PPS1.



Fonte: Elaboração própria.

Analisando o gráfico de contorno, Figura 28 (b), observa-se que a síntese do PPS1 pode ser controlada para os intervalos de 343,5 ( $X_1 = 0,9$ ) a 360,0 min ( $X_1 = 1$ ) e de 16,25 ( $X_2 = -0,25$ ) a 23,75 mL ( $X_2 = 0,25$ ). Assim, a tolerância para síntese do catalisador é de  $351,75 \pm 8,25$  min para o tempo de reação e de  $20,00 \pm 3,75$  mL para o volume de ácido sulfúrico concentrado.

### 5.3.3. Testes Preliminares para a Síntese do PPS com Ácido Sulfúrico Fumegante, 65% de $\text{SO}_3$ livres (PPS2)

Tendo em vista que o ácido sulfúrico fumegante possui maior disponibilidade do agente de modificação (grupos  $\text{SO}_3$  livres), as reações de sulfonação com esse reagente promovem uma maior funcionalização, mesmo em condições mais suaves, quando comparadas às reações com o ácido sulfúrico concentrado. Isso pode ser comprovado através do resultado encontrado para o ensaio preliminar realizado. A capacidade de troca iônica do material produzido com 10 mL de ácido sulfúrico fumegante 65% de  $\text{SO}_3$  livres, à temperatura ambiente por 30 minutos foi de  $1,4569 \text{ meq g}^{-1}$ , ou seja, aproximadamente 2,5 vezes maior que o melhor resultado

encontrado nos testes preliminares para o ácido sulfúrico concentrado ( $0,5870 \text{ meq g}^{-1}$ ), que utilizou condições mais energéticas de reação (20 mL de ácido a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  por 240 minutos). Então, diante do resultado já satisfatório para a funcionalização do polímero com o ácido sulfúrico fumegante na condição inicialmente testada, o tempo de 30 minutos e o volume de 10 mL foram considerados os níveis intermediários do planejamento proposto, e variações de  $\pm 5$  unidades para o volume e  $\pm 25$  unidades para o tempo foram realizadas, visando conservar a cadeia polimérica e evitar uma possível hidrólise do grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$  com o emprego de tempos e volumes muito altos.

#### 5.3.4. Planejamento Fatorial $3^k$ para a Sulfonação do Polipropileno com Ácido Sulfúrico Fumegante, 65% de $\text{SO}_3$ livres (PPS2)

Neste segundo planejamento fatorial  $3^k$  foi utilizado o ácido sulfúrico fumegante para a sulfonação do polipropileno. Semelhante ao abordado no tópico 5.3.2, foi avaliada a influência do volume de ácido e do tempo reacional na CTI do PPS2 produzido. Na Tabela 17 são apresentados os experimentos e os respectivos resultados do planejamento executado.

Tabela 17: Matriz experimental executada e resultados de CTI obtidos a partir do planejamento fatorial  $3^k$  para a síntese do PPS2 à temperatura ambiente.

Experimentos	$X_1$ (tempo)	$X_2$ (volume)	CTI ( $\text{meq g}^{-1}$ )
1	-1 (5 min)	-1 (5 mL)	1,1132
2	-1 (5 min)	0 (10 mL)	1,3580
3	-1 (5 min)	+1 (15 mL)	1,2459
4	0 (30 min)	-1 (5 mL)	1,1605
5	0 (30 min)	0 (10 mL)	1,4788
6	0 (30 min)	+1 (15 mL)	1,3140
7	+1 (55 min)	-1 (5 mL)	1,3367
8	+1 (55 min)	0 (10 mL)	1,4497
9	+1 (55 min)	+1 (15 mL)	1,0130
10	0 (30 min)	0 (10 mL)	1,4888

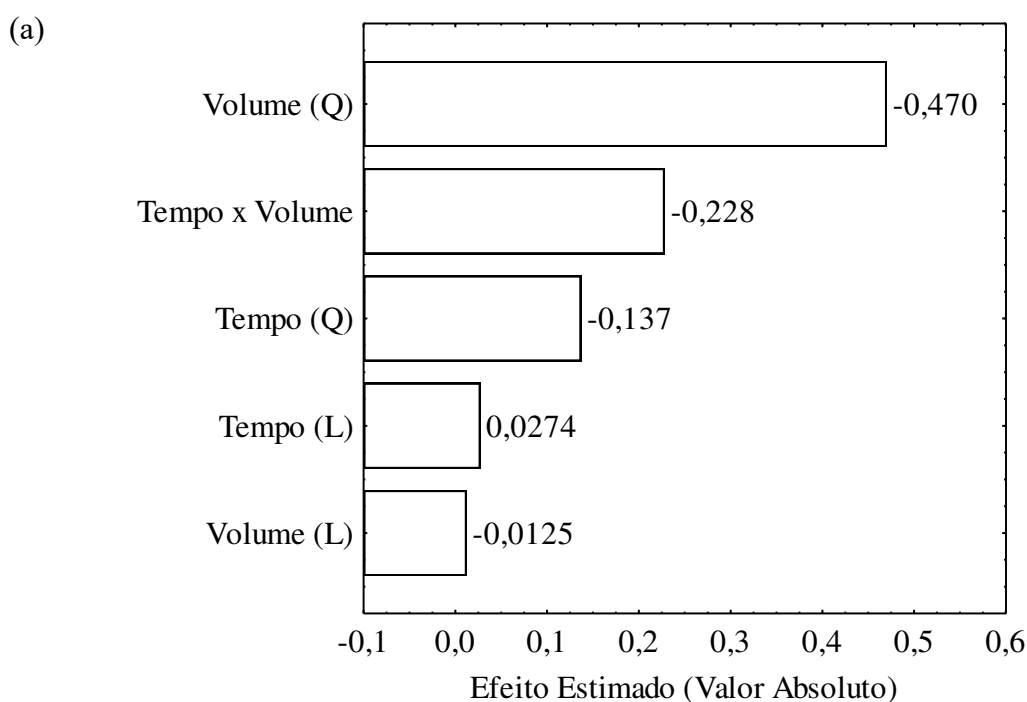
Fonte: Elaboração própria.

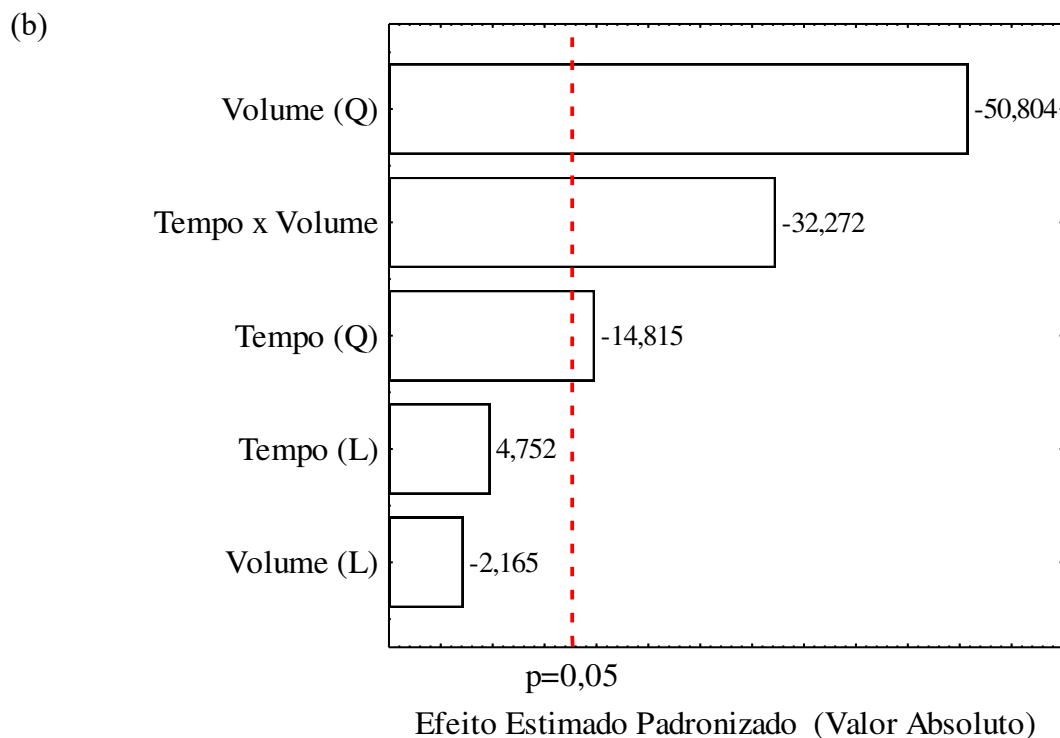
Por meio dos resultados apresentados na Tabela 17 verifica-se que para um mesmo tempo, volumes intermediários de ácido levam a maiores valores de CTI, possivelmente devido

a dessulfonação (hidrólise do grupo  $-\text{HSO}_3$ ) parcial, que pode ser observada quando grandes volumes são utilizados (KUCERA, JANCAR, 1998; SANGAR *et al.*, 2019). Observa-se também que para os volumes de 10 e 15 mL de ácido, tempos de reação de 55 minutos diminuem a CTI em comparação ao tempo de 30 minutos, indicando que provavelmente em longos tempos reacionais, parte do polímero esteja degradando (MATOS; SANSIVIERO; LAGO, 2010; CORRÊA *et al.*, 2020). A maior capacidade de troca iônica encontrada, através dos experimentos do planejamento, foi na condição de 30 minutos de reação com 10 mL de ácido sulfúrico fumegante adicionado ao polímero. É importante destacar que todos os experimentos executados com o ácido sulfúrico fumegante (Tabela 17), mesmo em condições reacionais mais brandas, resultaram em polímeros com uma CTI maior do que aqueles obtidos com o ácido sulfúrico concentrado (Tabela 15), demonstrando que a escolha do agente de sulfonação é decisiva para a funcionalização do material.

Através dos resultados obtidos, os gráficos de Pareto, apresentados na Figura 29, foram elaborados para avaliar os efeitos que cada variável e suas interações exercem na CTI do PPS2, ao se passar do nível alto para o nível baixo.

Figura 29: Gráficos de Pareto, resultante do planejamento fatorial  $3^k$  com ponto central, que avalia os efeitos das variáveis e suas interações na CTI do PPS2: efeitos estimados (a) e efeitos estimados padronizados (b).





Fonte: Elaboração própria.

De acordo com a Figura 29 (b) é possível verificar que as variáveis tempo e volume (termos quadráticos), no intervalo investigado, foram estatisticamente significativas a 95% de confiança, com p-valor inferiores a 0,05. Ambas as variáveis apresentaram influência negativa no aumento da CTI do PPS2, sendo o volume o parâmetro que apresentou o efeito mais intenso na resposta. A interação entre o tempo e volume de ácido também se mostrou estatisticamente significativa, apresentando efeito negativo, o que implica interpretar que a ação conjunta dos dois fatores, resguardados as tendências dos efeitos individuais das variáveis principais, induz a redução da CTI do PPS2.

Para previsão da CTI do PPS2 produzido, por meio de um modelo empírico baseado nos resultados experimentais do planejamento apresentado na Tabela 17, realizou-se inicialmente a análise estatística desses dados por ANOVA, conforme mostrado na Tabela 18.

Tabela 18: ANOVA do planejamento fatorial  $3^k$  para a maximização da CTI do PPS2.

Fontes de variação	SQ <sup>a</sup>	GL <sup>b</sup>	MQ <sup>c</sup>	F <sup>d</sup>	p <sup>e</sup>	Observações
X <sub>1</sub>	0,001129	1	0,001129	22,578	0,132053	Não significativo
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	0,010974	1	0,010974	219,474	0,042907	Significativo
X <sub>2</sub>	0,000234	1	0,000234	4,687	0,275459	Não significativo
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0,129054	1	0,129054	2581,085	0,012529	Significativo
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	0,052075	1	0,052075	1041,505	0,019720	Significativo
Regressão	0,210370	5	0,042074	7,000384	0,041390	Significativo
Resíduo	0,024041	4	0,006010			
Falta de ajuste	0,023991	3	0,007997	159,940	0,058046	Não significativo
Erro Puro	0,000050	1	0,000050			
Total	0,234411	9				

<sup>a</sup>Soma quadrática; <sup>b</sup>Graus de liberdade; <sup>c</sup>Média quadrática; <sup>d</sup>Estatística de Fisher; <sup>e</sup>probabilidade de significância ou valor descritivo.

Fonte: Elaboração própria.

Na Tabela 18 verifica-se que as variáveis significativas são: X<sub>1</sub><sup>2</sup>, X<sub>2</sub><sup>2</sup> e X<sub>1</sub>X<sub>2</sub>, já que apresentaram p-valor menores que 0,05. Os termos lineares X<sub>1</sub> e X<sub>2</sub> não foram significativos a 95% de confiança, portanto, em conformidade com as conclusões anteriores obtidas pelo diagrama de Pareto. A influência da interação entre o tempo e volume de ácido na síntese do PPS2 confirma a necessidade do planejamento experimental para otimizar a reação, diferentemente do observado para a sulfonação com ácido sulfúrico concentrado. O p-valor para o modelo (regressão) inferior a 0,05 implica que ele foi significativo, enquanto o p-valor para a falta de ajuste superior a 0,05 indica que não houve falta de ajuste, sugerindo que o modelo se ajustou bem a todos os dados. Os resultados mostraram também que o modelo pode ser considerado estatisticamente significativo de acordo com o teste F com 95% de confiança, pois o valor F calculado de 7,000384 é maior que o F<sub>0,05;5,4</sub> tabelado (6,256). Somado a isso, o valor F de falta de ajuste não foi significativo, já que 159,940 é menor que o F<sub>0,05;3,1</sub> tabelado (215,7). Portanto, a análise de variância demonstrou que o modelo obtido é estatisticamente válido (com 95% de confiança) e pode ser utilizado para prever a CTI do PPS2 no âmbito das variáveis investigadas. Empregando os coeficientes de regressão, obteve-se o seguinte modelo



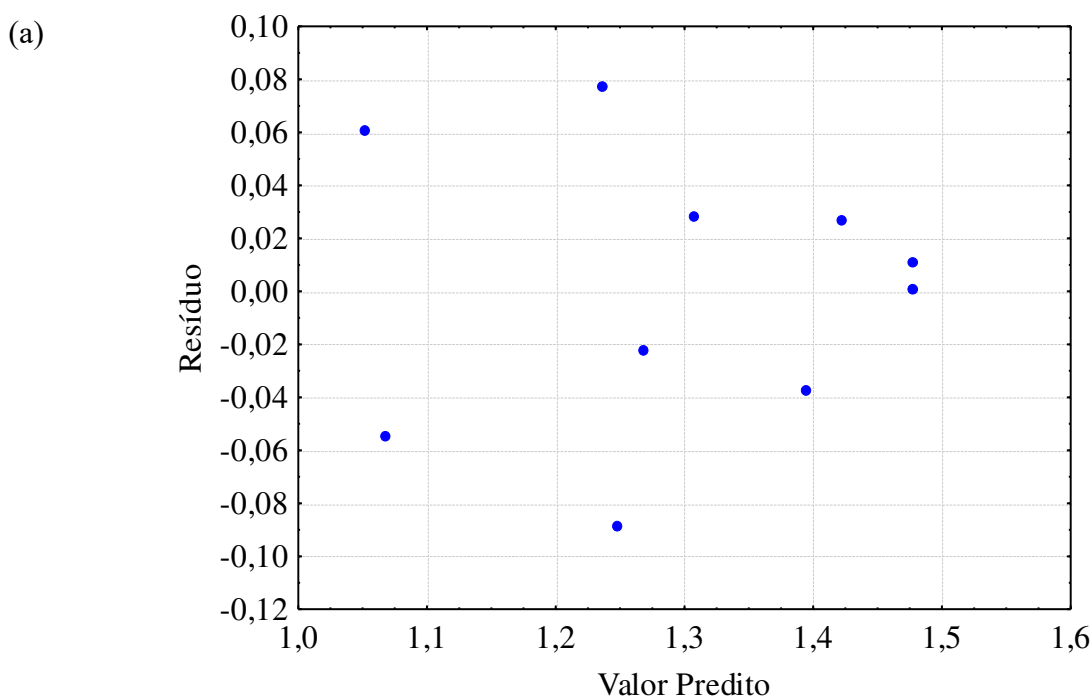
polinomial de segunda ordem (valores codificados) para a CTI do PPS2, descrito pela Equação 24. Os valores não significativos foram negligenciados.

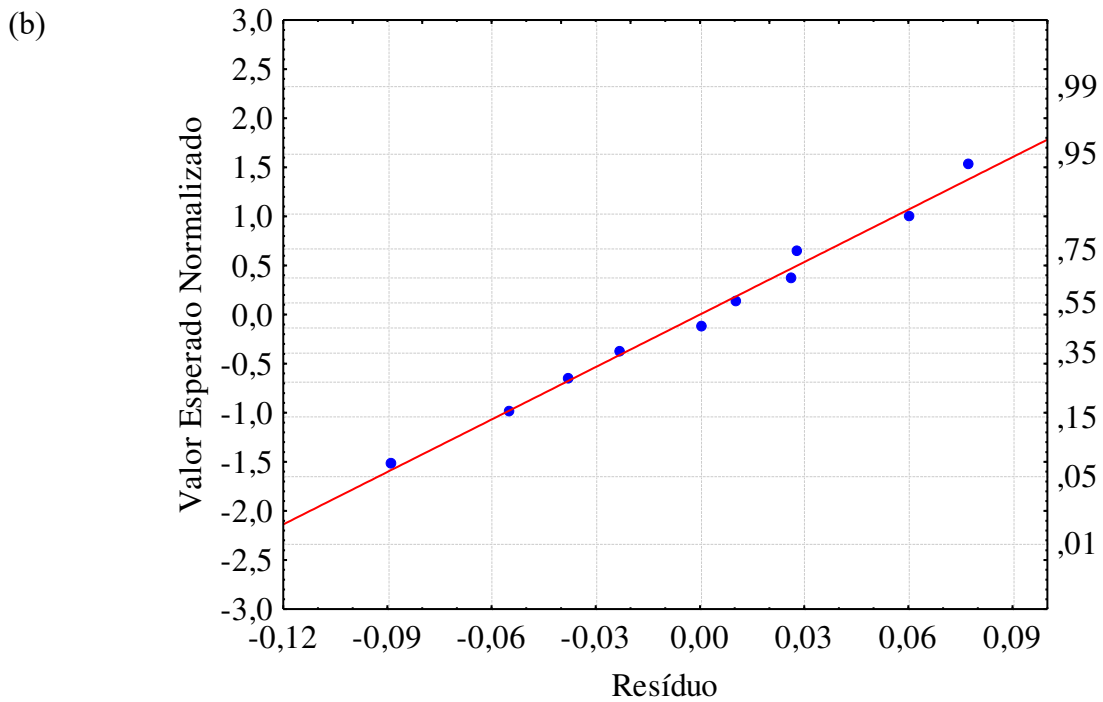
$$\text{CTI (meq g}^{-1}\text{)} = 1,478 - 0,0686X_1^2 - 0,2352X_2^2 - 0,1141X_1X_2 \quad (24)$$

Na correlação proposta para predição da CTI do PPS2 produzido, os termos quadráticos para  $X_1$  e  $X_2$  tiveram efeito negativo no modelo de resposta, assim como  $X_1X_2$ . A qualidade do modelo foi verificada com coeficiente de determinação  $R^2$  igual a 0,8974, indicando que mais de 89,0% da variabilidade da resposta poder ser explicada pelo modelo discutido anteriormente (Equação 24). O valor de  $R^2$  obtido nos experimentos foi maior que o  $R^2$  mínimo de 0,75 para uma interpretação clara e adequada da variabilidade (MA *et al.*, 2015).

A Figura 30 (a) mostra uma distribuição aleatória dos resíduos para o modelo proposto, indicando que não houve padrão de comportamento, e, portanto, a ausência de erros sistemáticos, enquanto o gráfico de probabilidade normal dos resíduos, Figura 30 (b), indica que os componentes de erro do modelo proposto seguem uma distribuição normal para a resposta, já que os pontos se encontram localizados próximos e ao longo de uma reta.

Figura 30: (a) Distribuição aleatória de resíduos para o modelo proposto e (b) Teste de normalidade para os resíduos.

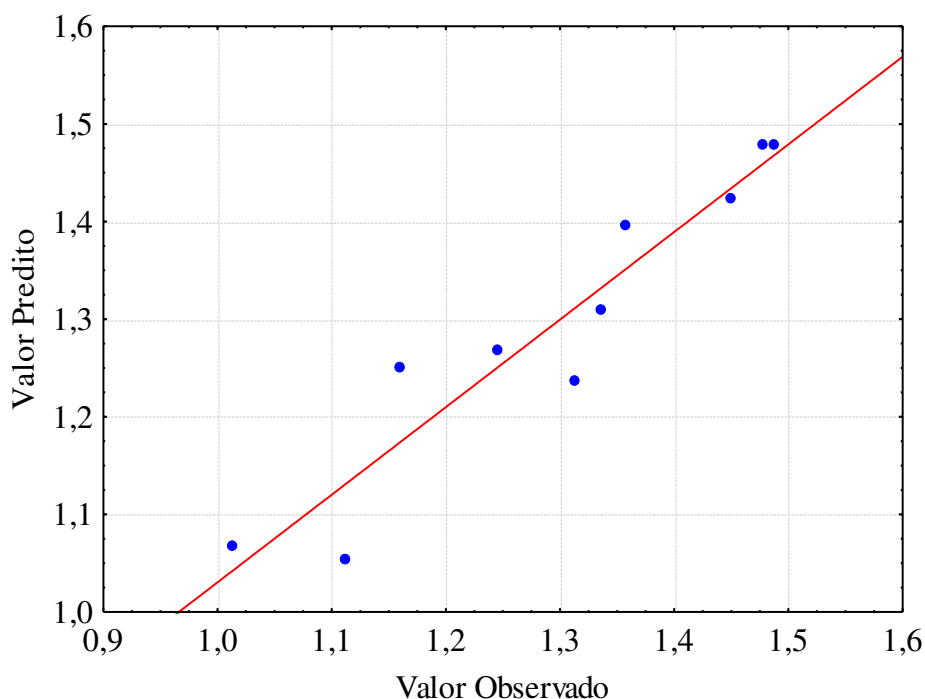




Fonte: Elaboração própria.

Na Figura 31 é possível identificar a importante correlação entre os valores observados e preditos pelo modelo, já que os resíduos obtidos foram relativamente baixos e situam-se na faixa de -0,088686 a 0,077314, conforme observado na Figura 30. Assim, o modelo empírico mostra ser satisfatório para prever a CTI do PPS2 em função dos parâmetros do processo tempo e volume de ácido adicionado, considerando o intervalo de valores investigados no planejamento experimental.

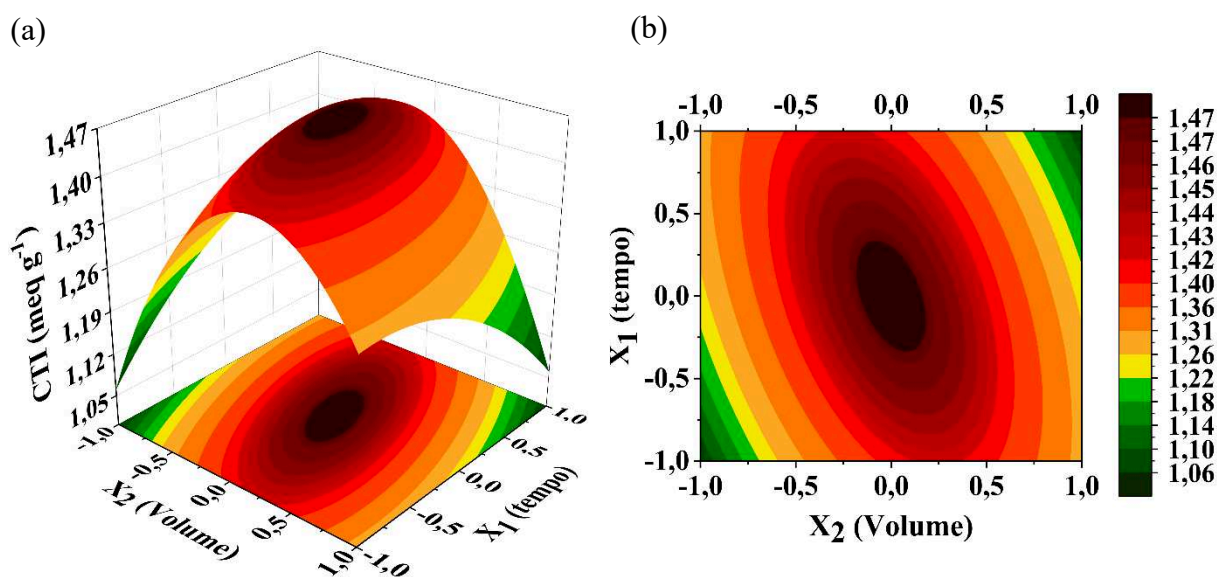
Figura 31: CTI do PPS2 observada no experimento versus valor previsto no modelo de regressão multivariada.



Fonte: Elaboração própria.

O gráfico de superfície de resposta gerado apresenta o perfil mostrado na Figura 32 (a) e indica a tendência dos resultados preditos através do modelo reduzido (Equação 24). Com o auxílio da superfície, a influência da interação fica evidente. Observa-se que para o nível inferior do volume de ácido ( $X_2 = -1$ ) o aumento no tempo reacional aumenta a CTI do PPS2 sintetizado, enquanto, fixando-se o nível superior do volume de ácido ( $X_2 = +1$ ), o aumento do tempo reacional diminui a CTI. Neste estudo, as análises de RSM demonstraram que, dentro da região investigada, as condições experimentais em que a máxima capacidade de troca iônica é obtida são: 10 mL de ácido sulfúrico fumegante ( $X_2 = 0$ ) e tempo reacional de 30 minutos ( $X_1 = 0$ ).

Figura 32: (a) Superfície de resposta e (b) Gráfico de contorno obtidos a partir dos resultados do planejamento experimental realizado para a síntese do PPS2.



Fonte: Elaboração própria.

Analisando o gráfico de contorno, Figura 32 (b), observa-se que a síntese do PPS2 pode ser controlada para os intervalos de 23,75 ( $X_1 = -0,25$ ) a 36,25 min ( $X_1 = 0,25$ ) e de 9,0 ( $X_2 = -0,2$ ) a 11,0 mL ( $X_2 = 0,2$ ). Assim, a tolerância para síntese do catalisador é de  $30,00 \pm 6,25$  min para o tempo de reação e de  $10,0 \pm 1,0$  mL para o volume de ácido sulfúrico fumegante.

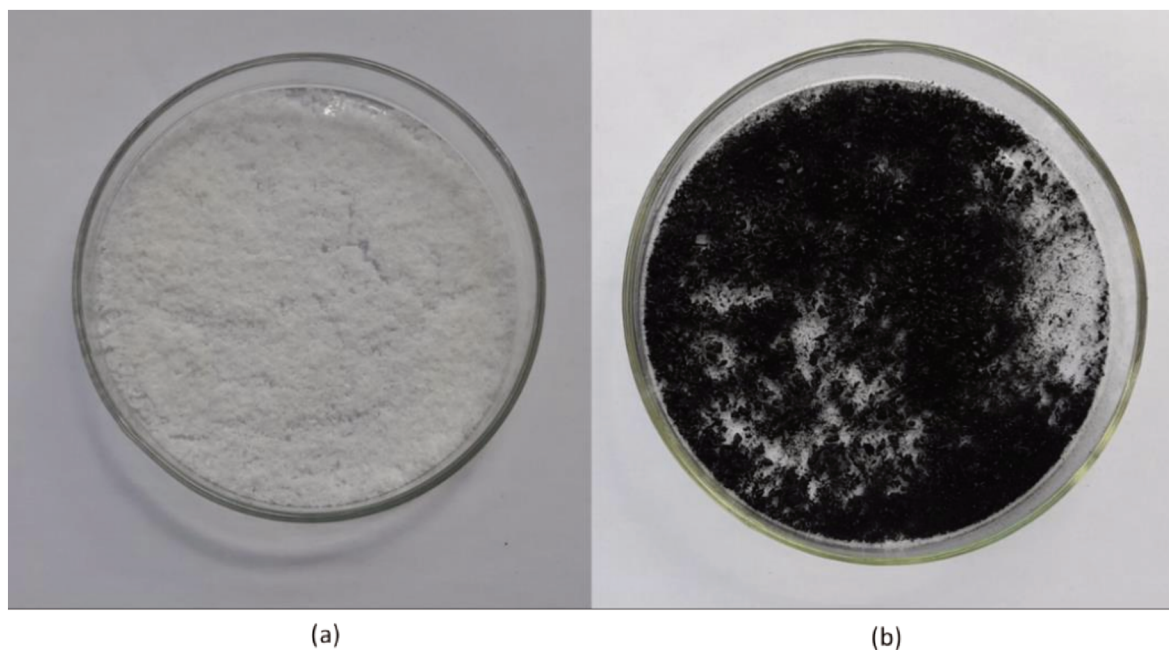
#### 5.4. CARACTERIZAÇÃO DO POLIPROPILENO SULFONADO

O desenvolvimento de um novo material não se restringe apenas à sua obtenção, é preciso também compreender suas características físicas e químicas com o intuito de definir sua aplicação. Para atingir o objetivo principal deste trabalho, deseja-se um material que possua um considerável teor de grupamentos sulfônicos ligados covalentemente à matriz polimérica, seja estável termicamente, insolúvel no meio reacional e apresente boa atividade catalítica para a produção de ésteres metílicos. As caracterizações descritas a seguir foram realizadas para os materiais sulfonados que apresentaram a melhor resposta em cada um dos planejamentos experimentais executados, bem como com o polipropileno virgem (PP) para efeito de comparação e comprovação da modificação química.

#### 5.4.1. Aspecto Físico do Polipropileno Sulfonado

A Figura 33 mostra o aspecto físico do polipropileno antes e após o procedimento de modificação química. Visualmente, tanto o ácido sulfúrico concentrado como o fumegante produzem materiais muito semelhantes. O exame visual das amostras indicou alterações de cor que ocorrem na superfície do PP com o progresso da sulfonação (TADA; ITO, 1997; CHEIKH *et al.*, 2002; ECEVIT, 2004; KARACAN; BENLI, 2011). Em geral, para as reações utilizando o ácido sulfúrico concentrado, à medida que o tempo da reação e o volume de ácido aumentaram, a cor do PP foi alterando de branco para marrom claro, seguido de marrom escuro até ficar totalmente preta. Já quando o ácido empregado era o fumegante, uma alteração brusca de cor foi observada logo nos primeiros minutos de reação. Com o progresso da sulfonação, o escurecimento do polipropileno sulfonado sugere a formação de ligações C=C conjugadas (KANEKO; SATO, 2005), confirmadas posteriormente através da análise dos espectros de FTIR das amostras modificadas.

Figura 33: Aspecto físico do polipropileno triturado antes (a) e após (b) a reação de sulfonação.



Fonte: Elaboração própria.

#### 5.4.2. Densidade Real ( $\rho$ )

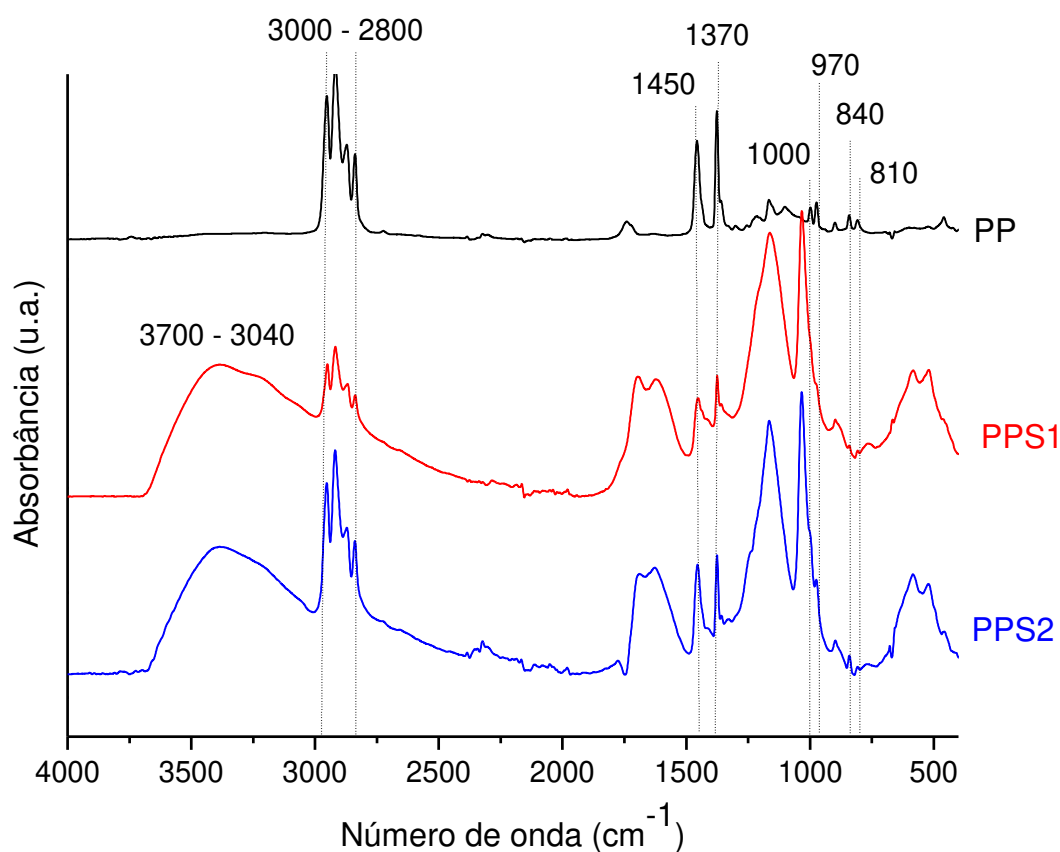
A densidade real para as partículas de polipropileno sulfonado foi determinada utilizando a técnica de picnometria gasosa (gás hélio), como descrito no item 4.2.1.2, e o

resultado encontrado foi de  $0,8438 \text{ g cm}^{-3} \pm 0,0234$ . Ao comparar esse valor com o obtido para o polímero não modificado ( $0,9124 \text{ g cm}^{-3}$ ), observa-se uma redução de 7,5%. Essa redução na densidade real pode estar provavelmente relacionada ao surgimento de microfissuras, poros ou cavidades na estrutura do material modificado e à desorganização estrutural de regiões do polímero devido ao processo erosivo provocado pelo ataque do ácido sulfúrico.

### 5.4.3. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho é eficiente na identificação dos grupos funcionais e das novas ligações formadas nos materiais, e foi utilizada neste trabalho de forma qualitativa para avaliar a sulfonação do PP. A Figura 34 mostra os espectros de FTIR dos polímeros antes e após a modificação química com os dois agentes sulfonantes, e a Tabela 19 lista as principais bandas de absorção na região do infravermelho atribuídas ao polipropileno.

Figura 34: Espectro de infravermelho das amostras de PP, PPS1 e PPS2, na região de 4000 a  $400 \text{ cm}^{-1}$ .



Fonte: Elaboração própria.

Tabela 19: Atribuições das principais bandas de FTIR para o polipropileno.

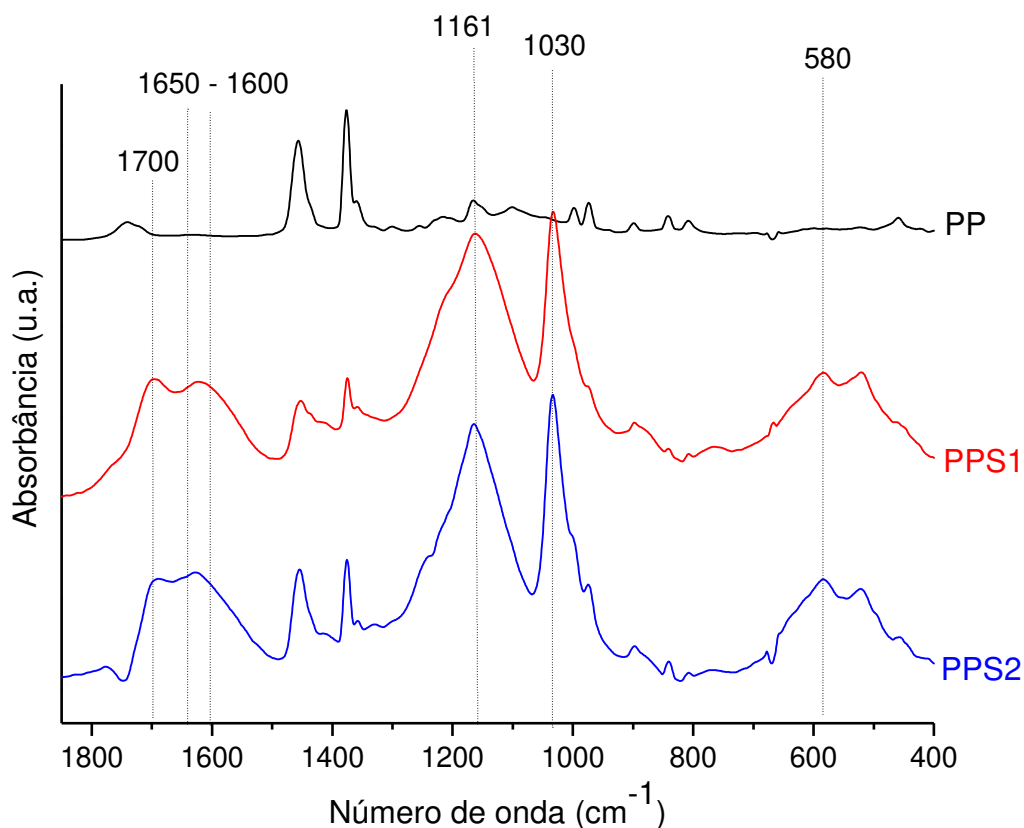
Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições
3000 - 2800	$\nu$ (C-H)
~ 1450	$\delta_a$ (C-H) do grupo $\text{CH}_3$
~ 1370	$\delta_s$ (C-H) do grupo $\text{CH}_3$
~ 1000	$\nu$ (C-C) do grupo $\text{CH}_3$
970	$\nu$ (C-C) do grupo $\text{CH}_2$
840	$\nu$ (C-C) do grupo $\text{CH}_3$
~ 810	$\delta_a$ (C-C)

Fonte: Adaptado de KARACAN; BENLI, 2011.

As bandas características do polipropileno estão presentes nos três espectros apresentados na Figura 34. Dentre elas destacam-se as bandas que aparecem na região de 3000–2800  $\text{cm}^{-1}$  devido ao estiramento C-H de grupos  $-\text{CH}-$ ,  $-\text{CH}_2-$  e  $-\text{CH}_3$ , que permanecem presentes mesmo após a reação com os agentes sulfonantes, sugerindo que o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  reage apenas com uma parte do PP (MATOS; SANSIVIERO; LAGO, 2009). São significativas também as bandas em 1450  $\text{cm}^{-1}$  referente a deformação angular C-H; em 1370  $\text{cm}^{-1}$  devido a deformação simétrica do grupo  $\text{CH}_3$ ; em 1000  $\text{cm}^{-1}$  alusivo ao estiramento C-C do grupo  $\text{CH}_3$ ; 970  $\text{cm}^{-1}$  atribuído ao estiramento C-C do grupo  $\text{CH}_2$ ; em 840  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento C-C do grupo  $\text{CH}_3$  e em 810  $\text{cm}^{-1}$  correspondente à deformação angular da ligação C-C (CHEIKH *et al.*, 2002; KARACAN; BENLI, 2011; MHUMAK; PECHYEN, 2018).

Na região entre 3700-3040  $\text{cm}^{-1}$  ocorre o aparecimento de uma banda forte e larga, para as amostras de PPS1 e PPS2, atribuída ao estiramento da ligação O-H de água adsorvida e possivelmente do grupo sulfônico ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) (ORDOMSKY *et al.*, 2012; ZALAKAIN *et al.*, 2013; FATARELLA *et al.*, 2015; AGUIAR *et al.*, 2017; HASSAN *et al.*, 2018). Como as principais mudanças advindas do processo de sulfonação se concentram na região de 1850 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , ela foi ampliada, conforme apresentado na Figura 35, para uma melhor discussão. A Tabela 20 lista as principais bandas de absorvância que apareceram após o tratamento com ácido sulfúrico.

Figura 35: Ampliação do espectro de infravermelho das amostras de PP e PPS modificadas com ácido sulfúrico concentrado e fumegante, na região de 1850 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Elaboração própria.

Tabela 20: Atribuições das principais bandas de FTIR para o polipropileno sulfonado.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuições
3700 - 3040	$\nu$ (O-H)
1750 - 1680	$\nu$ (C=O)
1680 - 1620	$\nu$ (C=C) não conjugada
~ 1600	$\nu$ (C=C) conjugada
1280 - 1080	$\nu$ $\text{SO}_3^-$
~ 1030	$\nu$ $\text{SO}_3^-$
580	$\nu$ ( $\text{SO}_2$ ) ou $\delta$ (C-S)

Fonte: Adaptado de CHEIKH *et al.*, 2002; KANEKO; SATO, 2005 e CHOI; PARK, 2008.



De acordo com a literatura, existem algumas absorvâncias típicas para os grupos sulfônicos (TADA; ITO, 1997; CHEIKH *et al.*, 2002; KANEKO; SATO, 2005; CHOI; PARK, 2008; ZALAKAIN *et al.*, 2013; GONZÁLEZ *et al.*, 2017; HASSAN *et al.*, 2018; ANDRADE; BEZERRA; CALADO, 2019; LIU *et al.*, 2020). Nos espectros apresentados para o PPS1 e PPS2, Figura 35, observam-se bandas em aproximadamente 1161 e 1030  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem ao estiramento assimétrico e simétrico do  $\text{SO}_3^-$ , respectivamente, e em 580  $\text{cm}^{-1}$  uma banda atribuída ao estiramento O=S=O ou à deformação C-S. Esses aspectos indicam a modificação química do polímero e o sucesso da sulfonação utilizando tanto o ácido sulfúrico concentrado a quente como o ácido sulfúrico fumegante à temperatura ambiente. Esses espectros também revelam o aparecimento de bandas de absorção muito características no intervalo de 1750 a 1600  $\text{cm}^{-1}$ . A banda no número de onda mais alto ( $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ ) pode ser atribuída a grupos carbonila, que aparecem devido ao processo de oxidação dos polímeros que, segundo Kaneko e Sato (2005), acompanha a sulfonação de poliolefinas com ácido sulfúrico fumegante ou ácido sulfúrico concentrado a quente. De acordo com esses mesmos autores, a banda na região de 1650-1600  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída às ligações C=C criadas no processo de sulfonação e que explicam a coloração das amostras modificadas. Uma descrição detalhada do mecanismo de formação da ligação C=C foi apresentada anteriormente na seção 3.1.4.1 (Sulfonação do Polipropileno).

#### 5.4.4. Análise Elementar (AE)

A sulfonação do polipropileno foi confirmada através dos dados de composição química obtidos por análise elementar, mostrados na Tabela 21, corroborando às observações realizadas nos espectros na região do infravermelho. Os teores de carbono (C), hidrogênio (H) e enxofre (S) foram obtidos de forma direta pela análise, enquanto o teor de oxigênio (O) foi determinado como a diferença entre todos os teores obtidos e 100%.

Tabela 21: Composição elementar determinada para as amostras de PP, PPS1 e PPS2.

Amostras	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)
PP	85,00	15,00	0	0
PPS1	74,57	12,22	4,11	9,10
PPS2	55,30	6,60	7,83	30,27

Fonte: Elaboração Própria.

Os resultados apresentados na Tabela 21 apontaram a incorporação efetiva de grupos sulfônicos pelas duas rotas sintéticas, devido a presença de enxofre e oxigênio na composição dos polímeros modificados, confirmando assim a funcionalização dos materiais (LIU *et al.*, 2013; NIU *et al.*, 2018). Comparando a porcentagem de enxofre das duas amostras sulfonadas, percebe-se que para o PPS2 esta porcentagem é aproximadamente 1,9 vezes maior que para o PPS1, mesmo trabalhando com tempo e temperatura mais amenos para a sua produção. Esta diferença pode ser atribuída a maior reatividade do ácido sulfúrico fumegante, visto a presença de grupos SO<sub>3</sub> livres, que promove uma funcionalização mais efetiva do material.

#### 5.4.5. Grau de Sulfonação (GS)

O grau de sulfonação de um polímero pode ser representado como a porcentagem de grupos sulfônicos que foram ligados às unidades monoméricas do material (% de -SO<sub>3</sub>H substituído). Neste trabalho, o grau de sulfonação dos polímeros modificados foi estimado com base na premissa de que todo o enxofre presente no polímero está nos grupos de ácido sulfônico (LIU *et al.*, 2013). O cálculo para a determinação envolveu os resultados obtidos pela análise elementar e a determinação da fórmula mínima dos polímeros modificados, conforme descrito abaixo:

- É conveniente, quando se trabalha com porcentagens em massa, considerar amostras de 100 g, o que permite que as porcentagens em massa correspondam à massa em gramas de cada elemento. Portanto para o PPS1, sabe-se que:

100 g de PPS1	{	74,57% em massa de C → 74,57 g de C
		12,22% em massa de H → 12,22 g de H
		9,10% em massa de O → 9,10 g de O
		4,11% em massa de S → 4,11 g de S

- A partir dessas quantidades em massa e conhecendo as massas molares dos elementos, pode-se determinar o número de mols de cada elemento na amostra. Logo, tem-se que:

$$C \rightarrow n = 74,57 \div 12 = 6,21 \text{ mol}$$

$$H \rightarrow n = 12,22 \div 1 = 12,22 \text{ mol}$$

$$O \rightarrow n = 9,10 \div 16 = 0,57 \text{ mol}$$

$$S \rightarrow n = 4,11 \div 32 = 0,13 \text{ mol}$$

- Em seguida foi calculada a menor proporção possível, em números inteiros, da quantidade de mols de cada elemento. Isso foi feito, dividindo os valores obtidos pelo menor deles, neste caso  $S = 0,13 \text{ mol}$ . A relação encontrada foi de aproximadamente  $C = 48$ ;  $H = 94$ ;  $O = 4$ ;  $S = 1$ .

- Levando-se em consideração que cada mol de unidade monomérica do polipropileno, contém 3 mols de átomos de C, e que a menor proporção entre o número de mols calculada para esses elementos no PPS1 foi de  $C = 48$ ;  $H = 94$ ;  $O = 4$ ;  $S = 1$ , é possível estimar que essas proporções se encontram em aproximadamente 16 unidades repetitivas do polímero. Portanto, pode-se considerar que exista um mol de grupo de ácido sulfônico para cada 16 mols de unidades monoméricas presentes na cadeia do PPS1.

