



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

ÉRICA ROST

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE AEROGEL DE NANOFIBRAS DE
CELULOSE COM GRAFITE OXIDADO SULFONADO E SUA APLICAÇÃO COMO
CATALISADOR EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL**

UBERLÂNDIA - MG

2024



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

ÉRICA ROST

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE AEROGEL DE NANOFIBRAS DE
CELULOSE COM GRAFITE OXIDADO SULFONADO E SUA APLICAÇÃO COMO
CATALISADOR EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL**

Dissertação apresentada como critério de avaliação para Obtenção do Título de Mestre do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia de Biocombustíveis pelo Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia.

Linha de pesquisa: Processos químicos e bioquímicos aplicados à conversão de biomassas a biocombustíveis.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Pasquini

UBERLÂNDIA - MG

2024

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

R839 Rost, Érica, 1999-
2024 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE AEROGEL DE
NANOFIBRAS DE CELULOSE COM GRAFITE OXIDADO
SULFONADO E SUA APLICAÇÃO COMO CATALISADOR EM
REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO
NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL [recurso eletrônico] / Érica
Rost. - 2024.

Orientador: Daniel Pasquini.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de
Uberlândia, Pós-graduação em Biocombustíveis.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2024.128>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Biocombustível. I. Pasquini, Daniel ,1974-,
(Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-
graduação em Biocombustíveis. III. Título.

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Biocombustíveis				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 049, PPGBIOCOM				
Data:	15 de fevereiro de 2024	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	17:40
Matrícula do Discente:	12212PGB002				
Nome do Discente:	Érica Rost				
Título do Trabalho:	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE AEROGEL DE NANOFIBRAS DE CELULOSE COM GRAFITE OXIDADO SULFONADO E SUA APLICAÇÃO COMO CATALISADOR EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO NA 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:	Utilização De Resíduos Lignocelulósicos para Produção de Biocombustíveis e Materiais Poliméricos de Valor Agregado				

Reuniu-se em ambiente virtual com link meet.google.com/yow-nvww-mcn, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis, assim composta pelos Professores Doutores: Tatiana Aparecida Rosa da Silva, do Instituto Federal de Goiás; Sandro Luiz Barbosa dos Santos, da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri; e Daniel Pasquini, orientador(a) do(a) candidato(a).

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Dr(a). Daniel Pasquini, apresentou a Comissão Examinadora e o(a) 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):

Aprovada.

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

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 presenteata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Pasquini, Professor(a) do Magistério Superior**, em 15/02/2024, às 17:40, 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 **Tatiana Aparecida Rosa da Silva, Usuário Externo**, em 15/02/2024, às 17:50, 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 **Sandro Luiz Barbosa dos Santos, Usuário Externo**, em 15/02/2024, às 17:57, 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, informando o código verificador **5131102** e o código CRC **523EDD0E**.

Referência: Processo nº 23117.005826/2024-39

SEI nº 5131102

Dedico este trabalho à Deus, minha família, que muito me apoiou, assim como, ao desenvolvimento científico e tecnológico do País, que, independentemente de governanças políticas, preocupa-se com a sustentabilidade ambiental, econômica e social.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, sou grata a Deus, minha rocha, por ter permitido que eu tivesse vontade de aprender e paciência. Mais do que isso, me dar a sabedoria para me reinventar e evoluir, fazendo com que os meus objetivos, mais do que alcançados, fossem aprimorados.

Agradeço, principalmente, minha família. Aos meus amados pais, Silvana Maria Furlan Rost e Elton Rost, que mais do que apoio e motivação inestimável na realização do curso de Pós-graduação em Ciências e Tecnologia de Biocombustíveis, foram e continuam sendo, meus exemplos de fé, perseverança, ponderação e altruísmo. A minha irmã, meu presente de Deus, Laura Hellen Rost, que foi e sempre será a pessoa para quem eu deixarei esse mundo melhor, mais sustentável, bonito, divertido e cheio de possibilidades. Ao meu querido namorado, Henrique Borges Fernandes, por toda atenção que tem dado para que eu conquiste os meus sonhos. Pelos ensinamentos, conselhos, motivações, paciência e amor incondicional.