- A partir da estimativa anterior foi possível determinar o GS do material modificado com ácido sulfúrico concentrado. Sendo o grau de sulfonação a porcentagem de grupos sulfônicos incorporados às unidades monoméricas do polipropileno e considerando que exista 1 grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$  para cada 16 unidades repetitivas do PPS1, tem-se que:

$$GS_{\text{PPS1}} = (1 \div 16) = 0,0625 \quad (25)$$

$$GS_{\text{PPS1}} = 0,0625 \times 100 = 6,25\% \quad (26)$$

A mesma metodologia de cálculo descrita acima foi empregada para a determinação do GS do PPS2, conforme mostrado no Apêndice A. A menor proporção de números inteiros encontrada entre o número de mols de cada componente para essa amostra foi de aproximadamente  $C = 19$ ;  $H = 28$ ;  $O = 8$ ;  $S = 1$ . Esses valores indicam que essas proporções se encontram em aproximadamente 6 unidades repetitivas do polímero e que o GS do material é igual a 16,67%. Como essas medidas de grau de sulfonação dependem diretamente dos resultados obtidos na análise elementar, já era esperado que o ácido sulfúrico fumegante promovesse uma maior substituição de grupos sulfônicos nas unidades monoméricas do

polímero, quando comparado ao ácido sulfúrico concentrado, visto que a amostra de PPS2 possui maior teor de enxofre.

Segundo Lima *et al.* (2018), materiais que apresentam graus de sulfonação superiores a 30% possuem elevada solubilidade em água, devido a polaridade do grupamento sulfônico. Como os polímeros modificados neste trabalho apresentaram graus de sulfonação inferiores a esse valor, conforme mostrado na Tabela 22, eles permanecerão insolúveis no meio reacional utilizado nas reações de esterificação, o que é uma característica recomendada, já que serão empregados como catalisadores ácidos heterogêneos.

Tabela 22: Grau de sulfonação calculado para as amostras de PP, PPS1 e PPS2.

Amostras	GS (%)
PP	0
PPS1	6,25
PPS2	16,67

Fonte: Elaboração Própria.

#### 5.4.6. Capacidade de Troca Iônica (CTI)

A sulfonação do polipropileno muda completamente suas características, transformando-o em um trocador de íons. A quantificação do teor de grupos sulfônicos acessíveis em solução foi realizada a partir da determinação da capacidade de troca iônica e os resultados obtidos seguem apresentados na Tabela 23.

Tabela 23: Capacidade de troca iônica das amostras de PP, PPS1 e PPS2.

Amostras	CTI (meq g <sup>-1</sup> )
PP	0
PPS1	0,7211 ± 0,0130
PPS2	1,4888 ± 0,0160

Fonte: Elaboração Própria.

O mecanismo de troca iônica envolveu a substituição dos íons H<sup>+</sup> dos grupos -SO<sub>3</sub>H, presentes tanto no PPS1 quanto no PPS2, pelo cátion Na<sup>+</sup> da solução aquosa de NaCl utilizada na reação (HASSAN *et al.*, 2018). Conforme mostrado na Tabela 23, o PP não apresentava nenhum grupo ionizável disponível antes da reação de sulfonação. Por outro lado, após

modificação química com ácido sulfúrico fumegante, verificou-se que a CTI do material produzido aumentou acentuadamente em comparação ao PPS1, indicando maior teor de sítios ácidos ativos presentes no PPS2. Esses resultados estão totalmente de acordo com o de teor de enxofre obtido por análise elementar e com o grau de sulfonação calculado para esses dois materiais, conforme observado na Tabela 24, que retrata a tendência de aumento da CTI em função do GS e do teor de S para os polímeros em estudo.

Tabela 24: Teor de enxofre, grau de sulfonação e capacidade de troca iônica das amostras de PP, PPS1 e PPS2.

Amostras	S (%)	GS (%)	CTI (meq g <sup>-1</sup> )
PP	0	0	0
PPS1	4,11	6,25	0,7211 ± 0,0130
PPS2	7,83	16,67	1,4888 ± 0,0160

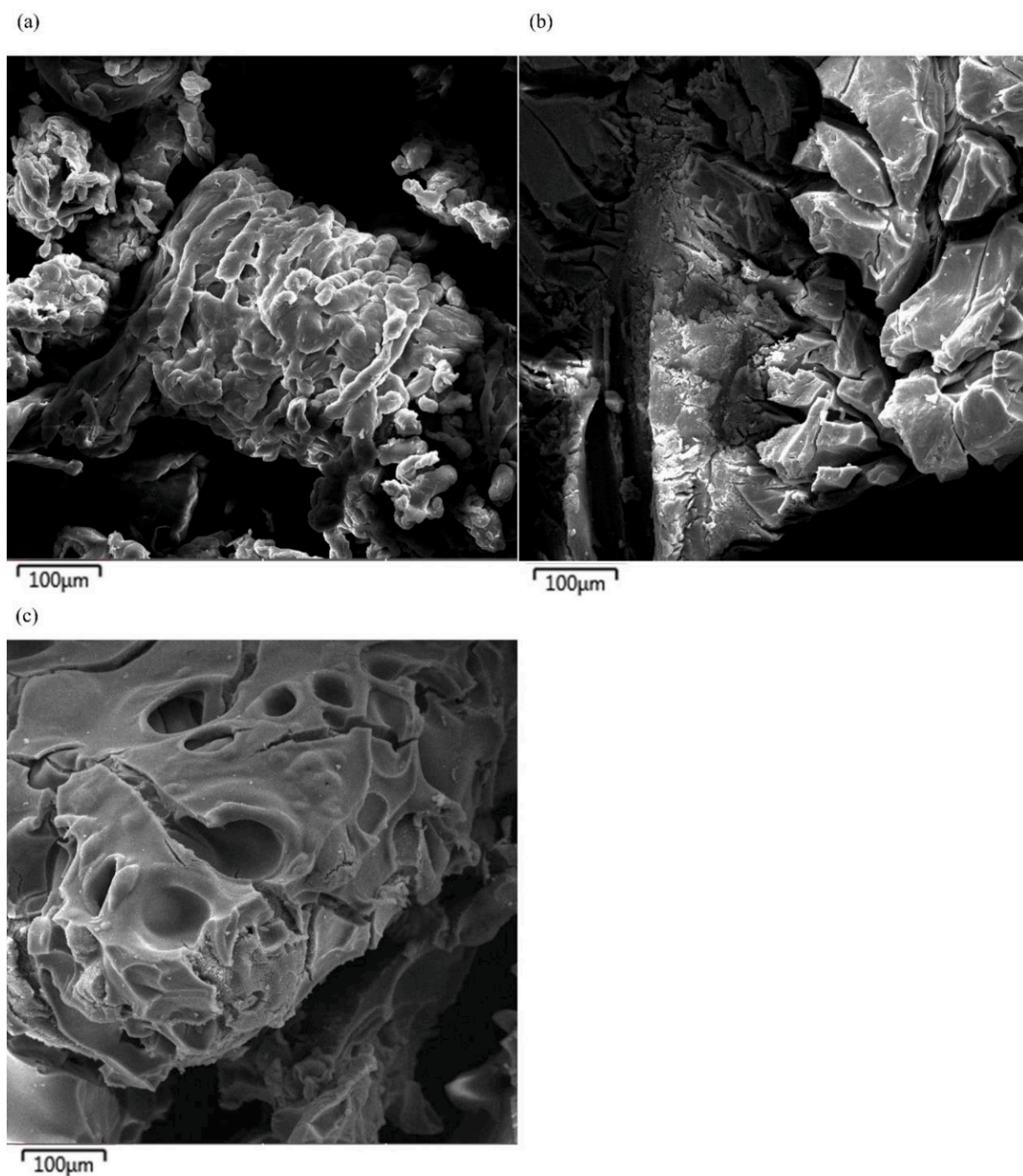
Fonte: Elaboração Própria.

Os valores de CTI obtidos para o PPS1 e PPS2 encontram-se na faixa dos observados para maioria dos polímeros sulfonados descritos na literatura. Lufrano, Squadrito e Passalacqua (2000) sintetizaram a polissulfona sulfonada empregando o ácido clorossulfônico e as CTI encontradas foram entre 0,53 e 1,19 meq g<sup>-1</sup>. No trabalho de Smitha, Sridhar e Khan (2003) o policarbonato sulfonado com trióxido de enxofre apresentou um teor de grupos ácidos ionizáveis em torno de 0,58 meq g<sup>-1</sup>. Matos, Sansiviero e Lago (2009) produziram polipropileno sulfonado com ácido sulfúrico concentrado e obtiveram CTI entre 0,5 e 5,3 meq g<sup>-1</sup>. Lee *et al.* (2010) sulfonaram o poliestireno com diferentes agentes de sulfonação e as capacidades de troca iônica variaram de 0,1 a 2,2 meq g<sup>-1</sup>, sendo os maiores valores encontrados para a modificação realizada com o ácido clorosulfônico.

#### 5.4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As morfologias das duas amostras de polipropileno sulfonado em comparação com o polímero virgem podem ser observadas nas micrografias apresentadas na Figura 36.

Figura 36: Microscopia eletrônica de varredura da superfície do PP (a), PPS1 (b) e do PPS2 (c) na ampliação de 500 x.



Fonte: Elaboração Própria.

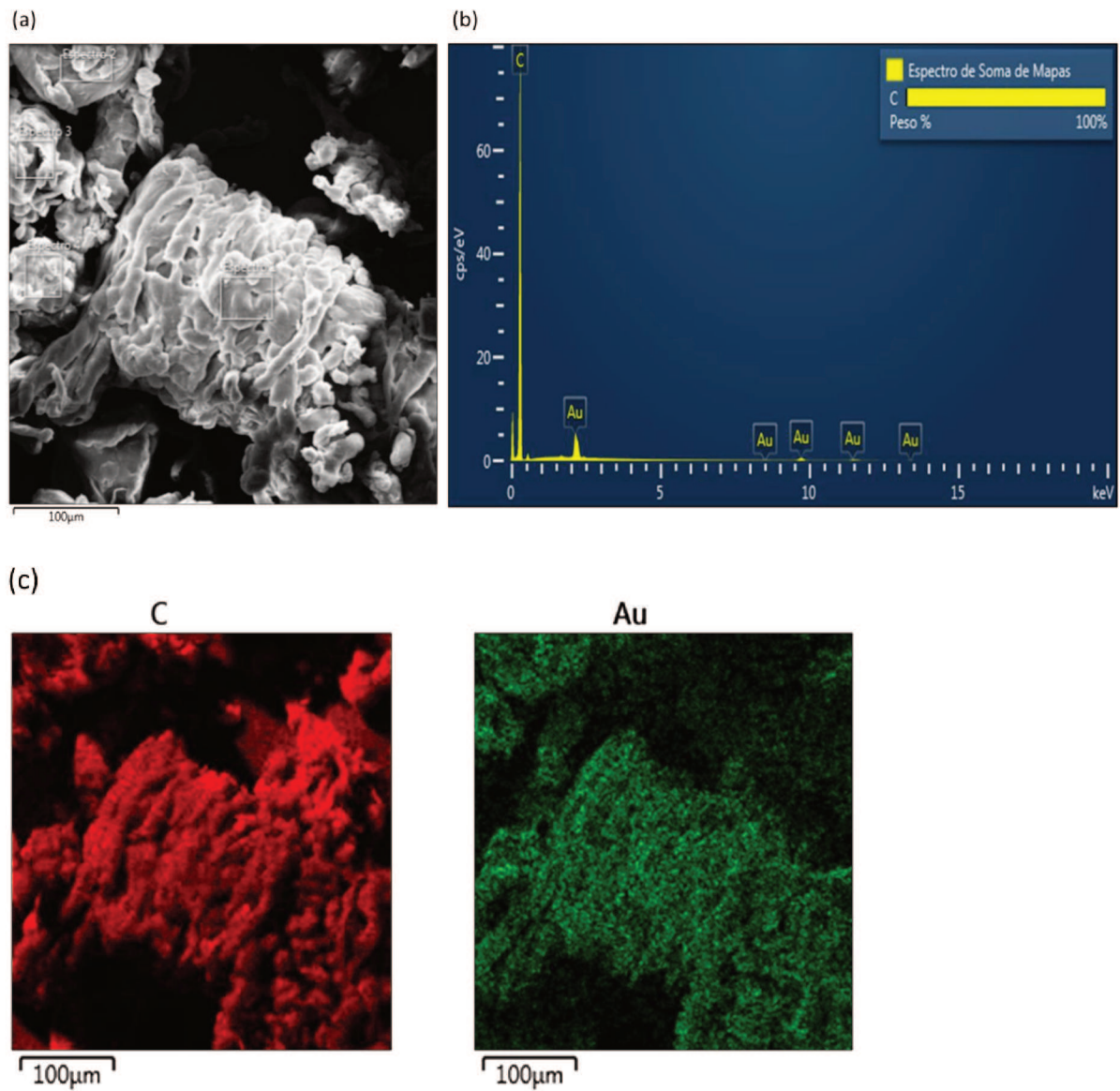
É possível perceber a diferença na morfologia das amostras em decorrência dos diferentes agentes de sulfonação empregados. Na Figura 36 (a) observa-se nitidamente a estrutura de um material mais denso e rígido, sem rachaduras ou cavidades. Já na superfície da

amostra sulfonada com ácido sulfúrico concentrado (36 (b)) é possível observar microfissuras decorrente de um processo erosivo da estrutura, promovido provavelmente pelo ataque do agente sulfonante, além de uma maior irregularidade estrutural. Na micrografia do PPS2, Figura 36 (c), verifica-se o aparecimento de cavidades provenientes da reação e regiões bem desgastadas pelo ataque do ácido sulfúrico fumegante à superfície do PP, indicando um processo erosivo da estrutura bem mais pronunciado. É importante ressaltar que na catálise heterogênea o aumento da área superficial é desejável para um melhor desempenho do catalisador. Embora uma medida de área superficial não tenha sido realizada, as mudanças observadas na morfologia dos materiais modificados indicam uma maior área superficial para o polipropileno sulfonado em comparação ao polímero virgem.

#### **5.4.8. Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS)**

As imagens fornecidas pela técnica EDS atuam como uma ferramenta complementar às micrografias do MEV, para confirmação da presença de enxofre na superfície dos polímeros modificados quimicamente. A partir dessas imagens torna-se possível identificar os elementos presentes nas amostras, bem como determinar a porcentagem e distribuição desses elementos sobre a superfície do polímero. Vale ressaltar que a análise se dá apenas em pontos da superfície, por esse motivo é considerada uma análise semiquantitativa e pontual do material. As Figuras 37, 38 e 39 mostram as análises em EDS do PP, PPS1 e PPS2, respectivamente, e a Tabela 25 apresenta os resultados de semiquantificação por EDS dos elementos encontrados nas superfícies de cada uma das três amostras analisadas.

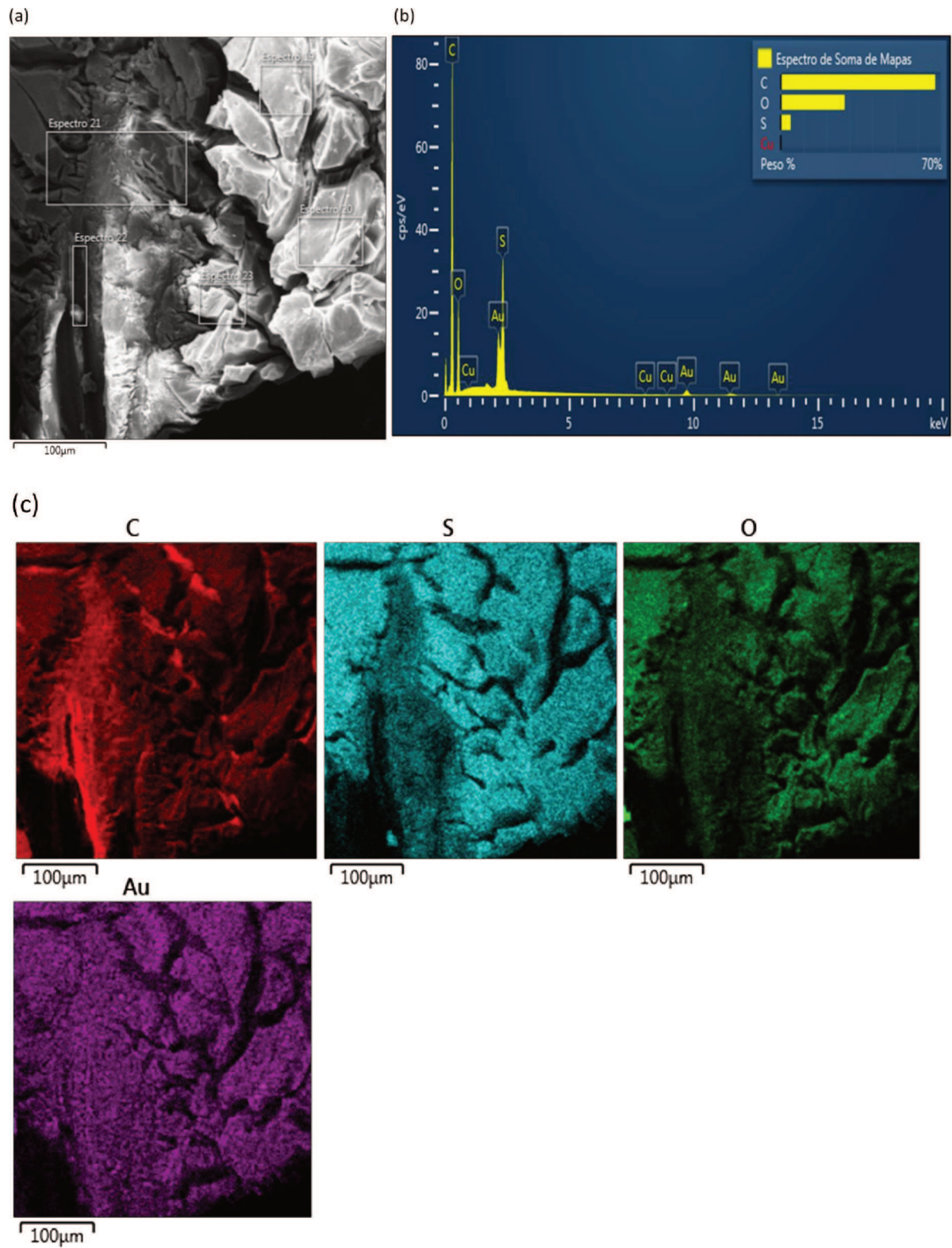
Figura 37: (a) Imagem MEV com a identificação dos pontos do EDS para o PP; (b) Espectro EDS; (c) Mapa de distribuição dos principais elementos encontrados na superfície do polímero.



Fonte: Elaboração Própria.

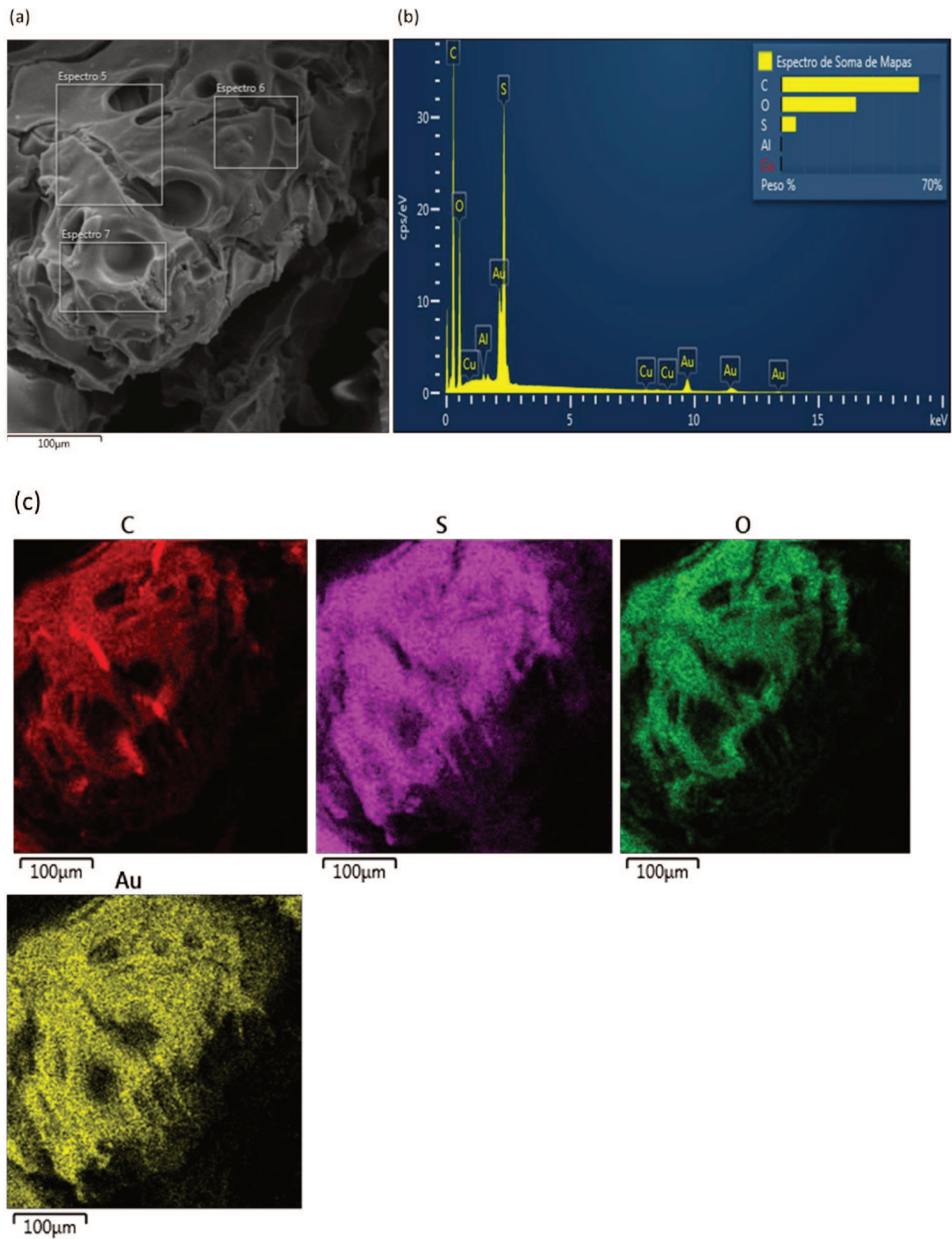


Figura 38: (a) Imagem MEV com a identificação dos pontos do EDS para o PPS1; (b) Espectro EDS; (c) Mapa de distribuição dos principais elementos encontrados na superfície do polímero.



Fonte: Elaboração Própria.

Figura 39: (a) Imagem MEV com a identificação dos pontos do EDS para o PPS2; (b) Espectro EDS; (c) Mapa de distribuição dos principais elementos encontrados na superfície do polímero.



Fonte: Elaboração Própria.

Tabela 25: Resultados obtidos na análise semiquantitativa por EDS dos elementos encontrados nas superfícies do PP, PPS1 e PPS2, em percentual de massa (%).

Elementos	Amostras		
	PP	PPS1	PPS2
C	100	67,68	60,48
O	0	27,97	32,86
S	0	4,30	6,43
Cu	0	0,05	0,10
Al	0	0	0,13

Fonte: Elaboração Própria.

As análises de EDS, realizadas a partir do MEV, indicam os pontos selecionados na imagem para obtenção dos espectros durante o processo de varredura. De maneira geral, os resultados por essa análise semiquantitativa mostraram que:

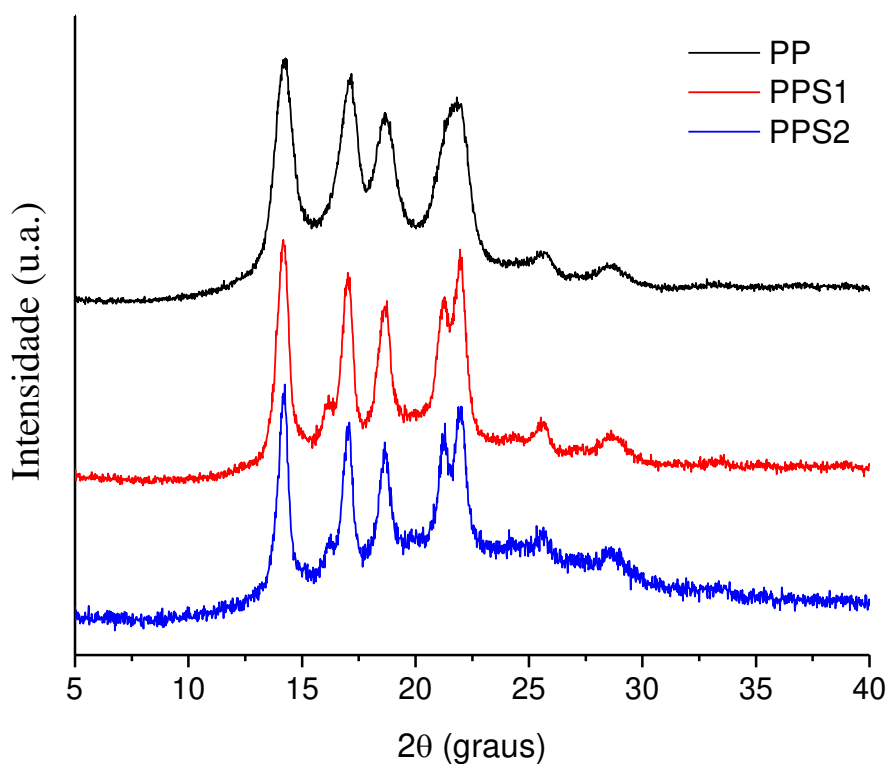
- a amostra de PP apresenta somente o elemento C na sua composição, já que o átomo de H não pode ser detectado por essa técnica, enquanto que os espectros do PPS1 e PPS2, indicam também o aparecimento de outros elementos, porém o carbono continua presente com o maior percentual de massa, o que é realmente esperado devido a estrutura orgânica característica do polipropileno;
- o elemento O identificado na superfície do PPS1 e PPS2 é consequência da presença dos grupos sulfônicos ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) e também da existência de grupos carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ) na cadeia polimérica modificada, fato este confirmado através do aparecimento da banda de absorção característica desse grupo em  $1700\text{ cm}^{-1}$  nos espectros de FTIR dessas duas amostras;
- o elemento S foi detectado nas amostras modificadas quimicamente, corroborando os resultados de análise elementar e infravermelho, que evidenciaram a presença de tal elemento nas superfícies desses polímeros funcionalizados, confirmando então a incorporação de grupos sulfônicos decorrentes da reação de sulfonação. Comparando as intensidades dos picos referentes ao elemento enxofre nos espectros EDS, das Figuras 38 (b) e 39 (b), bem como os valores percentuais desse elemento para o PPS1 e PPS2 na Tabela 25, observa-se uma maior modificação química para o PPS2, o que é coerente com os resultados já obtidos por análise elementar, GS e CTI;

- o elemento Au detectado é decorrente da metalização da amostra e os picos referente a presença de cobre e alumínio podem estar relacionados a existência de alguma impureza nas amostras sulfonadas;
- por fim, os mapas de distribuição dos elementos na superfície dos polímeros sulfonados, Figuras 38 (c) e 39 (c), mostraram que existe uma homogeneidade referente a distribuição dos grupos de ácido sulfônico nesses materiais, indicando que não há uma substituição preferencial desses grupos em uma determinada região da superfície das amostras.

#### 5.4.9. Difração de Raios X (DRX)

A Figura 40 mostra os resultados das análises de DRX, na varredura  $2\theta$  de 5 a  $40^\circ$ , para as amostras de PP, PPS1 e PPS2.

Figura 40: Difratoformas comparativos das amostras de PP, PPS1 e PPS2.



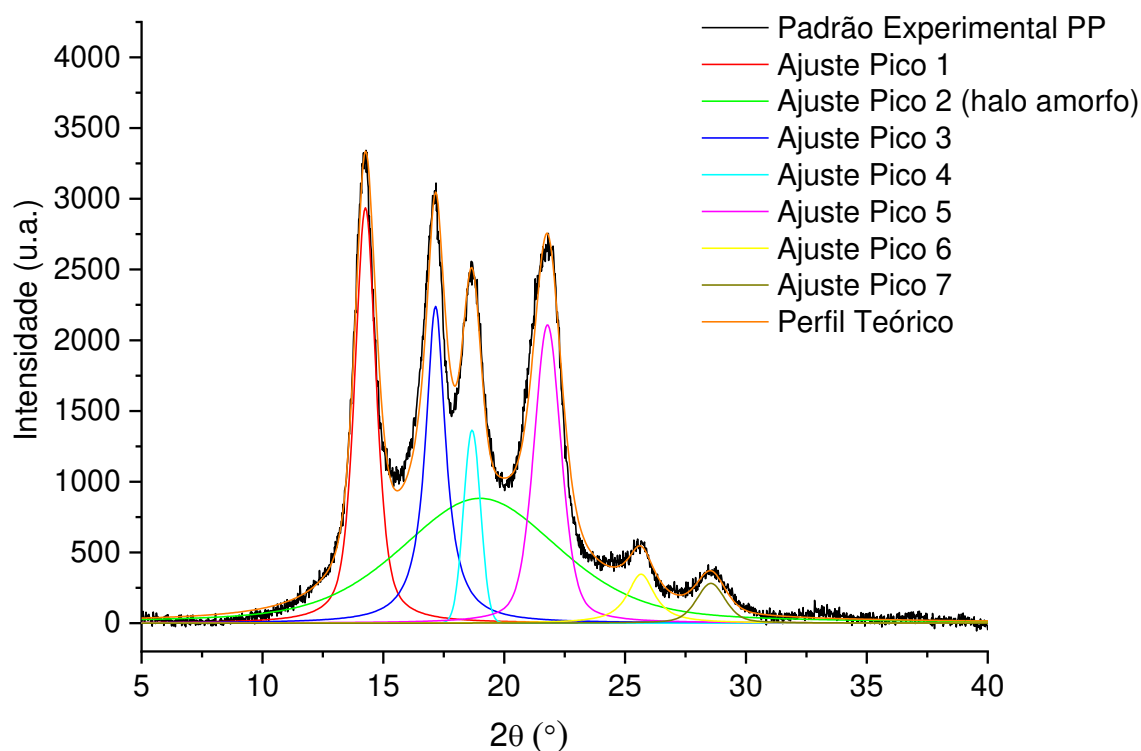
Fonte: Elaboração Própria.

O PP apresentou picos de difração em  $2\theta = 14,1^\circ, 16,9^\circ, 18,5^\circ, 21,6^\circ, 25,5^\circ$  e  $28,5^\circ$ , que correspondem, respectivamente, aos planos (110), (040), (130), (131 e 041), (150 e 060) e (220) indexados aos cristais monoclinicos característicos da fase  $\alpha$  do polipropileno isotático

(KOC SIS; BÁRÁNY, 2019). Os valores determinados foram muito próximos dos picos relatados na literatura (VLEESHOUWERS, 1997; NAM *et al.*, 2001; TOKUMOTO, 2003; MACHADO *et al.*, 2005; SANTOS, 2011; WANG *et al.*, 2012; OLIVEIRA; COELHO, 2017; WU *et al.*, 2019). Para as amostras de PPS1 e PPS2, observa-se que a reação de sulfonação não provocou mudanças significativas nas posições dos picos de difração relacionados à fase  $\alpha$  do PP, porém é possível identificar duas novas reflexões. Uma em  $2\theta = 21,2^\circ$  (111), característica também da fase  $\alpha$ , e a outra em  $2\theta = 16,1^\circ$  (110), característica da fase  $\beta$ -hexagonal, indicando a presença de polimorfismo, em que as fases  $\alpha$ -monoclínica e  $\beta$ -hexagonal coexistem com uma fase amorfa (MACHADO *et al.*, 2005; WANG *et al.*, 2012; KOC SIS; BÁRÁNY, 2019).

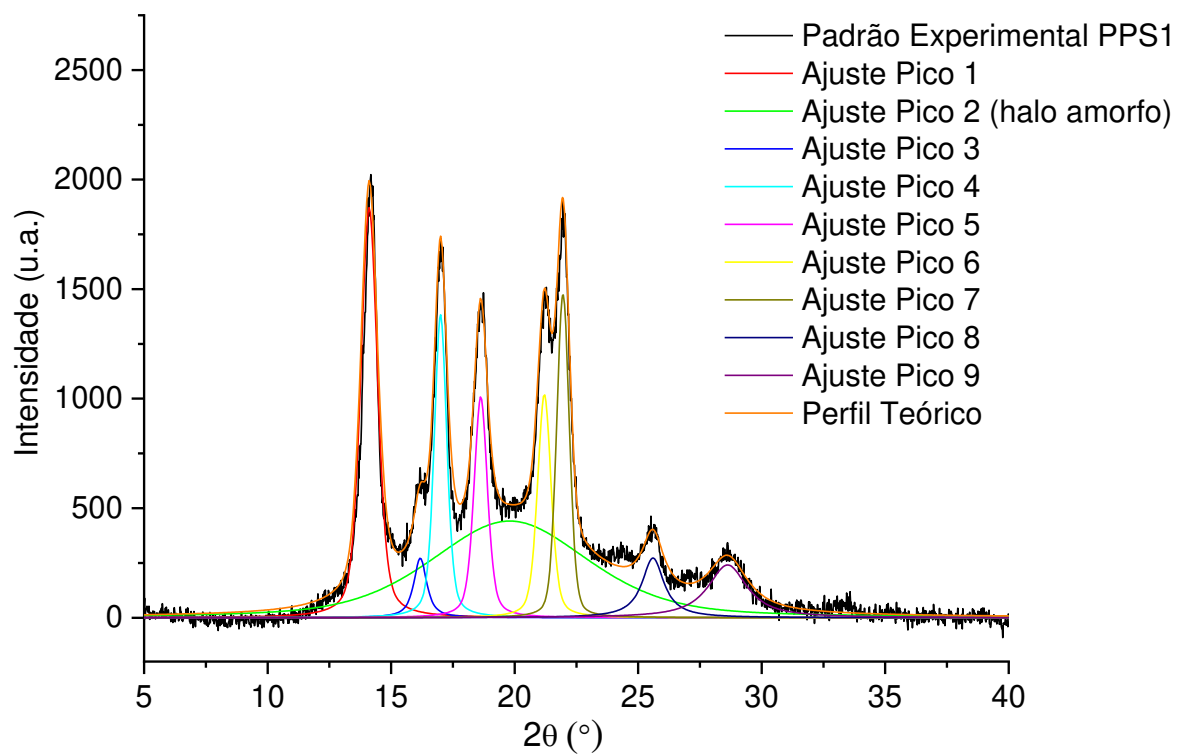
A cristalinidade das amostras foi quantificada através da determinação do grau de cristalinidade considerando o modelo de duas fases, com a separação da fase cristalina e da fase amorfa realizada por meio de ajustes matemáticos de funções de pico (Pseudo-Voigt), a partir das posições dos picos difratados nos padrões de DRX das amostras de PP, PPS1 e PPS2, mostrados nas Figuras 41, 42 e 43, respectivamente.

Figura 41: Difratoograma representativo para o cálculo da estimativa do grau de cristalinidade através do método de ajuste de picos para o PP.



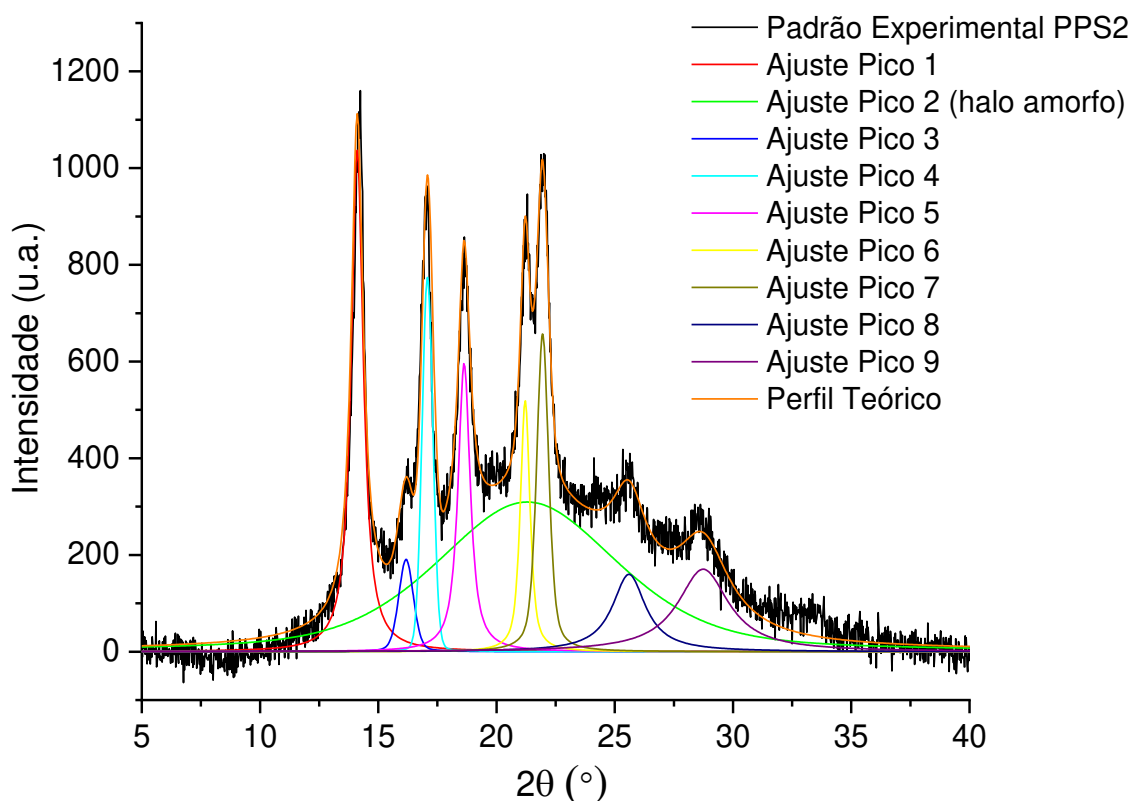
Fonte: Elaboração Própria.

Figura 42: Difratograma representativo para o cálculo da estimativa do grau de cristalinidade através do método de ajuste de picos para o PPS1.



Fonte: Elaboração Própria.

Figura 43: Difratograma representativo para o cálculo da estimativa do grau de cristalinidade através do método de ajuste de picos para o PPS2.



Fonte: Elaboração Própria.

Após finalizar os ajustes matemáticos, as áreas abaixo da curva de cada um dos picos cristalinos deconvoluídos, assim como a área do pico referente à contribuição não cristalina foram calculadas, e os valores encontrados foram substituídos na Equação 18 para a determinação do grau de cristalinidade das amostras. Os resultados obtidos seguem apresentados na Tabela 26.

Tabela 26: Área referente ao halo amorfo (Aa), soma das áreas correspondentes aos picos cristalinos (Ac) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ) das amostras submetidas à difração de raios X.

Amostras	Aa	Ac	$X_c$ (%)
PP	8700,00	13423,91	60,68
PPS1	4200,00	7097,22	62,82
PPS2	3600,00	4160,67	53,61

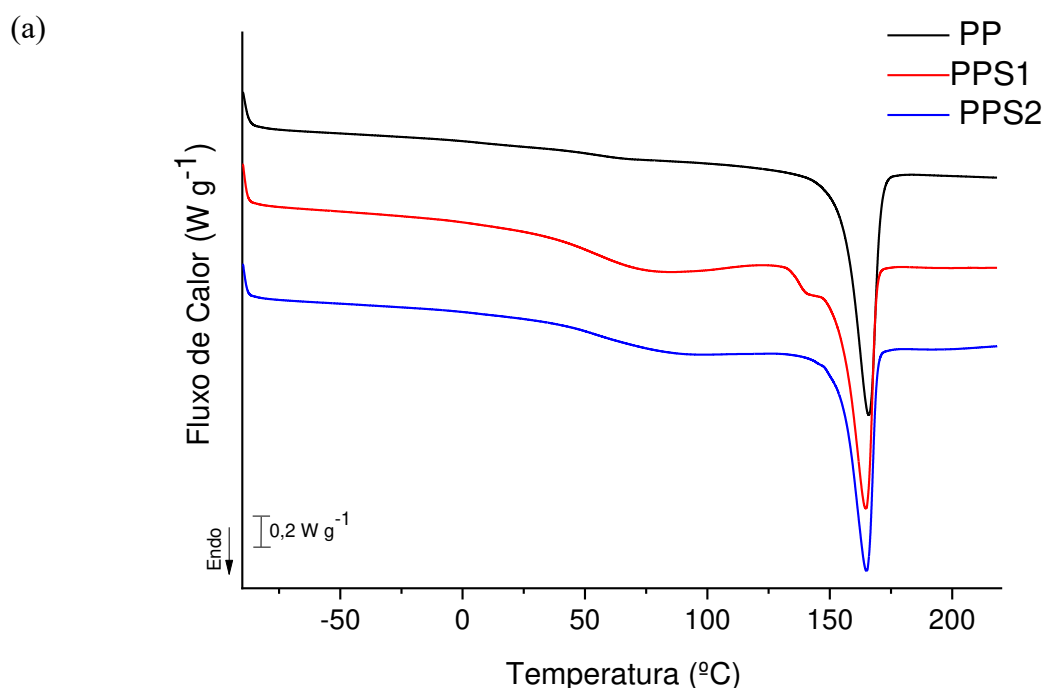
Fonte: Elaboração Própria.

O grau de cristalinidade é uma medida muito importante para estimar como a modificação química age sobre a estrutura cristalina do PP a ponto de deixar a amostra mais amorfa ou cristalina. De acordo com os resultados mostrados na Tabela 26, observa-se que a sulfonação com ácido sulfúrico fumegante reduziu a cristalinidade da amostra, através possivelmente da destruição parcial da região cristalina e o aumento da fase amorfa do polímero (MATOS; SANSIVIERO; LAGO, 2010; WU; LIN; YANG, 2006), enquanto a funcionalização com ácido sulfúrico concentrado a quente aumentou ligeiramente a cristalinidade do material, sugerindo que a reação ocorre na superfície do polímero e, preferencialmente, nas partes amorfas. Segundo Hassan *et al.* (2018), o aumento da cristalinidade pode ser atribuído à orientação específica das cadeias modificadas devido à ligação de hidrogênio entre grupos de ácido sulfônico próximos. Os valores obtidos para o grau de cristalinidade das três amostras estudadas estão compreendidos na faixa relatada na literatura para o polipropileno isotático, que usualmente apresenta  $X_c$  variando de 40 a 70% (AMER; VAN REENEN; MOKRANI, 2015).

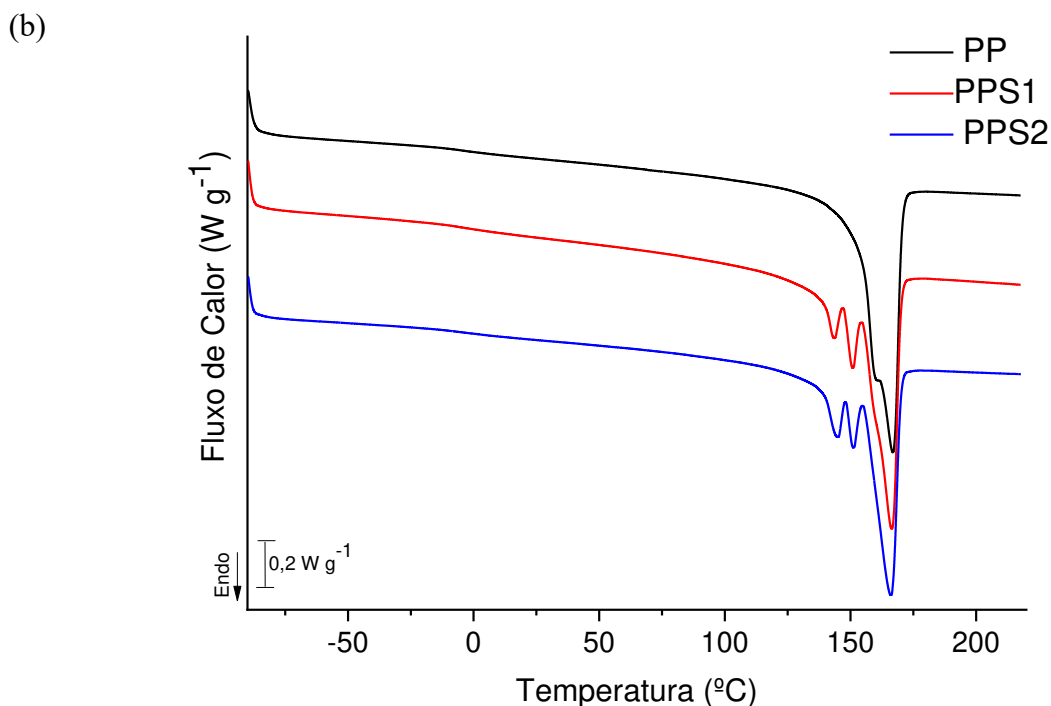
#### 5.4.10. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os termogramas de DSC, de primeira e segunda varredura, para o PP, PPS1 e PPS2 são apresentados na Figura 44 (a) e (b), respectivamente.

Figura 44: Curvas de DSC das amostras PP, PPS1 e PPS2, primeira (a) e segunda (b) varredura.







Fonte: Elaboração Própria.

Como observado na Figura 44 (a), todos os materiais exibem a fusão típica do polipropileno, mesmo após tratamento com ácido sulfúrico concentrado a quente por 6 horas e com ácido sulfúrico fumegante, 65% de  $\text{SO}_3$  livres, indicando possivelmente o ataque inicial do agente sulfonante às regiões amorfas do polipropileno (MATOS; SANSIVIERO; LAGO, 2010). Além desse evento, o PPS1 e o PPS2 apresentam um evento de 30 a 125  $^{\circ}\text{C}$ , que pode estar relacionado a volatilização da água adsorvida na estrutura dos materiais sulfonados, que não é observado para o PP virgem. A Tabela 27 apresenta os valores das temperaturas de evaporação da água ( $T_{\text{H}_2\text{O}}$ ), fusão do polímero ( $T_f$ ), variações de entalpia ( $\Delta H$ ) associadas a esses eventos, bem como o grau de cristalinidade calculado para cada material analisado, considerando as curvas de DSC obtidas na primeira varredura.

Tabela 27: Graus de cristalinidade, temperaturas e variações de entalpias associadas aos eventos endotérmicos presentes nas curvas de DSC, 1ª varredura, para as amostras de PP, PPS1 e PPS2.

<b>Amostras</b>	<b>T<sub>H<sub>2</sub>O</sub></b> (°C)	<b>ΔH<sub>H<sub>2</sub>O</sub></b> (J g <sup>-1</sup> )	<b>T<sub>f</sub></b> (°C)	<b>ΔH<sub>f</sub></b> (J g <sup>-1</sup> )	<b>X<sub>c</sub></b> (%)
PP	-	-	165,93	90,89	55,08
PPS1	75,76	33,60	164,73	94,56	57,31
PPS2	83,38	19,86	165,04	73,83	44,75

Fonte: Elaboração Própria.

Analisando os resultados apresentados na Tabela 27, verifica-se que para todas as amostras estudadas os valores experimentais de temperatura de fusão não demonstraram mudança acentuada em relação ao valor teórico do polipropileno, estando próximos do apresentado na literatura (~165 °C) (KOCSIS, 1999; TRIPATHI, 2002). Em relação aos graus de cristalinidade, pode-se notar que os valores obtidos por DSC, apesar de diferentes, devido às técnicas levarem em consideração diferentes propriedades físicas, seguem a mesma tendência dos resultados obtidos pela análise de DRX (Tabela 26). Como observado, a reação de sulfonação com o ácido sulfúrico fumegante diminuiu o grau de cristalinidade do polímero em relação ao PP, indicando uma mudança estrutural com o aumento no conteúdo da fase amorfa, devido ao ataque da fase cristalina (BORRIELO *et al.*, 2004; KARACAN; BENLI, 2011), possivelmente atribuído ao tratamento mais agressivo que esse agente de sulfonação proporciona. Segundo Ali *et al.* (2017) a redução da cristalinidade aumenta a acessibilidade do polímero, fato este evidenciado pelo maior valor de CTI encontrado para o PPS2. Essa maior acessibilidade pode potencializar o desempenho do material como catalisador ácido heterogêneo nas reações de esterificação, já que os grupos funcionais que estão localizados na estrutura interna do polímero estarão mais acessíveis, devido a sua menor rigidez.

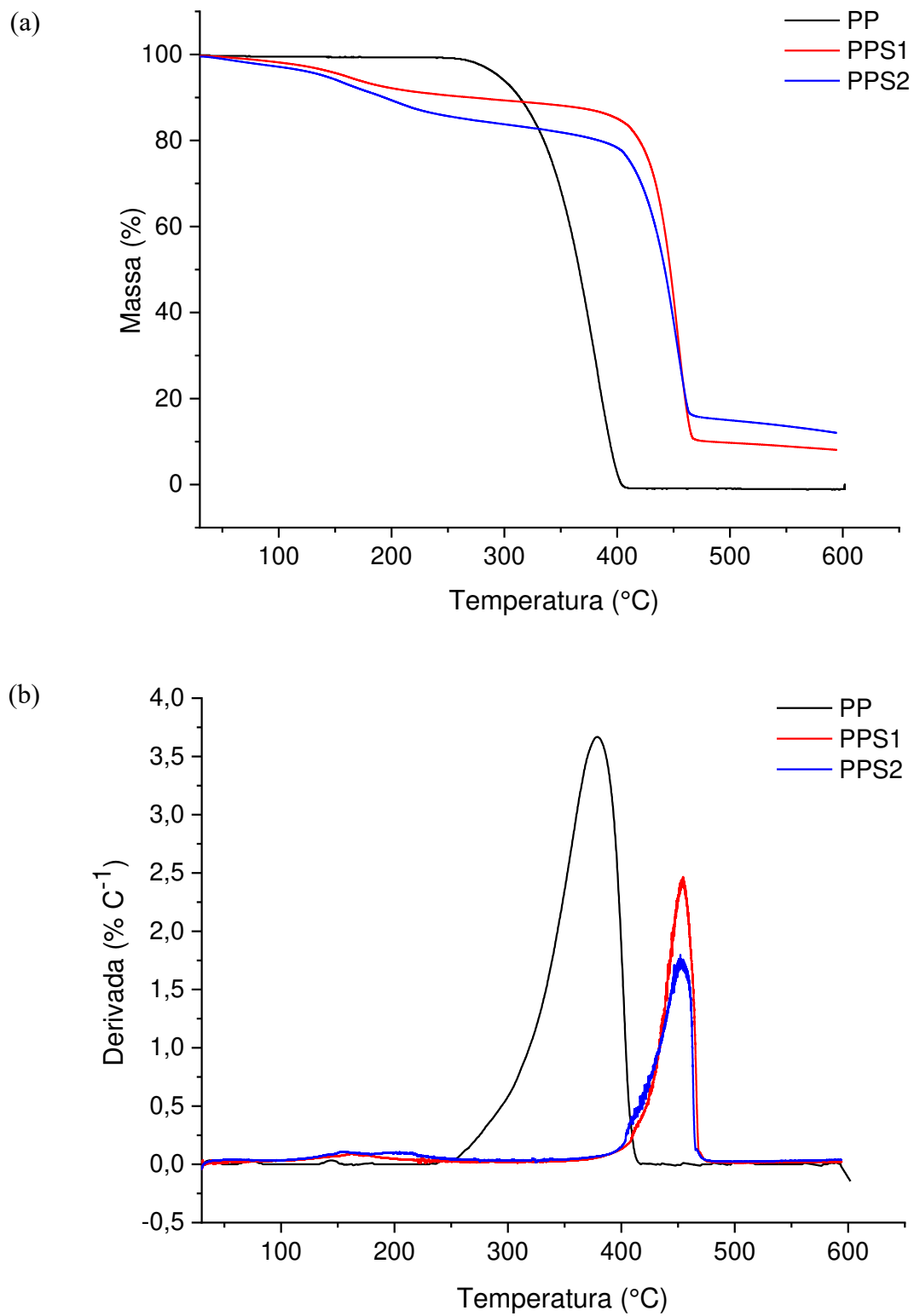
Nas curvas de DSC obtidas na segunda varredura, Figura 44 (b), observa-se a possível remoção da água inicialmente ligada à estrutura do PPS1 e PPS2 e uma mudança no perfil do pico de fusão dos polímeros funcionalizados em relação ao polímero virgem. O comportamento de fusão múltipla é geralmente considerado como resultado do polimorfismo, ou da reorganização da fração de material amorfo cristalizável, gerando múltiplos picos devido a formação de regiões cristalinas com diferentes tamanhos de cristalitos, ou da rápida sucessão de fenômenos de fusão-cristalização-fusão (LIMA; VASCONCELLOS; SAMIOS, 2002;

GREIN *et al.*, 2002). Segundo Bikiaris (2010), uma vez que os polimorfos do iPP exibem temperaturas de fusão distintas, as mudanças observadas no perfil do pico de fusão podem ser potencialmente atribuídas aos diferentes tipos de cristal presentes simultaneamente na amostra, ou a cristais  $\alpha$  menores ou imperfeitos. Como os difratogramas das amostras de PPS1 e PPS2, mostrados na Figura 40, indicaram a presença de cristais  $\beta$ , devido ao aparecimento do pico de difração em  $2\theta = 16,1^\circ$  (110), possivelmente os picos de fusão localizados em 143 e 151 °C, observados nos termogramas de DSC da segunda varredura dos materiais modificados, podem ser atribuídos à fusão de cristais de estrutura  $\beta$  (BIKIARIS, 2010). Van Der Meer (2003) afirmou que apesar do iPP cristalizar preferencialmente em fase  $\alpha$  monoclinica ( $\alpha$ -iPP), a fase  $\beta$  hexagonal pode ocorrer também em pequena quantidade ( $\beta$ -iPP). Porém altos teores de fase  $\beta$  somente são alcançados sob condições especiais, tais como o emprego do método de cristalização sob gradiente de temperatura, sob cisalhamento ou na presença de agentes  $\beta$ -nucleadores (KOCISIS, 1999).

#### 5.4.11. Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das amostras de polipropileno virgem e modificados foram analisadas através da termogravimetria. As curvas termogravimétricas e da termogravimetria derivada (DTG), estão apresentadas na Figura 45 (a) e (b), respectivamente. A curva termogravimétrica apresenta a massa da amostra em função da temperatura, enquanto a curva da termogravimetria derivada representa a derivada da massa versus temperatura e o pico máximo de degradação. A Tabela 28 discrimina os valores obtidos para o comportamento da decomposição térmica dos polímeros estudados. As temperaturas  $T_{\text{onset}}$  (temperatura inicial extrapolada do evento),  $T_{\text{endset}}$  (temperatura final extrapolada) e  $T_{\text{máx}}$  (temperatura de degradação na taxa máxima de perda de massa) foram obtidas pelo cruzamento de linhas tracejadas adjacentes às linhas antes e depois das curvaturas para o início e para o fim dos picos das curvas DTG (FERREIRA, 2019).

Figura 45: Curvas de TGA (a) e DTG (b) para o PP, PPS1 e PPS2.



Fonte: Elaboração Própria.

Tabela 28: Resumo do comportamento de degradação da matriz polimérica do PP, PPS1 e PPS2 observado nas curvas de TGA/DTG.

<b>Amostras</b>	<b>T<sub>onset</sub></b> (°C)	<b>T<sub>endset</sub></b> (°C)	<b>T<sub>máx</sub></b> (°C)	<b>Resíduo a 600 °C</b> (%)
PP	260	407	378	0
PPS1	404	469	454	8,06
PPS2	402	465	452	12,02

Fonte: Elaboração Própria.

Conforme observado na Figura 45 (a), o polipropileno virgem permanece estável de 30 a 260 °C, não havendo nessa região sinal visível de perda de massa. Esta zona de estabilidade térmica é seguida por uma rápida taxa de decomposição da cadeia polimérica, iniciada em aproximadamente 260 °C, com um máximo em aproximadamente 378 °C e finalizada em 407 °C com a decomposição completa da amostra. No entanto, os termogramas das amostras PPS1 e PPS2 mostraram três estágios de perda de massa proeminentes. O primeiro decréscimo na massa ocorreu na faixa de temperatura de 50 a 180 °C, e provavelmente está relacionado à perda de água adsorvida pelos materiais sulfonados. O segundo estágio, na região de 200 a 400 °C é atribuído à dessulfonação térmica dos polímeros modificados (Soldi *et al.*, 2009), enquanto a etapa final de degradação, observada entre 402 e 469 °C, indica a degradação da matriz polimérica, com perdas de massa de 73,93% e 61,90%, respectivamente, para o PPS1 e PPS2. É interessante observar que a introdução de grupamentos sulfônicos aumentou significativamente a temperatura de decomposição da cadeia polimérica dos materiais modificados e promoveu também uma diminuição da perda de massa, indicando um aumento do resíduo carbonoso formado por decomposição térmica. O PPS1 apresentou um resíduo de 8,06%, enquanto o PPS2 finalizou a análise com 12,02%. Retenção de massa em termogramas de TGA é geralmente considerada, segundo Karacan e Benli (2011), como uma medida útil da extensão da estabilização térmica. Com efeito, as amostras normalmente estabilizadas termicamente não se decompõem totalmente durante o estágio de aquecimento em atmosfera inerte de nitrogênio ou argônio. A formação desses resíduos carbonosos está relacionada com a presença dos grupos funcionais (MATOS; SANSIVIERO; LAGO, 2010), que faz com que ocorra um aumento do grau de densidade de reticulação (KARACAN; BENLI, 2011) ou

formação de certo grau de ligações cruzadas (SOUZA, 2012), estabilizando termicamente os materiais.

O comportamento térmico do PPS1 e PPS2 indica que esses materiais podem ser aplicados como catalisadores heterogêneos ácidos nas reações de esterificação desse estudo, mostrando que não há degradação da matriz polimérica e/ou dessulfonação térmica durante as reações, dentro das condições de temperatura normalmente empregadas.

#### 5.4.12. Principais Propriedades dos Materiais Sulfonados Produzidos

A Tabela 29 apresenta um resumo das principais propriedades das amostras sintetizadas neste trabalho a partir da sulfonação do polipropileno, em comparação ao polímero não modificado.

Tabela 29: Resumo das principais propriedades do PP, PPS1 e PPS2.

Características	Amostras		
	PP	PPS1	PPS2
Teor de S <sup>a</sup> (%)	0	4,11	7,83
GS (%)	0	6,25	16,67
CTI (meq g <sup>-1</sup> )	0	0,7211	1,4888
X <sub>c</sub> <sup>b</sup> (%)	60,68	62,82	53,61
T <sub>f</sub> (°C)	165,93	164,73	165,04
ΔH <sub>f</sub> (J g <sup>-1</sup> )	90,89	94,56	73,83
T <sub>máx</sub> (°C)	378	454	452

<sup>a</sup>Determinado por análise elementar; <sup>b</sup>Determinado via DRX.

Fonte: Elaboração Própria.

Os resultados sumarizados na Tabela 29 evidenciam que as reações de sulfonação promoveram a incorporação efetiva de grupos sulfônicos na matriz polimérica, transformando os materiais funcionalizados em trocadores de íons, e, portanto, em potenciais catalisadores para as reações de produção de biodiesel. Somada a isso, a modificação química estabilizou termicamente os materiais, haja vista o aumento significativo na temperatura de decomposição das amostras sulfonadas. A diminuição do grau de cristalinidade do PPS2, juntamente com os maiores valores de teor de enxofre, GS e CTI, podem potencializar o desempenho do material como catalisador ácido heterogêneo nas reações de esterificação, já que os grupos funcionais

que estão localizados na estrutura interna do polímero estarão mais acessíveis, devido a sua menor rigidez.

## 5.5. TESTES CATALÍTICOS

As reações de esterificação requerem a adição de um catalisador para obter altas conversões e rendimentos. Como os materiais produzidos pela sulfonação do polipropileno, PPS1 e PPS2, têm acidez intrínseca de Brønsted-Lowry, eles foram testados para esta reação, uma vez que este tipo de catalisador apresenta boa atividade e é o mais empregado para esse processo (OLIVEIRA; COELHO, 2010; CIDEREIRA *et al.*, 2018). Nesse trabalho, para a realização das reações de esterificação, o ácido oleico foi o ácido graxo escolhido, porque a sua reação com o metanol produz o oleato de metila, que é um dos produtos existentes no biodiesel. Apesar de sua toxicidade, o metanol foi o álcool utilizado, pois sua reação com o ácido graxo é conhecida e observa-se na literatura excelente conversão (VIEIRA, 2011; CARDOSO, 2011).

Na produção de qualquer biodiesel, a quantificação do teor de ésteres presentes é de extrema importância para o acompanhamento do processo. A conversão dos reagentes em produtos da esterificação pode ser acompanhada por espectroscopia na região do infravermelho (VARÃO, 2017; LIMA, 2018; DOURADO, 2019), ressonância magnética nuclear (REZENDE *et al.*, 2005; OLIVEIRA *et al.*, 2010), cromatografia gasosa (YE *et al.*, 2014; HEELAN *et al.*, 2015), determinação do índice de acidez (LIU *et al.*, 2013; NIU *et al.*, 2018; CORRÊA *et al.*, 2020), entre outras possíveis técnicas. Neste trabalho, para avaliar a capacidade catalítica das amostras PPS1 e PPS2 produzidas, foram empregadas as técnicas de espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear e determinação do índice de acidez.

### 5.5.1. Testes Preliminares para a Esterificação do Ácido Oleico Utilizando as amostras de PPS como Catalisadores Ácidos Heterogêneos

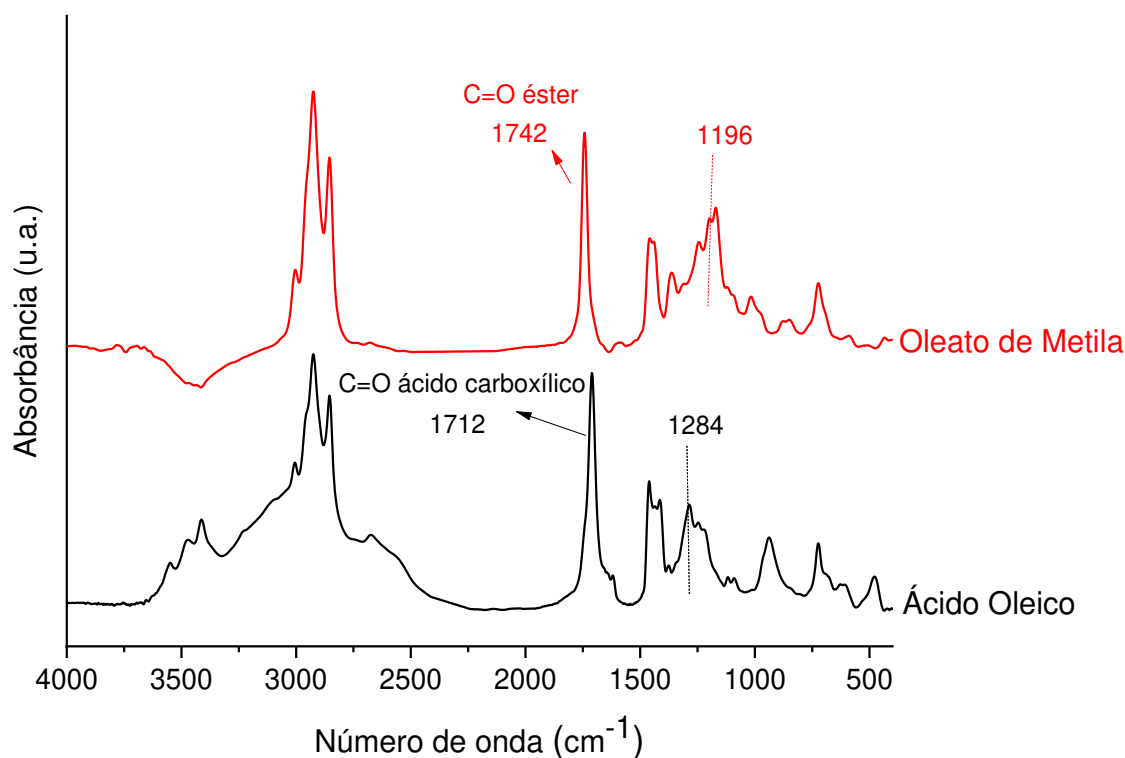
#### 5.5.1.1. Determinação da Conversão do Ácido Oleico em Oleato de Metila

##### 5.5.1.1.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Por ser uma técnica analítica moderna, de fácil detecção e possibilitar um método rápido de análise, a espectroscopia de infravermelho pode ser empregada para estimar a conversão do ácido graxo em biodiesel (DOURADO, 2019). Na esterificação do ácido oleico com o metanol, o produto principal é o oleato de metila. A conversão da reação pode ser estimada através da identificação de mudanças observadas no espectro na região do infravermelho do produto,

quando comparado ao espectro do ácido oleico. A Figura 46 apresenta os espectros de FTIR desses dois compostos, para uma análise mais detalhada dessas alterações.

Figura 46: Espectros de FTIR do ácido oleico e do oleato de metila.



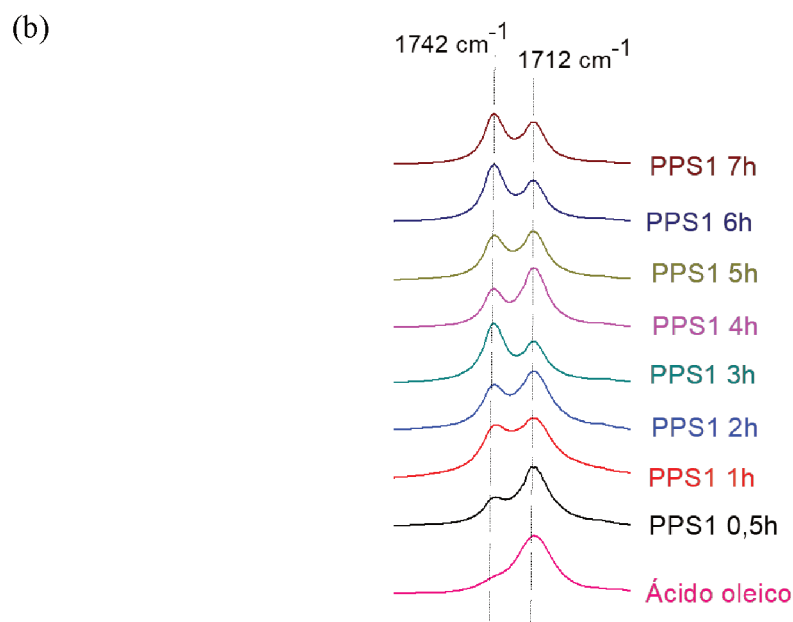
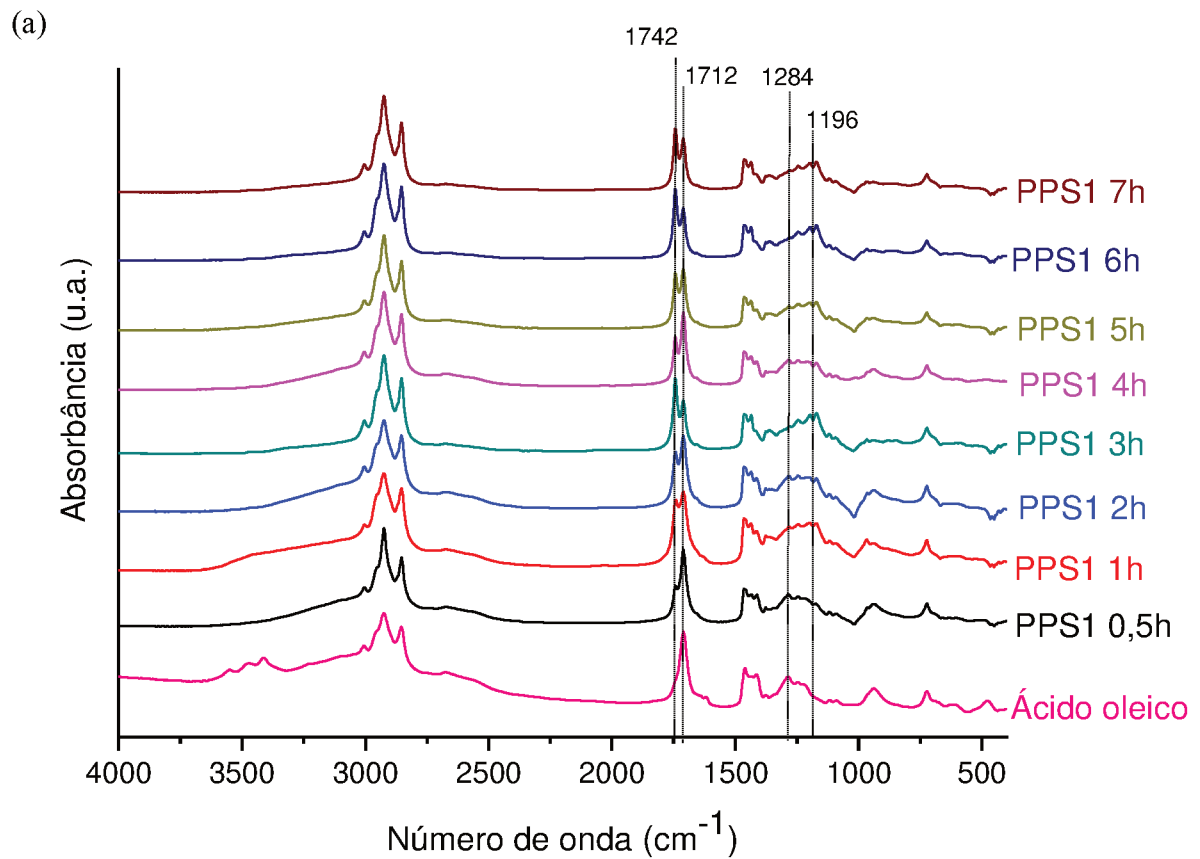
Fonte: Elaboração Própria.

Como observado na Figura 46, a conversão da esterificação pode ser avaliada em decorrência de duas alterações principais: a primeira refere-se ao deslocamento da banda característica do estiramento da carbonila do ácido carboxílico de  $1712\text{ cm}^{-1}$  para  $1742\text{ cm}^{-1}$ , indicando a formação do grupo éster, e a segunda é referente ao deslocamento da banda em  $1284\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento C-O do ácido oleico para  $1196\text{ cm}^{-1}$  característica do biodiesel metílico (estiramento da ligação O-CH<sub>3</sub>) (JIANG *et al.*, 2012; EVANGELISTA, 2015; RABELO *et al.*, 2015).

As Figura 47 e 48 apresentam os espectros de FTIR dos ésteres metílicos produzidos, em diferentes tempos, a partir da utilização do PPS1 e PPS2 como catalisadores, respectivamente. Para facilitar a avaliação da conversão, os espectros de FTIR dos materiais produzidos foram comparados ao espectro do ácido graxo de partida (ácido oleico).

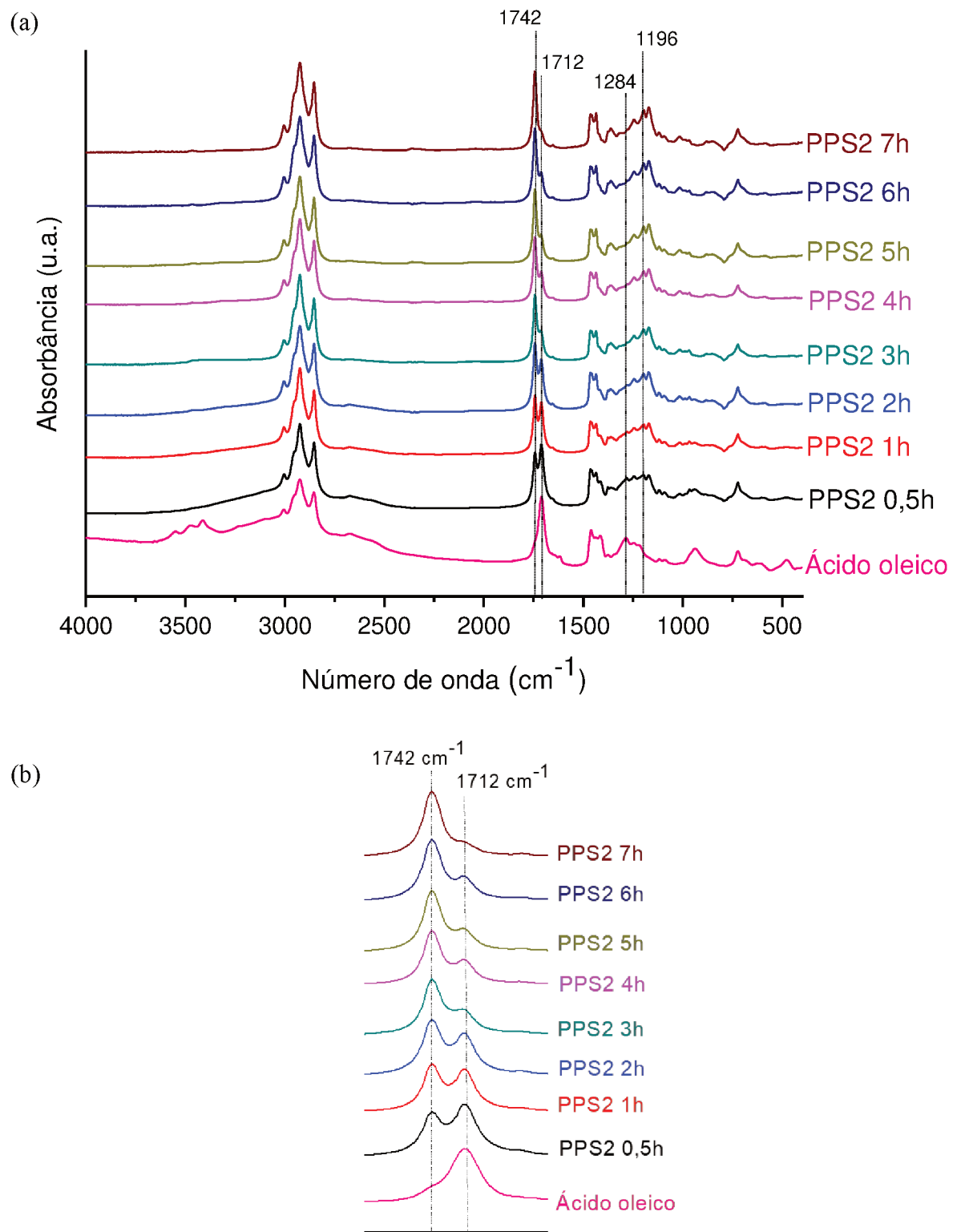


Figura 47: Espectros de FTIR das amostras de biodiesel obtidas utilizando PPS1 como catalisador, em tempos reacionais variando de 0,5 a 7h (a) e ampliação da região correspondente à banda de carbonila do éster e do ácido carboxílico (b).



Fonte: Elaboração Própria.

Figura 48: Espectros de FTIR das amostras de biodiesel obtidas utilizando PPS2 como catalisador, em tempos reacionais variando de 0,5 a 7h (a) e ampliação da região correspondente à banda de carbonila do éster e do ácido carboxílico (b).



Fonte: Elaboração Própria.

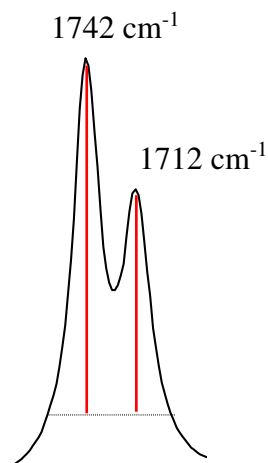
Na Figura 47 (a), observam-se pequenas alterações nos espectros na região do infravermelho para os produtos das reações de esterificação catalisadas pelo PPS1, frente ao ácido oleico. As mais significativas são o deslocamento da banda característica do estiramento da carbonila de  $1712\text{ cm}^{-1}$  para  $1742\text{ cm}^{-1}$  e o desaparecimento da banda atribuída ao estiramento da ligação O–H do ácido na região de  $3280$  a  $3700\text{ cm}^{-1}$ . Observa-se também, em menor intensidade, o deslocamento da banda em  $1284\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento C–O do ácido oleico, para  $1196\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao biodiesel metílico. O estudo da conversão por FTIR é facilitado quando a avaliação é feita na região do estiramento do grupo carbonila. Para uma melhor visualização, essa região foi ampliada e é apresentada na Figura 47 (b). Nesta região, é possível observar que o deslocamento do grupo C=O do ácido oleico para o biodiesel ocorreu apenas parcialmente, indicando uma conversão incompleta da reação catalisada pelo PPS1 em todos os tempos de reação.

Os espectros de infravermelho dos produtos das reações catalisadas pelo PPS2 estão apresentados na Figura 48. Observa-se que a banda em  $1742\text{ cm}^{-1}$ , correspondente à ligação C=O dos ésteres, está presente em todos os produtos das reações, indicando a formação de oleato de metila. Ademais, verifica-se o desaparecimento da banda atribuída ao estiramento da ligação O–H do ácido oleico, na região de  $3280$  a  $3700\text{ cm}^{-1}$ , comprovando o consumo do ácido (LIMA, 2018), e a presença da banda típica de éster metílico (RABELO *et al.*, 2015), localizada em  $1196\text{ cm}^{-1}$ , em todos os espectros dos produtos obtidos. Comparando as Figuras 47 (b) e 48 (b), observa-se que para o PPS2, em todos os tempos de reação, há um deslocamento mais significativo da banda de  $1712$  para  $1742\text{ cm}^{-1}$ . Isso indica um aumento considerável na conversão do ácido oleico em oleato de metila da reação catalisada com o PPS2 em comparação à conversão da reação catalisada com o PPS1. O aumento da eficiência catalítica para esse polímero sulfonado pode ser atribuído ao maior valor de grupos ácidos ionizáveis (CHOI; PARK, 2008; LIU *et al.*, 2020), maior teor de enxofre e grau de sulfonação, e ao provável aumento da área superficial da amostra produzida com ácido sulfúrico fumegante, evidenciada pela análise de sua morfologia e redução do valor da densidade real. Para esse catalisador observou-se também que à medida que o tempo de reação aumentou a conversão da reação também aumentou. Em 7 horas de reação, por exemplo, apenas a banda referente ao éster metílico no espectro de infravermelho é visualizada, o que indica que o produto foi formado majoritariamente por oleato de metila.

Analisando quantitativamente as bandas em  $1712\text{ cm}^{-1}$ , característica do ácido oleico, e  $1742\text{ cm}^{-1}$ , característica do oleato de metila, é possível calcular a porcentagem de cada uma

delas, levando em consideração suas alturas (VARÃO, 2017; LIMA, 2018; DOURADO, 2019), conforme mostrado na Figura 49.

Figura 49: Esquema para calcular a porcentagem do ácido carboxílico e do éster pelo FTIR.



Fonte: Elaboração Própria.

Ao traçar uma linha de base sob as bandas de interesse e determinar a altura de cada uma delas, constrói-se uma relação com uma regra de três. As proporções percentuais entre as bandas foram utilizadas para mensurar a conversão de todas as reações de esterificação realizadas, e os resultados obtidos seguem apresentados na Tabela 30.

Tabela 30: Análise quantitativa realizada a partir dos espectros de FTIR dos produtos da esterificação.

Catalisador	Tempo de Reação (h)	Conversão (%)
PPS1	0,5	24,66
	1	40,86
	2	44,79
	3	58,34
	4	39,29
	5	47,86
	6	54,67
	7	54,17

	0,5	46,66
	1	52,43
	2	55,96
PPS2	3	65,31
	4	66,39
	5	69,31
	6	70,20
	7	78,34

Fonte: Elaboração Própria.

Os resultados dispostos na Tabela 30 mostram que tanto o PPS1 como o PPS2 catalisaram a reação de esterificação metílica do ácido oleico, porém o PPS2, por possuir maiores valores de CTI e GS, apresentou um melhor desempenho (SANI; DAUD; ABDUL AZIZ, 2014), promovendo uma conversão de 78,34% em 7 horas de reação. Segundo Zong *et al.* (2007), um maior teor de grupos  $-SO_3H$  representa uma maior atividade catalítica, uma vez que este grupo é o sítio ativo do catalisador sulfonado. Aldana-Pérez *et al.* (2012) prepararam um catalisador de carbono mesoporoso funcionalizado com ácido sulfônico para esterificação, e os resultados também demonstraram que a melhor atividade catalítica foi atribuída à maior acidez. Embora a reação não atinja elevada conversão com o PPS1, os dados mostrados na Tabela 30 evidenciam que a maior conversão foi alcançada em 3 horas de reação e que após esse tempo a quantidade de biodiesel formado diminuiu. Nesse caso, tempos prolongados podem estar causando a hidrólise do éster formado, já que a reação de esterificação é um processo reversível (OLIVEIRA *et al.*, 2010; CHUA *et al.*, 2020).

Embora a espectroscopia na região do infravermelho permita uma avaliação rápida da conversão da reação de esterificação, ela não é muito utilizada na literatura como forma de quantificar a conversão do ácido oleico em oleato de metila, visto que a determinação das alturas das bandas características do grupo carbonila em 1712 e 1742  $cm^{-1}$  é dificultada para os casos em que a separação entre elas não é total. Uma técnica bastante explorada nesse sentido é a determinação do índice de acidez, que relaciona a eficiência do processo à redução do valor ácido da solução produzida pela esterificação, tomando como base a acidez inicial do ácido graxo utilizado (LIU *et al.*, 2013; NIU *et al.*, 2018; ALISMAEEL *et al.*, 2018; YU *et al.*, 2021).

### 5.5.1.1.2. Índice de Acidez (IA)

Wang *et al.* (2012) afirmaram que a variação do índice de acidez é um indicador da ocorrência da reação de esterificação. O índice de acidez consiste na quantidade de miligramas de KOH necessária para neutralizar o ácido graxo livre presente em um grama de amostra (SILVA; NETO, 2013). No caso desse trabalho, a determinação do índice de acidez foi utilizada para quantificar o ácido oleico residual e, em seguida, calcular a porcentagem de conversão da reação de esterificação, através das Equações 20 e 21, respectivamente. A Tabela 31 apresenta os valores das conversões obtidas através desse método.

Tabela 31: Análise quantitativa realizada a partir da determinação do índice de acidez dos produtos da esterificação.

Catalisador	Tempo de Reação (h)	Conversão (%)
PPS1	0,5	11,05 ± 0,58
	1	24,04 ± 0,97
	2	30,75 ± 0,64
	3	68,02 ± 1,24
	4	43,90 ± 0,73
	5	44,94 ± 0,88
	6	56,57 ± 0,61
	7	58,29 ± 0,82
PPS2	0,5	45,03 ± 1,41
	1	59,66 ± 0,94
	2	62,21 ± 0,56
	3	77,62 ± 0,68
	4	79,27 ± 1,13
	5	86,47 ± 0,94
	6	86,63 ± 0,79
	7	86,78 ± 0,72

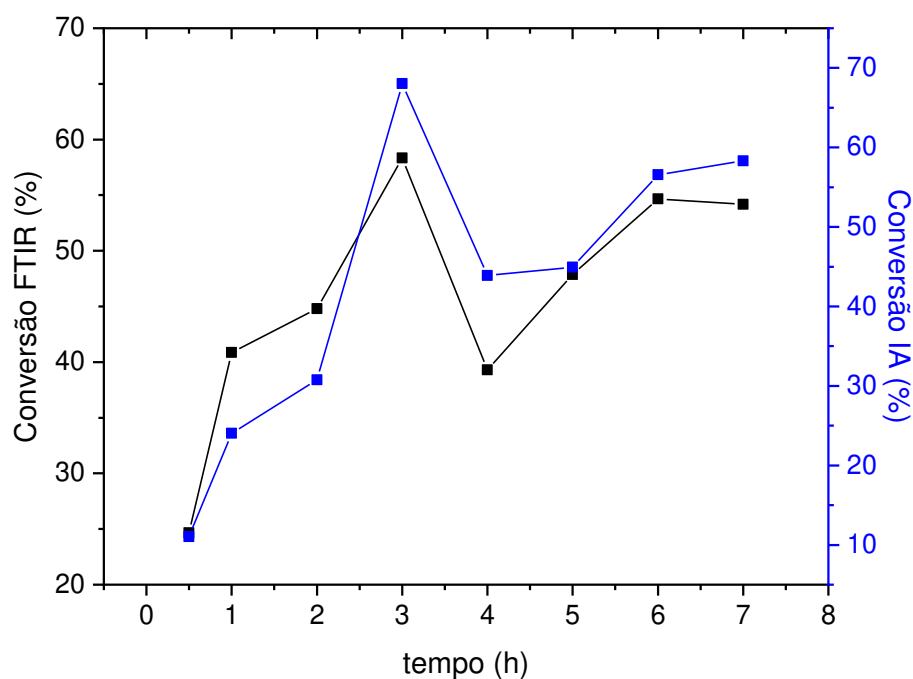
Fonte: Elaboração Própria.

A análise dessas conversões (Tabela 31), assim como as obtidas por FTIR (Tabela 30), também mostrou que tanto o PPS1 como o PPS2 catalisaram a reação de esterificação do ácido

oleico com metanol, porém o PPS2 continua apresentando a melhor atividade, atingindo uma conversão de 86,78% em 7 horas de reação. De acordo com os resultados obtidos pela determinação do índice de acidez para esse material, observa-se que a partir de 5 horas de reação a conversão não se altera significativamente, indicando que o equilíbrio foi atingido. Para o PPS1, os dados mostrados na Tabela 31 indicaram que a maior conversão foi alcançada em 3 horas de reação, fato também evidenciado pela análise de FTIR, e que após esse tempo a quantidade de biodiesel gerado reduziu.

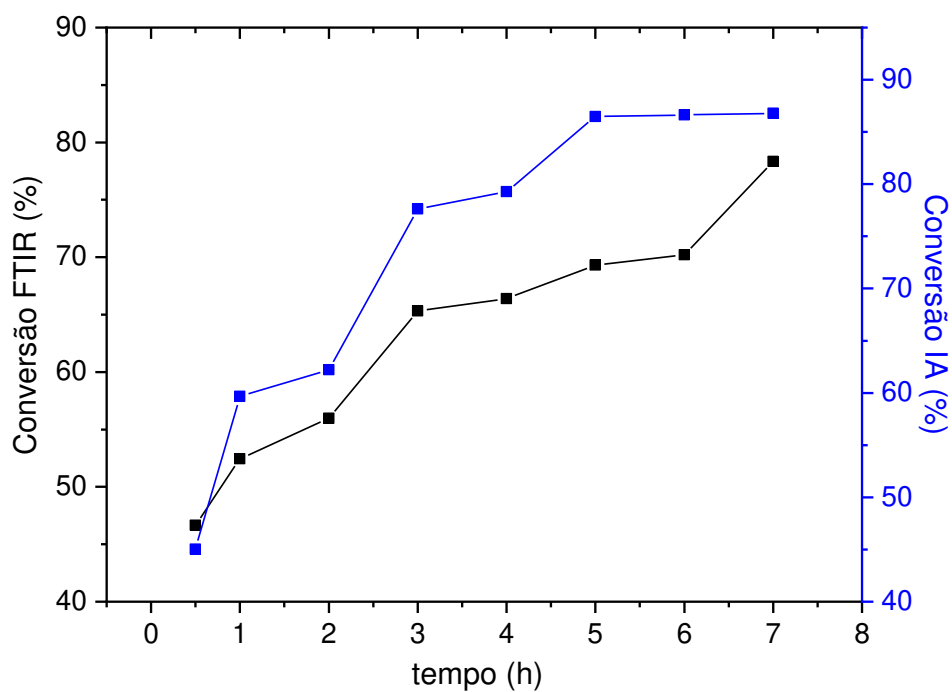
Comparando os resultados das Tabelas 30 e 31, é possível observar que os valores de conversão em éster obtidos através da determinação do índice de acidez são diferentes daqueles calculados a partir da espectroscopia na região do infravermelho. Este aspecto está relacionado com o fato de que as bandas características do estiramento do grupo carbonila do éster e do ácido carboxílico, avaliadas pelo infravermelho, não estavam completamente separadas, e, portanto, existiu uma dificuldade na separação da contribuição de cada uma delas para o resultado final, principalmente para os casos em que uma das bandas se apresentavam apenas como um “ombro” da outra banda. Mas apesar dos valores de conversão serem numericamente diferentes, as duas metodologias utilizadas para a determinação conduzem a uma mesma tendência de resultados, conforme mostrado nas Figuras 50 e 51. Essas figuras apresentam um comparativo das porcentagens de conversão das reações de esterificação catalisadas com o PPS1 e PPS2, em função do tempo, para as duas metodologias de quantificação utilizadas nesse trabalho.

Figura 50: Comparativo dos resultados de conversão do ácido oleico em oleato de metila da reação catalisada por PPS1, obtidos por FTIR e determinação do IA, em função do tempo.



Fonte: Elaboração Própria.

Figura 51: Comparativo dos resultados de conversão do ácido oleico em oleato de metila da reação catalisada por PPS2, obtidos por FTIR e determinação do IA, em função do tempo.



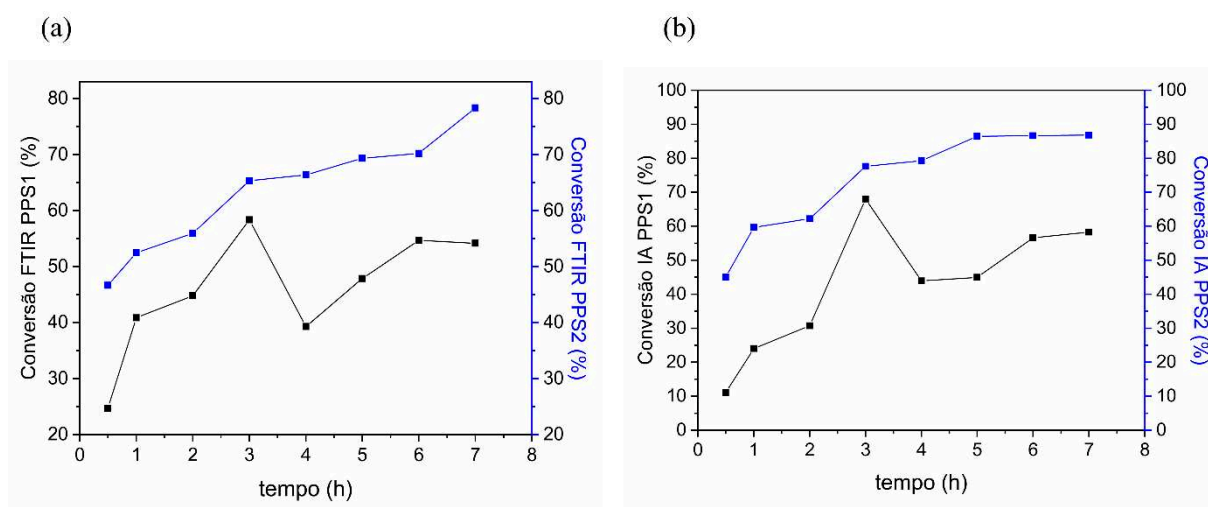
Fonte: Elaboração Própria.



Os resultados apresentados na Figura 50 mostraram que para a reação catalisada com o PPS1, as duas metodologias de determinação indicaram que a conversão máxima foi alcançada com 3 horas de reação, diminuindo acentuadamente na hora seguinte. No caso do PPS2, Figura 51, a conversão em éster aumentou conforme o tempo de reação para ambas as metodologias, sendo que a conversão calculada pelo IA mostrou que a esterificação atingiu o equilíbrio químico com 5 horas de reação.

A Figura 52 compara as conversões obtidas para as reações de esterificação catalisadas com o PPS1 e PSS2, para cada uma das metodologias empregadas. Como observado, tanto os dados de conversão obtidos por FTIR (a) como por IA (b) indicaram que o catalisador PPS2 possui melhor desempenho que o PPS1, em todos os tempos reacionais estudados, indicando que o ácido sulfúrico fumegante, 65% de  $\text{SO}_3$  livres, é um melhor agente de sulfonação, podendo ser empregado, inclusive, em condições experimentais mais amenas do que o ácido sulfúrico concentrado. Takagaki *et al.* (2006) sulfonaram um carvão preparado a partir da D-glicose e também encontraram que o melhor desempenho catalítico em reações de esterificação foi com o material produzido com o ácido sulfúrico fumegante, já que o carvão produzido por essa via apresentou a maior quantidade de grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  disponíveis para a reação, assim como o PPS2.

Figura 52: Comparativo dos resultados de conversão em éster, obtidos por FTIR (a) e determinação do IA (b), em função do tempo, para os catalisadores PPS1 e PPS2.



Fonte: Elaboração Própria.

Os valores de conversão obtidos para a reação de esterificação catalisada com o PPS2 encontram-se na faixa dos observados para muitas reações catalisadas por materiais poliméricos

sulfonados descritas na literatura. Andrijanto, Dawson e Brown (2012) empregaram o catalisador de ácido sulfônico suportado em poliestireno hiper reticulado na reação de esterificação do ácido oleico com metanol a 65 °C, e após 120 minutos de reação conseguiram uma conversão de 80%. Sobreira (2016) utilizou o policloreto de vinila desidroclorado sulfonado na esterificação do ácido oleico com metanol a 100 °C, e obteve 94% de conversão em 6 horas de reação. Para o polipropileno sulfonado não foram encontrados na literatura trabalhos que estudaram a sua aplicação como catalisador ácido nas reações de esterificação para a produção de ésteres alquílicos. No entanto, considerando os resultados obtidos nos testes preliminares realizados utilizando o PPS1 e PPS2 como catalisadores, ficou evidente que estes materiais têm potencial para a produção de biodiesel via reação de esterificação.

### **5.5.2. Avaliação da Influência dos Parâmetros Operacionais na Conversão das Reações de Esterificação Catalisadas pelo PPS1 e PPS2**

Para a reação de produção de biodiesel alguns parâmetros afetam diretamente a conversão em ésteres. Dentre os mais relevantes pode-se citar a razão molar álcool:óleo, concentração de catalisador em relação à massa de óleo utilizada, temperatura, tempo de reação e o tipo de catalisador empregado (ABREU; OLIVEIRA; GUERRA, 2010; VIEIRA, 2011; AMBAT *et al.*, 2018). O estudo do efeito desses parâmetros possibilita definir as melhores condições de atividade do catalisador e, como resultado, promover uma maior conversão do ácido oleico em oleato de metila. Tendo em vista isto, após verificar nos testes preliminares que os materiais produzidos apresentaram atividade catalítica, a influência dessas variáveis nas conversões das reações de esterificação, catalisadas pelo PPS1 e PPS2, foi investigada. A quantificação da conversão foi realizada por determinação do índice de acidez dos produtos de cada reação, pois esta é uma caracterização rápida, eficaz e amplamente utilizada na literatura para esse fim (ZHU *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2013; SILVA; NETO, 2013; ALISMAEEL *et al.*, 2018; NIU *et al.*, 2018; SANGAR *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2020; CORRÊA *et al.*, 2020; YU *et al.*, 2021). Os resultados obtidos para as reações catalisadas pelo PPS1 e PPS2 estão descritos nas Tabelas 32 e 33, respectivamente.

Tabela 32: Estudo dos efeitos das variáveis tempo, razão molar A:AO, temperatura e quantidade de catalisador na conversão das reações de esterificação catalisadas pelo PPS1.

Tempo (h)	Razão molar A:AO	Temperatura (°C)	Quantidade de catalisador (%)	Conversão (%)			
0,5				11,05 ± 0,58			
1				24,04 ± 0,97			
2				30,75 ± 0,64			
3	78:1	100	5	68,02 ± 1,24			
4				43,90 ± 0,73			
5				44,94 ± 0,88			
6				56,57 ± 0,61			
7				58,29 ± 0,82			
				5:1			73,47 ± 0,51
				10:1			78,04 ± 1,47
	15:1			77,56 ± 0,91			
3	19,5:1	100	5	77,21 ± 1,23			
	39:1			76,68 ± 1,07			
	78:1			68,02 ± 1,24			
	117:1			64,60 ± 0,84			
	156:1			57,84 ± 0,96			
		60		70,29 ± 1,03			
		70		72,54 ± 0,65			
3	10:1	80	5	76,29 ± 0,71			
		90		84,86 ± 1,04			
		100		78,04 ± 1,47			
		110		73,11 ± 0,86			
			1	48,05 ± 0,48			
			2	71,84 ± 1,15			
3	10:1	90	3	77,13 ± 0,90			
			4	79,34 ± 0,63			
			5	84,86 ± 1,04			
			6	82,91 ± 0,78			

Fonte: Elaboração Própria.

Tabela 33: Estudo dos efeitos das variáveis tempo, razão molar A:AO, temperatura e quantidade de catalisador na conversão das reações de esterificação catalisadas pelo PPS2.

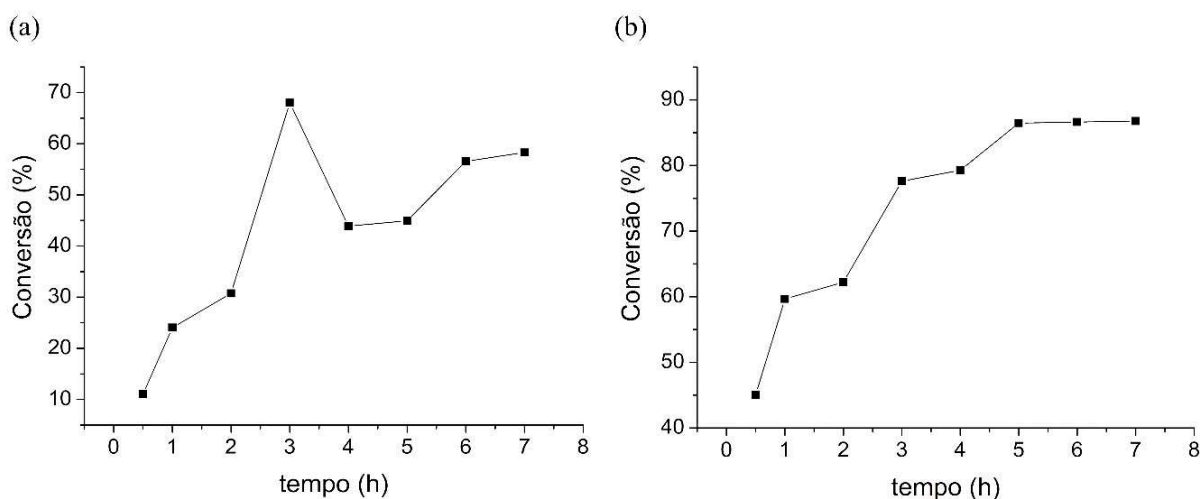
<b>Tempo (h)</b>	<b>Razão molar A:AO</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Quantidade de catalisador (%)</b>	<b>Conversão (%)</b>
0,5				45,03 ± 1,41
1				59,66 ± 0,94
2				62,21 ± 0,56
3				77,62 ± 0,68
4	78:1	100	5	79,27 ± 1,13
5				86,47 ± 0,94
6				86,63 ± 0,79
7				86,78 ± 0,72
	5:1			80,21 ± 0,63
	10:1			83,82 ± 0,89
	15:1			90,37 ± 1,16
5	19,5:1	100	5	95,65 ± 0,79
	39:1			93,65 ± 0,85
	78:1			86,47 ± 0,94
	117:1			86,33 ± 1,04
	156:1			80,78 ± 1,32
		60		84,60 ± 0,91
		70		90,99 ± 1,17
5	19,5:1	80	5	93,90 ± 1,22
		90		94,70 ± 0,81
		100		95,65 ± 0,79
		110		91,43 ± 1,08
			1	82,15 ± 0,96
			2	88,24 ± 1,07
5	19,5:1	100	3	93,52 ± 0,84
			4	96,56 ± 1,01
			5	95,65 ± 0,79
			6	93,90 ± 1,23

Fonte: Elaboração Própria.

### 5.5.2.1. Efeito do Tempo

O tempo de reação é um parâmetro importante para permitir que os reagentes sofram reação e sejam convertidos em produto (CHUA *et al.*, 2020). Nos experimentos preliminares realizados a 100 °C, com uma razão molar A:AO de 78:1 e com 5% de catalisador, a atividade catalítica dos materiais sulfonados produzidos foi avaliada em tempos reacionais que variaram de 0,5 a 7 horas. Com base naqueles resultados previamente obtidos, rerepresentados na Tabela 32 e na Figura 53 (a), observa-se que a conversão da reação catalisada pelo PPS1 aumentou consideravelmente nas primeiras 3 horas e então diminuiu significativamente, devido a reversibilidade da reação de esterificação, que pode favorecer a reação inversa quando a concentração do produto for alta (CHUA *et al.*, 2020). Já na reação catalisada pelo PPS2, Tabela 33 e Figura 53 (b), observa-se que a partir de 5 horas de reação a conversão permanece praticamente constante, indicando que o equilíbrio foi atingido, devido possivelmente a saturação dos sítios catalíticos, e, portanto, um tempo excedente não se faz necessário. Assim sendo, os tempos de 3 e 5 horas de reação foram selecionados para a realização dos experimentos posteriores utilizando os catalisadores PPS1 e PPS2, respectivamente.

Figura 53: Efeito do tempo na conversão das reações de esterificação catalisadas pelo PPS1 (a) e PPS2 (b).

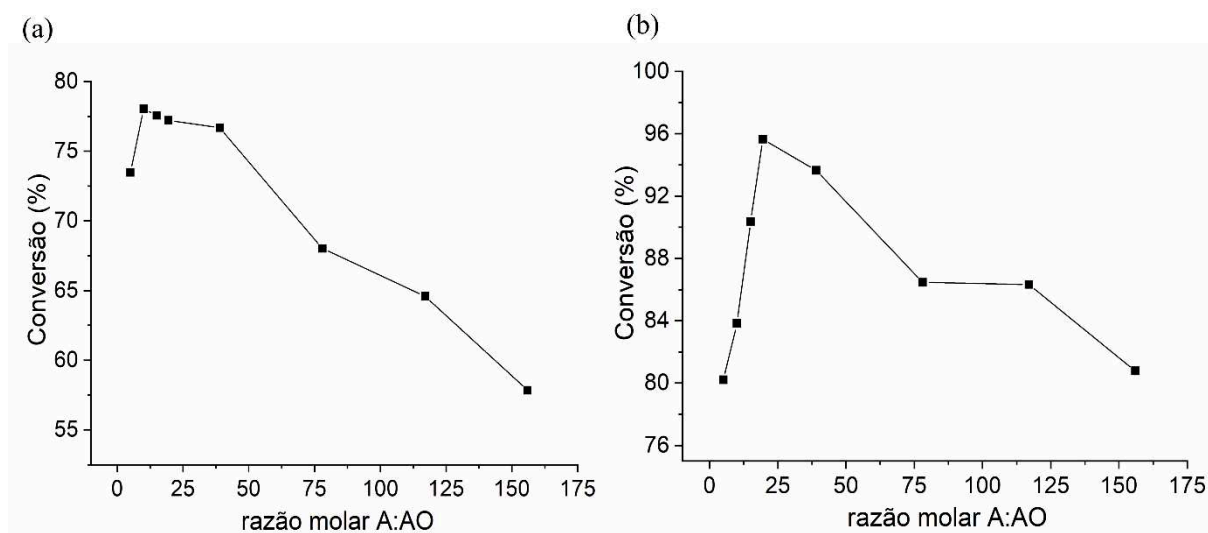


Fonte: Elaboração Própria.

### 5.5.2.2. Efeito da Razão Molar A:AO

Para avaliar o efeito da razão molar A:AO na conversão do ácido oleico em éster, os outros parâmetros foram fixados em 5% de catalisador, temperatura de reação de 100 °C e tempo de reação de 3 h para o PPS1 e 5 h para o PPS2. A análise da quantidade de metanol utilizada na reação de esterificação é muito importante, uma vez que afeta o custo de produção em larga escala. No entanto, o excesso do álcool não é necessariamente um efeito negativo na viabilidade econômica do processo, já que ele pode ser recuperado e reutilizado em reações posteriores (STOJKOVIC *et al.*, 2017). Teoricamente, a relação estequiométrica da esterificação, conforme observado na Figura 19, requer um mol de metanol para cada mol de ácido graxo. Porém, um excesso de álcool é utilizado visando deslocar o equilíbrio químico no sentido de maximizar a formação de produtos, já que a reação é reversível, e diminuir a viscosidade do sistema, promovendo, assim, uma melhor mistura entre reagentes e catalisador e uma melhora na taxa de transferência de massa, facilitando a conversão (SILVA; NETO, 2013; LIU *et al.*, 2020; CORRÊA *et al.*, 2020). De acordo com os resultados apresentados na Tabela 32 e Figura 54 (a), a conversão da reação catalisada pelo PPS1 aumentou à medida que a razão molar álcool:ácido oleico aumentou até o valor de 10:1, atingindo a conversão máxima de 78,04%. Depois disso, um decréscimo gradual da conversão foi detectado, alcançando 57,84% quando uma razão molar A:AO de 156:1 foi utilizada. Para a esterificação catalisada pelo PPS2, conforme resultados mostrados na Tabela 33 e Figura 54 (b), uma conversão de 80,21% foi obtida quando a razão molar de metanol para ácido oleico foi de 5:1, indicando que o álcool era insuficiente para conduzir a reação de forma eficiente. À medida que a razão molar de metanol para ácido oleico aumentou de 10:1 para 15:1, a conversão foi correspondentemente aumentada de 83,82% para 90,37%, e a conversão máxima de 95,65% foi atingida com uma razão molar A:AO de 19,5:1. Depois disso, um decréscimo da conversão foi detectado com o aumento da razão molar A:AO, assim como ocorreu na reação com o PPS1, indicando que provavelmente uma quantidade excessiva de álcool estava adsorvida nos locais ativos dos catalisadores, reduzindo o desempenho catalítico dos dois materiais. O metanol superabundante também dilui o sistema, reduzindo o contato entre catalisador e reagentes, inibindo assim a reação (MENDONÇA *et al.*, 2019; SANGAR *et al.*, 2019; PANDIAN *et al.*, 2020; CORRÊA *et al.*, 2020; CHUA *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2020; YU *et al.*, 2021). Portanto, razões molares álcool:ácido oleico de 10:1 e 19,5:1 foram escolhidas para a realização dos experimentos subsequentes utilizando os catalisadores PPS1 e PPS2, respectivamente.

Figura 54: Efeito da razão molar A:AO na conversão das reações de esterificação catalisadas pelo PPS1 (a) e PPS2 (b).



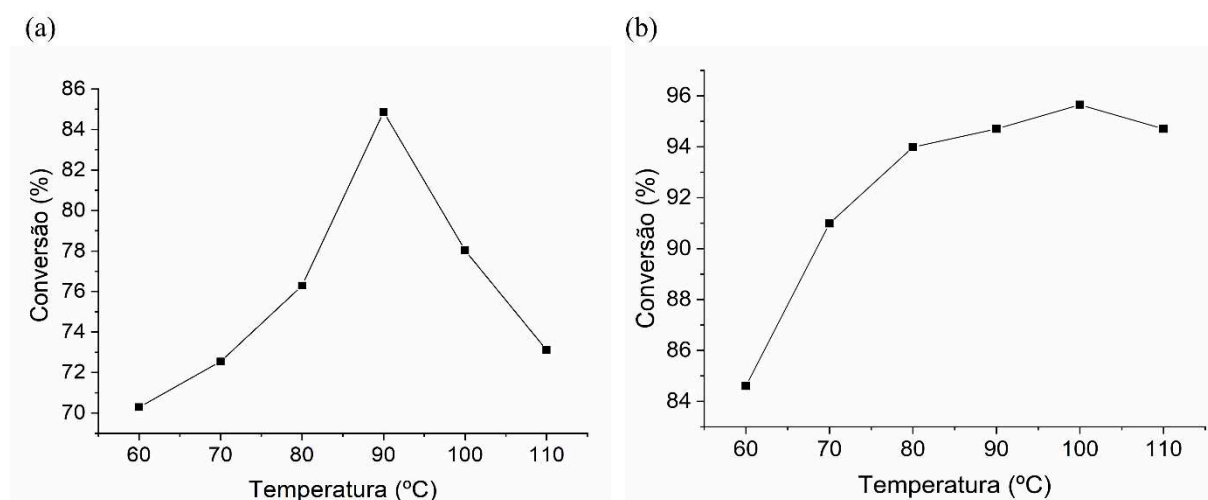
Fonte: Elaboração Própria.

### 5.5.2.3. Efeito da Temperatura

O efeito da temperatura na conversão das reações catalisadas pelo PPS1 foi avaliado utilizando uma razão molar A:AO de 10:1, 5% de catalisador em 3 h de reação, enquanto para o PPS2 empregou-se uma razão molar A:AO de 19,5:1, 5% de catalisador em 5 h de reação. Conforme relatado na literatura, o aumento da temperatura eleva a energia cinética média das espécies envolvidas na reação de esterificação, aumentando assim o número de colisões entre as moléculas com a energia de ativação necessária (SANGAR *et al.*, 2019; CHUA *et al.*, 2020; YU *et al.*, 2021). Por ser endotérmica, a reação de esterificação é favorecida por temperaturas mais altas e, conseqüentemente, a conversão em ésteres aumenta (PANDIAN *et al.*, 2020). Somado a isso, com o aumento da temperatura a viscosidade da mistura diminui e a miscibilidade do ácido oleico e do metanol aumenta, resultando em uma maior conversão da reação, devido às melhorias de algumas limitações de transferência de massa entre os reagentes (SABOYA, 2012). No entanto, temperaturas muito altas podem resultar na rápida evaporação do álcool e diminuir significativamente a conversão (TABATABAEI *et al.*, 2019; SANGAR *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2020). Para as reações estudadas, como mostrado na Figura 55 e Tabelas 32 e 33, variações na temperatura de 60 a 110 °C foram realizadas para investigar o efeito desse parâmetro na conversão da esterificação. Quando o PPS1 foi utilizado como catalisador do processo, Figura 55 (a), um aumento na temperatura de 60 para 90 °C resultou em um

incremento da conversão de 70,29% para 84,86%. No entanto, quando a temperatura foi aumentada até 110 °C, a conversão em éster diminuiu acentuadamente, devido a rápida evaporação do metanol, não estando mais disponível para a reação com o ácido oleico. Para as reações catalisadas com o PPS2, conforme ilustrado na Figura 55 (b), na temperatura de 60 °C a conversão é de 84,60% e a conversão máxima de 95,65% é obtida à 100 °C. Não obstante, a conversão é ligeiramente diminuída para 91,43% à medida que a temperatura de reação aumentou para 110 °C. Portanto, as temperaturas consideradas ideais e então utilizadas nos experimentos posteriores foram 90 °C para o PPS1 e 100 °C para o PPS2.

Figura 55: Efeito da temperatura na conversão das reações de esterificação catalisadas pelo PPS1 (a) e PPS2 (b).



Fonte: Elaboração Própria.

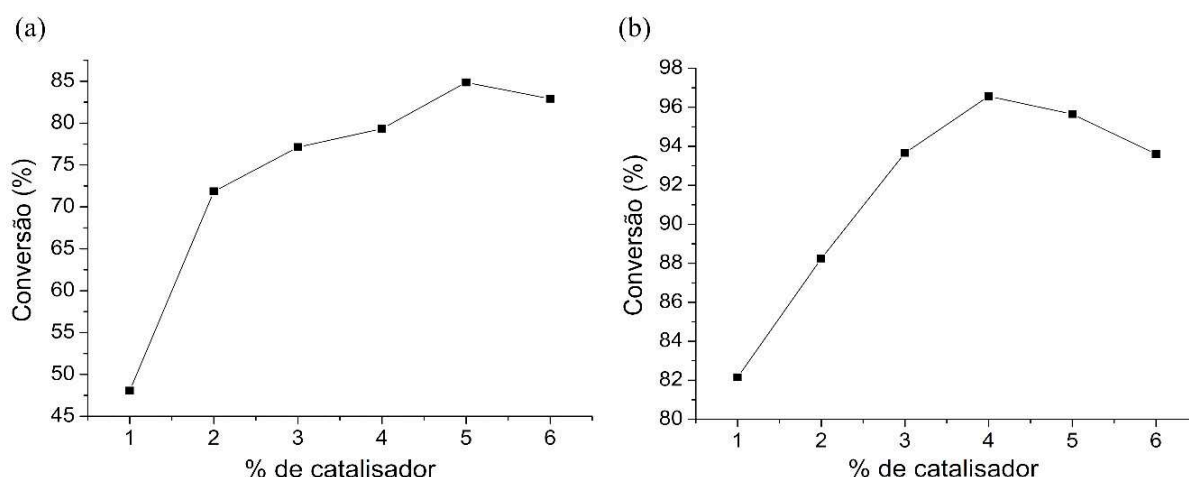
#### 5.5.2.4. Efeito da Quantidade de Catalisador

O efeito da quantidade de PPS1 na conversão das reações foi avaliado utilizando uma razão molar A:AO de 10:1, temperatura e tempo de reação de 90 °C e 3 h, respectivamente. Já para o PPS2 as condições reacionais empregadas foram: razão molar A:AO de 19,5:1, 100 °C e 5 h de reação. Em geral, à medida que se aumenta a quantidade de catalisador aumenta-se a quantidade de oleato de metila formado. Isso pode ser explicado, pois, aumentando-se a quantidade de catalisador no ambiente reacional, aumenta-se, conseqüentemente, a quantidade de sítios ativos necessários para que a reação ocorra (CORRÊA *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2020; YU *et al.*, 2021). No entanto, a transferência de massa entre metanol, ácido oleico e catalisador é dificultada à medida que a porcentagem de catalisador aumenta, reduzindo assim a conversão



do ácido oleico (SANGAR *et al.*, 2019; PANDIAN *et al.*, 2020; CORRÊA *et al.*, 2020; CHUA *et al.*, 2020). De acordo com os resultados apresentados na Tabela 32 e Figura 56 (a), para a reação catalisada pelo PPS1 uma conversão máxima de 84,86% foi alcançada quando se utilizou 5% do catalisador, enquanto 4% de PPS2 foi suficiente para converter 96,56% do ácido oleico em éster, conforme observado na Figura 56 (b) e Tabela 33. Para os dois materiais estudados, as conversões mais baixas foram obtidas com 1% de catalisador, devido a locais ativos insuficientes para os reagentes reagirem.

Figura 56: Efeito da quantidade de catalisador na conversão das reações de esterificação catalisadas pelo PPS1 (a) e PPS2 (b).



Fonte: Elaboração Própria.

### 5.5.3. Melhores Condições Experimentais Encontradas para as Reações de Esterificação Catalisadas pelo PPS1 e PPS2

De acordo com os resultados apresentados na Seção anterior, para cada catalisador estudado uma condição diferente resultou em uma maior atividade. As melhores condições reacionais encontradas para cada material e a conversão máxima alcançada estão apresentadas na Tabela 34. Comparativamente, a maior conversão foi obtida quando o PPS2 foi utilizado como catalisador do processo, ratificando os resultados obtidos nos testes preliminares, devido a maior quantidade de sítios ativos ácidos presentes nesse material (CHOI; PARK, 2008). No entanto, o PPS1 também se mostrou eficiente para catalisar a reação de esterificação do ácido oleico com metanol, alcançando uma conversão de 84,86% em condições mais brandas de temperatura, razão molar A:AO e tempo de reação.

Tabela 34: Melhores condições reacionais encontradas para os catalisadores testados.

<b>Catalisador</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b>Razão molar A:AO</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>% de catalisador</b>	<b>Conversão (%)</b>
PPS1	3	10:1	90	5	84,86 ± 1,04
PPS2	5	19,5:1	100	4	96,56 ± 1,01

Fonte: Elaboração Própria.

Os valores de conversões obtidos para as reações de esterificação catalisadas com os materiais sintetizados, bem como as condições reacionais empregadas, encontram-se na faixa dos observados para muitas reações catalisadas por materiais poliméricos sulfonados descritas na literatura, conforme apresentado na Tabela 35. Considerando os resultados deste trabalho, pode-se afirmar que o PPS1 e PPS2 catalisam eficientemente a reação de esterificação estudada, promovendo uma conversão do ácido graxo em biodiesel de 84,86% em 3 horas de reação e 96,56% em 5 horas de reação, respectivamente. Embora as conversões utilizando esses materiais sejam inferiores a encontrada quando se utiliza o ácido sulfúrico como catalisador homogêneo (em média 99%), há vantagens inerentes à aplicação desses catalisadores heterogêneos, como a facilidade de separação, redução do consumo de água, reutilização dos sólidos e diminuição dos custos com a purificação do produto (SABOYA, 2012).

Tabela 35: Diferentes materiais heterogêneos sulfonados utilizados na esterificação do ácido oleico com metanol para produção de biodiesel.

<b>Catalisador</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b>Razão molar A:AO</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>% de catalisador</b>	<b>Conversão (%)</b>	<b>Referência</b>
PPS1	3	10:1	90	5	84,86	*
PPS2	5	19,5:1	100	4	96,56	*
PD-En-SO <sub>3</sub> H <sup>a</sup>	4	30:1	100	4	96,00	PAN <i>et al.</i> , 2017 FLORES
SAC-SCB <sup>b</sup>	24	20:1	65	10	85,00	<i>et al.</i> , 2019

						AGUIAR
A-36 <sup>c</sup>	8	20:1	120	5	86,00	<i>et al.</i> , 2017
MF-SO <sub>3</sub> H <sup>d</sup>	2	10:1	70	8	95,86	LIU <i>et al.</i> , 2020

\*Condições e resultados apresentados nesse trabalho; <sup>a</sup>Poli(divinilbenzeno) com Etilenodiamina Sulfonada; <sup>b</sup>Carvão ativado sulfonado obtido do bagaço da cana-de-açúcar; <sup>c</sup>Amberlyst 36; <sup>d</sup>Rede metalorgânica à base de ferro e ácido trimésico sulfonada.

Fonte: Elaboração Própria.

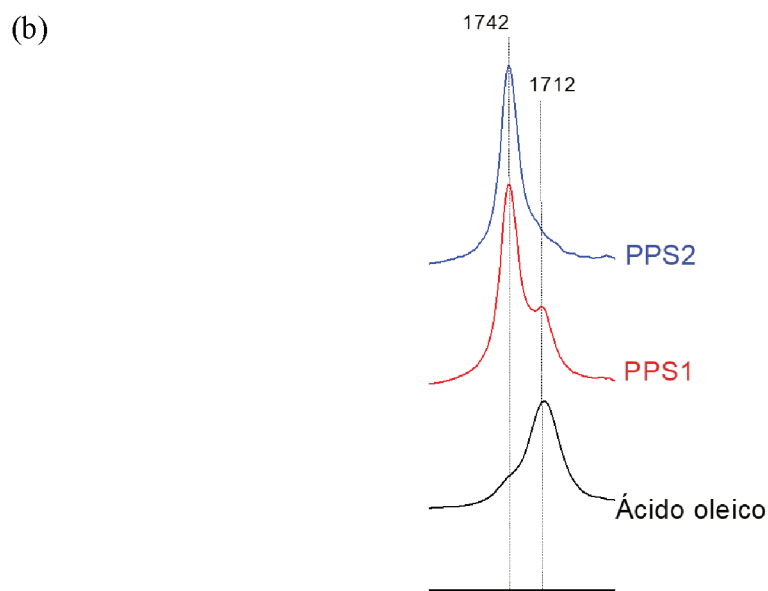
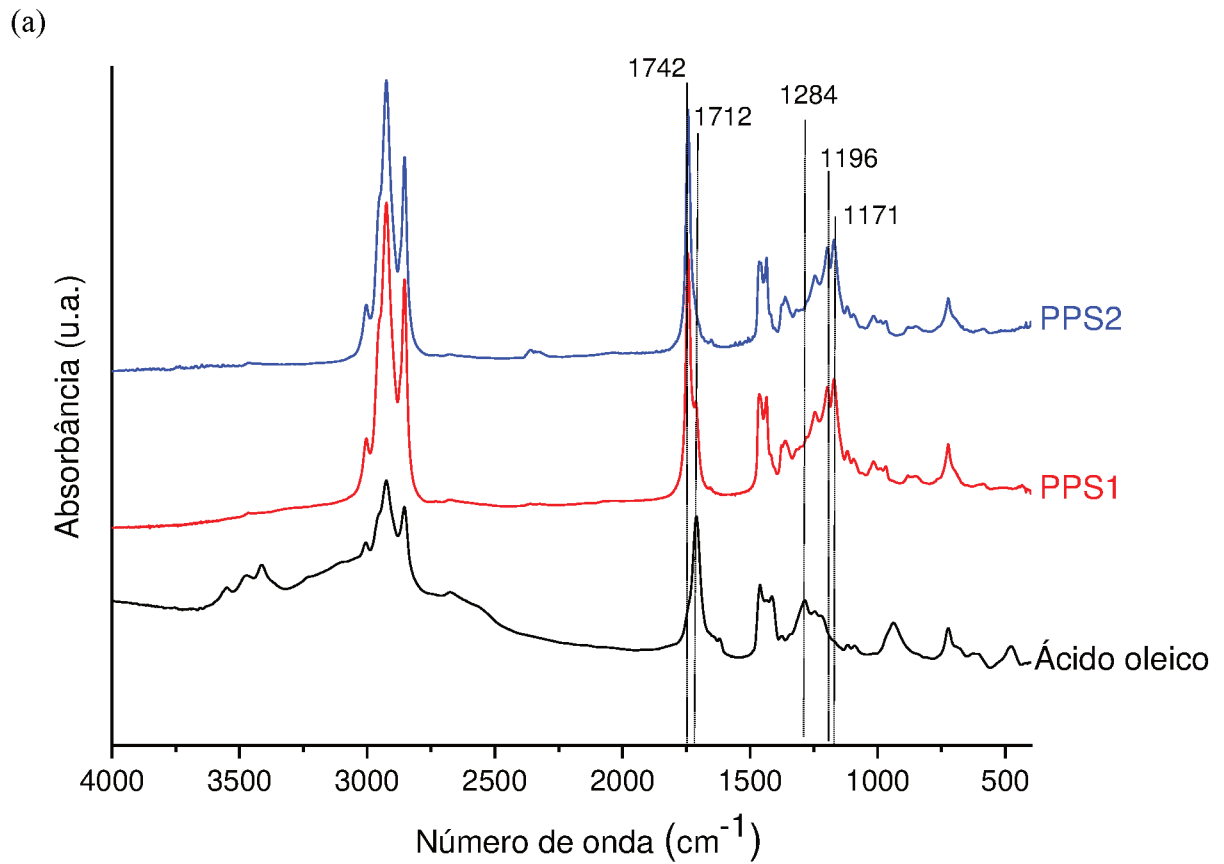
### 5.5.3.1. Caracterização dos Produtos Obtidos nas Melhores Condições Experimentais Encontradas

Os produtos das reações catalisadas pelo PPS1 e PPS2, obtidos através das condições descritas na Tabela 34, foram caracterizados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio. Além da identificação das bandas e deslocamentos químicos característicos do oleato de metila produzido, foi possível realizar também, a partir dessas duas técnicas, a quantificação da conversão das reações, com o objetivo de comparar com os resultados obtidos através do índice de acidez.

#### 5.5.3.1.1. Análise dos Produtos por FTIR

Os espectros de FTIR dos produtos das reações catalisadas pelo PPS1 e PPS2, realizadas nas melhores condições experimentais encontradas, seguem apresentados na Figura 57. Para facilitar a avaliação da conversão, os espectros de FTIR dos materiais produzidos foram comparados ao espectro do ácido oleico.

Figura 57: Espectros de FTIR das amostras de biodiesel obtidas utilizando PPS1 e PPS2 como catalisadores nas melhores condições experimentais encontradas (a) e ampliação da região correspondente à banda de carbonila do éster e do ácido carboxílico (b).

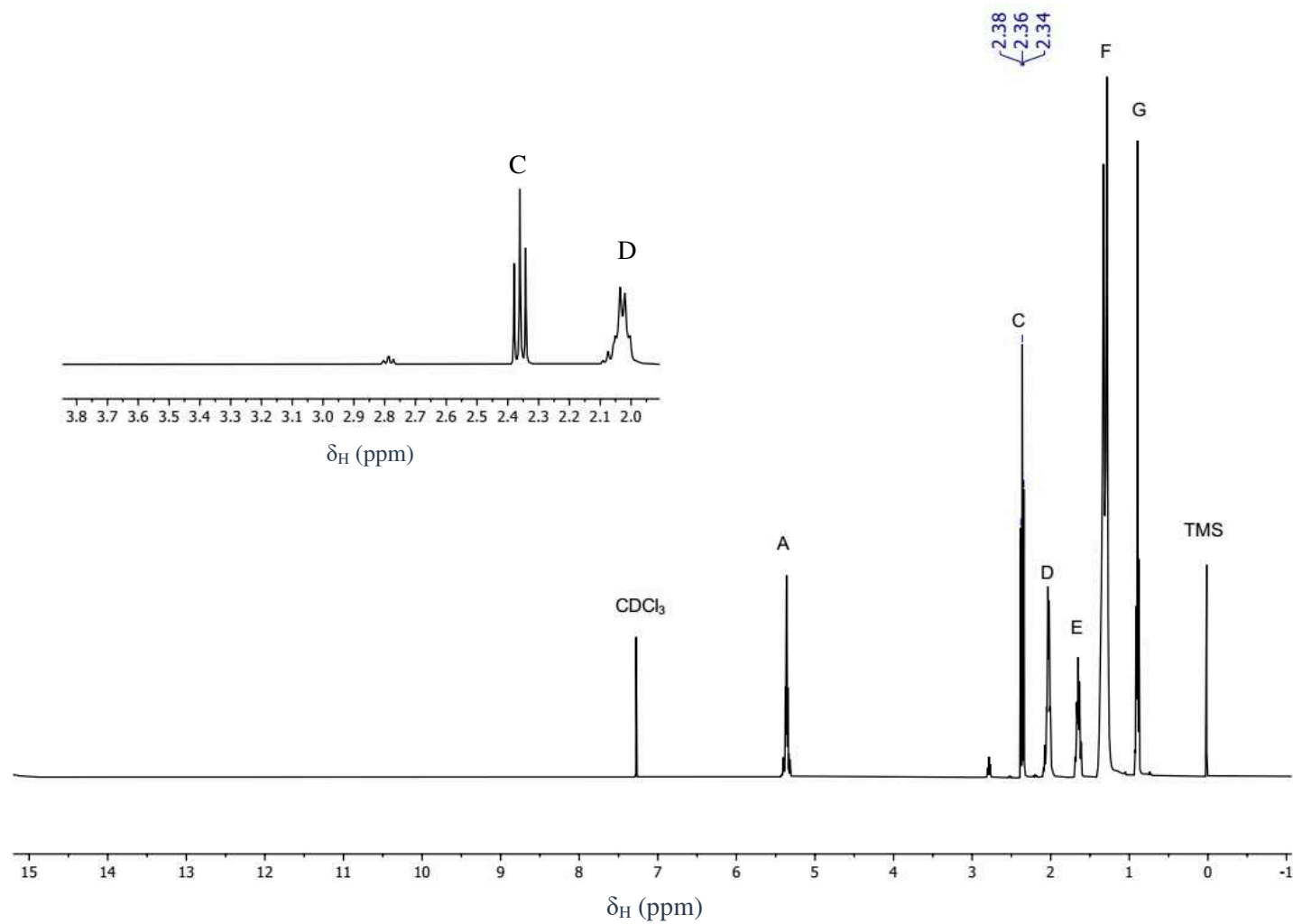


Fonte: Elaboração Própria.

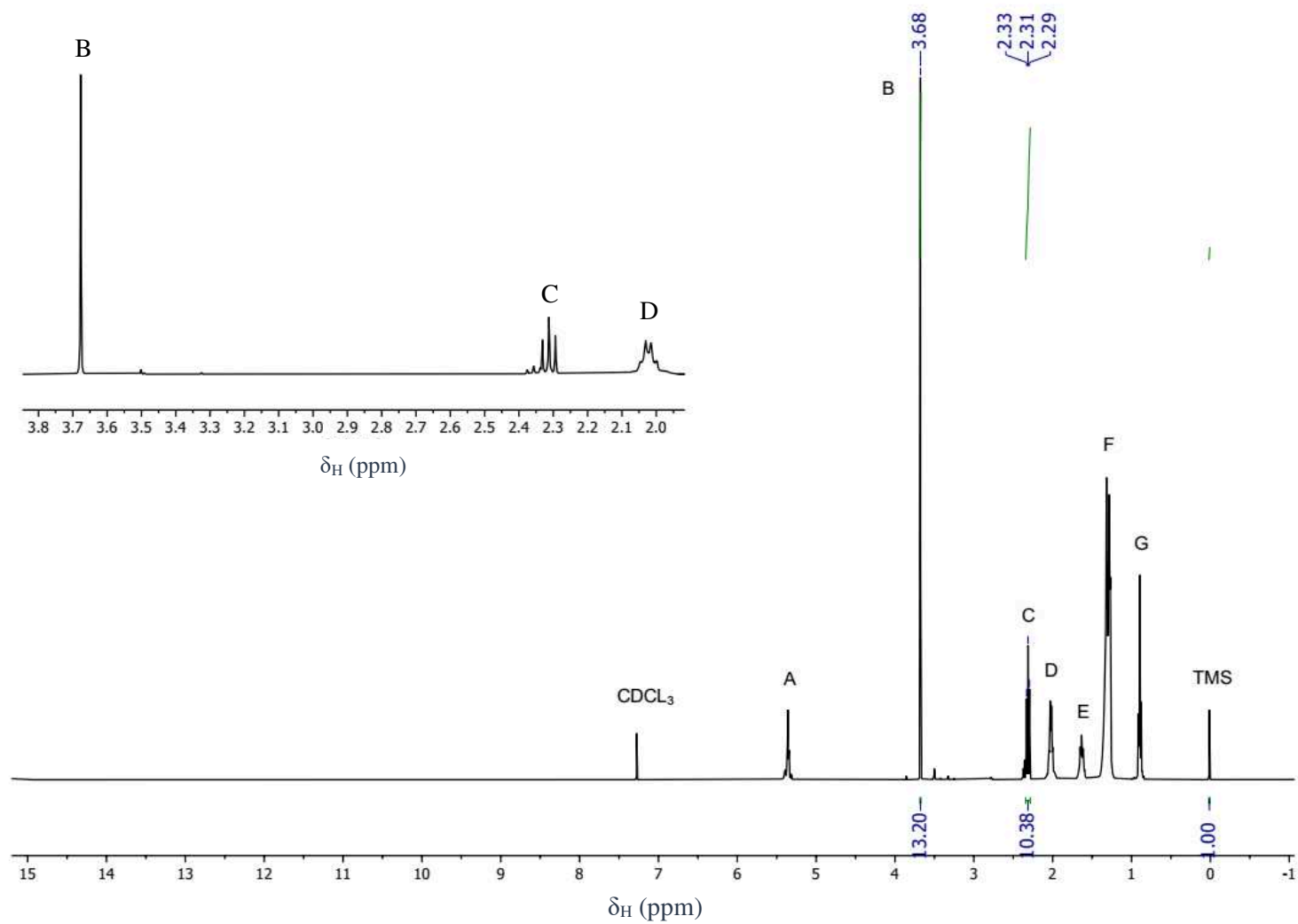
Na Figura 57 é possível observar alterações importantes que indicam a formação de éster metílico nos espectros na região do infravermelho para os produtos das reações de esterificação catalisadas pelo PPS1 e PPS2. As mudanças mais significativas são os deslocamentos da banda característica do estiramento da carbonila de  $1712\text{ cm}^{-1}$  para  $1742\text{ cm}^{-1}$ , indicando a formação do éster, e da banda em  $1284\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento C–O do ácido oleico, para  $1196\text{ cm}^{-1}$  característica do biodiesel metílico (RABELO *et al.*, 2015). Somado a isso tem também o desaparecimento da banda atribuída ao estiramento da ligação O–H do ácido carboxílico, na região de  $3280$  a  $3700\text{ cm}^{-1}$ , e o aparecimento da banda em  $1171\text{ cm}^{-1}$  atribuída à presença de oleato de metila (LIU *et al.*, 2020). Comparando a região do estiramento do grupo carbonila, ampliada na Figura 57 (b), observa-se um deslocamento mais significativo da banda de  $1712$  para  $1742\text{ cm}^{-1}$  quando se utiliza o PPS2 como catalisador, indicando uma maior conversão do ácido oleico em oleato de metila para essa reação. Essa observação está de acordo com os resultados das conversões relatados anteriormente e obtidos através da determinação do índice de acidez. A análise quantitativa das bandas em  $1712$  e  $1742\text{ cm}^{-1}$ , realizada conforme descrito na Seção 5.5.1.1.1, também demonstrou essa tendência, sendo os valores de conversões determinados para o PPS1 e PPS2 iguais a 79,21% e 91,67%, respectivamente.

#### 5.5.3.1.2. Análise dos Produtos por RMN de $^1\text{H}$

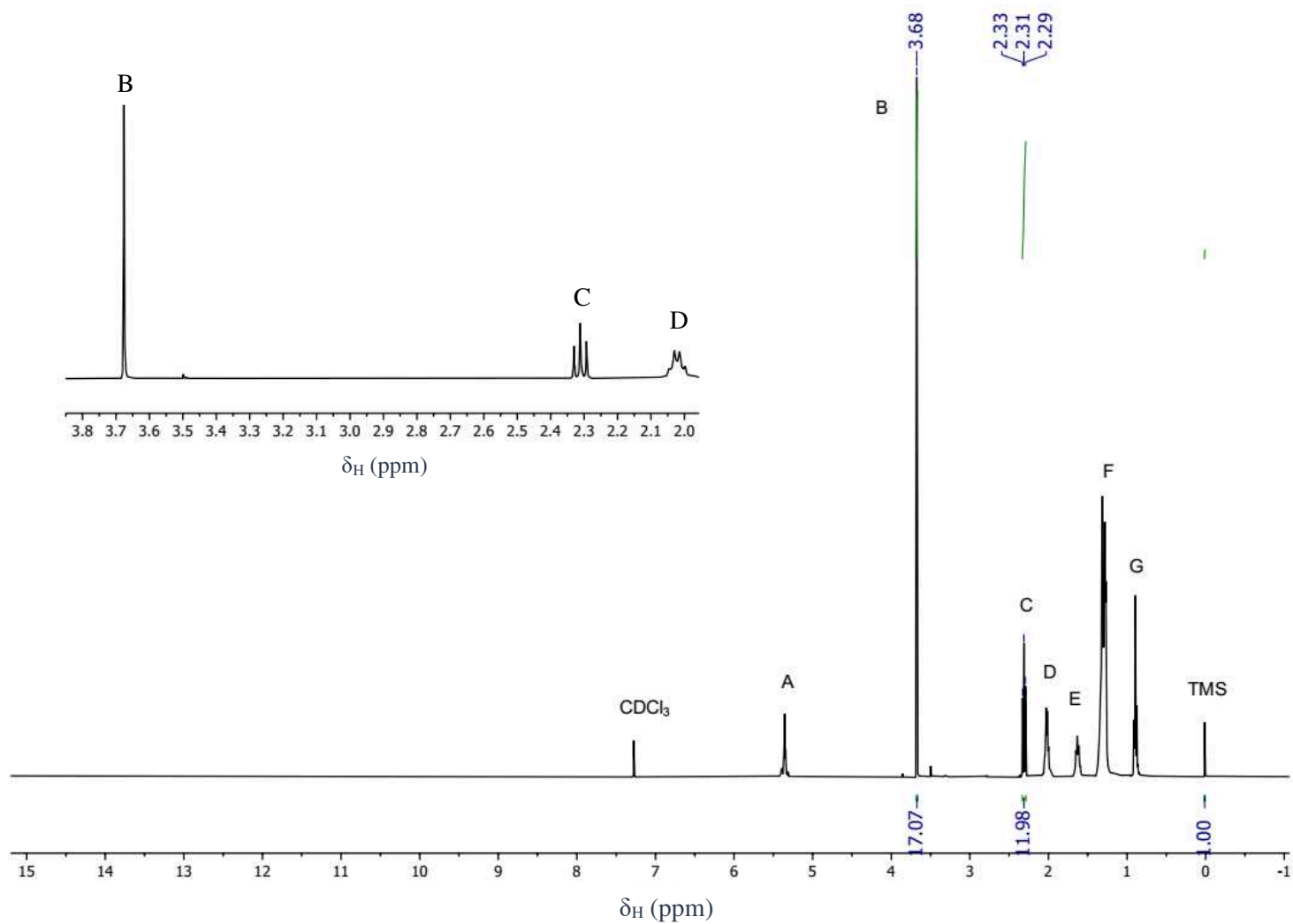
Por meio da análise dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  do ácido oleico e dos produtos das reações de esterificação catalisadas pelo PPS1 e PPS2, apresentados nas Figuras 58, 59 e 60, respectivamente, também foi possível confirmar qualitativamente a conversão das reações e calcular o teor de ésteres produzidos.

Figura 58: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do ácido oleico e ampliação da região de 1,90 – 3,85 ppm.

Fonte: Elaboração Própria.

Figura 59: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do oleato de metila produzido na reação catalisada pelo PPS1 e ampliação da região de 1,90 – 3,85 ppm.

Fonte: Elaboração Própria.

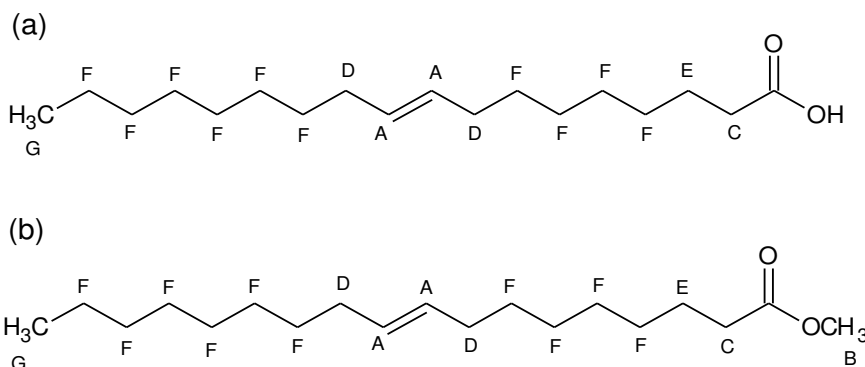
Figura 60: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do oleato de metila produzido na reação catalisada pelo PPS2 e ampliação da região de 1,90 – 3,85 ppm.

Fonte: Elaboração Própria.



Os deslocamentos químicos ( $\delta_H$ ) referentes aos principais hidrogênios do ácido oleico e do oleato de metila, representados na Figura 61, e denominados nos espectros de RMN pelas letras A, B, C, D, E, F e G, seguem listados na Tabela 36.

Figura 61: Sinais úteis de RMN de  $^1H$  em clorofórmio deuterado para o ácido oleico (a) e oleato de metila (b).



Fonte: Elaboração Própria.

Tabela 36: Principais deslocamentos químicos do ácido oleico e do seu respectivo éster metílico.

Pico	$\delta_H$ (ppm)	Próton	Descrição
A	5.34 - 5.29	- CH = CH -	H olefínicos
B	3.68	- CH <sub>2</sub> - COOCH <sub>3</sub>	H da metoxila
C	2.38 - 2.28	- CH <sub>2</sub> - COO -	H $\alpha$ -carbonílico
D	2.08 - 2.02	- CH <sub>2</sub> - CH = CH -	H alílico
E	1.68 - 1.56	- CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - COO -	H $\beta$ -carbonílico
F	1.42 - 1.22	- (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -	H do meio da cadeia
G	0.90 - 0.70	R - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub>	H terminais da cadeia

Fonte: Adaptado de SABOYA, 2012; KOLLAR, 2012; TARIQ; ALI; KHALID, 2012.

Pela análise dos espectros do ácido oleico e dos ésteres metílicos produzidos é possível observar deslocamentos químicos bem definidos, como os sinais relacionados aos hidrogênios olefínicos (5,34-5,29 ppm) e aos hidrogênios alifáticos (2,38 - 0,70 ppm), todos parte da cadeia e que não variaram durante a reação de esterificação. A única diferença significativa observada entre os espectros do ácido carboxílico e dos ésteres metílicos corresponde ao aparecimento de

um singlete em 3,68 ppm, associado aos hidrogênios do grupo metoxila dos ésteres, indicando a conversão do ácido graxo em biodiesel por meio das reações de esterificação catalisadas pelos dois materiais estudados. É importante notar que as posições dos picos para todos os prótons avaliados estavam em boa concordância com os valores publicados na literatura (JIN *et al.*, 2007; MELLO *et al.*, 2008; KOLLAR, 2012; TARIQ; ALI; KHALID, 2012).

Para a quantificação do teor de biodiesel produzido foram integradas as áreas referentes aos sinais dos prótons do grupo metoxila ( $\text{CH}_3\text{OCO}-$ ), típico de ésteres metílicos, a 3,68 ppm (singlete), e dos prótons metilênicos  $\alpha$ -carbonílicos ( $-\text{OCOCH}_2-$ ), presentes tanto na matéria-prima como no éster, a aproximadamente 2,35 ppm. O último aparece como um tripleto, portanto, medições precisas requerem boa separação deste tripleto e do multiplete a 2,03 ppm, que está relacionado aos prótons alílicos. A região dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  que compreende esses sinais foi ampliada, conforme mostrado nas Figuras 58, 59 e 60, para melhor visualização. O fator 2/3 utilizado na Equação 22 para o cálculo da conversão da reação pretende igualar a área dos sinais dos prótons envolvidos no cálculo, uma vez que corresponde à quantidade de átomos de hidrogênios presentes na molécula dos ésteres metílicos, ou seja, há dois hidrogênios  $\alpha$ -carbonílicos e três hidrogênios metoxílicos (SABOYA, 2012). Os resultados, em comparação aos obtidos através do IA e FTIR, seguem apresentados na Tabela 37.

Tabela 37: Análise quantitativa realizada a partir das análises de RMN de  $^1\text{H}$ , FTIR e da determinação do IA dos produtos das reações de esterificação realizadas nas melhores condições experimentais encontradas.

<b>Catalisador</b>	<b>Conversão por RMN de <math>^1\text{H}</math> (%)</b>	<b>Conversão por IA (%)</b>	<b>Conversão por FTIR (%)</b>
PPS1	84,78	84,86	79,21
PPS2	94,99	96,56	91,67

Fonte: Elaboração Própria.

Observa-se que os resultados obtidos por RMN de  $^1\text{H}$  são muito similares aos obtidos pela determinação do IA, enquanto a quantificação por FTIR apresentou conversões mais discrepantes, apesar de seguir a mesma tendência. Uma possível justificativa para tal diferença, é a dificuldade de distinguir a contribuição das bandas em 1712 e 1742  $\text{cm}^{-1}$ , utilizadas para o cálculo da conversão por FTIR, já que elas não estavam completamente separadas nos espectros

das amostras estudadas. Pelas três técnicas foi possível observar que o PPS2 possui um melhor desempenho catalítico na esterificação metílica do ácido oleico, porém o PPS1 também catalisa satisfatoriamente a reação.

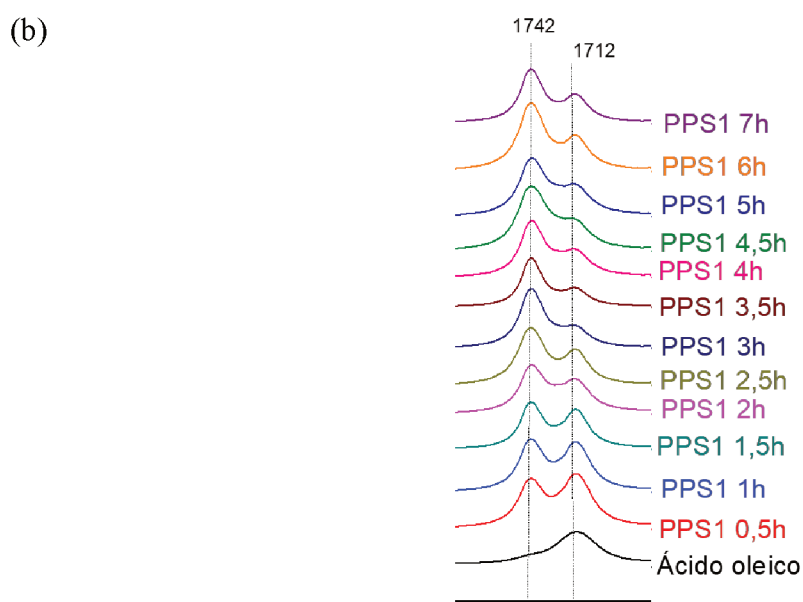
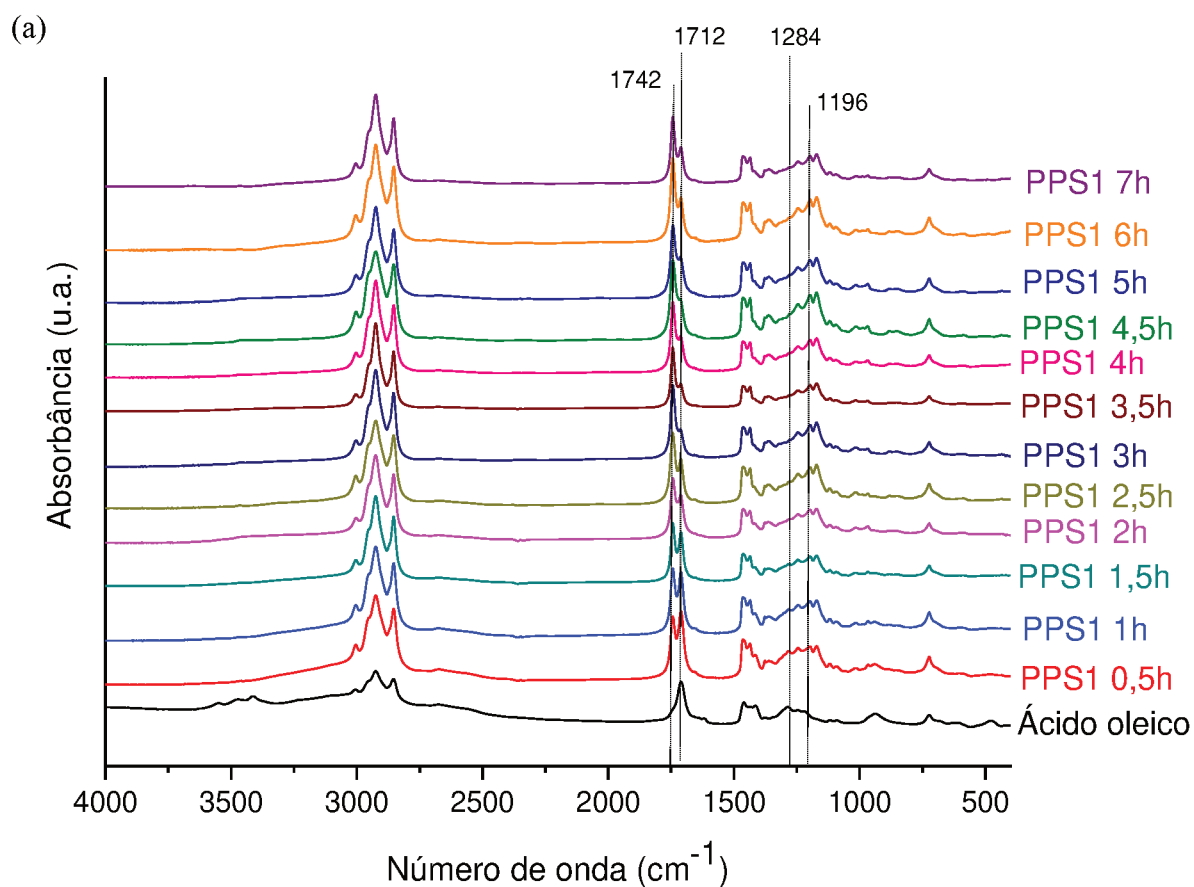
#### **5.5.4. Reações de Esterificação nas Melhores Condições Experimentais Encontradas**

Após determinar as melhores condições experimentais para as reações de esterificação catalisadas pelo PPS1 e PPS2, uma sequência de ensaios, em tempos que variaram de 0,5 a 7 horas, foi realizada com cada um dos materiais. Com o propósito de comparar a conversão dessas reações com as resultantes de um processo não catalisado e catalisado por uma resina comercial, outros dois conjuntos de reações foram executados. Em um deles nenhum catalisador foi adicionado ao meio reacional, para que fosse possível determinar a real eficiência dos materiais produzidos, e no outro uma resina de troca iônica comercial, a Amberlyst 15, foi utilizada como catalisador da reação, nas mesmas condições apresentadas para os materiais produzidos.

##### **5.5.4.1. Reações de Esterificação nas Condições Ideais para o PPS1**

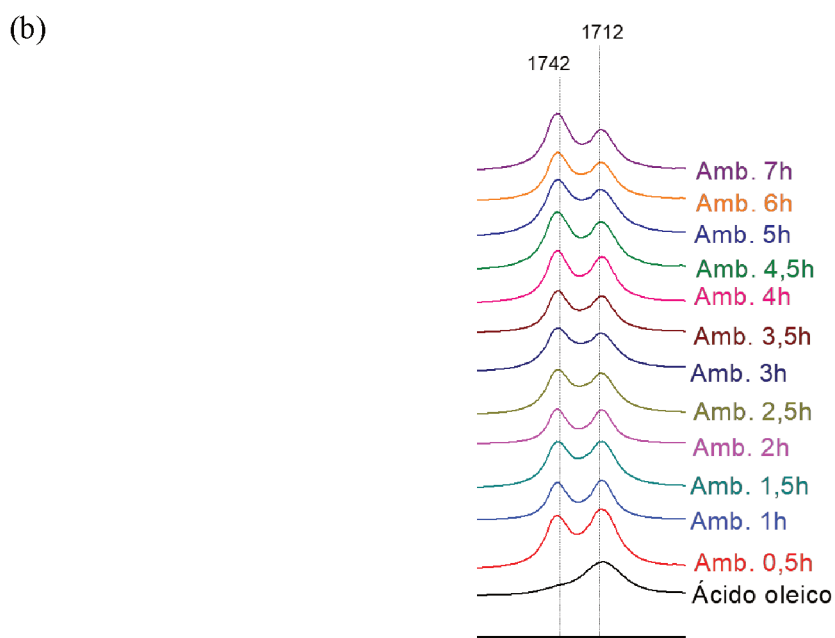
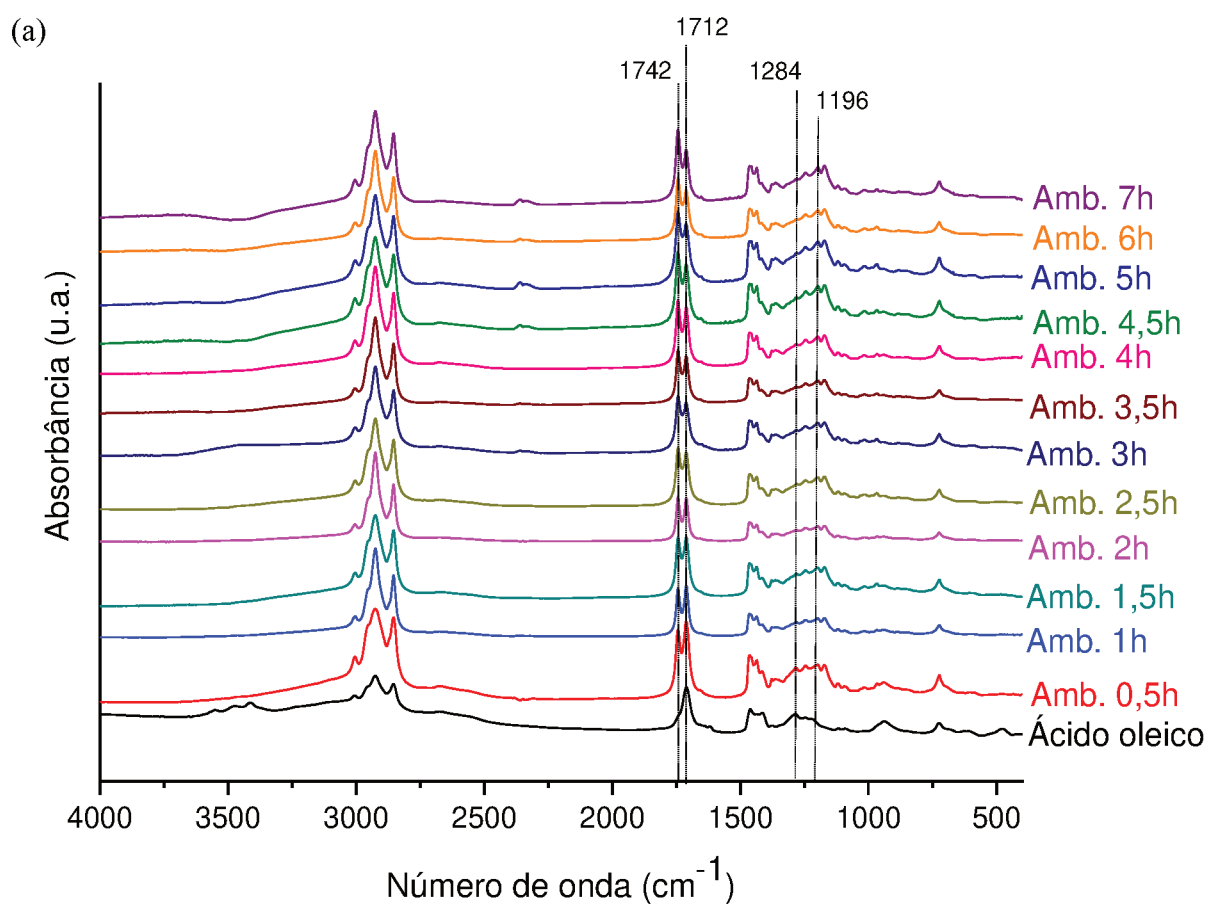
Os espectros de FTIR dos ésteres metílicos produzidos a partir das reações catalisadas com 5% de PPS1, 5% de Amberlyst 15 e por reações não catalisadas, realizadas a 90 °C, com uma razão molar A:AO de 10:1, em tempos que variaram de 0,5 a 7 h, seguem apresentados nas Figuras 62, 63 e 64, respectivamente. Para facilitar a avaliação da conversão, os espectros de FTIR dos materiais produzidos foram comparados ao espectro do ácido graxo de partida (ácido oleico).

Figura 62: Espectros de FTIR das amostras de biodiesel obtidas utilizando PPS1 como catalisador em tempos reacionais variando de 0,5 a 7h (a) e ampliação da região correspondente à banda de carbonila do éster e do ácido carboxílico (b).



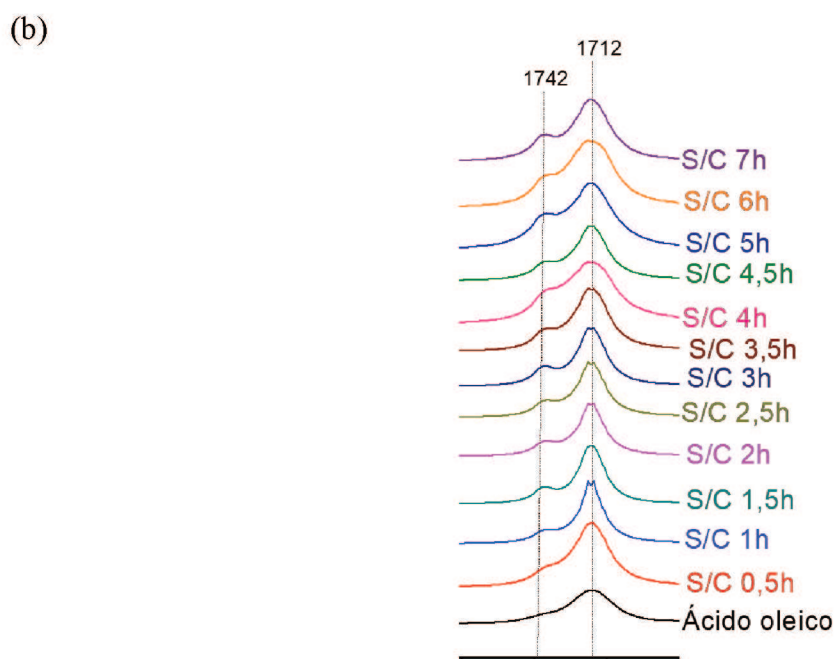
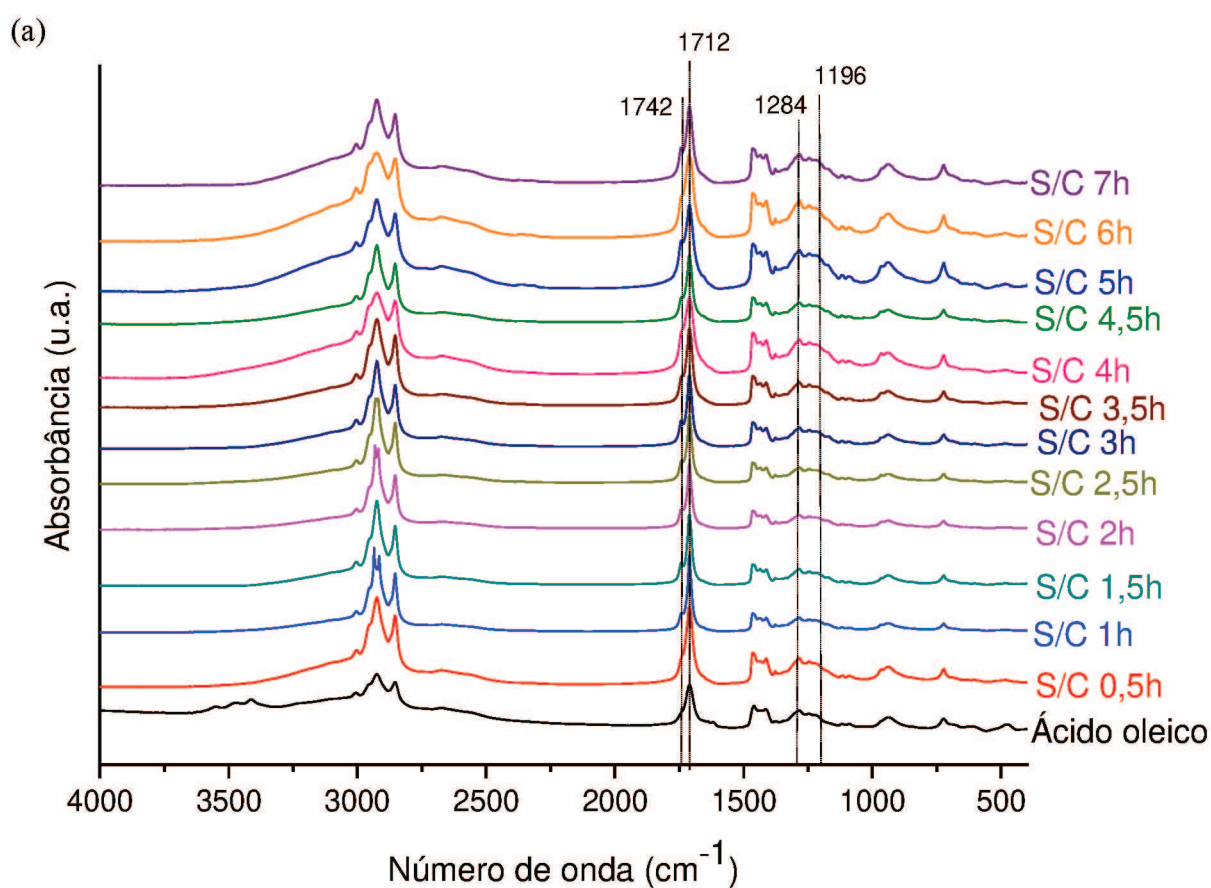
Fonte: Elaboração Própria.

Figura 63: Espectros de FTIR das amostras de biodiesel obtidas utilizando a Amberlyst 15 (Amb.) como catalisador em tempos reacionais variando de 0,5 a 7h (a) e ampliação da região correspondente à banda de carbonila do éster e do ácido carboxílico (b).



Fonte: Elaboração Própria.

Figura 64: Espectros de FTIR das amostras de biodiesel obtidas sem adição de catalisador (S/C) em tempos reacionais variando de 0,5 a 7h (a) e ampliação da região correspondente à banda de carbonila do éster e do ácido carboxílico (b).



Fonte: Elaboração Própria.

Analisando os espectros de infravermelho apresentados nas Figuras 62 (a) e 63 (a), observa-se que houve a formação de éster metílico nos dois processos, devido aos deslocamentos das bandas características do estiramento da carbonila de 1712 para 1742  $\text{cm}^{-1}$ , e do biodiesel metílico, de 1284 para 1196  $\text{cm}^{-1}$ . Nos espectros apresentados na Figura 64 (a), referente aos produtos obtidos pelas reações não catalisadas, essas alterações são menos perceptíveis, evidenciando que o produto é formado majoritariamente pelo ácido oleico e que a conversão em éster obtida para as reações catalisadas pelo PPS1 é atribuída principalmente à atividade desse material. A ampliação da região do estiramento do grupo carbonila, Figuras 62 (b), 63 (b) e 64 (b), ilustra que o deslocamento do grupo C=O ocorreu de forma mais pronunciada para a reação catalisada pelo PPS1, principalmente nos tempos superiores a 3 horas, evidenciando uma maior conversão da reação com esse material, enquanto nos espectros da reação não catalisada, a banda em 1742  $\text{cm}^{-1}$ , característica do grupo éster, aparece apenas como um “ombro” na maioria dos tempos estudados, indicando baixa conversão em ésteres metílicos.

A determinação quantitativa da conversão do ácido oleico em éster para essas reações foi realizada por FTIR e também por medidas do índice de acidez dos produtos obtidos. Os resultados obtidos, seguem apresentados na Tabela 38.

Tabela 38: Análise quantitativa realizada a partir dos espectros de FTIR e da determinação do índice de acidez dos produtos da esterificação obtidos a 90 °C, razão molar A:AO 10:1 e 5% m/m de catalisador (quando utilizado).

Catalisador	Tempo de Reação (h)	Conversão por	Conversão por
		FTIR (%)	IA (%)
PPS1	0,5	47,62	39,56 ± 0,61
	1	51,74	52,31 ± 1,14
	1,5	54,71	56,20 ± 0,92
	2	58,56	68,66 ± 1,07
	2,5	61,90	74,14 ± 1,11
	3	79,21	84,86 ± 1,04
	3,5	73,12	83,97 ± 1,23
	4	70,17	80,43 ± 0,74
	4,5	67,87	79,90 ± 1,26

	5	66,83	78,76 ± 0,82
	6	70,11	79,21 ± 1,06
	7	67,92	74,05 ± 0,95
	0,5	47,18	38,96 ± 0,88
	1	48,33	46,24 ± 0,97
	1,5	49,96	49,76 ± 1,20
	2	50,52	53,41 ± 1,07
	2,5	51,97	54,21 ± 0,93
Amberlyst 15	3	53,06	55,55 ± 0,57
	3,5	53,10	55,79 ± 1,09
	4	53,98	57,36 ± 1,34
	4,5	54,55	60,60 ± 0,82
	5	54,62	61,68 ± 1,25
	6	55,83	62,53 ± 0,51
	7	58,85	65,81 ± 1,64
	0,5	15,38	0,86 ± 0,10
	1	18,75	1,16 ± 0,22
	1,5	22,90	1,76 ± 0,15
	2	22,91	1,82 ± 0,24
	2,5	23,77	2,18 ± 0,17
Sem catalisador	3	25,28	3,27 ± 0,33
	3,5	26,04	4,01 ± 0,38
	4	27,80	4,53 ± 0,29
	4,5	29,60	5,08 ± 0,61
	5	35,02	7,69 ± 0,54
	6	33,36	4,56 ± 0,44
	7	31,22	3,89 ± 0,37

Fonte: Elaboração Própria.

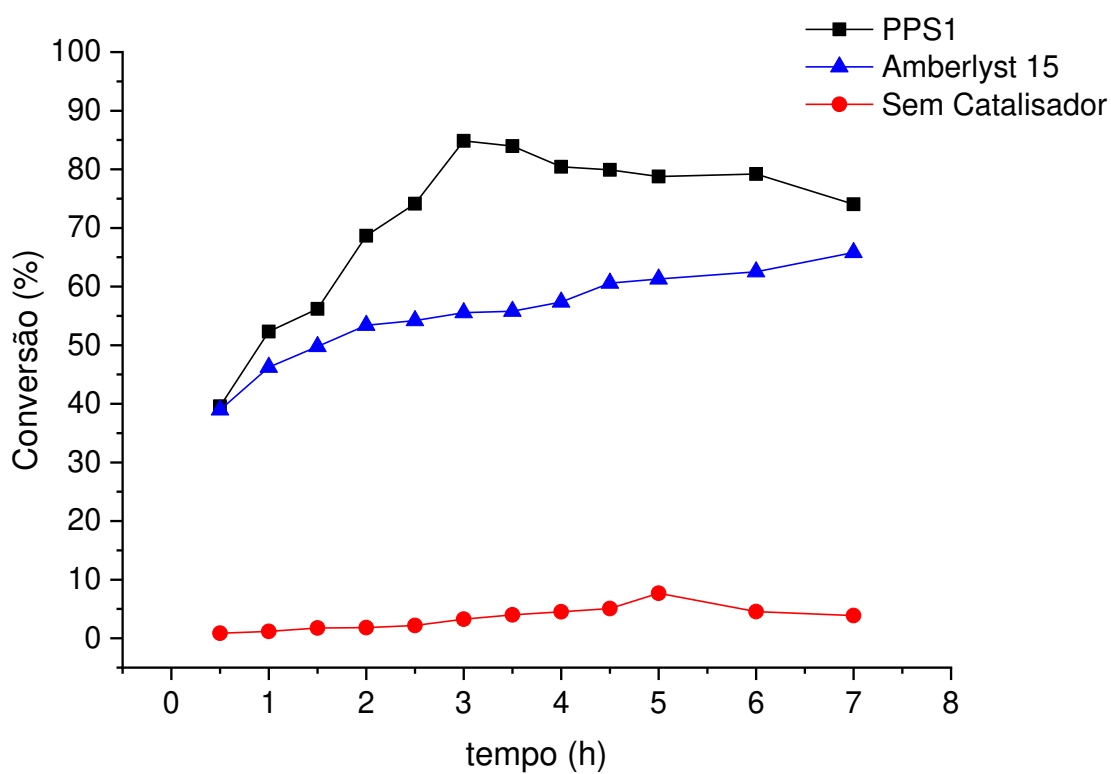
Comparando os resultados de conversão obtidos por FTIR e IA, apresentados na Tabela 38, é possível observar uma diferença nos valores encontrados através das duas metodologias, principalmente para as reações não catalisadas. Apesar dos valores de conversão serem numericamente diferentes, os resultados obtidos pelas duas técnicas evidenciam que as maiores



conversões foram alcançadas para as reações catalisadas pelo PPS1 em todos os tempos reacionais, indicando o grande potencial do material como catalisador do processo. Observa-se também que a máxima conversão foi alcançada em 3 horas de reação, corroborando os resultados obtidos nos ensaios catalíticos preliminares do PPS1. Embora a caracterização por infravermelho seja eficiente para demonstrar qualitativamente a conversão das reações de esterificação, a quantificação em muitos casos é dificultada pelo fato das duas bandas avaliadas (1742 e 1712  $\text{cm}^{-1}$ ) não estarem completamente separadas, dificultando assim a determinação da contribuição de cada uma delas para o resultado final, principalmente quando uma dessas bandas aparece apenas como um “ombro” da outra, como é o caso das reações não catalisadas apresentadas nesse trabalho. Portanto, os aspectos quantitativos da conversão das reações serão discutidos utilizando os resultados obtidos pela determinação do índice de acidez, tendo em vista também os valores de conversão bastante similares obtidos por essa técnica e por RMN de  $^1\text{H}$ , conforme exibido na Tabela 37.

Como mostrado na Figura 65, a resina comercial Amberlyst 15 apresentou um desempenho catalítico inferior ao PPS1 em todos os tempos reacionais estudados, indicando o grande potencial do material produzido como catalisador para a reação de esterificação metílica do ácido oleico. Cabe ressaltar que não foram investigadas outras condições experimentais buscando melhores resultados para a resina comercial, pois este não era o objetivo do estudo. A utilização dessa resina, neste caso, visa demonstrar que o bom resultado conseguido com o polipropileno sulfonado não poderia ser obtido por simples substituição deste, por produtos disponíveis no mercado, reconhecidamente utilizados como catalisadores ácidos. Como a reação de esterificação também pode ocorrer devido a influência da temperatura e do ambiente reacional, testes de conversões térmicas foram realizados nas mesmas condições na ausência de catalisador e, apesar da baixa conversão, pôde-se observar a formação do produto. Porém, para as reações não catalisadas, em todo intervalo estudado, foram obtidas conversões em oleato de metila muito inferiores às encontradas para as reações catalisadas, evidenciando que a conversão do ácido oleico em éster observada é atribuída principalmente à atividade do PPS1 na reação.

Figura 65: Comparativo dos resultados de conversão das reações realizadas a 90 °C, razão molar A:AO 10:1, em tempos reacionais de 0,5 a 7h, com 5% de catalisador, quando utilizado.

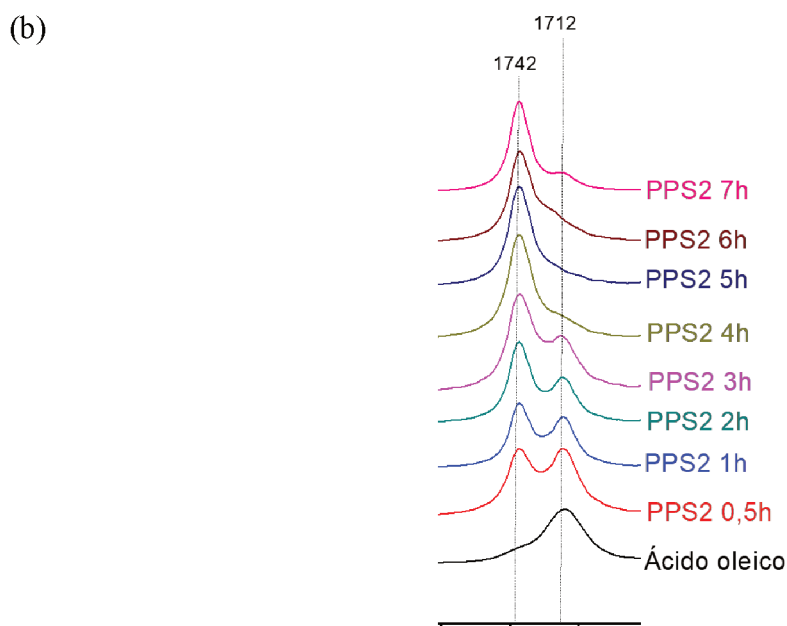
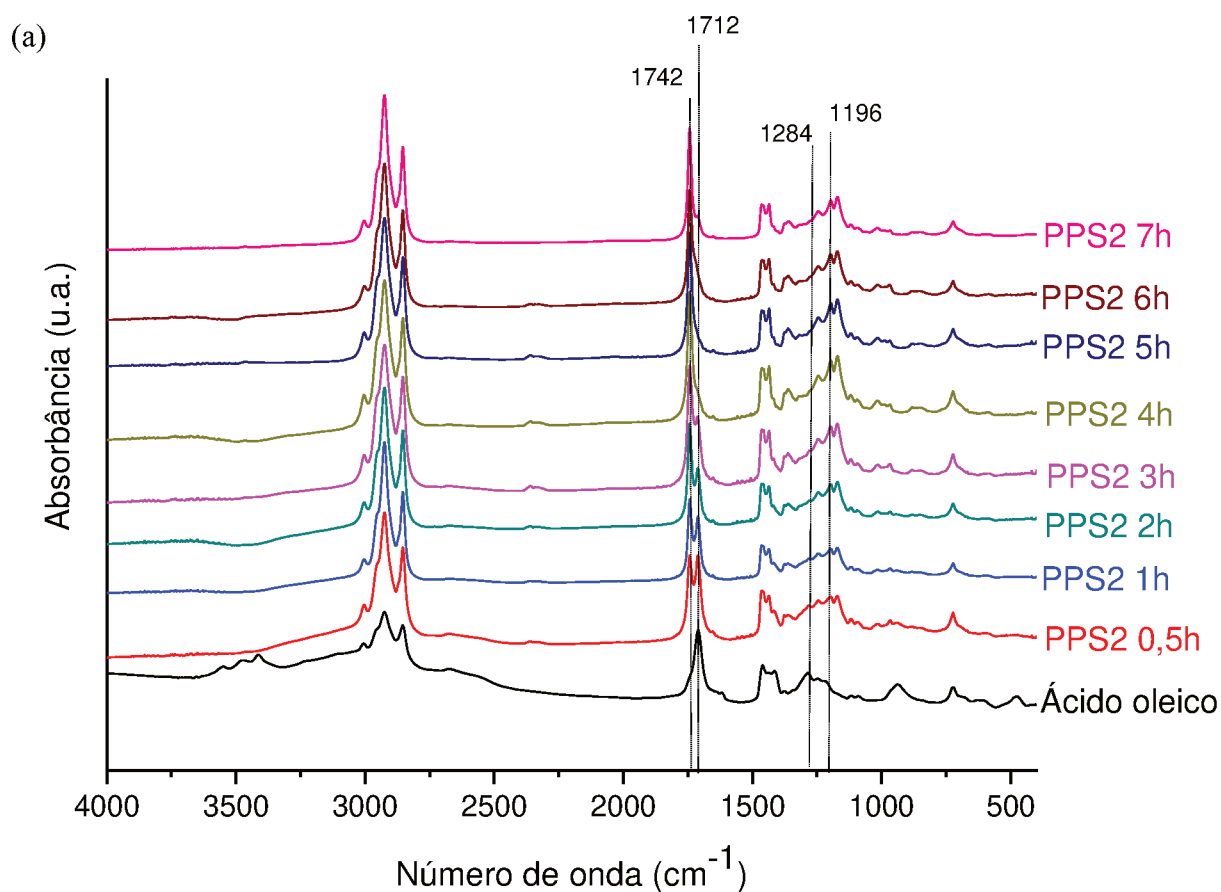


Fonte: Elaboração Própria.

#### 5.5.4.2. Reações de Esterificação nas Condições Ideais para o PPS2

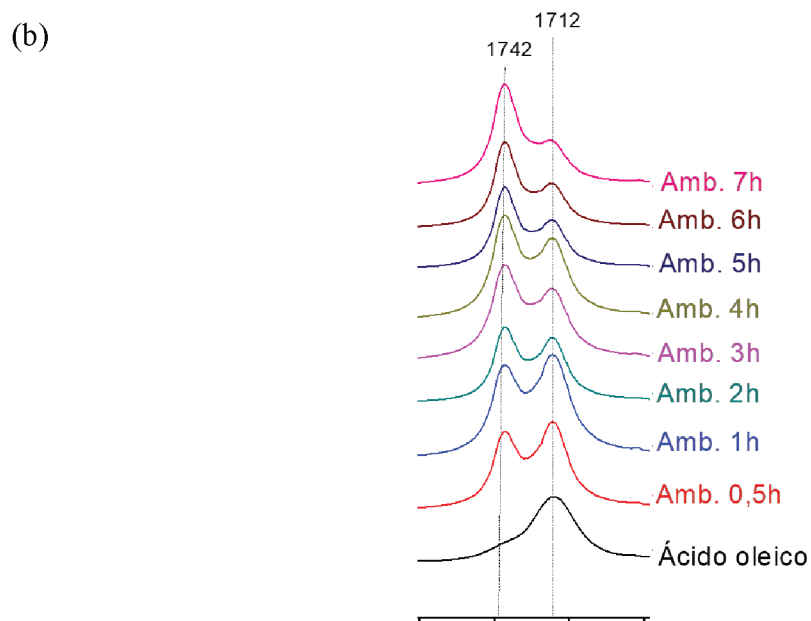
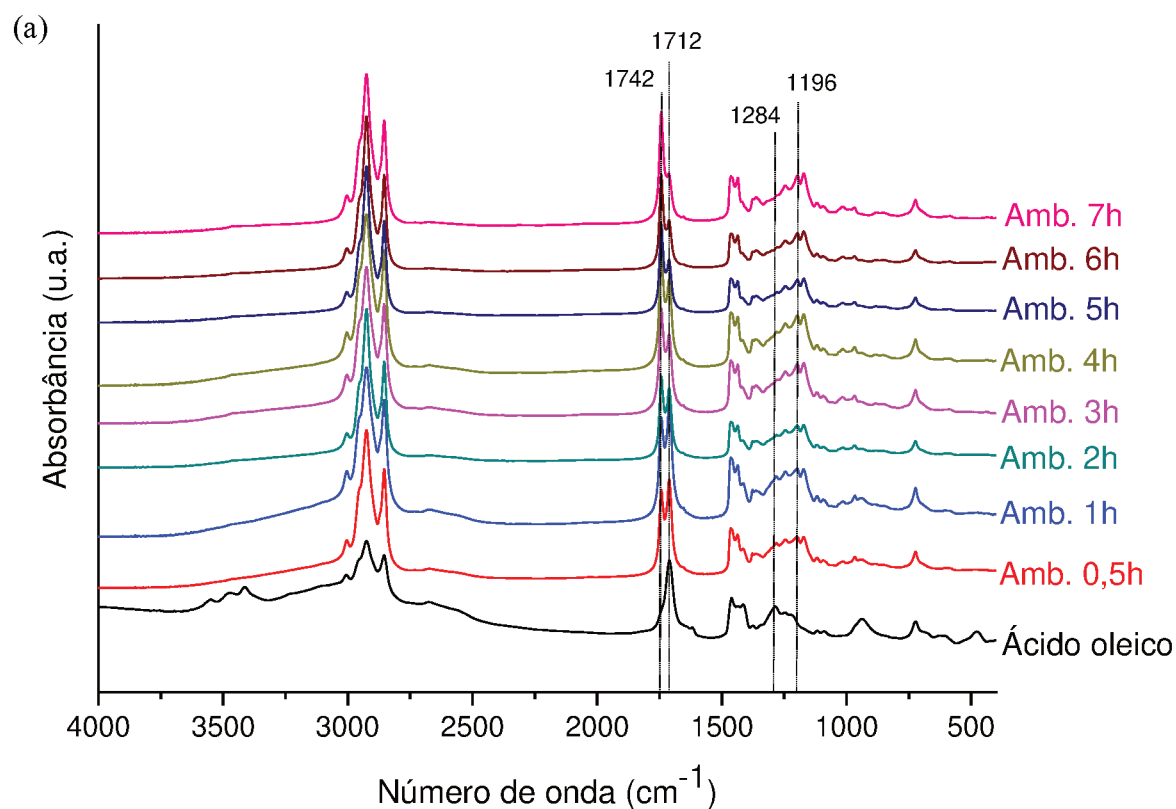
As Figura 66 e 67 apresentam os espectros de FTIR dos ésteres metílicos produzidos por meio das reações realizadas a 100 °C, com uma razão molar A:AO de 19,5:1 e 4% m/m de catalisador, PPS2 ou Amberlyst 15, respectivamente, em tempos que variaram de 0,5 a 7 horas. Para efeito de comparação, reações sem adição de catalisador também foram realizadas nas mesmas condições experimentais descritas anteriormente, e os espectros dos produtos obtidos seguem apresentados na Figura 68. Para facilitar a avaliação da conversão, os espectros de FTIR dos materiais produzidos foram comparados ao espectro do ácido oleico.

Figura 66: Espectros de FTIR das amostras de biodiesel obtidas empregando o PPS2 como catalisador em tempos reacionais variando de 0,5 a 7h (a) e ampliação da região correspondente à banda de carbonila do éster e do ácido carboxílico (b).



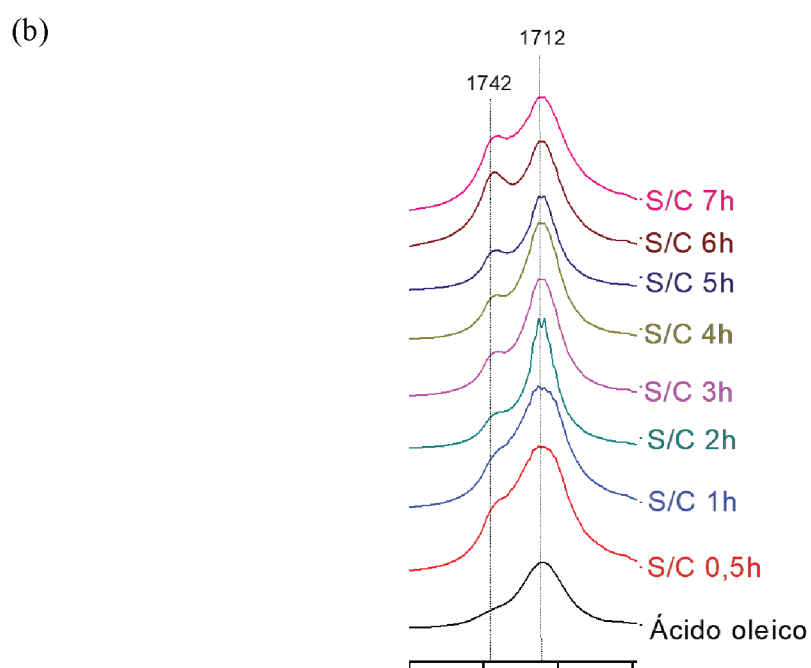
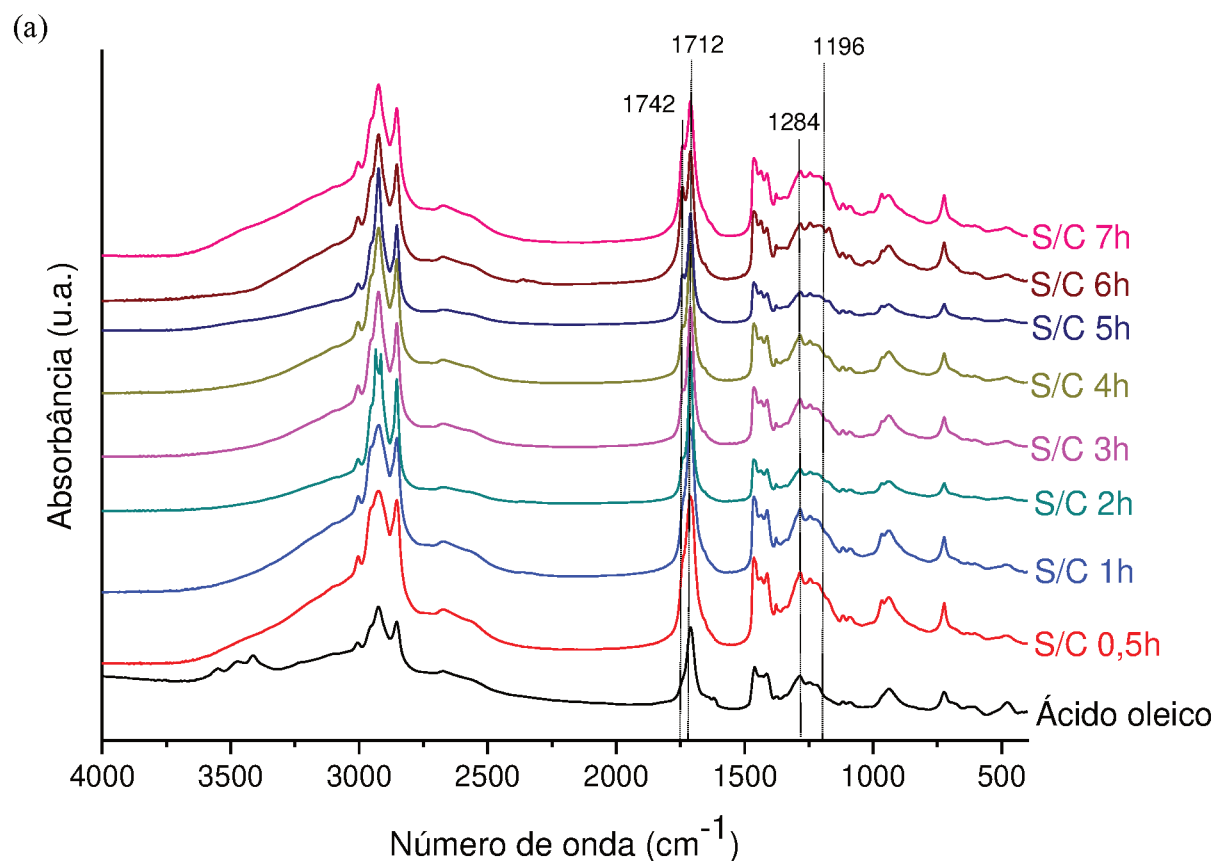
Fonte: Elaboração Própria.

Figura 67: Espectros de FTIR das amostras de biodiesel obtidas empregando a Amberlyst 15 (Amb.) como catalisador em tempos reacionais variando de 0,5 a 7h (a) e ampliação da região correspondente à banda de carbonila do éster e do ácido carboxílico (b).



Fonte: Elaboração Própria.

Figura 68: Espectros de FTIR das amostras de biodiesel obtidas sem adição de catalisador (S/C) em tempos reacionais variando de 0,5 a 7h (a) e ampliação da região correspondente à banda de carbonila do éster e do ácido carboxílico (b).



Fonte: Elaboração Própria.

Os espectros de infravermelho dos produtos das reações catalisadas pelo PPS2 e pela resina comercial Amberlyst 15, apresentados nas Figuras 66 e 67, respectivamente, evidenciam que a banda em  $1742\text{ cm}^{-1}$ , correspondente à ligação C=O dos ésteres, e a banda típica de éster metílico, localizada em  $1196\text{ cm}^{-1}$ , estão presentes em todos os espectros, indicando a formação de oleato de metila. Em contrapartida, as alterações nos espectros dos produtos obtidos pelas reações não catalisadas, em comparação ao espectro do ácido oleico, Figura 68 (a), são pouco perceptíveis, evidenciando baixa conversão em éster, assim como foi observado nas reações não catalisadas realizadas nas melhores condições encontradas para o PPS1 (Figura 64), o que reforça a excelente atividade catalítica do polipropileno sulfonado. A ampliação da região do estiramento do grupo carbonila para as reações catalisadas pelo PPS2, Figura 66 (b), mostra que em 5 horas de reação, apenas a banda referente ao éster metílico é visualizada, o que indica que o produto é formado majoritariamente por oleato de metila. Já a Figura 67 (b), retrata que a conversão das reações utilizando a Amberlyst 15 como catalisador ocorreu de forma parcial em todos os tempos estudados, sendo maior em 7 horas de reação, enquanto a Figura 68 (b) mostra que a banda em  $1742\text{ cm}^{-1}$ , característica do grupo éster, aparece apenas como um “ombro” da banda em  $1712\text{ cm}^{-1}$  para os produtos das reações não catalisadas, indicando que o biodiesel formado é mínimo.

Comparando as Figuras 62 (b) e 66 (b), observa-se que para o PPS2, em todos os tempos de reação, há um deslocamento mais significativo da banda de  $1712$  para  $1742\text{ cm}^{-1}$ . Isso indica uma maior conversão do ácido oleico em oleato de metila para essas reações, em virtude dos maiores valores de CTI, teor de enxofre e grau de sulfonação do catalisador empregado.

Os espectros de FTIR de todos os ésteres metílicos produzidos e apresentados nessa Seção foram utilizados também para determinar quantitativamente a conversão dessas reações. Os resultados encontrados, assim como aqueles obtidos a partir da determinação do índice de acidez, seguem apresentados na Tabela 39.

Tabela 39: Análise quantitativa realizada a partir dos espectros de FTIR e da determinação do índice de acidez dos produtos da esterificação obtidos a 100 °C, razão molar A:AO 19,5:1 e 4% m/m de catalisador (quando utilizado).

<b>Catalisador</b>	<b>Tempo de Reação (h)</b>	<b>Conversão por FTIR (%)</b>	<b>Conversão por IA (%)</b>
PPS2	0,5	50,01	47,88 ± 1,02
	1	55,95	58,46 ± 1,43
	2	63,68	71,34 ± 0,95
	3	63,84	77,99 ± 0,64
	4	88,16	93,01 ± 0,73
	5	91,67	96,56 ± 1,01
	6	89,14	96,50 ± 1,18
	7	86,61	88,59 ± 0,75
Amberlyst 15	0,5	47,34	41,69 ± 0,64
	1	47,79	43,31 ± 0,72
	2	54,11	55,53 ± 1,13
	3	56,75	62,48 ± 1,26
	4	57,70	63,34 ± 0,44
	5	62,17	67,81 ± 1,07
	6	66,84	72,88 ± 0,97
	7	69,19	79,63 ± 1,18
Sem catalisador	0,5	14,29	0,56 ± 0,12
	1	17,09	2,82 ± 0,45
	2	23,88	3,29 ± 0,31
	3	29,36	3,64 ± 0,19
	4	30,51	4,00 ± 0,26
	5	36,96	7,03 ± 0,61
	6	42,75	9,09 ± 0,91
	7	40,80	8,15 ± 0,87

Fonte: Elaboração Própria.

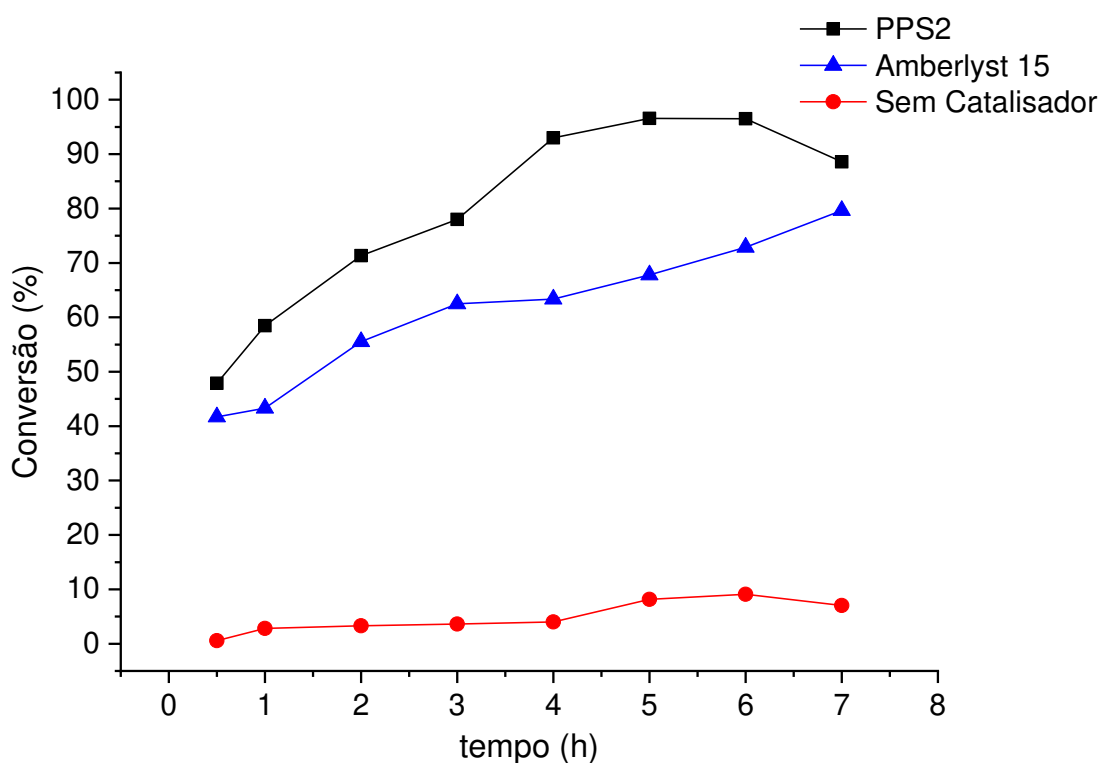
Assim como observado na Tabela 38, os resultados de conversão obtidos por FTIR e IA, mostrados na Tabela 39, são numericamente diferentes, porém mantêm uma tendência nos valores encontrados. A discrepância maior nos resultados também ocorre para o processo não catalisado, tendo em vista que nessa condição experimental a banda característica do estiramento do grupo carbonila do éster aparece apenas como um “ombro” da banda característica do ácido carboxílico, dificultando então a determinação da contribuição de cada uma delas para o resultado. Portanto, assim como realizado na Seção anterior, os aspectos quantitativos da conversão dessas reações serão discutidos utilizando os resultados obtidos pela determinação do índice de acidez.

Os resultados dispostos na Tabela 39 e graficados na Figura 69, demonstraram que o PPS2 catalisou eficientemente a reação de esterificação metílica do ácido oleico, promovendo uma conversão de 96,56% em 5 horas de reação. Observa-se também que a resina comercial Amberlyst 15 possui desempenho catalítico inferior ao material produzido, em toda a faixa de tempo estudada, e que as conversões das reações não catalisadas foram muito inferiores às encontradas para as reações catalisadas, indicando o grande potencial do PPS2 como catalisador do processo.

É importante destacar que a atividade catalítica do PP virgem também foi estudada, nas duas melhores condições reacionais empregadas, e os valores de conversões obtidos foram equivalentes aos das reações sem adição de catalisador. Isso demonstra que o polipropileno não sulfonado é incapaz de promover altas conversões de AGL na reação de esterificação, já que não possui locais ácidos disponíveis (CTI e GS iguais a zero), e destaca a eficácia do processo de modificação química, tornando os materiais sulfonados altamente ativos.



Figura 69: Comparativo dos resultados de conversão das reações realizadas a 100 °C, razão mola A:AO 19,5:1, em tempos reacionais de 0,5 a 7h, com 4% de catalisador, quando utilizado.



Fonte: Elaboração Própria.

### 5.5.4.3. Estudo Cinético das Reações de Esterificação Catalisadas pelo PPS1 e PPS2 nas Melhores Condições Experimentais Encontradas

O estudo da cinético das reações é fundamental para determinar a taxa de produção, o consumo de energia e para minimização dos custos, influenciando diretamente na aplicabilidade industrial do processo (ZHANG *et al.*, 2012). Embora as reações que envolvam catalisadores sólidos sejam mais complexas que um mecanismo de reação elementar encontrado em catálise homogênea, e existam diversos fenômenos físicos e químicos, além de transferência de massa e difusão que afetam a taxa de reação, o passo limitante da cinética pode ser a reação química que ocorre na superfície (RODRIGUES, 2018). Dessa maneira, muitos trabalhos reportados na literatura conseguiram descrever o comportamento cinético de reações heterogêneas empregando modelos mais simples, como os modelos pseudo-homogêneos de primeira e segunda ordem (NASCIMENTO *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2013; GURAV; NANDIWALE; BOKADEA, 2014; LUX *et al.*, 2015; FLORENT *et al.*, 2016; MAHTO *et al.*, 2016; MA *et al.*, 2017; TARAKCI e ILGEN, 2018).

Neste trabalho, as reações de esterificação catalisadas pelo PPS1 e PPS2, realizadas nas melhores condições experimentais encontradas, foram avaliadas considerando os modelos de pseudo primeira e segunda ordem, com o objetivo de descrever o modelo cinético que melhor se ajustava aos dados experimentais obtidos. O estudo cinético foi realizado no intervalo de tempo de 0,5 a 3 horas, para as reações em que os parâmetros experimentais empregados foram os melhores obtidos para as reações catalisadas pelo PPS1, e no intervalo de 0,5 a 5 horas, para as reações realizadas nas condições ideais para o PPS2, tendo em vista as conversões máximas obtidas para cada material. Os valores de conversão das reações utilizados para a descrição do melhor modelo cinético foram os obtidos pela determinação do índice de acidez, retratados nas Tabelas 38 e 39 e Figuras 65 e 69.

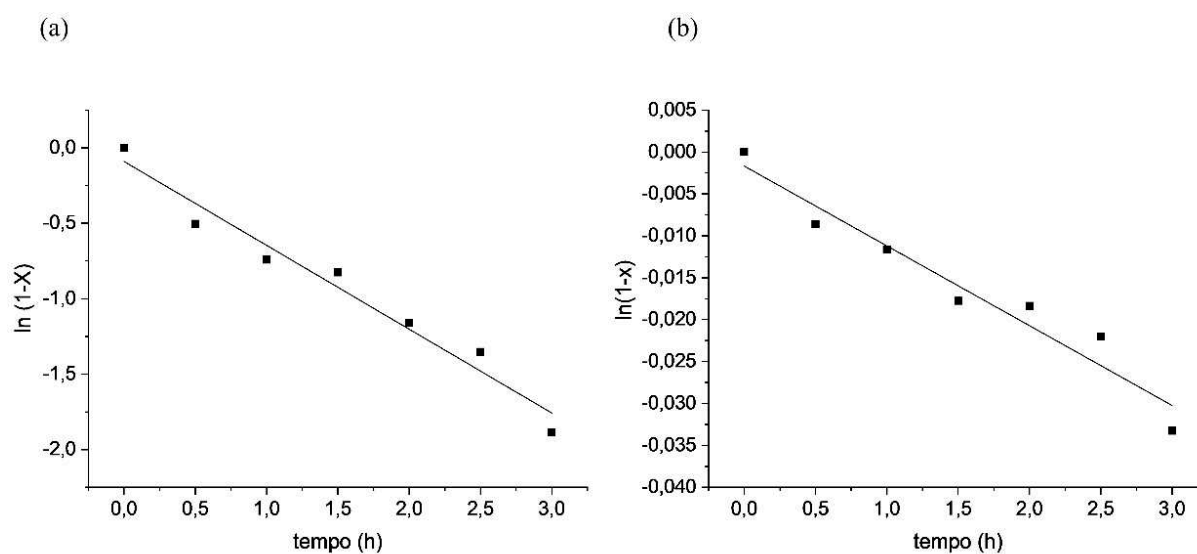
#### **5.5.4.3.1. Reações de Esterificação nas Condições Ideais para o PPS1**

Considerando a esterificação representada na Figura 19 e admitindo uma produção de 100% de OM, tem-se uma  $[AO] = (1-x)$ , sendo  $x$  o grau de conversão e a  $[AO]_0 = 1$ . Logo, para o modelo cinético de pseudo primeira ordem, a Equação 7 pode ser reescrita como:

$$\ln(1-x) = -kt \quad (0 \leq x \leq 1) \quad (25)$$

O ajuste linear dos dados cinéticos, considerando a Equação 25, para as reações catalisadas com 5% (m/m) de PPS1 e não catalisadas, realizadas a 90 °C com uma razão molar álcool:ácido oleico de 10:1, seguem apresentados na Figura 70.

Figura 70: Ajuste linear dos dados cinéticos das reações catalisadas pelo PPS1 (a) e não catalisadas (b) em função do tempo, considerando o modelo de pseudo primeira ordem.



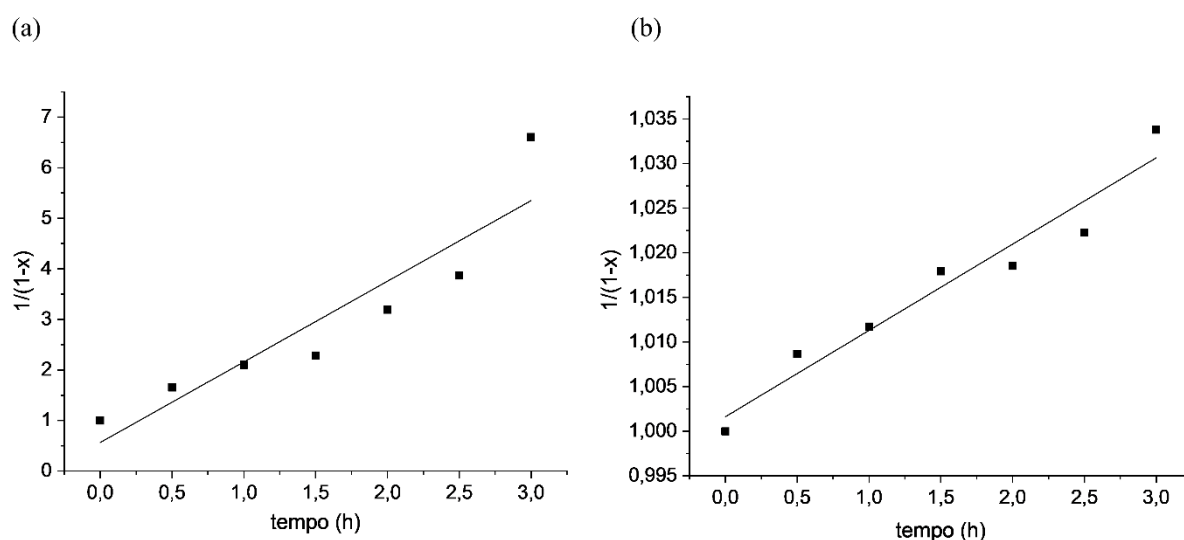
Fonte: Elaboração Própria.

Considerando agora que as reações de esterificação seguem o modelo cinético de pseudo segunda ordem e que  $[AO] = (1-x)$  e  $[AO]_0 = 1$ , a Equação 12 passa a ser:

$$\frac{1}{(1-x)} = 1+kt \quad (0 \leq x \leq 1) \quad (26)$$

O ajuste linear dos dados cinéticos, considerando a Equação 26, para as reações catalisadas com 5% (m/m) de PPS1 e não catalisadas, realizadas a 90 °C, com uma razão molar álcool:ácido oleico de 10:1, seguem apresentados na Figura 71.

Figura 71: Ajuste linear dos dados cinéticos das reações catalisadas pelo PPS1 (a) e não catalisadas (b) em função do tempo, considerando o modelo de pseudo segunda ordem.



Fonte: Elaboração Própria.

Considerando os resultados obtidos através do ajuste linear dos dados cinéticos das reações realizadas nas condições ideais para o PPS1, mostrados nas Figuras 70 e 71, seguem apresentados na Tabela 40, os valores das constantes de velocidade das reações obtidas considerando os modelos de pseudo primeira e segunda ordem e os valores do coeficiente de determinação ajustado ( $R^2$ ) para cada uma delas.

Tabela 40: Resultados obtidos através do ajuste linear dos dados cinéticos das reações realizadas nas condições ideais para o PPS1 em função do tempo, considerando os modelos de pseudo 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> ordem.

Catalisador	Modelo	k	$R^2$
PPS1	Pseudo 1 <sup>a</sup> ordem	0,5558 h <sup>-1</sup>	0,957
	Pseudo 2 <sup>a</sup> ordem	1,5953 L mol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	0,822
Sem catalisador	Pseudo 1 <sup>a</sup> ordem	0,0095 h <sup>-1</sup>	0,933
	Pseudo 2 <sup>a</sup> ordem	0,0097 L mol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	0,932

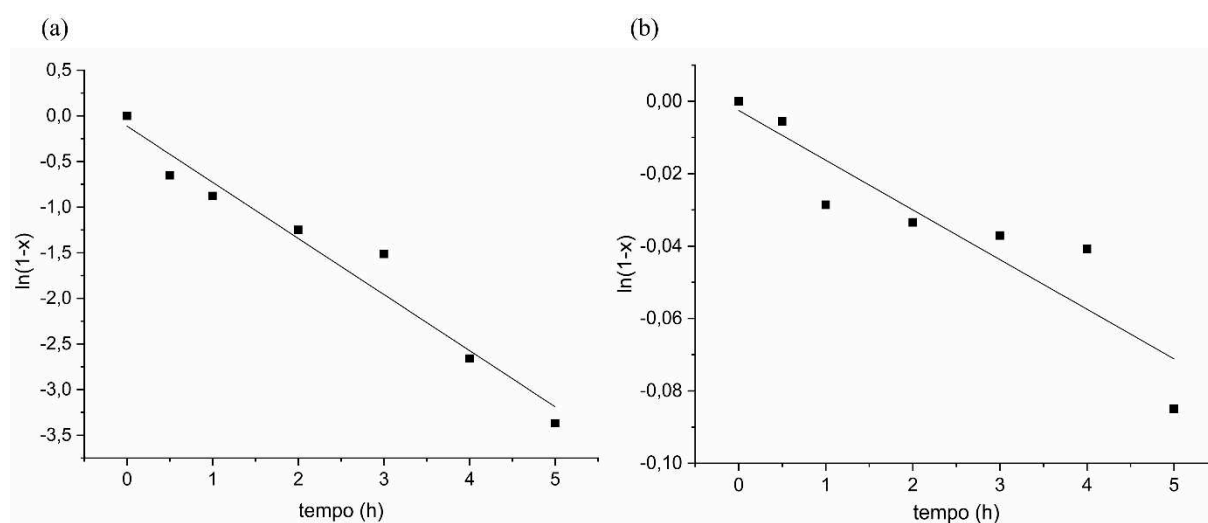
Fonte: Elaboração Própria.

A qualidade do ajuste linear pode ser avaliada através do coeficiente de determinação e este fator foi empregado para decidir o melhor modelo para os sistemas estudados (CARDOSO, 2011; SOBREIRA, 2016; RODRIGUES, 2018). Conclui-se então, que o modelo de pseudo primeira ordem é o melhor ajustado para a esterificação utilizando o PPS1 como catalisador, com o  $R^2$  de 0,957. Isso significa que o modelo proposto conseguiu explicar 95,7% da variabilidade dos dados, podendo então ser empregado para definir o parâmetro cinético  $k$ . Nesse modelo, a constante de velocidade para a reação catalisada com o PPS1, conforme mostrado na Tabela 40, é 58,51 vezes superior ao valor encontrado para a reação de esterificação do ácido oleico não catalisada realizada nas mesmas condições, cujo valor encontrado foi de  $0,0095 \text{ h}^{-1}$ , demonstrando a eficiência catalítica do material produzido no sistema estudado.

#### 5.5.4.3.2. Reações de Esterificação nas Condições Ideais para o PPS2

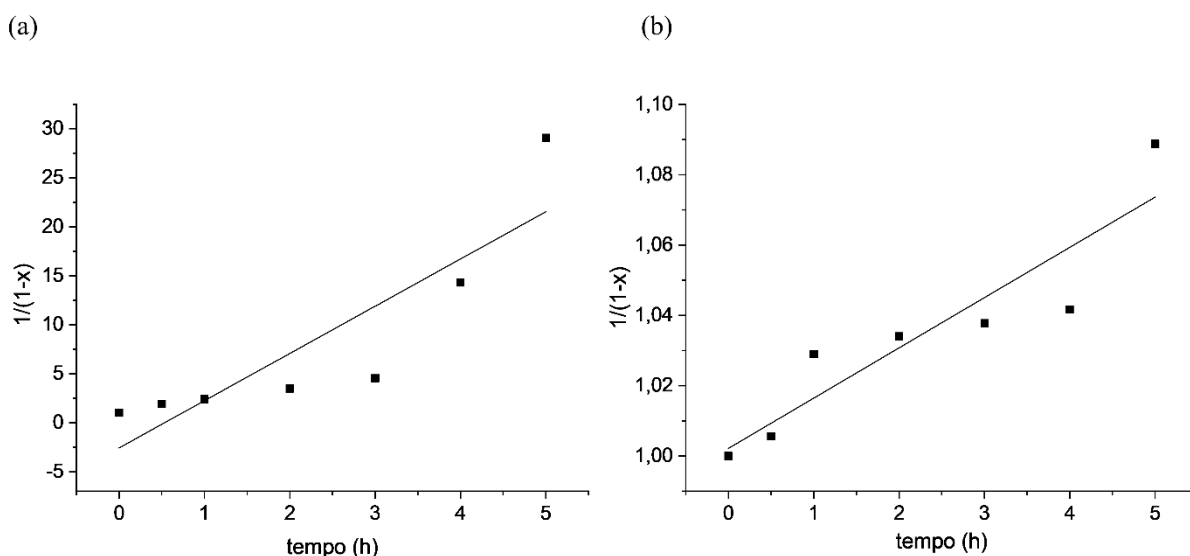
O ajuste linear dos dados cinéticos para as reações catalisadas com 4% (m/m) de PPS2 e não catalisadas, realizadas a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  com uma razão molar álcool:ácido oleico de 19,5:1, considerando os modelos de pseudo primeira e segunda ordem (Equações 25 e 26), seguem apresentados nas Figuras 72 e 73, respectivamente.

Figura 72: Ajuste linear dos dados cinéticos das reações catalisadas pelo PPS2 (a) e não catalisadas (b) em função do tempo, considerando o modelo de pseudo primeira ordem.



Fonte: Elaboração Própria.

Figura 73: Ajuste linear dos dados cinéticos das reações catalisadas pelo PPS2 (a) e não catalisadas (b) em função do tempo, considerando o modelo de pseudo segunda ordem.



Fonte: Elaboração Própria.

Considerando os resultados obtidos através do ajuste linear dos dados cinéticos das reações realizadas nas condições ideais para o PPS2, mostrados nas Figuras 72 e 73, seguem apresentados na Tabela 41, os valores das constantes de velocidade das reações obtidas considerando os modelos de pseudo primeira e segunda ordem e os valores do coeficiente de determinação ajustado ( $R^2$ ) para cada uma delas.

Tabela 41: Resultados obtidos através do ajuste linear dos dados cinéticos das reações realizadas nas condições ideais para o PPS2 em função do tempo, considerando os modelos de pseudo 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> ordem.

Catalisador	Modelo	k	$R^2$
PPS2	Pseudo 1 <sup>a</sup> ordem	0,6152 h <sup>-1</sup>	0,951
	Pseudo 2 <sup>a</sup> ordem	4,8222 L mol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	0,722
Sem catalisador	Pseudo 1 <sup>a</sup> ordem	0,0137 h <sup>-1</sup>	0,819
	Pseudo 2 <sup>a</sup> ordem	0,0142 L mol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	0,815

Fonte: Elaboração Própria.

Assim como observado para as reações catalisadas pelo PPS1, o modelo de pseudo primeira ordem é o melhor ajustado para a esterificação utilizando o PPS2 como catalisador, com o  $R^2$  de 0,951. Isso significa que o modelo proposto conseguiu explicar 95,1% da variabilidade dos dados, podendo ser utilizado para definir o parâmetro cinético  $k$ . Nesse modelo, a constante de velocidade para a reação catalisada com o material sulfonado, de acordo com os dados apresentados na Tabela 41, é 44,91 vezes maior que o valor encontrado para a reação não catalisada realizada em condições equivalentes. Esses resultados demonstraram a eficiência catalítica do PPS2 e a viabilidade de utilizá-lo como catalisador heterogêneo em reações de esterificação do ácido oleico com metanol.

Na literatura também é possível encontrar trabalhos que estudaram a esterificação de ácidos graxos com catalisadores heterogêneos sulfonados, e assim como os resultados apontados nesse estudo, concluíram que o melhor ajuste para a reação é obtido quando o modelo de pseudo primeira ordem é considerado. Nascimento *et al.* (2011), por exemplo, utilizaram metacaulinita ativada com ácido sulfúrico como catalisador heterogêneo na esterificação do ácido oleico e metanol, e os resultados de conversão se ajustaram para o modelo cinético de pseudo primeira ordem. Mahto *et al.* (2016) estudaram a utilização de óxido de grafeno sulfonado na esterificação do ácido oleico com metanol e os resultados revelaram que a reação seguiu a cinética de pseudo primeira ordem em todas as temperaturas testadas (70, 80 e 90 °C). Tarakci e Ilgen (2018) realizaram o estudo cinético da reação de esterificação do ácido oleico com metanol utilizando  $Zr(SO_4)_2$  como catalisador heterogêneo, e concluíram que o modelo pseudo-homogêneo de primeira ordem foi o mais apropriado para o sistema estudado. Dessa forma, constatou-se que o modelo pseudo-homogêneo de primeira ordem se adequa na descrição da cinética de sistemas heterogêneos que fazem uso de resinas de troca iônica sulfonadas e visam a produção de oleato de metila.

#### **5.5.4.4. Reutilização dos Catalisadores Poliméricos Sulfonados**

##### **5.5.4.4.1. Ensaios de Reuso com os Catalisadores sem Tratamento**

A possibilidade de reuso dos catalisadores heterogêneos é um dos fatores que despertam o interesse no estudo do seu emprego em reações de esterificação, além da busca por materiais análogos às resinas sulfonadas comerciais, que apresentam altos custos (SOLDI, 2006). A capacidade de recuperação de uma mesma amostra de PPS1 e PPS2 foi testada inicialmente aplicando-as em um segundo ciclo, sem nenhuma etapa de tratamento anterior, nas melhores

condições experimentais encontradas para cada material. Os resultados obtidos para as conversões dessas reações, determinados pelo índice de acidez, seguem apresentados na Tabela 42.

Tabela 42: Efeito da reutilização dos catalisadores poliméricos sulfonados, sem nenhuma etapa de regeneração, sobre a conversão do ácido oleico em ésteres metílicos.

Catalisador	Ciclo	Conversão (%)
PPS1	1	84,86 ± 1,04
	2	58,37 ± 0,67
PPS2	1	96,56 ± 1,01
	2	77,92 ± 0,83

Fonte: Elaboração Própria.

Os resultados apresentados na Tabela 42 mostraram, em diferentes proporções, um decréscimo no desempenho para os dois materiais reutilizados sem tratamento prévio. Como observado, o PPS2 se mostrou mais estável, visto que a conversão obtida no segundo ciclo de reação foi 19,30% menor que a encontrada para a primeira reação, enquanto a redução da atividade catalítica do PPS1 foi de 31,22%. A desativação parcial dos materiais sulfonados após o primeiro ciclo de reação ocorreu provavelmente devido a inativação dos grupos ativos nas estruturas poliméricas por bloqueio dos sítios pelo ácido oleico ou oleato de metila e/ou pela lixiviação de locais ácidos da superfície dos catalisadores (GONZÁLEZ *et al.*, 2017). A redução da atividade catalítica de materiais poliméricos sulfonados após o primeiro ciclo de reação também foi observada em outros trabalhos da literatura. Alcañiz-Monge, Trautwein e Marco-Lozar (2013) estudaram a aplicação de diferentes heteropoliácidos suportados em fibras de carvão ativado como catalisadores na reação de esterificação do ácido palmítico e observaram que ao reutilizá-los, sem qualquer regeneração da fase ativa, a atividade catalítica das amostras diminuiu e foi dependente da temperatura empregada na reação. González *et al.* (2017) avaliaram a reusabilidade de um catalisador derivado de biomassa lignocelulósica em reações visando a produção de biodiesel e verificaram também que o material não lavado apresentou uma redução significativa de eficiência já no segundo ciclo reacional, enquanto a lavagem com hexano melhorou notavelmente o desempenho do catalisador.



#### 5.5.4.4.1.1. Caracterização dos Catalisadores Reciclados sem Tratamento

Segundo WANG *et al.* (2007), um dos maiores problemas de catalisadores heterogêneos é a rápida desativação dos sítios ácidos mesmo no primeiro reuso. Para investigar as possíveis causas da perda de eficiência do PPS1 e PPS2, medidas de CTI, determinação do teor de enxofre por EDS, caracterização por FTIR e por Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas (CG-MS) foram realizadas com os materiais após serem submetidos ao primeiro ciclo de reação. A Tabela 43 apresenta os resultados de CTI e porcentagem de enxofre, indicando os valores dos polímeros antes de serem submetidos aos ciclos que estão relacionados.

Tabela 43: Capacidade de troca iônica e teor de enxofre dos catalisadores sulfonados submetidos aos dois ciclos sequenciais de reação, sem tratamento prévio.

Catalisador	Ciclo	CTI (meq g <sup>-1</sup> )	Teor de S (%)
PPS1	1	0,7211 ± 0,0130	4,30
	2	0,3781 ± 0,0191	3,08
PPS2	1	1,4888 ± 0,0160	6,43
	2	1,0190 ± 0,0125	5,09

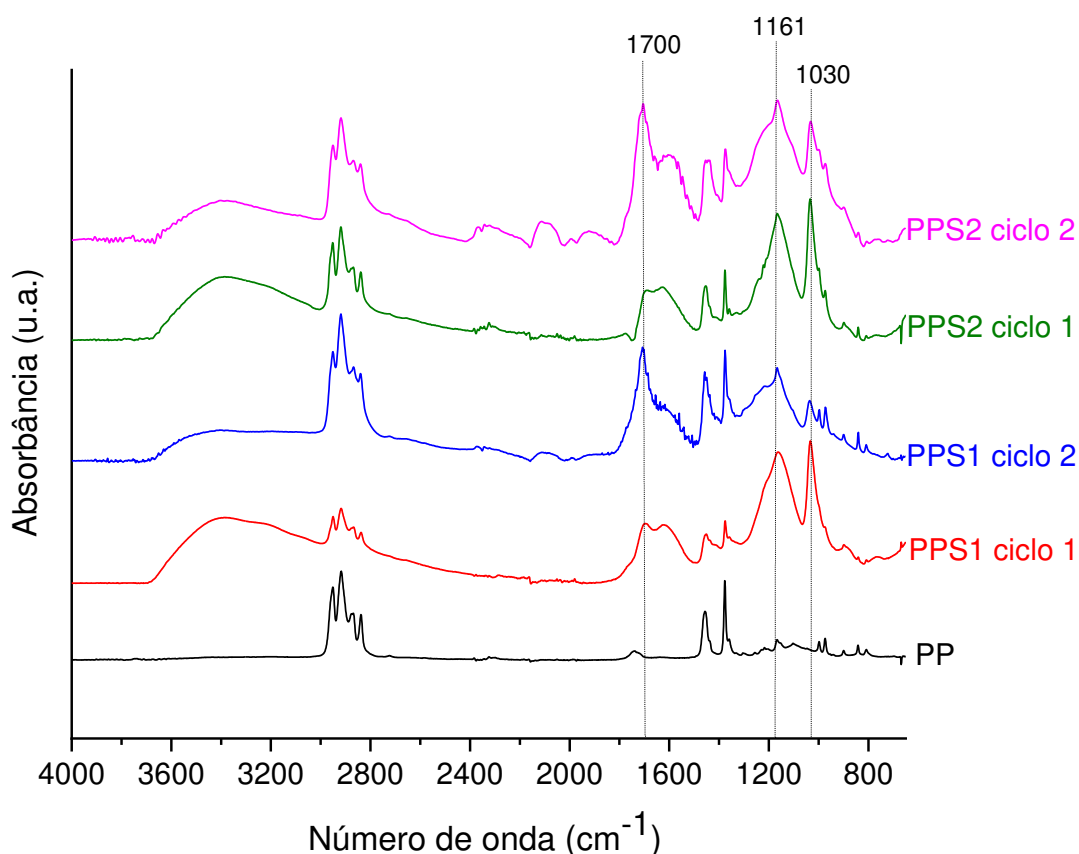
Fonte: Elaboração Própria.

Como observado na Tabela 43, a CTI e o teor de enxofre do PPS2 reciclado (ciclo 2), em comparação à amostra do ciclo 1, decresceram 31,56% e 20,84%, respectivamente, enquanto a redução para o PPS1 no ensaio de reuso foi na ordem de 47,57% na CTI e de 28,37% no teor de enxofre. A menor quantidade de grupos ionizáveis disponíveis no PPS1 para catalisar a reação no ciclo 2 justifica a queda expressiva na conversão dessa reação, conforme resultados mostrados na Tabela 42. Essas reduções observadas no teor de enxofre e CTI das amostras sulfonadas após serem recicladas podem estar relacionadas a perda de grupos sulfônicos durante a esterificação, desativação dos grupos ativos na estrutura polimérica por bloqueio dos sítios pelos reagentes e/ou produtos da reação, ou até mesmo uma combinação desses mecanismos de desativação (LEE; WILSON, 2015; PIMENTEL, 2015; LIU *et al.*, 2020).

Os espectros de FTIR dos catalisadores sulfonados, PPS1 e PPS2, após utilização no primeiro ciclo de reação, seguem apresentados na Figura 74. Para avaliar possíveis mudanças estruturais após a reação de esterificação, os espectros das amostras utilizadas (ciclo 2) foram

comparados aos espectros dos catalisadores sulfonados frescos (pós síntese – ciclo 1) e ao do polipropileno virgem.

Figura 74: Espectros de infravermelho do PP e das amostras PPS1 e PPS2 submetidas ao primeiro e segundo ciclo de reação, sem tratamento prévio.



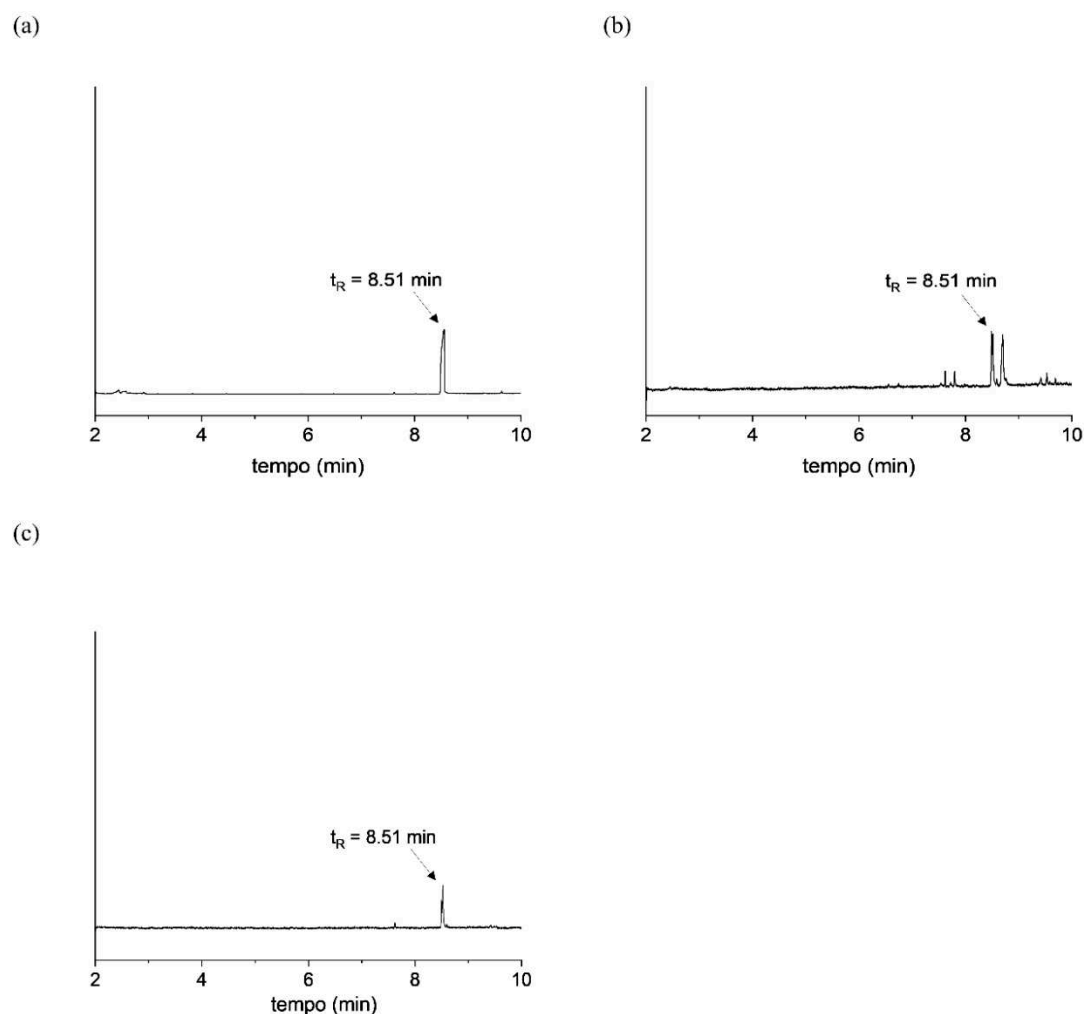
Fonte: Elaboração Própria.

Observa-se na Figura 74, que mesmo após um ciclo de reação, as amostras reutilizadas apresentam as bandas características dos grupos sulfônicos ( $1161 \text{ cm}^{-1}$  e  $1030 \text{ cm}^{-1}$ ), indicando que os sítios ativos ainda permanecem incorporados à estrutura dos polímeros. Porém, é possível identificar uma redução na intensidade dessas bandas após os ciclos, que sugere que ocorreu o desprendimento parcial dos grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  ligados ao polipropileno durante a reação de esterificação (GONZÁLEZ, 2017; CIDEREIRA *et al.*, 2018; TANG *et al.*, 2019; CORRÊA *et al.*, 2020), reduzindo assim a atividade catalítica dos materiais. Esses espectros também revelam uma mudança do perfil da banda de absorção do grupo carbonila, localizada em aproximadamente  $1700 \text{ cm}^{-1}$ , que pode ser um indicativo da adsorção de resíduos orgânicos (ácido oleico e/ou oleato de metila) na superfície dos catalisadores, que também contribui para

a perda de eficiência dos materiais ao longo dos ciclos, já que os grupos sulfônicos, mesmo presentes, não estarão mais acessíveis para atuarem como sítios ativos. Essas observações estão de acordo com as reduções nos valores de CTI e teor de enxofre das amostras reutilizadas, bem como com a diminuição da conversão das reações catalisadas pelas amostras recicladas.

Os extratos metanólicos das amostras de PPS1 e PPS2 utilizadas no primeiro ciclo de reação foram avaliados por CG-MS, com o objetivo de verificar a existência de produtos e/ou reagentes aderidos à superfície dos catalisadores. Na Figura 75 são apresentados os cromatogramas obtidos, juntamente com o cromatograma do padrão oleato de metila para comparação.

Figura 75: Cromatogramas do padrão oleato de metila (a) e dos extratos metanólicos do PPS1 (b) e PPS2 (c) reutilizados sem tratamento prévio.

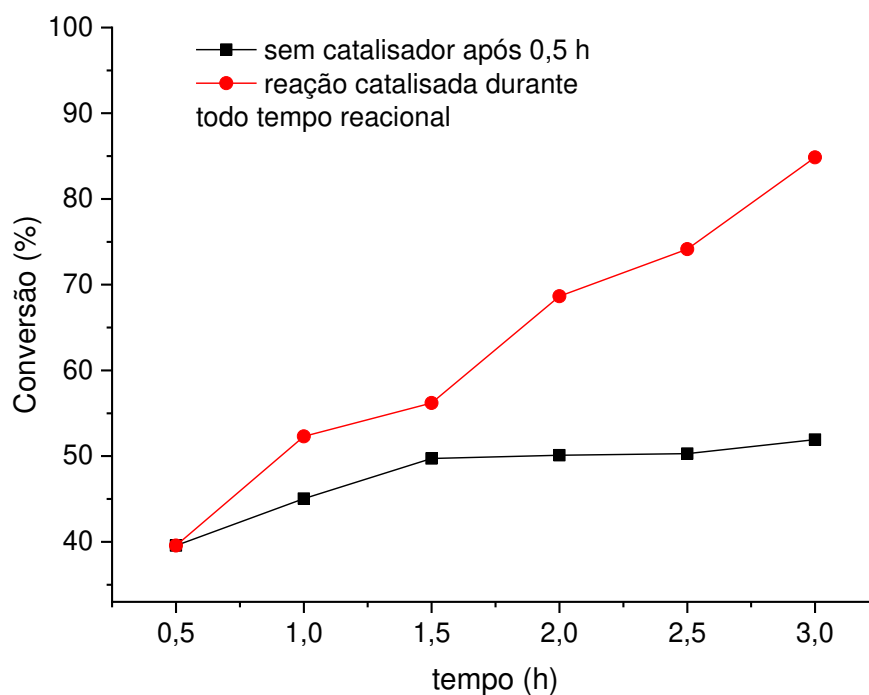


Fonte: Elaboração Própria.

Ao analisar os cromatogramas obtidos para os extratos metanólicos do PPS1 e PPS2 reutilizados, Figura 75 (b) e (c), observa-se um pico no tempo de retenção ( $t_R$ ) de 8,51 min, característico do oleato de metila, conforme visualizado no cromatograma do padrão desse composto (Figura 75 (a)). Isso mostra que o produto de esterificação estava aderido à superfície dos catalisadores e parte dele foi removida no extrato metanólico, indicando que a redução da atividade catalítica dos materiais nos ensaios de reuso pode ser atribuída à blindagem parcial dos grupos ácidos da estrutura polimérica pelo oleato de metila, que dificulta o acesso dos reagentes aos sítios ativos e, portanto, diminuiu a conversão da reação (TANG *et al.*, 2019). Soldi *et al.* (2009), Zhu *et al.* (2010), González *et al.* (2017) e Niu *et al.* (2018) também observaram que a perda de eficiência dos seus catalisadores sulfonados, após ciclos sucessivos de reação, estava relacionada, principalmente, a inacessibilidade dos grupos ativos dos materiais devido ao bloqueio pelos reagentes e produtos da reação. Segundo os autores, os materiais sulfonados são catalisadores muito estáveis para a esterificação, e, em geral, os grupos sulfônicos que estão covalentemente ligados aos materiais poliméricos não são lixiviados facilmente.

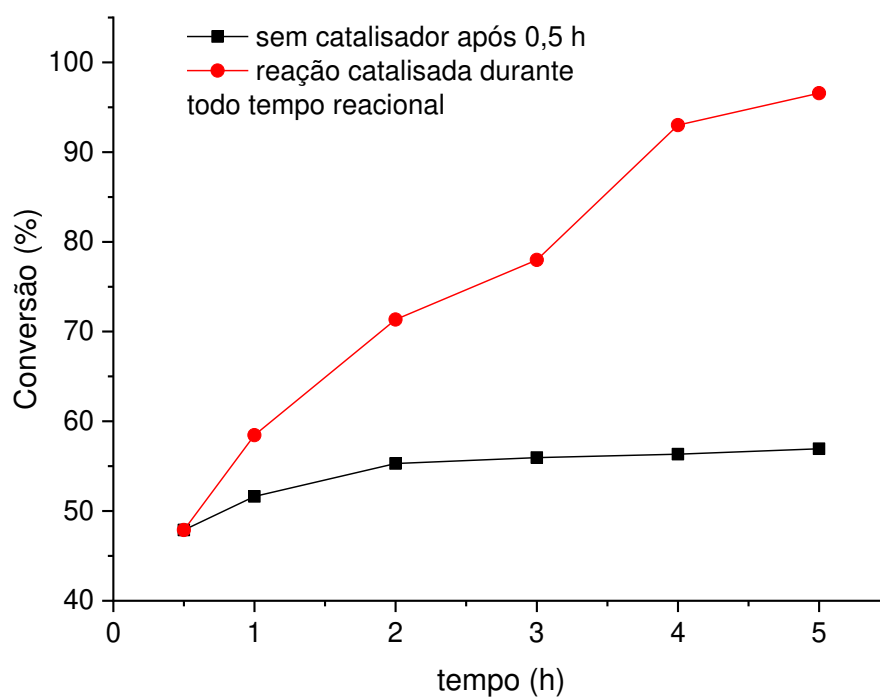
A lixiviação de um catalisador está associada, geralmente, com sua mudança de fase. Ou seja, as espécies ativas do material sólido insolúvel migram lentamente em solução por algum mecanismo, talvez envolvendo quebra de ligações, comprometendo então a sua reutilização. Quando o catalisador lixivia e migra para a fase dos reagentes e produtos, o sistema sem catalisador sólido deve apresentar alguma atividade catalítica. Assim, um processo eficiente que permite avaliar se o catalisador sofreu ou não lixiviação é removê-lo do meio reacional e continuar a reação em sua ausência (CARDOSO, 2011; CIDEREIRA *et al.*, 2018; COSTA; RANGEL; CRUZ, 2019). As Figuras 76 e 77 exibem as curvas cinéticas obtidas a partir dos testes de lixiviação das reações catalisadas pelo PPS1 e PPS2, respectivamente, em comparação às curvas obtidas para as reações em contato com os catalisadores durante todo o tempo reacional. Os valores de conversões apresentados foram obtidos através da determinação do índice de acidez dos produtos das reações.

Figura 76: Teste de lixiviação utilizando o catalisador PPS1. Condições da reação: 90 °C; razão molar álcool:ácido oleico de 10:1 e 5% (m/m) de catalisador.



Fonte: Elaboração Própria.

Figura 77: Teste de lixiviação utilizando o catalisador PPS2. Condições da reação: 100 °C; razão molar álcool:ácido oleico de 19,5:1 e 4% (m/m) de catalisador.



Fonte: Elaboração Própria.

De acordo com os resultados obtidos nos testes de lixiviação, Figuras 76 e 77, descritos também na Tabela 44, foi possível observar que parte dos sítios ativos dos catalisadores migraram para o sistema reacional favorecendo a continuidade da reação, mesmo após remoção dos sólidos por filtração a quente, haja vista o ligeiro aumento na conversão das reações após 0,5 h. Observa-se também que as conversões encontradas nos testes de lixiviação para o PPS1 e PPS2, pouco se alteraram após 1,5 e 2 h, respectivamente, e que essas conversões são muito inferiores às máximas obtidas para as reações catalisadas durante todo o tempo reacional. Isso indica que apesar de ter havido uma migração das espécies ativas dos catalisadores para o meio reacional, devido, possivelmente, a quebra de ligações pelo contato do sólido com reagentes e produtos (CARDOSO, 2011), a lixiviação foi parcial e pouco expressiva, e a maioria dos sítios ativos ácidos ainda permanecem ligados aos catalisadores após as reações. Trabalhos desenvolvidos por Rao *et al.* (2011), Dehkhoda e Ellis (2013), Soltani *et al.* (2016), Liu *et al.* (2020) e Corrêa *et al.* (2020) também identificaram a ocorrência de lixiviação do componente ativo da superfície dos seus catalisadores, e alegaram que a redução da atividade catalítica nos ensaios de reuso realizados era atribuído principalmente a esse mecanismo de desativação.

Tabela 44: Conversões obtidas nos testes de lixiviação para as reações de esterificação catalisadas pelo PPS1 e PPS2.

Catalisador	Tempo de Reação (h)	Conversão (%)
PPS1	0,5	39,56 ± 0,61
	1	45,05 ± 0,34
	1,5	49,72 ± 0,93
	2	50,11 ± 0,44
	2,5	50,30 ± 0,36
	3	51,93 ± 0,81
PPS2	0,5	47,88 ± 1,02
	1	51,62 ± 0,76
	2	55,30 ± 0,91
	3	55,96 ± 0,84
	4	56,34 ± 1,06
	5	56,93 ± 0,68

Fonte: Elaboração Própria.

Levando em consideração que as reações não catalisadas, realizadas nas mesmas condições experimentais das reações catalisadas pelo PPS1 e PPS2, também convertem o ácido oleico em oleato de etila, conforme resultados mostrados nas Tabelas 38 e 39, pode-se inferir que o aumento da conversão após a retirada dos catalisadores não pode ser exclusivamente atribuído à lixiviação dos sítios ácidos, mas também à contribuição do processo não catalisado. Observa-se que, quando comparado ao teste de lixiviação do PPS2, a variação percentual entre as conversões inicial e final obtidas no teste do PPS1 foi maior, indicando que a amostra produzida com ácido sulfúrico concentrado lixivia mais facilmente, e, portanto, apresenta maiores reduções da CTI, teor de enxofre e um pior desempenho em reações de reuso, corroborando os resultados descritos nas Tabelas 42 e 43.

No caso de catalisadores contendo enxofre, a lixiviação dos grupos ácidos, além da contaminação do biodiesel, oxidação mais rápida e redução da eficiência catalítica (MENDONÇA *et al.*, 2019), se torna ainda mais preocupante, pois o aumento no teor desse elemento no biocombustível pode inviabilizar a sua comercialização se ultrapassar o limite máximo de 0,05% permitido pela ANP, conforme regulamenta a Resolução ANP nº 50 de 2013. Diante disso, os teores de enxofre das amostras de biodiesel produzidas no primeiro ciclo das reações catalisadas pelo PPS1 e PPS2 foram determinados, e os resultados obtidos seguem apresentados na Tabela 45, juntamente com o resultado da análise do ácido oleico para comparação.

Tabela 45: Concentração de enxofre obtida por FRX para as amostras de ácido oleico e biodiesel produzidas pelas reações de esterificação catalisadas pelo PPS1 e PPS2.

<b>Amostras</b>	<b>Concentração de S (%)</b>
Ácido oleico	0
Biodiesel (PPS1)	0,0048
Biodiesel (PPS2)	0,0030

Fonte: Elaboração Própria.

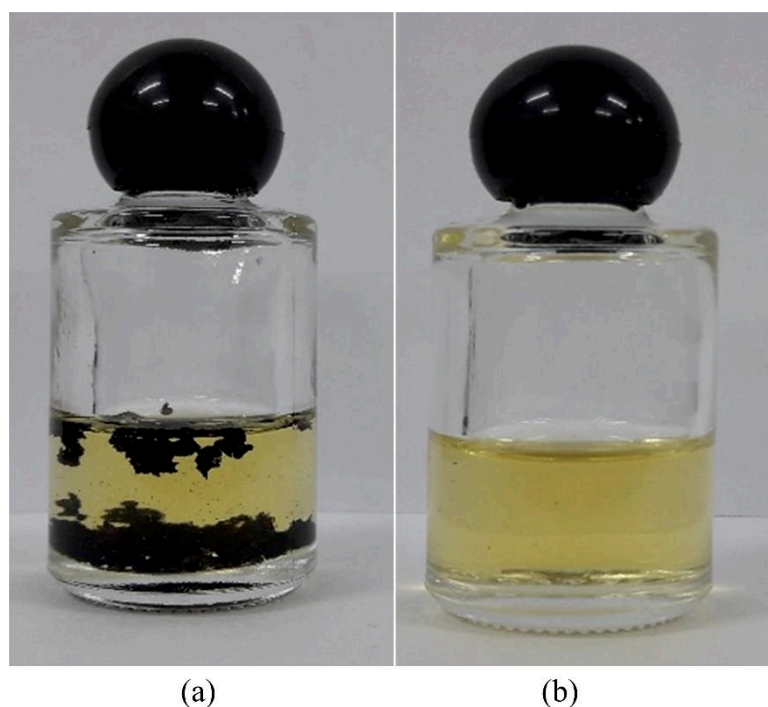
Observa-se que as amostras de biodiesel produzidas apresentaram em sua composição o elemento enxofre, diferentemente do ácido graxo de partida, confirmando então a migração parcial dos grupos sulfônicos da superfície dos catalisadores para o meio reacional, sendo esta mais pronunciada para o PPS1, haja vista a maior concentração de S, ratificando os resultados obtidos no teste de lixiviação (Tabela 44). Entretanto, conforme apresentado na Tabela 45, a

concentração de enxofre nas amostras de ésteres metílicos produzidas é pouco significativa, inferiores a 50 ppm, indicando a natureza predominantemente heterogênea das reações e a boa estabilidade dos materiais. Apesar da lixiviação parcial dos grupos sulfônicos da superfície dos catalisadores, a concentração de enxofre nas amostras de biodiesel sintetizadas está bem abaixo do limite máximo estabelecido pela ANP, mostrando então que os materiais estudados são adequados para a indústria de biodiesel.

Uma das maiores vantagens dos catalisadores heterogêneos sobre os homogêneos está relacionada ao tempo de vida prolongado do catalisador sólido para a produção de ésteres de metila, por exemplo. No entanto, a lixiviação e/ou o bloqueio dos sítios ácidos do catalisador podem causar sua desativação. Com base nas caracterizações realizadas com as amostras PPS1 e PPS2 recicladas, observou-se que os catalisadores são relativamente estáveis nas condições testadas e que o mecanismo predominante na perda de atividade catalítica está relacionado à redução da acessibilidade dos grupos ativos na estrutura polimérica por bloqueio dos sítios ácidos pelo produto da reação (oleato de metila). É importante ressaltar que os catalisadores PPS1 e PPS2 foram facilmente separados e filtrados, com perda mínima de massa, o que indica que não houve solubilização dos sólidos no meio reacional, conforme mostrado na Figura 78. Neste sentido, submeter os catalisadores à etapa de regeneração da fase ativa, anterior a reutilização, através de tratamentos com ácidos ou lavagens com solventes mais adequados é uma alternativa para manter a atividade catalítica dos materiais durante os ciclos sucessivos de reação (ALCAÑIZ-MONGE; TRAUTWEIN; MARCO-LOZAR, 2013; FLORES *et al.*, 2019; DECHAKHUMWAT *et al.*, 2020).



Figura 78: Amostra de biodiesel antes (a) e após filtração (b) do catalisador sólido ácido.

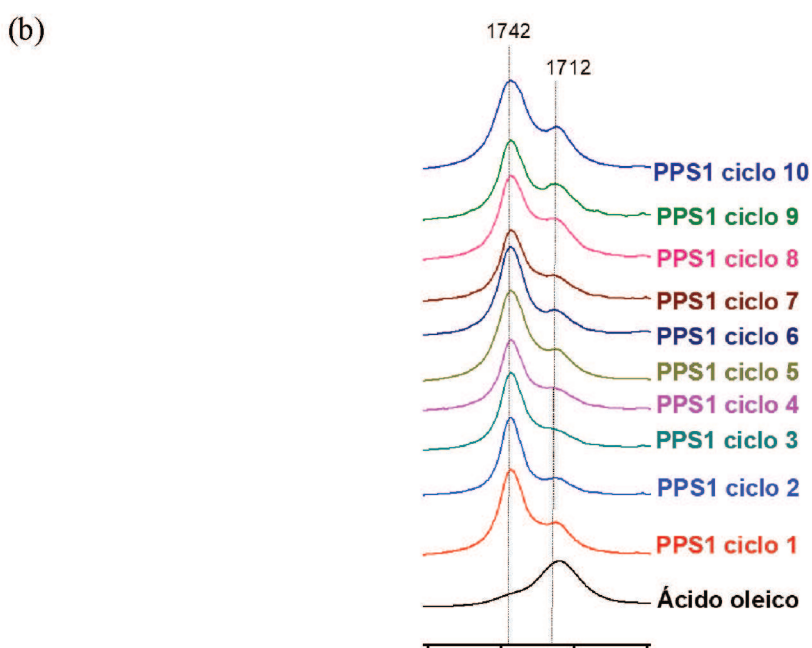
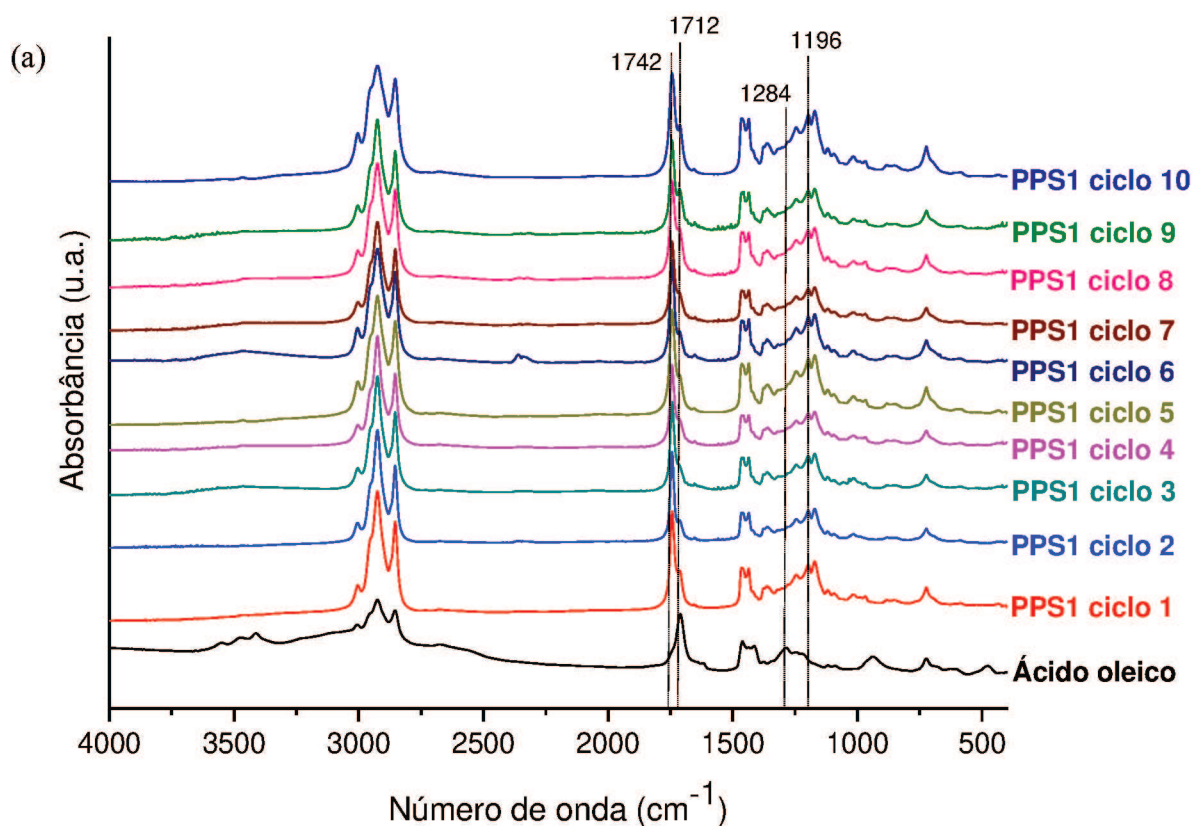


Fonte: Elaboração Própria.

#### 5.5.4.4.2. Ensaio de Reuso com os Catalisadores após Tratamento Ácido

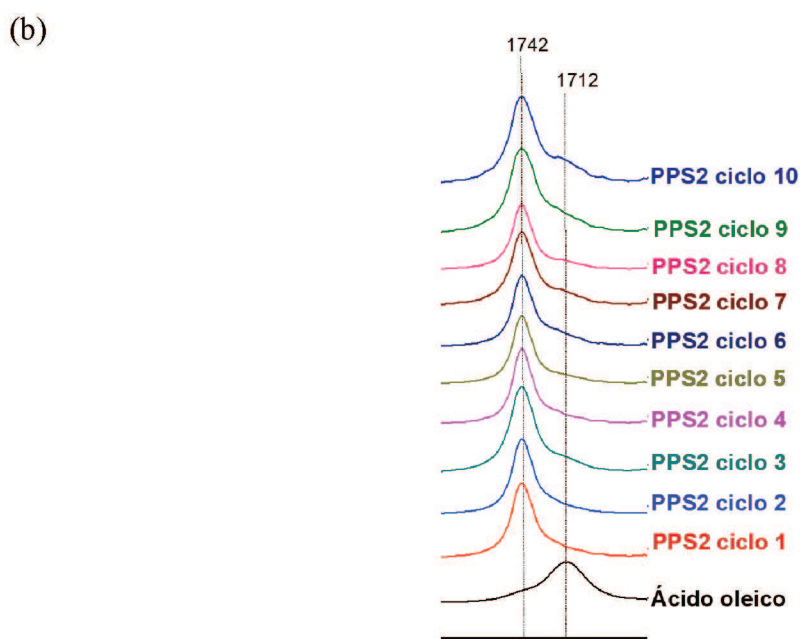
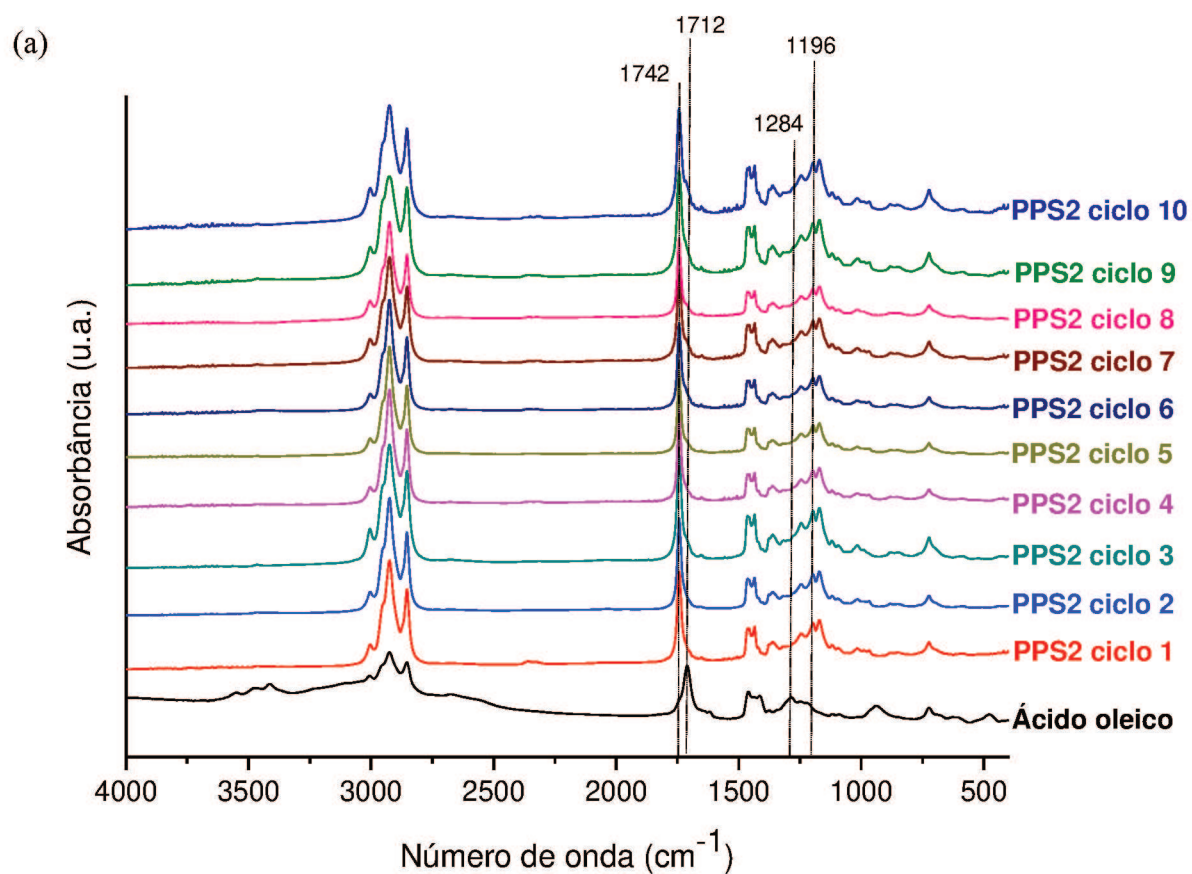
Tendo em vista que os ensaios de reuso realizados com os catalisadores sem tratamento resultaram em uma queda significativa de desempenho, e que as caracterizações indicaram que a desativação ocorre principalmente devido ao bloqueio dos sítios ácidos, novos ensaios foram executados submetendo os materiais, após cada ciclo de reação, a uma etapa de regeneração. Segundo Chen e Fang (2011) e Fu *et al.* (2015), uma melhora na estabilidade dos catalisadores ácidos é conseguida através da lavagem empregando ácido sulfúrico concentrado, seguido de secagem. Portanto, a capacidade de recuperação de uma mesma amostra de catalisador, após tratamento ácido, foi avaliada aplicando-a em dez ciclos sequenciais, nas melhores condições experimentais encontradas para cada material. As Figuras 79 e 80 apresentam os espectros de FTIR dos ésteres metílicos produzidos através desses ensaios para o PPS1 e PPS2, respectivamente.

Figura 79: Espectros de FTIR das amostras de biodiesel obtidas nos ensaios de reuso do PPS1, após tratamento ácido (a) e ampliação da região correspondente à banda de carbonila do éster e do ácido carboxílico (b). Condições operacionais: 90 °C; razão molar álcool:ácido oleico de 10:1, 5% (m/m) de catalisador e tempo reacional de 3 horas.



Fonte: Elaboração Própria.

Figura 80: Espectros de FTIR das amostras de biodiesel obtidas nos ensaios de reuso do PPS2, após tratamento ácido (a) e ampliação da região correspondente à banda de carbonila do éster e do ácido carboxílico (b). Condições operacionais: 100 °C; razão molar álcool:ácido oleico de 19,5:1, 4% (m/m) de catalisador e tempo reacional de 5 horas.



Fonte: Elaboração Própria.

Como observado nas Figuras 79 e 80, os espectros de infravermelho dos produtos obtidos por meio dos ensaios de reuso do PPS1 e PPS2, após tratamento ácido, se assemelham muito aos obtidos para o primeiro ciclo, o que demonstra a manutenção da atividade catalítica dos materiais testados à medida em que são submetidos a ciclos sucessivos de reação. Todos os espectros apresentam a banda típica de éster metílico, localizada em  $1196\text{ cm}^{-1}$ , e a banda intensa em  $1742\text{ cm}^{-1}$ , correspondente à ligação C=O dos ésteres, indicando que os produtos das reações são formados majoritariamente por oleato de metila. Isso também é evidenciado quando se analisa os resultados de conversão obtidos por meio da análise quantitativa dos espectros de FTIR e da determinação do índice de acidez das reações, apresentados na Tabela 46.

Tabela 46: Efeito da reutilização do PPS1 e PPS2, após lavagem ácida, sobre a conversão do ácido oleico em ésteres metílicos.

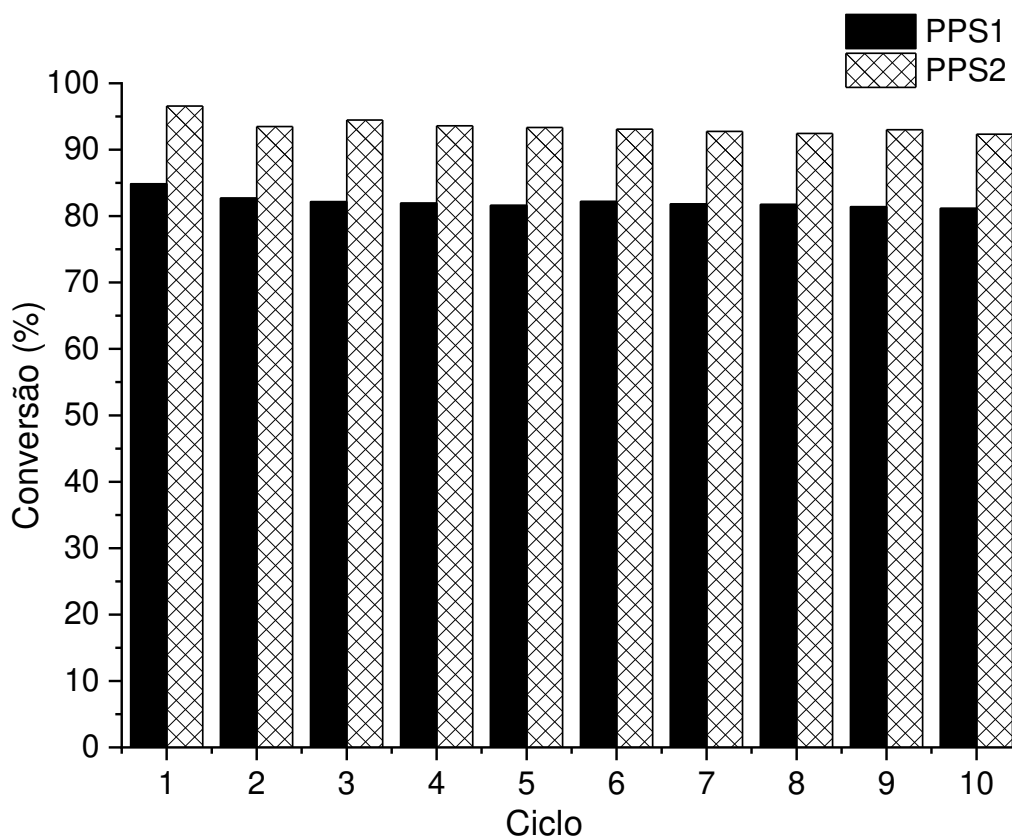
Catalisador	Ciclo	Conversão por	Conversão por
		FTIR (%)	IA (%)
PPS1	1	79,21	84,86 ± 1,04
	2	78,62	82,69 ± 0,91
	3	78,36	82,18 ± 1,09
	4	77,94	81,95 ± 0,76
	5	76,72	81,61 ± 0,53
	6	78,83	82,20 ± 1,16
	7	76,04	81,82 ± 0,49
	8	75,70	81,74 ± 1,06
	9	75,59	81,41 ± 0,69
	10	74,21	81,17 ± 0,84
PPS2	1	91,67	96,56 ± 1,01
	2	90,93	93,48 ± 1,14
	3	91,35	94,46 ± 0,63
	4	91,27	93,61 ± 0,76
	5	90,75	93,34 ± 0,84
	6	90,33	93,10 ± 1,03
	7	89,61	92,76 ± 0,89
	8	88,35	92,45 ± 0,78

9	88,78	93,00 ± 1,05
10	86,88	92,33 ± 1,12

Fonte: Elaboração Própria.

Pode-se observar que os catalisadores, após lavagem ácida, não apresentaram desativação significativa durante dez ciclos consecutivos de reação, mantendo a porcentagem de conversão de ácido oleico a oleato de metila próxima aos valores determinados no primeiro ciclo. Para a reação catalisada pelo PPS1, por exemplo, considerando os resultados obtidos pela determinação do IA, a conversão que era inicialmente de 84,86%, se manteve acima de 81% em todos os ciclos de reuso. Por sua vez, o PPS2 que mostrou uma boa atividade catalítica na primeira corrida, com 96,56% de conversão, manteve mais de 92% do seu desempenho no décimo ciclo. Estes resultados indicam que os materiais, além de apresentarem atividade catalítica adequada, mantêm a eficiência mesmo após dez ciclos de reação. A estabilidade dos catalisadores, durante os ensaios de reuso, pode ser melhor visualizada através da Figura 81.

Figura 81: Avaliação da reutilização do PPS1 e PPS2 em dez ciclos sucessivos de reação, após lavagem ácida. Conversões obtidas por meio da determinação do IA.



Fonte: Elaboração Própria.

Os resultados apresentados demonstraram que o método de regeneração dos catalisadores foi eficiente, e que o PPS1 e PPS2, após lavagem ácida, possuem boa estabilidade, uma vez que suas atividades catalíticas se mantiveram praticamente constante durante os ciclos estudados, o que comprova a boa reutilização e a possibilidade de aplicação industrial dos dois materiais. Alcañiz-Monge, Trautwein, Marco-Lozar (2013) também utilizaram o tratamento ácido como forma de regeneração dos materiais estudados e concluíram que a manutenção da atividade catalítica é consequência do papel do  $H^+$  proveniente do  $H_2SO_4$ . Segundo os autores, durante a etapa de lavagem, o  $H^+$  oriundo do ácido pode regenerar os sítios ativos perdidos durante a reação e, conseqüentemente, manter a atividade catalítica por um maior número de ciclos. Fu *et al.* (2015) observaram que o catalisador regenerado com  $H_2SO_4$  concentrado apresentou um alto nível de estabilidade durante as reações de esterificação subsequentes, e afirmaram que o ácido ajudou a ancorar os grupos sulfônicos no catalisador. Chen e Fang (2011) estudaram a lavagem com diferentes solventes na ativação do catalisador glicose-amido, e observaram que o metanol e cicloexano não tiveram efeito positivo na atividade do material, enquanto o ácido sulfúrico concentrado apresentou a função de reativação do catalisador. No entanto, o mecanismo de regeneração ácida dos materiais, de acordo com esses dois últimos trabalhos, ainda é desconhecido e deve ser melhor estudado em pesquisas futuras.

#### **5.5.4.4.2.1. Caracterização dos Catalisadores Reciclados após Tratamento Ácido**

Com o objetivo de entender a diferença entre os dois procedimentos de reuso utilizados (com e sem tratamento), medidas de CTI, teor de enxofre por EDS e caracterização por CG-MS foram também realizadas com os catalisadores sulfonados regenerados submetidos aos ciclos sequenciais de reação. A capacidade de troca iônica e porcentagem de enxofre desses materiais seguem apresentados na Tabela 47. Os valores mostrados na tabela correspondem aos materiais antes de serem adicionados ao primeiro ciclo, após o primeiro ciclo sem regeneração e a média dos resultados obtidos para as nove amostras recicladas de cada material, após lavagem ácida. Optou-se por apresentar o valor médio da CTI e teor de enxofre dos catalisadores regenerados, visto que esses parâmetros não sofreram alterações significativas à medida que os materiais foram reutilizados.

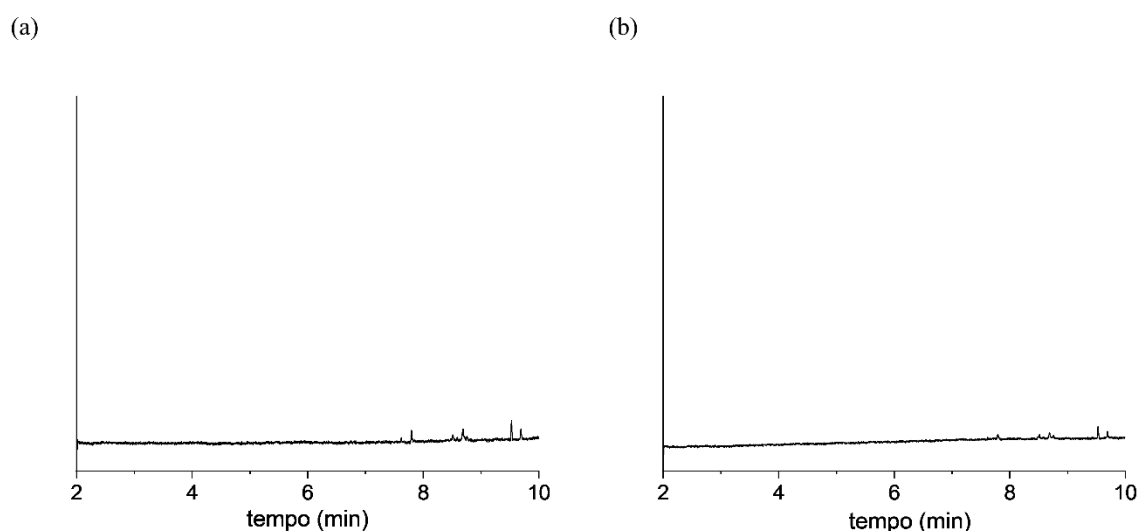
Tabela 47: Comparativo da capacidade de troca iônica e teor de enxofre dos catalisadores sulfonados submetidos aos ciclos sequenciais de reação, com e sem tratamento prévio.

Catalisador	Ciclo	CTI (meq g <sup>-1</sup> )	Teor de S (%)
PPS1	1	0,7211 ± 0,0130	4,30
	2 (sem tratamento)	0,3781 ± 0,0191	3,08
	2 - 10 (tratamento ácido)	0,6749 ± 0,0187	3,73
PPS2	1	1,4888 ± 0,0160	6,43
	2 (sem tratamento)	1,0190 ± 0,0125	5,09
	2 - 10 (tratamento ácido)	1,3663 ± 0,0206	5,56

Fonte: Elaboração Própria.

Como observado na Tabela 47, os valores médios da CTI e teor de enxofre das amostras reutilizadas após lavagem com ácido sulfúrico são maiores que os das amostras recicladas sem qualquer tratamento. Esses resultados justificam os valores de conversões obtidos, exibidos nas Tabelas 42 e 46, que evidenciaram que a eficiência catalítica dos materiais após regeneração é maior que a dos catalisadores sem tratamento. Isso pode ser um indicativo de que a lavagem ácida tornou alguns sítios catalíticos novamente acessíveis, devido a remoção do oleato de metila adsorvido, e ajudou a regenerar e ancorar os grupos – SO<sub>3</sub>H nos catalisadores, tendo em vista que não houve diminuição do teor de enxofre à medida que os materiais foram reutilizados (FU *et al.*, 2015). Somados a isso, os cromatogramas dos extratos metanólicos das amostras de PPS1 e PPS2 empregadas no segundo ciclo de reação após regeneração, mostrados na Figura 82, confirmam a remoção do oleato de metila aderido à superfície dos catalisadores através da lavagem com ácido sulfúrico concentrado, dado que o sinal em  $t_R = 8,51$  min, atribuído ao padrão oleato de metila, não é mais observado.

Figura 82: Cromatogramas dos extratos metanólicos do PPS1 (a) e PPS2 (b) reutilizados, após tratamento ácido.



Fonte: Elaboração Própria

Estes resultados mostraram que os catalisadores foram facilmente regenerados por lavagem com ácido sulfúrico concentrado, sugerindo que a redução observada na atividade catalítica das amostras sem tratamento deve-se, principalmente, ao bloqueio dos sítios ácidos causado pela adsorção do produto nos centros catalíticos. Provavelmente, o mecanismo de ativação desses catalisadores através da lavagem ácida é bem mais complexo, já que os valores de CTI e teor de enxofre das amostras reutilizadas, mesmo após tratamento ácido, continuam inferiores aos determinados para os catalisadores empregados no primeiro ciclo. Mas, diante da alta conversão encontrada nos ensaios de reuso pode-se afirmar que os materiais apresentam sítios ativos suficientes para catalisar satisfatoriamente as reações de esterificação do ácido oleico e metanol, e apesar da atividade catalítica dos sólidos sulfonados estarem geralmente associada ao seu grau de sulfonação, a acessibilidade desses grupos funcionais também pode desempenhar um papel importante (SOLDI *et al.*, 2009).

#### 5.5.4.4.3. Ensaios de Reuso com a Resina Comercial

A capacidade de recuperação da resina de troca iônica comercial Amberlyst 15, com e sem tratamento, também foi estudada nas mesmas condições experimentais empregadas para os catalisadores PPS1 e PPS2, e os resultados de conversão em éster obtidos pela determinação do índice de acidez, seguem apresentados na Tabela 48.



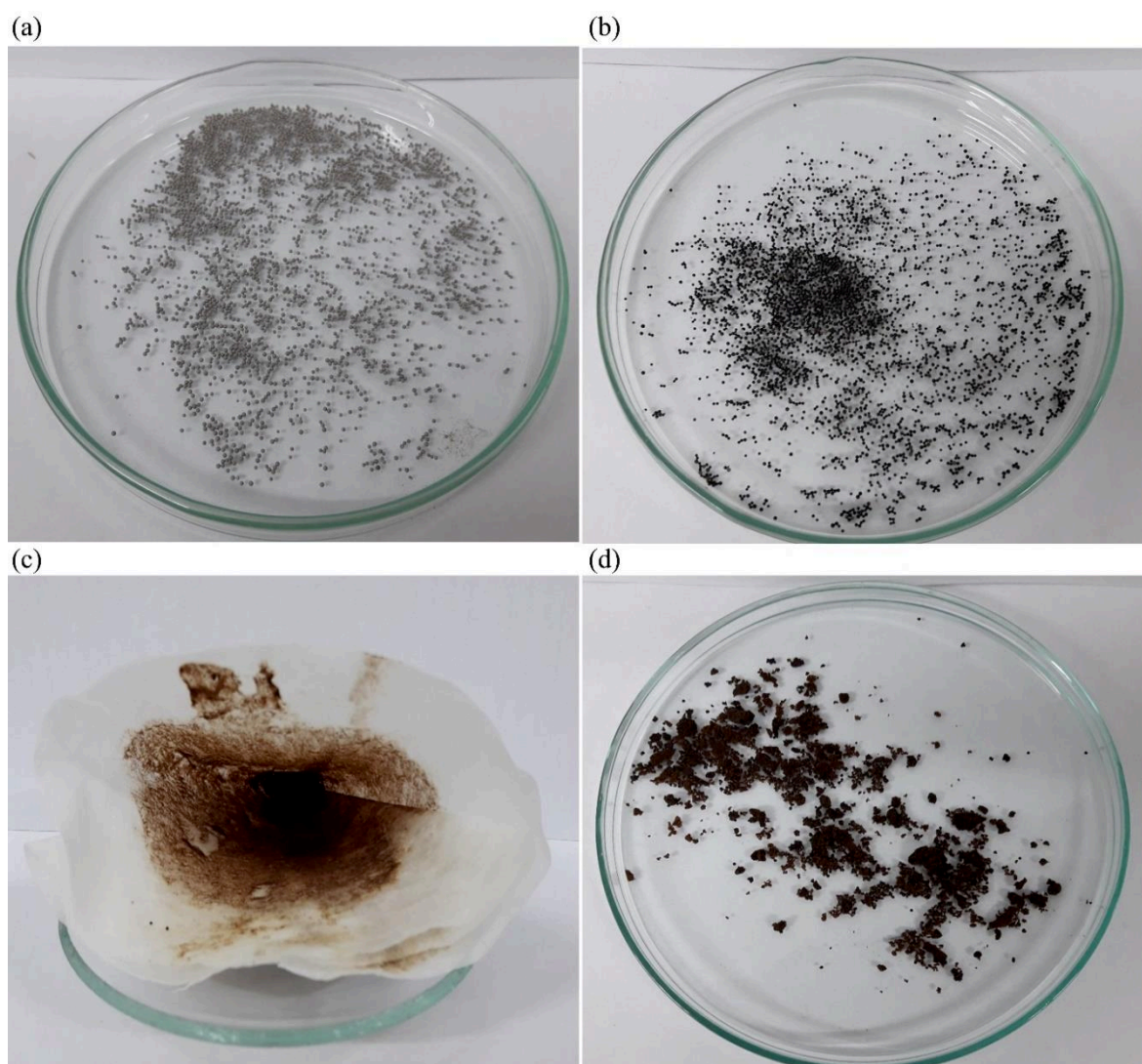
Tabela 48: Efeito da reutilização da Amberlyst 15, com e sem tratamento prévio, sobre a conversão do ácido oleico em ésteres metílicos.

Catalisador	Ciclo	Conversão (%)
Amberlyst 15 (PPS1)	1	55,55 ± 0,57
	2 (sem tratamento)	28,15 ± 0,61
	2 (tratamento ácido)	50,09 ± 0,86
Amberlyst 15 (PPS2)	1	67,81 ± 1,07
	2 (sem tratamento)	28,87 ± 0,78
	2 (tratamento ácido)	55,50 ± 0,93

Fonte: Elaboração Própria.

Conforme mostrado na Tabela 48, a atividade catalítica da resina comercial reutilizada sem tratamento prévio decresceu significativamente após o primeiro ciclo de reação, nas duas condições experimentais ensaiadas. Após lavagem ácida, o desempenho da Amberlyst 15 reciclada aumentou em comparação ao do catalisador não regenerado, apresentando reduções de apenas 9,83% e 18,15% em relação ao ciclo 1, quando empregada nas condições reacionais ideais para os PPS1 e PPS2, respectivamente. Assim como observado para os catalisadores sulfonados sintetizados nesse trabalho, a regeneração ácida aumentou a estabilidade da Amberlyst 15 no segundo ciclo, contudo, não foi possível realizar testes adicionais de reuso, em virtude de que a resina comercial se apresentava em estado de cominuição após a segunda lavagem ácida, solubilizando parcialmente no meio reacional e perdendo seu formato esférico original, conforme apresentado na Figura 83.

Figura 83: Resina de troca iônica Amberlyst 15 fresca (a), usada uma vez após lavagem ácida (b), usada duas vezes após tratamento ácido (c) e (d).



Fonte: Elaboração Própria.

Diante desses resultados, pode-se afirmar que além de apresentarem conversões mais elevadas no primeiro ciclo, os catalisadores PPS1 e PPS2, quando comparados à resina comercial Amberlyst 15, são superiores também em relação à capacidade de reutilização. Segundo Fu *et al.* (2015), embora a Amberlyst 15 tenha uma alta densidade ácida ( $3,5020 \pm 0,0797 \text{ meq g}^{-1}$ ), sua atividade catalítica é significativamente reduzida com moléculas grandes, como o ácido oleico, uma vez que elas não podem penetrar na rede pouco dilatada na qual reside a maioria dos seus locais ácidos. Somado a isso, Yu *et al.* (2021) afirmaram que a resina comercial quebra facilmente durante o uso, e apenas um pequeno número de partículas esféricas pode ser completamente preservado.

## 6. Conclusões

---

Os resultados experimentais apresentados indicaram que foi possível produzir materiais com grupos ácidos disponíveis para catalisar a reação de esterificação do ácido oleico com metanol, a partir da modificação química do polipropileno utilizando tanto o ácido sulfúrico concentrado a quente como o ácido sulfúrico fumegante à temperatura ambiente.

Os espectros de FTIR evidenciaram a modificação química dos polímeros e o sucesso da sulfonação pelas duas rotas sintéticas utilizadas. Esses espectros também revelaram o aparecimento da banda em aproximadamente  $1700\text{ cm}^{-1}$ , atribuída aos grupos carbonila, devido ao processo de oxidação que acompanha a reação de sulfonação, e da banda na região de  $1650\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ , atribuída às ligações  $\text{C}=\text{C}$  criadas no processo de sulfonação, e que explicam a coloração das amostras modificadas.

Os resultados obtidos através da análise elementar confirmaram a funcionalização do polipropileno pelos dois agentes de sulfonação, devido a presença de enxofre e oxigênio na composição dos polímeros modificados, corroborando as observações realizadas nos espectros na região do infravermelho. O PP sulfonado com ácido sulfúrico fumegante apresentou um teor de enxofre 1,9 vezes maior que o PPS1, devido provavelmente à maior porcentagem de grupos  $\text{SO}_3$  livres do agente de sulfonação utilizado na síntese do PPS2, que promove uma funcionalização mais efetiva do material.

A maior modificação química com o ácido sulfúrico fumegante foi confirmada também pela determinação do grau de sulfonação das amostras, que mostrou que existe 1 grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$  para cada 16 unidades repetitivas do PPS1 ( $\text{GS} = 6,25\%$ ), enquanto para o PPS2 ( $\text{GS} = 16,67\%$ ) existe um grupo sulfônico para cada 6 unidades repetitivas do monômero correspondente.

De acordo com os planejamentos experimentais executados para a síntese dos materiais modificados, a capacidade de troca iônica máxima obtida para o PPS1, produzido com 20 mL de ácido sulfúrico concentrado, a  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , por 360 minutos foi de  $0,7211\text{ meq g}^{-1}$ , ao passo que o PPS2 produzido em condições mais amenas (10 mL de ácido sulfúrico fumegante por 30 minutos à temperatura ambiente) resultou em uma CTI de  $1,4888\text{ meq g}^{-1}$ , evidenciando mais uma vez a maior modificação com o ácido sulfúrico fumegante.

A análise comparativa das micrografias de MEV das amostras produzidas revelaram que a sulfonação com ácido sulfúrico concentrado contribuiu para modificar a microestrutura do polipropileno, através do aparecimento de microfissuras decorrente de um processo erosivo

promovido, provavelmente, pelo ataque do agente sulfonante. Já na micrografia do PPS2 foi possível observar o aparecimento de cavidades provenientes da reação e regiões bem desgastadas pelo ataque do ácido sulfúrico fumegante à superfície do PP, indicando um processo erosivo da estrutura bem mais pronunciado.

A estimativa do grau de cristalinidade, através dos ensaios de DRX e DSC, indicou que a sulfonação com ácido sulfúrico fumegante reduziu a cristalinidade do PPS2, através possivelmente da destruição parcial da região cristalina e o aumento da fase amorfa do polímero, enquanto a funcionalização com ácido sulfúrico concentrado a quente aumentou ligeiramente a cristalinidade do material, sugerindo que a reação ocorre na superfície do polímero e, preferencialmente, nas partes amorfas. A diminuição do grau de cristalinidade do PPS2, somado aos maiores valores de teor de enxofre, GS e CTI, potencializou o desempenho do material como catalisador ácido heterogêneo nas reações de esterificação, já que os grupos funcionais localizados na estrutura interna do polímero tornaram-se mais acessíveis, devido a sua menor rigidez.

As curvas termogravimétricas mostraram que a introdução de grupamentos sulfônicos atribuiu uma maior estabilidade térmica aos materiais, haja vista o aumento significativo na temperatura de decomposição dos polímeros modificados, e promoveu também uma diminuição da perda de massa, indicando um aumento do resíduo carbonoso formado por decomposição térmica. O comportamento térmico do PPS1 e PPS2 indicou que esses materiais poderiam ser aplicados como catalisadores heterogêneos ácidos nas reações de esterificação desse estudo, mostrando que não ocorre degradação da matriz polimérica e/ou dessulfonação térmica durante as reações.

Os testes catalíticos preliminares evidenciaram o potencial dos materiais sintetizados como catalisadores sólidos ácidos em reações de esterificação, e por isso os efeitos da temperatura, tempo de reação, porcentagem de catalisador e razão molar álcool:ácido oleico na conversão do ácido oleico em oleato de metila foram investigados. Os resultados mostraram que para cada catalisador estudado, uma condição diferente resultou em uma maior atividade. Uma conversão de 84,86% foi obtida para a reação catalisada pelo PPS1, realizada a 90 °C, por 3 horas, com uma razão molar A:AO de 10:1 e 5% (m/m) de catalisador. Já a reação catalisada pelo PPS2, realizada a 100 °C, por 5 horas, com uma razão molar A:AO de 19,5:1 e 4% (m/m) de catalisador, resultou em uma conversão de 96,56%. Assim como obtido nos ensaios preliminares, a maior conversão foi da reação catalisada pelo PPS2, devido a maior quantidade de sítios ativos ácidos presentes nesse material. No entanto, o PPS1 também se mostrou

eficiente para catalisar a reação de esterificação do ácido oleico com metanol, alcançando uma elevada conversão em condições mais brandas de temperatura, razão molar A:AO e tempo de reação.

O estudo cinético das reações de esterificação catalisadas pelo PPS1 e PPS2 demonstrou que o modelo de pseudo primeira ordem foi o melhor ajustado para as duas reações, com  $R^2$  de 0,957 e 0,951, respectivamente. Nesse modelo, a constante de velocidade para a reação catalisada com o PPS1 foi 58,51 vezes superior ao valor encontrado para a reação de esterificação do ácido oleico não catalisada realizada nas mesmas condições, enquanto para a reação catalisada com o PPS2, o valor de  $k$  foi 44,91 vezes maior que o valor encontrado para o processo não catalisado. Esses resultados, juntamente com as conversões obtidas, evidenciaram a eficiência catalítica dos materiais sulfonados produzidos e a viabilidade de utilizá-los como catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel.

Os resultados dos ensaios de reuso mostraram que os materiais sulfonados reutilizados sem tratamento prévio são parcialmente desativados após o primeiro ciclo de reação, uma vez que a atividade catalítica dos materiais decresceu significativamente. Com base nas caracterizações realizadas com as amostras PPS1 e PPS2 recicladas sem regeneração, observou-se que os catalisadores são relativamente estáveis estruturalmente nas condições testadas, e que o mecanismo predominante na perda de atividade catalítica está relacionado à redução da acessibilidade dos grupos ativos na estrutura polimérica, por bloqueio dos sítios ácidos pelo produto da reação (oleato de metila).

Os catalisadores após serem submetidos a uma etapa de regeneração da fase ativa, anterior a reutilização, por meio de lavagem com ácido sulfúrico concentrado, não apresentaram desativação significativa durante dez ciclos consecutivos de reação, mantendo a porcentagem de conversão de ácido oleico a oleato de metila próxima aos valores determinados no primeiro ciclo. Para a reação catalisada pelo PPS1, por exemplo, a conversão se manteve acima de 81% em todos os ciclos de reuso, enquanto o PPS2 preservou mais de 92% do seu desempenho catalítico no décimo ciclo. Assim sendo, percebeu-se que os materiais sintetizados mantiveram sua estabilidade no processo, o que é uma vantagem fundamental para tornar esses catalisadores aplicáveis nas indústrias do setor de energia.

Dessa forma, constata-se que o trabalho desenvolvido atingiu seus objetivos, visto que foi possível demonstrar que os materiais poliméricos produzidos a partir da sulfonação do polipropileno exibem excelente acidez, atividade e estabilidade catalítica para a esterificação do ácido oleico com metanol, podendo ser regenerados e reutilizados, apresentando inclusive,

nos sistemas estudados, maiores conversões e estabilidade frente aos ensaios de reuso que a resina de troca iônica comercial, Amberlyst 15.

## 7. Propostas para Trabalhos Futuros

---

Tendo em vista os resultados exibidos nesta tese de doutorado, são apresentadas as seguintes sugestões para pesquisas futuras:

- ✓ Ampliar o domínio experimental do planejamento fatorial  $3^k$  realizado para a síntese do PPS1, para maximizar a CTI do polímero;
- ✓ Preparar uma curva analítica, misturando ácido oleico e oleato de metila em diferentes proporções, para determinação quantitativa da conversão da reação de esterificação por FTIR;
- ✓ Avaliar a cinética das reações de esterificação considerando os mecanismos de difusão externa e intrapartícula, bem como os processos de adsorção e dessorção;
- ✓ Avaliar a atividade catalítica do polipropileno sulfonado em reações de transesterificação do óleo de soja e em processos que utilizem matérias-primas com elevado valor de AGL, como por exemplo, o óleo residual;
- ✓ Sintetizar o polipropileno sulfonado a partir de materiais plásticos descartáveis, no ponto ótimo de cada reação, e testar a sua eficiência como catalisador em reações de esterificação e transesterificação, fornecendo não apenas uma boa maneira de reduzir custos, mas também de melhorar a sustentabilidade da produção de biodiesel em toda a sua cadeia produtiva.

## Referências

---

ABBASZAADEH, A. *et al.* Current biodiesel production technologies: A comparative review. **Energy Conversion and Management**, v. 63, p. 138–148, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.02.027>.

ABDULLAH, S. H. Y. S. *et al.* A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 70: 1040–1051, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.008>.

ABIOVE. Associação Brasileira das Indústrias de Óleos vegetais. Disponível em: <https://abiove.org.br/estatisticas/biodiesel-entrega-e-producao/>. Acesso em: 10 jan. 2022.

ABIPLAST. Associação Brasileira da Industria do Plástico. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/publicacoes/>. Acesso em: 16 fev. 2020.

ABREU, Y. V.; OLIVEIRA, M. A. G. de; GUERRA, S. M-G. **Energia, Economia, Rotas tecnológicas**. Textos Seleccionados. Málaga, Espanha: Eumed. Net, 330 p., 2010. Disponível em: <https://www.eumed.net/libros-gratis/2010c/723/index.htm>. Acesso em: 10 fev. 2020.

AGUIAR, V. M. *et al.* Sulfonated poly (divinylbenzene) and poly (styrene-divinylbenzene) as catalysts for esterification of fatty acids. **Renewable Energy**, v. 114, p. 725–732, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.07.084>.

ALCAÑIZ-MONGE, J.; TRAUTWEIN, G.; MARCO-LOZAR, J. P. Biodiesel production by acid catalysis with heteropolyacids supported on activated carbon fibers. **Applied Catalysis A: General**, v. 468, p. 432–441, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.006>.

ALDANA-PÉREZ A. *et al.* Sulfonic groups anchored on mesoporous carbon Starbons–300 and its use for the esterification of oleic acid. **Fuel**, 100:128–38, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.025>.

ALI, H. M. A. M. M. S. *et al.* Chemically modified polyvinyl chloride for removal of thionine dye (Lauth’s violet). **Materials**, v. 10, n. 11, p. 1–22, 2017. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma10111298>.

ALISMAEEL, Z. T. *et al.* Biodiesel from batch and continuous oleic acid esterification using zeolite catalysts. **Fuel**, 234, 170–176, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.025>.

AMBAT, I.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPÄÄ, M. Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, p. 356–369, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.069>.

AMER, I.; VAN REENEN, A.; MOKRANI, T. Molecular weight and tacticity effect on morphological and mechanical properties of Ziegler–Natta catalyzed isotactic polypropylenes. **Polímeros**, v. 25, n. 6, p. 556–563, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1590/0104-1428.2158>.



- ANDRADE, B. T. N. C. Síntese de poliestireno parcialmente sulfonado a partir de resíduos de poliestireno para aplicação como aditivo superplastificante em concretos e argamassas. **Dissertação de Mestrado**. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.
- ANDRADE, B. T. N. C., BEZERRA, A. C. D. S., CALADO, C. R. Adding value to polystyrene waste by chemically transforming it into sulfonated polystyrene. **Matéria** (Rio de Janeiro), 24(3), 2019. DOI: <https://doi.org/10.1590/s1517-707620190003.0732>.
- ANDRIJANTO, E.; DAWSON, E. A.; BROWN, D. R. Hypercrosslinked polystyrene sulphonic acid catalysts for the esterification of free fatty acids in biodiesel synthesis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 115 p. 261– 268, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.040>.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <[http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/boletinsanp/Boletim\\_Mensal\\_do\\_Biodiesel/](http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/boletinsanp/Boletim_Mensal_do_Biodiesel/)>. Acesso em: 05 jan. 2022.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel/informacoes-de-mercado>>. Acesso em: 05 jan. 2022.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 30 de 26.6.2016. 2008. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2016/junho/ranp%2030%20-%202016.xml?f=templates&fn=document-frameset.htm](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2016/junho/ranp%2030%20-%202016.xml?f=templates&fn=document-frameset.htm)>. Acesso em: 28 dez 2019.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 50 de 23.12.2013. 2013. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=263587>>. Acesso em: 17 maio 2021.
- ARANSIOLA, E. F. *et al.* A review of current technology for biodiesel production: State of the art. **Biomass and Bioenergy**, v. 61, p. 276-297, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.11.014>.
- AVHAD, M. R.; MARCHETTI, J. M. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 696-718, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.038>.
- AYADI, M. *et al.* Two steps methanolysis and ethanolysis of olive pomace oil using olive-pomace-based heterogeneous acid catalyst. **Fuel**, v. 296, p. 120678, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120678>.
- BALAT, M. Potential alternatives to edible oils for biodiesel production—A review of current work. **Energy Conversion and Management**, 52(2), 1479-1492, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.10.011>.

- BALAJI, M.; NIJU, S. Biochar-derived heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Environmental Chemistry Letters**, 1-23, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00885-x>.
- BARBALHO, G. H. D. A. Incorporação de montmorilonita organofílica em termoplásticos para produção de nanocompósito. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.
- BARROS, T. D.; JARDINE, J. G. Gordura animal. 2015. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj1om7kf02wyiv802hvm3jholyoom.html>>. Acesso em 06 de dez. de 2019.
- BECKER, C. M. Obtenção e caracterização de polieletrólitos sulfonados à base de copolímeros estirênicos para membranas poliméricas. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- BENTO, R. Desenvolvimento de membranas catalíticas poliméricas para a metanólise de ácidos gordos. 2013. **Dissertação de Mestrado**. Faculdade de Ciências e Tecnologia, UNL, Lisboa.
- BERRIOS, M. *et al.* A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil. **Fuel**, v. 86, n. 15, p. 2383–2388, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.02.002>.
- BHATTI, H. N. *et al.* Biodiesel production from waste tallow. **Fuel**, v. 87, n. 13, p. 2961-2966, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.04.016>.
- BIKIARIS, D. Microstructure and Properties of Polypropylene/Carbon Nanotube Nanocomposites. **Materials**, v. 3, p. 2884-2946, 2010. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma3042884>.
- BORRIELLO, A. *et al.* Polyelectrolyte membranes based on sulfonated syndiotactic polystyrene in its clathrate form. **Macromolecular Symposia**, p. 293-302, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1002/masy.200451430>.
- BOZ, N.; DEGIRMENBASI, N.; KALYON, D. M. Esterification and transesterification of waste cooking oil over Amberlyst 15 and modified Amberlyst 15 catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2015, 165: 723-730. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.079>.
- BRANDÃO, L. R. *et al.* Diffusion of Water through Poly (styrenesulfonate) membranes produced from the sulfonation of wasted PS plastic cups. **Polymer Bulletin**, 55.4, p. 269-275, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00289-005-0430-1>.
- BRASKEM: No caminho do polipropileno verde. Protec - Pró-Inovação na Indústria Brasileira, 22 de set. 2010. Disponível em: < <http://protec.org.br/politicas-publicas-e-economia/5773/braskem-no-caminho-do-polipropileno-verde> >. Acesso em: 19 de dez de 2019.

- BRASKEM: Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos, 27/01/20. Disponível em: <<http://www.braskem-ri.com.br/Principal/product-search?p=314>>. Acesso em 01/02/2020.
- BRITO, J. F. D. *et al.* Tratamento da água de purificação do biodiesel utilizando eletrofloculação. **Química Nova**, 35(4), 728-732, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000400014>.
- BUASRI, N. *et al.* Calcium Oxide Derived from Waste Shells of Mussel, Cockle, and Scallop as the Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production. **Scientific World Journal**, 1, 460923, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1155/2013/460923>.
- CAETANO, C. S. *et al.* Esterification of fatty acids to biodiesel over polymers with sulfonic acid groups. **Applied Catalysis A: General**, v. 359, p. 41–46, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.02.028>.
- CARDOSO, A. L. Catalisadores heterogeneos a base de heteropoliácidos e estanho para produção de biodiesel. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2011.
- CARDOSO, E. C. L. Desenvolvimento de espumas parcialmente biodegradáveis a partir de blendas de PP/HMSPP com polímeros naturais e sintéticos. **Tese de Doutorado**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014. DOI: 10.11606/T.85.2014.tde-30092014-082533.
- CAROLINO, A. S. Estimativa do percentual de cristalinidade de polímeros semicristalinos derivados da anilina através dos Padrões de Difração de Raios X. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Amazonas, 2017.
- CARVALHO, L.B. Produção de polipropileno bi-orientado (Bopp): tecnologia e aplicações. **Dissertação de Mestrado**. Instituto Politécnico de Bragança, Escola Superior de Tecnologia e de Gestão, 2008.
- CARVALHO, J. L. M.; TOLEDO, J. C. Polipropileno: um mercado em constante evolução. In: **Anais... XIV CBECIMAT-Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, São Pedro, 2000.
- CHEIKH, R. B. *et al.* Improving the adhesion properties of polypropylene using a liquid-phase sulfonation treatment. **Journal of Adhesion Science and Technology**, 16(12), 1651-1668, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1163/15685610260255260>.
- CHEN, G.; FANG, B. Preparation of solid acid catalyst from glucose–starch mixture for biodiesel production. **Bioresour. Technol.**, v. 102, n. 3, p. 2635-2640, 2011. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.10.099.
- CHEN, Y. *et al.* Mesoporous solid acid catalysts of 12-tungstosilicic acid anchored to SBA-15: Characterization and catalytic properties for esterification of oleic acid with methanol. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 51, p. 186-192, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.01.008>.

- CHOI, Y. B.; PARK, O. O. Preparation of sulfonated polypropylene and its dyeability: thiol as a functionalization template of polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, p. 736–748, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.28054>.
- CHOUHAN, A. P. S.; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4378–4399, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.112>.
- CHUA, S. Y. *et al.* Biodiesel synthesis using natural solid catalyst derived from biomass waste—A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 81: 41–60, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.09.022>.
- CIDREIRA, J. O. *et al.* Catalisadores ácidos baseados na simples modificação da quitosana para a esterificação do ácido oleico. **Matéria**, v. 23, n. 4, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1590/s1517-707620180004.0597>.
- CLOHESSY, J.; KWAPINSKI, W. Carbon-based catalysts for biodiesel production—A review. **Applied Sciences**, 10.3: 918, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/app10030918>.
- CORRÊA, A. P. *et al.* Preparation of sulfonated carbon-based catalysts from murumuru kernel shell and their performance in the esterification reaction. **RSC Advances**, 10(34), 20245–20256, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1039/D0RA03217D>.
- CORREIA, L. M. *et al.* Calcium/chitosan spheres as catalyst for biodiesel production. **Polymer International**, v. 64, p. 242–249, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1002/pi.4782>.
- COSTA, B. E. B.; RANGEL, F. C.; CRUZ, R. S. da. Esterificação do ácido oleico utilizando aluminossilicato mesoporoso modificado com óxido de zircônio. **Matéria**, v. 24, n. 1, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1590/s1517-707620190001.0660>.
- DAMASCENO, T. S. Estudo do processo de extração e avaliação alelopática dos extratos obtidos das cascas do caule de *Croton palanostigma* KLOTZSCH. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Pará, Belém, 2012.
- DANTAS, J. *et al.* Biodiesel production on bench scale from different sources of waste oils by using NiZn magnetic heterogeneous nanocatalyst. **International Journal of Energy Research**, v. 45, n. 7, p. 10924–10945, 2021. DOI: [10.1002/er.6577](https://doi.org/10.1002/er.6577).
- DECHAKHUMWAT, S. *et al.* Catalytic activity of heterogeneous acid catalysts derived from corncob in the esterification of oleic acid with methanol. **Renewable Energy**, 148: 897–906, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.174>.
- DEGIRMENBASI, N. *et al.* Biodiesel synthesis from canola oil via heterogeneous catalysis using functionalized CaO nanoparticles. **Fuel**, v. 153, p. 620–627, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.018>.
- DEHKHODA, A. M.; ELLIS, N. Biochar-based catalyst for simultaneous reactions of esterification and transesterification. **Catalysis Today**, 207:86–92, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.05.034>.

- DESAI, V.; SHENOY, M. A.; GOGATE, P. R. Degradation of polypropylene using ultrasound-induced acoustic cavitation. **Chemical Engineering Journal**, 140.1-3: 483-487, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.11.030>.
- DI SERIO, M. *et al.* Heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Energy and Fuels**, v. 22, n. 1, p. 207-217, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef700250g>.
- DOURADO, L. Y. O. Preparação, caracterização e aplicação de polissulfona sulfonada como catalisador heterogêneo na reação de esterificação do ácido oleico com metanol. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Uberlândia, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.2383>.
- DOYLE, A. M. *et al.* Biodiesel production by esterification of oleic acid over zeolite Y prepared from kaolin. **Renewable Energy**, v. 97, p. 19-23, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.05.067>.
- ECEVIT, S. T. Synthesis and characterization of surface sulfonated polypropylene films. **Tese de Doutorado**. Middle East Technical University, 2004.
- ECEVIT, S. T.; ARAS, L.; TINÇER, T. Synthesis and characterization of surface sulfonated polypropylene films. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 22, 12, 1285-1299, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1163/156856108X319818>.
- EVANGELISTA, J. P. da C. Esterificação do ácido oleico utilizando catalisadores ácidos sulfatados e não sulfatados em materiais mesoporosos do tipo SBA-15. 2015. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.
- FATARELLA, E. *et al.* Sulfonated polyetheretherketone/polypropylene polymer blends for the production of photoactive materials. **Journal of Applied Polymer Science**, 132(8), 2015. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.41509>.
- FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, 28, (1), 19-23, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000100004>.
- FERREIRA, M. I. S. Projeto preliminar de uma unidade de produção de polipropileno. **Dissertação Mestrado**. Instituto Politécnico de Tomar - Escola Superior de Tecnologia de Tomar, Portugal, 2015.
- FERREIRA, M. V. Produção de membranas de acetato de celulose simétricas e assimétricas para aplicação na liberação dos fármacos ibuprofeno e naproxeno. **Dissertação Mestrado**. Universidade Federal de Uberlândia, MG, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.335>.
- FLORENT, A. *et al.* Estimation of kinetic parameters and diffusion coefficients for the transesterification of triolein with methanol on a solid ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 833-845, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.075>.

- FLORES K. P. *et al.* Simultaneously carbonized and sulfonated sugarcane bagasse as solid acid catalyst for the esterification of oleic acid with methanol. **Renewable Energy**, 130:510–23, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.06.093>.
- FOGLER, H. S. Elementos de Engenharia das Reações Químicas, 3 ed. Rio de Janeiro, LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2002.
- FU, J. *et al.* Free fatty acids esterification for biodiesel production using self-synthesized macroporous cation exchange resin as solid acid catalyst. **Fuel**, 154, 1, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.048>.
- FU X. *et al.* Biodiesel production using a carbon solid acid catalyst derived from  $\beta$ -cyclodextrin. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 92:495–502, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11746-015-2621-8>.
- GANESAN, R. *et al.* A detailed scrutinize on panorama of catalysts in biodiesel synthesis. **Science of The Total Environment**, p. 145683, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145683>.
- GELBARD, G. *et al.*  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 72, n. 10, p. 1239-1241, 1995. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02540998>.
- GHOSHAL, S. *et al.* High impact strength polypropylene containing carbon nanotubes. **Polymer**, v. 100, p. 259–274, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.07.069>.
- GOMES, R.; BHANJA, P.; BHAUMIK, A. Sulfonated porous organic polymer as a highly efficient catalyst for the synthesis of biodiesel at room temperature. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 411, p. 110–116, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.10.016>.
- GONDIM, A. D. *et al.* Produção de biodiesel por transesterificação utilizando catalisador heterogêneo (KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). **HOLOS**, 1, 241-254, 2017. DOI: <https://doi.org/10.15628/holos.2017.5195>.
- GONZÁLEZ, M. E. *et al.* Functionalization of biochar derived from lignocellulosic biomass using microwave technology for catalytic application in biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, 137, 165-173, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.01.063>.
- GREIN, C. J. G. P. C. *et al.* Influence of  $\beta$  nucleation on the mechanical properties of isotactic polypropylene and rubber modified isotactic polypropylene. **Polymer**, v. 43, n. 11, p. 3279-3293, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00135-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00135-0).
- GROSSI, C. *et al.* Sulfonated polystyrene: A catalyst with acid and superabsorbent properties for the esterification of fatty acids. **Fuel**, v. 89, p. 257–259, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.05.029>.

- GURAV, H. R.; NANDIWALE, K. Y.; BOKADEA, V. V. Pseudo-homogeneous kinetic model for esterification of acetic acid with propanol isomers over dodecatungstophosphoric acid supported on montmorillonite k10. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 27, p. 121–127, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1002/poc.3249>.
- HAN, X. X. *et al.* Amino acid-functionalized heteropolyacids as efficient and recyclable catalysts for esterification of palmitic acid to biodiesel. **Fuel**, 165, 115, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.027>.
- HANAMOTO, L. S. Blendas de polipropileno sindiotático com EPDM: influência do processamento e da história térmica nas propriedades físicas e mecânicas. **Tese de Doutorado**. Universidade Estadual de Campinas, SP, 2005.
- HASSAN, M. I. *et al.* Surface modification of polypropylene waste by the radiation grafting of styrene and upcycling into a cation-exchange resin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 10, p. 47145, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.47145>.
- HEELAN, J. L. *et al.* Catalytic conversion of biofuel components: Product analysis by multidetector gas chromatography. **Energy and Fuels**, 29, 1801, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef502855v>.
- HERNÁNDEZ-HIPÓLITO, P. *et al.* Novel heterogeneous basic catalysts for biodiesel production: Sodium titanate nanotubes doped with potassium. **Catalysis Today**, 250, 187–196, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.025>.
- ILGEN, O. Investigation of reaction parameters, kinetics and mechanism of oleic acid esterification with methanol by using Amberlyst 46 as a catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 124, p. 134–139, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.02.023>.
- JIANG, Y. *et al.* Catanionic vesicles from an amphiphilic prodrug molecule: A new concept for drug delivery systems. **RSC Advances**, v. 2, p. 6905–6912, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2ra20653f>.
- JIN, F. *et al.* NMR spectroscopic study on methanolysis reaction of vegetable oil. **Fuel**, v. 86, n. 7–8, p. 1201–1207, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.10.013>.
- JORDAN R. A. *et al.* Caracterização granulométrica de biomassa polidispersa pelo método de peneiramento mecânico. **Journal of the Brazilian Association of Agricultural Engineering**, v. 36, n. 1. p. 102–113, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1590/1809-4430-Eng.Agric.v36n1p102-113/2016>.
- KANEKO, M; SATO, H. Sulfonation of poly (propylene) films with fuming sulfuric acid. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 206, n. 4, p. 456–463, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1002/macp.200400312>.
- KARACAN, I.; BENLI, H. The effect of sulfonation treatment on the structure and properties of isotactic polypropylene fibers prior to the carbonization stage. **Journal of Applied Polymer Science**, 123.6: 3375–3389, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.34187>.

- KARACAN, I.; BENLI, H. Use of Sulfonation Procedure for the Development of Thermally Stabilized Isotactic Polypropylene Fibers Prior to Carbonization. **Journal of Applied Polymer Science**, 123, 234-245, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.34454>.
- KOCSIS, J.K. Polypropylene: and A-Z Reference. **Kluwer Academic Publishers**, Great Britain, 1999.
- KOCSIS, J.K.; BÁRÁNY, T.J. **Polypropylene handbook**. Springer International Publishing: Cham, Switzerland, 2019.
- KOLLAR, S. R. M. Desenvolvimento de metodologias analíticas para análise de biodiesel por RMN-<sup>1</sup>H. **Dissertação de Mestrado**. Universidade de Brasília, Brasília, 2012.
- KUČERA, F. Homogeneous and heterogeneous sulfonation of polystyrene. **Tese de Doutorado**. Technical University of Brno, Czech Republic, 2001.
- KUČERA, F.; JANČÁŘ, J. Homogeneous and heterogeneous sulfonation of polymers: a review. **Polymer Engineering and Science**, v. 38, n. 5, p. 783-792, 1998. DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.10244>.
- LANGHANZ, J. E. Efeito das condições de injeção do polipropileno nas suas propriedades. **Trabalho de conclusão de curso**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- LASKAR, I. B. *et al.* A mesoporous polysulfonic acid-formaldehyde polymeric catalyst for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil. **Renewable Energy**, v. 173, p. 415-421, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.04.004>.
- LEE, A. F.; WILSON, K. Recent developments in heterogeneous catalysis for the sustainable production of biodiesel. **Catalysis Today**, v. 242, p. 3-18, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.072>.
- LEE, J. H. *et al.* Effect of reaction time and temperature on the morphology and ion-exchange capacity of polystyrene beads sulfonated using different sulfonating agents. **Polymer Bulletin**, 64(7), 717-725, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00289-009-0222-0>.
- LEUNG, D. Y.C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, n. 4, p. 1083-1095, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.10.006>.
- LEVY, G. A inserção do sebo bovino na indústria brasileira de biodiesel: Análise sob a ótica da Economia dos Custos de Mensuração. **Dissertação de Mestrado**. Universidade São Paulo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2011. DOI: 10.11606/D.11.2012.tde-07022012-085502.
- LI, R. *et al.* Influence of carboxyl and amide groups on in vitro hemocompatibility of sulfonated polypropylene non-woven fabric. **Applied Polymer Science**, 135, 1, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.45915>.



- LIMA, A. F. Síntese e Caracterização de Polipropilenos Modificados com Diolefinas. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.
- LIMA, A. P. D. Desenvolvimento, caracterização e aplicação de novos catalisadores poliméricos heterogêneos baseados em poliestireno sulfonado e polissulfona para produção de biodiesel metílico a partir do ácido oleico. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal de Uberlândia, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.762>.
- LIMA, A. P. *et al.* Produção, Caracterização e Utilização de Membranas de Poliestireno Sulfonado e Polissulfona como Catalisadores na Reação de Esterificação do Ácido Oleico. **Revista Virtual de Química** 10(1), 124-141, 2018. DOI: 10.21577/1984-6835.20180012.
- LIMA, M. F. S.; VASCONCELLOS, M. A. Z.; SAMIOS, D. Crystallinity Changes in Plastically Deformed Isotactic Polypropylene Evaluated by X-Ray Diffraction and Differential Scanning Calorimetry Methods. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**. Vol 40, p. 896–903, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1002/polb.10159>.
- LIU, T. *et al.* Preparation and characterization of biomass carbon-based solid acid catalyst for the esterification of oleic acid with methanol. **Bioresource Technology**, v. 133, p. 618-621, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.163>.
- LIU, X. *et al.* One-step preparation of sulfonated carbon-based solid acid from distillers' grain for esterification. **Research on Chemical Intermediates**, v. 43, n. 10, p. 5917-5932, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11164-017-2971-y>.
- LIU, W. *et al.* Microwave assisted esterification of free fatty acid over a heterogeneous catalyst for biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, 76, 1009-1014, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.08.051>.
- LIU, F. *et al.* Dilute sulfonic acid post functionalized metal organic framework as a heterogeneous acid catalyst for esterification to produce biodiesel. **Fuel**, 266: 117149, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117149>.
- LÔBO, I. P; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. **Química Nova**, 32, 1596-1608, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000600044>.
- LOTERO, E. *et al.* Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Industrial and Engineering Research**. v.44, p.5353-5363, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie049157g>.
- LOU, W-Y; ZONG, M-H; DUAN, Z-Q. Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 18, p. 8752-8758, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.04.038>.
- LOURENÇO, G. A. Transporte pneumático horizontal de partículas de baixa densidade: proposta de um sistema de alimentação e estudos de fluidodinâmica. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal de Uberlândia, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2019.25>.

- LUFRAÑO, F.; SQUADRITO, G.; PASSALACQUA, E. Sulfonated polysulfone as promising membranes for polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Applied Polymer Science**. V. 77, 1250-1247, 2000. DOI: [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20000808\)77:6<1250::AID-APP9>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20000808)77:6<1250::AID-APP9>3.0.CO;2-R).
- LUX, S. *et al.* Kinetic Study of the Heterogeneous Catalytic Esterification of Acetic Acid with Methanol Using Amberlyst 15. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 29, n. 4, p. 549-557, 2015. DOI: <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2014.2083>.
- MA, L. *et al.* Kinetic and thermodynamic studies of the esterification of acidified oil catalyzed by sulfonated cation exchange resin. **Journal of Energy Chemistry**, v. 24, n. 4, p. 456–462, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2015.07.001>.
- MA, L. *et al.* Optimization of acidified oil esterification catalyzed by sulfonated cation exchange resin using response surface methodology. **Energy Conversion and Management**, v. 98, p. 46-53, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2015.03.092>.
- MACHADO, G. Estudo da morfologia e cristalinidade em polipropileno isotático submetido a deformação uniaxial em temperatura ambiente. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.
- MACHADO, G. *et al.* Crystalline properties and morphological changes in plastically deformed isotactic polypropylene evaluated by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. **European Polymer Journal**, v. 41, n. 1, p. 129-138, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.08.011>.
- MACHADO, S. A. Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) pela rota etílica. **Dissertação de Mestrado**. Universidade de São Paulo, Lorena, 2013. DOI: 10.11606/D.97.2013.tde-08102013-163135.
- MAHTO, T. K. *et al.* Single step synthesis of sulfonic group bearing graphene oxide: A promising carbonano material for biodiesel production. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 2933–2940, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.06.006>.
- MARDHIAH, H. H. *et al.* A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. **Renewable Sustainable Energy Review**, 67, 1225, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.036>.
- MARES, E. K. L. *et al.* Acai seed ash as a novel basic heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis: Optimization of the biodiesel production process. **Fuel**, v. 299, p. 120887, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120887>.
- MARIANO, D. M.; FREITAS, D. F. S.; MENDES, L. C. Nano lamellar zirconium phosphate and screw speed changing properties of melt extrusion polypropylene nanocomposites. **Journal of Composite Materials**, v. 55, n. 18, p. 2443-2458, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1177/0021998320988758>.
- MATOS, J. P.; SANSIVIERO, M. T. C.; LAGO, R. M. Surface chemical modification of polypropylene fiber waste by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Mechanistic investigation and application as cation-

- exchange adsorbent. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, n. 6, p. 3586-3591, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.30633>.
- MELERO, J. A.; IGLESIAS, J.; MORALES, G. Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: current status and future challenges. **Green Chemistry**, v. 11, n. 9, p. 1285-1308, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1039/b902086a>.
- MELERO, J. A. *et al.* Biodiesel production with heterogeneous sulfonic acid-functionalized mesostructured catalysts. **Energy and Fuels**, v. 23, n. 1, p. 539-547, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef8005756>.
- MELLO, V. M. *et al.* Determination of the content of fatty acid methyl esters (FAME) in biodiesel samples obtained by esterification using <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 46, n. 11, p. 1051-1054, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1002/mrc.2282>.
- MENDES, A. P. A.; COSTA, R. C. Mercado brasileiro de biodiesel e perspectivas futuras. Brasília: BNDES, 2010. Disponível em: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/2483>. Acesso em: 27 nov. 2019.
- MENDONÇA, I. M. *et al.* New heterogeneous catalyst for biodiesel production from waste tucumã peels (*Astrocaryum aculeatum* Meyer): Parameters optimization study. **Renewable Energy**, v. 130, p. 103-110, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.06.059>.
- MENEGUETTI, N. F. S. P.; ZAN, R. A.; MENEGUETTI, D. U. Potencial do sebo bovino rondoniense como matéria prima para produção de biodiesel em Ariquemes–RO. **Electronic Journal of Management, Education and Environmental Technology (REGET)**, v. 8, n. 8, p. 1889-1899, 2013. DOI: <https://doi.org/10.5902/223611707636>.
- MENEZES, M. O. Monitoramento da Produção de Biodiesel Via Espectrofotometria no Infravermelho Próximo. **Monografia** (Graduação em Engenharia Ambiental). Universidade Tiradentes do Paraná, Aracaju, 2010.
- MHUMAK, C.; PECHYEN, C. Development and characterization of polypropylene/polyethylene vinyl acetate/micro cellulose trays as a prototype for chilled food packaging application. **Walailak Journal of Science and Technology**, v. 15, n. 11, p. 765–777, 2018. DOI: <https://doi.org/10.48048/wjst.2018.5967>.
- MISHRA, V. K.; GOSWAMI, R. A review of production, properties and advantages of biodiesel. **Biofuels**, v. 9, n. 2, p. 273-289, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1080/17597269.2017.1336350>.
- MOURA, M. J. FIGUEIREDO, M. M. Aplicação das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracterização da Madeira de *E. globulus*. **Silva Lusitana**, Lisboa, v. 2, n. 10, p.207-216, 2002.
- NAM, P. H. *et al.* A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites. **Polymer**, v. 42, n. 23, p. 9633-9640, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00512-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00512-2).

- NARWAL, S. K; GUPTA, R. Biodiesel production by transesterification using immobilized lipase. **Biotechnology Letters**, 35, 479-490, 2013. DOI: 10.1007/s10529-012-1116-z.
- NASCIMENTO, B. *et al.* Application of cellulose sulfoacetate obtained from sugarcane bagasse as an additive in mortars. **Journal of Applied Polymer Science**, 124.1: 510-517, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.34881>.
- NASCIMENTO, B. Síntese e caracterização do sulfato de acetato de celulose, obtido do bagaço de cana-de-açúcar, para aplicação como aditivo na construção civil. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Uberlândia, 2010.
- NASCIMENTO, L. A. S. *et. al.* Esterification of oleic acid over solid acid catalysts prepared from Amazon flint kaolin. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 3-4, p. 495–503, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.10.021>.
- NAVAS, M. B. *et al.* Transesterification of soybean and castor oil with methanol and butanol using heterogeneous basic catalysts to obtain biodiesel. **Chemical Engineering Science**, 187, 444-454, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.04.068>.
- NIU, S. *et al.* Esterification of oleic acid to produce biodiesel catalyzed by sulfonated activated carbon from bamboo. **Energy Conversion and Management**, v. 163, p. 59-65, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.055>.
- NIU, Z. *et al.* Biomimetic surface modification of polypropylene by surface chain transfer reaction based on mussel-inspired adhesion technology and thiol chemistry. **Applied Surface Science**, v. 386, p. 41-50, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.006>.
- OLIVEIRA, F. C., COELHO, S. T. History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 75: 168-179, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.10.060>.
- OLIVEIRA, J. F. G. *et al.* Biodiesel production from waste coconutoil by esterification with ethanol: the effect of water removal by adsorption. **Renewable Energy**, Oxford, v. 35, n. 4, p. 2581-2584, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2010.03.035>.
- OLIVEIRA, T. A. *et al.* Effect of reprocessing cycles on the degradation of PP/PBAT-thermoplastic starch blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 168, p. 52-60, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.03.054>.
- OMENA, T. H. Argamassa modificada com poliestireno sulfonado a partir de copos plásticos descartados. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Uberlândia, 2012.
- ONU BRASIL. Transformando Nosso Mundo: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável. Brasília, 2015. Disponível em <https://nacoesunidas.org/pos2015/agenda2030/>. Acessado em 11 jan 2020.
- ORDOMSKY, V. V. *et al.* Foam supported sulfonated polystyrene as a new acidic material for catalytic reactions. **Chemical Engineering Journal**, v.207-208, p.218-255, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.068>.

- PAN, H. *et al.* Multi-SO<sub>3</sub>H functionalized mesoporous polymeric acid catalyst for biodiesel production and fructose-to-biodiesel additive conversion. **Renewable Energy**, v. 107, p. 245–252, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.02.009>.
- PANDIAN, S. *et al.* Application of heterogeneous acid catalyst derived from biomass for biodiesel process intensification: a comprehensive review. **Refining Biomass Residues for Sustainable Energy and Bioproducts**, p. 87-109, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818996-2.00004-1>.
- PASA, T. L. B. *et al.* Assessment of commercial acidic ion-exchange resin for ethyl esters synthesis from *Acrocomia aculeata* (Macaúba) crude oil. **Renewable Energy**, 146: 469-476, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.06.025>.
- PETRY, A. Mercado brasileiro de polipropileno com ênfase no setor automobilístico. **Trabalho de conclusão de curso**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.
- PIATTI, T. M.; RODRIGUES, R. A. F. Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais. Maceió: Edufal, 2005.
- PIETRE, M. K de. Produção de biodiesel usando catalisadores homogêneos e heterogêneos ácidos e básicos. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2006.
- PIMENTEL, L. E. Avaliação Tecnológica da Viabilidade da Catálise Heterogênea na Produção Industrial do Biodiesel no Brasil. **Trabalho de conclusão de curso**. Universidade de Brasília, 2015.
- POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, 35, (11), 5393-5398, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2007.05.010>.
- QI, J-J; LIN, J-Q; FU, H-Q. One-step production of biodiesel from waste cooking oil catalysed by SO<sub>3</sub>H functionalized quaternary ammonium ionic liquid. **Current Science**, 2129-2134, 2016. DOI: <https://doi.org/10.18520/cs/v110/i11/2129-2134>.
- QIAO, J. *et al.* Recent advances in polyolefin technology. **Polymer Chemistry**, v. 2, p. 1611-1623, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1039/c0py00352b>.
- RABELO, S. N. *et al.* FTIR Analysis for Quantification of Fatty Acid Methyl Esters in Biodiesel Produced by Microwave-Assisted Transesterification. **International Journal of Environmental Science and Development**, v. 6, p. 964–969, 2015. DOI: <https://doi.org/10.7763/IJESD.2015.V6.730>.
- RAMOS, L. P. *et al.* Biodiesel: Raw materials, production technologies and fuel properties. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 317–369, 2017. DOI: <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170020>.

- RAO, B. V. S. K. *et al.* Carbon-based solid acid catalyst from de-oiled canola meal for biodiesel production. **Catalysis Communications**, 14:20–6, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.07.011>.
- REIS, M. C. *et al.* Produção de biodiesel a partir de ácidos graxos provenientes do refino de óleos vegetais via catálise ácida heterogênea e micro-ondas. **Química Nova**, v. 38, n. 10, p. 1307–1312, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20150163>.
- REZENDE, S. M. de *et al.* Aplicação de resinas sulfônicas como catalisadores em reações de transesterificação de óleos vegetais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 3, p. 186–192, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282005000300008>.
- REZENDE, S. M. *et al.* Transesterification of vegetable oils promoted by poly (styrene-divinylbenzene) and poly (divinylbenzene). **Applied Catalysis A: General**, 349.1-2: 198–203, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.07.030>.
- RODRIGUES, K. L. T. Otimização multivariada dos parâmetros do processo de produção de ésteres etílicos e modelagem cinética da reação de esterificação via catálise heterogênea utilizando óleo não comestível da polpa de macaúba, resina macroporosa de troca iônica e rota etílica. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal de Minas Gerais, BH, 2018.
- ROCHAT, W. *et al.* Rice husk-derived sodium silicate as a highly efficient and low-cost basic heterogeneous catalyst for biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, 119, 453–462, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.04.071>.
- ROY, T.; SAHANI, S.; SHARMA, Y. C. Study on kinetics-thermodynamics and environmental parameter of biodiesel production from waste cooking oil and castor oil using potassium modified ceria oxide catalyst. **Journal of Cleaner Production**, 247: 119166, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119166>.
- SABOYA, R. M. A. Produção de biodiesel empregando catalisadores nanoestruturados do tipo SBA-15 modificada com lantânio. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Ceará, 2012.
- SALMORIA, G. V. *et al.* Influência do desempenho térmico de moldes fabricados com compósito epóxi/alumínio nas propriedades de PP moldado por injeção. **Polímeros**, v. 18, n. 3, p. 262–269, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282008000300013>.
- SANGAR, S. K. *et al.* Methyl ester production from palm fatty acid distillate (PFAD) using sulfonated cow dung-derived carbon-based solid acid catalyst. **Energy Conversion and Management**, 196, 1306–1315, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.06.073>.
- SANI, Y. M.; DAUD, W. M. A. W.; ABDUL AZIZ, A. R. Activity of solid acid catalysts for biodiesel production: A critical review. **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p. 140–161, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.10.052>.
- SANTOS, A. G. D. Avaliação da estabilidade térmica do biodiesel de algodão, girassol, dendê e sebo bovino. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.

- SANTOS, A. F. Efeito da irradiação por feixe de elétrons sobre as propriedades físicas e químicas de uma resina de polipropileno. **Tese de Doutorado**. Universidade de São Paulo, 2011. DOI: 10.11606/T.3.2011.tde-05082011-141252.
- SHAGUFTA; AHMAD, I.; DHAR, R. Sulfonic acid-functionalized solid acid catalyst in esterification and transesterification reactions. **Catalysis Surveys from Asia**, 21.2, 53-69, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10563-017-9226-1>.
- SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: a review. **Fuel**, 87.12: 2355-2373, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.01.014>.
- SHU, Y. C. *et al.* Sulfonated poly (ether imide) and poly (ether sulfone) blends for direct methanol fuel cells. I. Sulfonation of PEI and characterization of the products. **Journal of Applied Polymer Science**, 107.5: 2963-2969, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.27481>.
- SILVA, E. P. Seleção de catalisadores a base de estanho (IV) para a produção de ésteres etílicos via transesterificação. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Alagoas, 2012.
- SILVA, M. S. Biodiesel, inclusão social e competitividade diagnóstico, estratégias e proposições para a cadeia produtiva no estado da Bahia. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal da Bahia, 2015.
- SILVA, T. A. R.; NETO, W. B. Estudo da redução da acidez do óleo residual para a produção de biodiesel utilizando planejamento fatorial fracionado. **Revista Virtual de Química**, 5(5), 828-839, 2013. DOI: 10.5935/1984-6835.20130060.
- SMITHA, B.; SRIDHAR, S.; KHAN, A. A. Synthesis and characterization of proton conducting polymer membranes for fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 225, n. 1-2, p. 63-76, 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00343-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00343-0).
- SOARES, P. M. Estudo catalítico de compostos à base de nióbio na esterificação do ácido oleico com etanol. **Trabalho de conclusão de curso**. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2017.
- SOBREIRA, H. D. A. Preparação de catalisadores para reações de esterificação do ácido oleico baseados em matrizes poliméricas sulfonadas POLI (1-FENILETILENO)(PS) e POLI (1-CLOROETILENO)(PVC), **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Uberlândia, 2016. DOI: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2016.321>.
- SOCIETY (AOCS), A. O. C. S. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemist's Society (Ca 5a-40)**. 1989.
- SOLDI, R. A. Síntese e caracterização de catalisadores poliméricos ácidos, a partir da reciclagem química de poliestireno, e avaliação na síntese de biodiesel em fase heterogênea. **Dissertação de Mestrado** - Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2006.

SOLDI, R. A. *et al.* Soybean oil and beef tallow alcoholysis by acid heterogeneous catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 361, n. 1-2, p. 42–48, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.03.030>.

SOLTANI, S. *et al.* Biodiesel production in the presence of sulfonated mesoporous ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst via esterification of palm fatty acid distillate (PFAD). **Fuel**, 178:253–62, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.059>.

SOUZA, T. D. S. Utilização de polímero pós-consumo sulfonado como aditivo de sistemas cimentícios. **Dissertação Mestrado**. Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, Brasil, 2012.

SPERLING, L. Introduction to physical polymer science. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.

STAKNE, K. *et al.* Characterisation of modified polypropylene fibres. **Journal of Materials Science**, 38(10), 2167-2169, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1023776030473>.

STOJKOVIC, N. *et al.* Influence of catalyst properties on Biodiesel production from sunflower oil via Sulphated Zirconia: Total acidity and Sulphur in highest oxidation state- Essential factors for catalytic efficiency. **Oxidation Communications**, 40.1-II: 313-326, 2017.

STRUCK, M; WIDDECKE, H. Surface functionalization of polymer networks. Sulfonation of the internal surface of macroporous styrene-divinylbenzene copolymers. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 235, n. 1, p. 131-148, 1996. DOI: <https://doi.org/10.1002/apmc.1996.052350112>.

SUN, J. *et al.* Basic ionic liquid immobilized oxides as heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis from waste cooking oil. **Catalysis Communications**, 83, 35-38, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.05.002>.

TABATABAEI, M. *et al.* Reactor technologies for biodiesel production and processing: a review. **Progress in Energy and Combustion Science**, 74: 239-303, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2019.06.001>.

TADA, H; ITO, S. Conformational change restricted selectivity in the surface sulfonation of polypropylene with sulfuric acid. **Langmuir**, v. 13, n. 15, p. 3982-3989, 1997. DOI: <https://doi.org/10.1021/la960885l>.

TAKAGAKI, A. *et al.* Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid **Catalysis Today** v.116, p.157–161, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.01.037>.

TANG, F. *et al.* In-situ spectroscopic and thermal analyses of phase domains in high-impact polypropylene. **Polymer**, v. 142, p. 155–163, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.03.037>.

TANG, X. *et al.* Synthesis of sulfonated catalyst from bituminous coal to catalyze esterification for biodiesel production with promoted mechanism analysis. **Journal of**



**Industrial and Engineering Chemistry**, 77:432–440, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.05.008>.

TARAKCI, M. I. S.; ILGEN, O. Esterification of Oleic Acid with Methanol Using  $Zr(SO_4)_2$  as a Heterogeneous Catalyst. **Chemical Engineering and Technology**, n. 41, p. 845-852, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1002/ceat.201700254>.

TARIQ, M.; ALI, S.; KHALID, N. Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 6303-6316, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.07.005>.

TEIXEIRA, M. C.; TAOUIL, D. S. G. Biodiesel: uma energia alternativa e verde. Campos dos Goytacazes-RJ: **Vértices**, v. 12, n. 3, p. 17-40, 2010. DOI: <https://doi.org/10.5935/1809-2667.20100019>.

TESSER, R. *et al.* Kinetics of oleic acid esterification with methanol in the presence of triglycerides. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 44(21), 7978-7982, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie050588o>.

TESSER, R. *et al.* Kinetics and modeling of fatty acids esterification on acid exchange resins. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 2-3, p. 539–550, 2010. DOI: [10.1016/j.cej.2009.12.050](https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.12.050).

THANGARAJ, B. *et al.* Catalysis in biodiesel production—a review. **Clean Energy**, 3.1: 2-23, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1093/ce/zky020>.

THEODORO, T. R. Modificação química de resinas à base de estireno através do processo de sulfonação: estudo experimental e modelagem matemática. **Dissertação de Mestrado**. Universidade de São Paulo, 2018. DOI: <https://doi.org/10.11606/D.97.2019.tde-12072019-121420>.

TOKUMOTO, S. Deformação Plástica do Polipropileno Isotático: aspectos do mecanismo, propriedades e morfologia. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.

TRIPATHI, D. Practical Guide to Polypropylene. Rapra Technology Limited, 1st Edition, Shropshire, UK, 2002.

UCHÔA, A. F. J. Síntese de biodiesel por transesterificação do óleo da amêndoa da castanha do caju utilizando catálise heterogênea. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal do Ceará, 2017.

VAN DER MEER, D. W. Structure-Property Relationships in Isotactic Polypropylene. **Tese de Doutorado**. Twente University Press, University of Twente, Netherland, 2003.

VARÃO, L. H. R. Síntese de biodiesel metílico via esterificação utilizando nanopartículas magnéticas funcionalizadas com lignina sulfonada como catalisadores heterogêneos.

- Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Uberlândia. 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2017.101>.
- VARGA, J. Supermolecular structure of isotactic polypropylene. **Journal of Materials Science**, v. 27, n. 10, p. 2557-2579, 1992. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00540671>.
- VEILLETTE, M. *et al.* Esterification of free fatty acids with methanol to biodiesel using heterogeneous catalysts: From model acid oil to microalgae lipids. **Chemical Engineering Journal**, 308, 101, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.061>.
- VIEIRA, S. S. Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.
- VLEESHOUWERS, S. Simultaneous in-situ WAXS/SAXS and dsc study of the recrystallization and melting behaviour of the  $\alpha$  and  $\beta$  form of iPP. **Polymer**, v. 38, n. 13, p. 3213-3221, 1997. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(96\)00894-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(96)00894-4).
- WANG, H.; LIU, L.; GONG, S. Esterification of oleic acid to biodiesel over a 12-phosphotungstic acid-based solid catalyst. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, 45, 303, 2017. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(17\)30018-X](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(17)30018-X).
- WANG, K. *et al.* Analysis of thermomechanical reprocessing effects on polypropylene/ethylene octene copolymer blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 8, p. 1475-1484, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.005>.
- WANG, R. *et al.* Biodiesel preparation, optimization, and fuel properties from non-edible feedstock, *Datura stramonium* L. **Fuel**, 91.1: 182-186, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.07.001>.
- WANG, X. Q.; LIU, R.; WAJE, M. M. Sulfonated ordered mesoporous carbon as a stable and highly active protonic acid catalyst. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 10, p. 2395-2397, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm070278r>.
- WU, G. M.; LIN, S. J.; YANG, C. C. Preparation and characterization of high ionic conducting alkaline non-woven membranes by sulfonation. **Journal of Membrane Science**, v. 284, n. 1, p. 120-127, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.07.025>.
- WU, P. *et al.* Realizing simultaneous toughening and reinforcement in polypropylene blends via solid die-drawing. **Polymer**, v. 161, p. 109-121, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.12.011>.
- XIE, W.; HU, L.; YANG, X. Basic ionic liquid supported on mesoporous SBA-15 silica as an efficient heterogeneous catalyst for biodiesel production. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 54(5), 1505-1512, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie5045007>.
- YE, B. *et al.* Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel in a Microwave-Assisted Heterogeneous Catalytic System. **Chemical Engineering and Technology**, 37, 283, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1002/ceat.201300538>.

YU, H. *et al.* Microwave-assisted preparation of coal-based heterogeneous acid catalyst and its catalytic performance in esterification. **Journal of Cleaner Production**, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.145>.

YU, H. *et al.* An efficient heterogeneous acid catalyst derived from waste ginger straw for biodiesel production. **Renewable Energy**, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.05.098>.

ZALAKAIN, I. *et al.* Chemical and morphological characterization of sulfonated polystyrene brushes in different environments. **European Polymer Journal**, 49.8: 2120-2127, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.04.025>.

ZEN, H. A. Obtenção de membrana trocadora de prótons para uso em célula a combustível, à base de polipropileno (PP). **Dissertação de Mestrado**. São Paulo–IPEN, 2008. DOI: [10.11606/D.85.2008.tde-11062008-101857](https://doi.org/10.11606/D.85.2008.tde-11062008-101857).

ZHANG, C.; BAI, Y.; LIU, W. The approaches for promoting PP adhesion based on the surface modification. **Journal of Adhesion Science and Technology**, 28.5: 454-465, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1080/01694243.2013.838826>.

ZHANG, H. *et al.* Kinetics of esterification of acidified oil with different alcohols by a cation ion-exchange resin/polyethersulfone hybrid catalytic membrane. **Bioresource Technology**, v. 112, p. 28-33, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.104>.

ZHANG, Y. *et al.* Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. **Bioresource Technology**, v. 90, n. 3, p. 229-240, 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00150-0](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00150-0).

ZHU, M. *et al.* Preparation and characterization of PSSA/PVA catalytic membrane for biodiesel production. **Fuel**, 89(9), 2299-2304, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.02.001>.

ZONG, M. H. *et al.* Preparation of a sugar catalyst and its use for highly efficient production of biodiesel. **Green Chemistry**, v. 9, n. 5, p. 434, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1039/b615447f>.

## APÊNDICE A

---

Determinação do grau de sulfonação do PPS2:

100 g de PPS2	}	55,30% em massa de C	→	55,30 g de C
		6,60% em massa de H	→	6,60 g de H
		30,27% em massa de O	→	30,27 g de O
		7,83% em massa de S	→	7,83 g de S

- A partir dessas quantidades em massa e conhecendo as massas molares dos elementos, pode-se determinar o número de mols de cada elemento na amostra. Logo, tem-se que:

$$\text{C} \rightarrow n = 55,30 \div 12 = 4,61 \text{ mol}$$

$$\text{H} \rightarrow n = 6,60 \div 1 = 6,60 \text{ mol}$$

$$\text{O} \rightarrow n = 30,27 \div 16 = 1,89 \text{ mol}$$

$$\text{S} \rightarrow n = 7,83 \div 32 = 0,24 \text{ mol}$$

- Em seguida foi calculada a menor proporção possível, em números inteiros, da quantidade de mols de cada elemento. Isso foi feito, dividindo os valores obtidos pelo menor deles, neste caso  $S = 0,24$ . A relação encontrada foi de aproximadamente  $C = 19$ ;  $H = 28$ ;  $O = 8$ ;  $S = 1$ .

- Levando-se em consideração que cada mol de unidade monomérica do polipropileno, contém 3 mols de átomos de C, e que a menor proporção entre o número de mols calculada para esses elementos no PPS2 foi de  $C = 19$ ;  $H = 28$ ;  $O = 8$ ;  $S = 1$ , é possível estimar que essas proporções se encontram em aproximadamente 6 unidades repetitivas do polímero. Portanto, pode-se considerar que exista um mol de grupo de ácido sulfônico para cada 6 mols de unidades monoméricas presentes na cadeia do PPS2.

- A partir da estimativa anterior foi possível determinar o GS do material modificado com ácido sulfúrico fumegante. Sendo o grau de sulfonação a porcentagem de grupos sulfônicos incorporados às unidades monoméricas do polipropileno e considerando que exista 1 grupo –SO<sub>3</sub>H para cada 6 unidades repetitivas do PPS2, tem-se que:

$$GS_{PPS2} = (1 \div 6) = 0,1667$$

$$GS_{PPS2} = 0,1667 \times 100 = 16,67\%$$