Tenho gratidão aos meus amigos, Gustavo Henrique Silva, Rosikelly Macedo Gonçalves Cabral e Cleiton Policarpo, os quais eu pude contar nos momentos difíceis. Aos meus colegas de laboratório, Luana Alves de Queiroz, Gabriela Ciribelli Santos Pompêu, Anderson Gabriel Corrêa, Patrícia de Oliveira Rodrigues, Marcela Piassi Bernardo, Ludimila Marques Silva, Thiago Alves Lopes Silva, por compartilharem momentos de aprendizado.

Sou agradecida ao meu orientador Prof. Dr. Daniel Pasquini, por ponderar minhas opiniões, ter paciência com o meu crescimento acadêmico, propor desafios, ser receptivo às minhas dúvidas e desempenhar sua função de modo a ser exemplo para seus alunos na área acadêmica. Aos professores, colegas de curso, técnicos de laboratório e técnicos administrativos, que contribuíram para o meu aprendizado e ajudaram de muitas formas.

Expresso meu apreço a Universidade Federal de Uberlândia (UFU) pela estrutura operacional do estudo, equipamentos e laboratório, os quais foram ocupados por alguns de meus professores da graduação, Tatiana Aparecida Rosa da Silva e Bárbara Nascimento Aud, que tive a honra de continuar o legado do desenvolvimento científico. A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG pela bolsa de estudos concedida.

Por fim, agradeço ao Laboratório de Reciclagem de Polímeros (LABREPOL), Rede de Laboratórios Multiusuário (RELAM), Laboratório Multiusuário do Instituto de Física (MultiINFIS), Núcleo de Pesquisa em Produtos Naturais (NuPPEN), a Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos, Embrapa Instrumentação e Laboratório de Nanobiotecnologia (NANOS) e Laboratório de Pesquisas em Materiais de Separação e Cromatografia (CroMat), pela ajuda nas análises do estudo.

*“Há uma força motriz mais poderosa que o vapor,
a eletricidade e a energia atômica: a vontade.”*

(Albert Einstein)

RESUMO

As rotas de produção de biodiesel por meio dos processos de esterificação e transesterificação assemelham-se pela utilização comum de um catalisador para acelerar a reação. A catálise heterogênea ácida apresenta as vantagens de maior facilidade de purificação do produto, biodegradabilidade, facilidade de separação e reaproveitamento. Alguns requisitos, no entanto, afetam a eficiência da catálise heterogênea, a saber, a área superficial e caráter hidrofóbico, nesse sentido, o aerogel derivado de nanofibras de celulose (NFC) se faz interessante pela sua alta porosidade, baixo custo e biodegradabilidade, assim como, a utilização do grafite se faz relevante pela sua hidrofobicidade. Dessa forma, este estudo visa produzir, de forma inovadora, um catalisador orgânico heterogêneo ácido na forma de aerogel de nanofibras de celulose com grafite oxidado sulfonado, para produzir biodiesel por meio do processo de esterificação do ácido oleico. O grafite foi oxidado em baixas proporções por 2,2,6,6-Tetrametilpiperidina 1-oxil radical livre (TEMPO). O processo de sulfonação do grafite foi realizado utilizando-se os reagentes ácido sulfanílico, ácido sulfúrico e dodecilbenzenossulfonato de sódio (SDBS). O grafite funcionalizado foi adicionado às NFC na proporção de 50% e a mistura foi submetida ao processo de liofilização, resultando no catalisador na forma de aerogel. Para a testagem da eficiência dos catalisadores, foi analisada a sua utilização em uma reação de esterificação, juntamente aos reagentes ácido oleico e metanol, sendo esse em excesso. Os resultados apontaram para a baixa oxidação e sulfonação do grafite, com exceção do grafite oxidado funcionalizado com ácido sulfanílico, que apresentou menor estabilidade eletrostática e, por outro lado, maior estabilidade térmica, maior incorporação de grupos sulfônicos, essenciais para um melhor desempenho catalítico, assim como, alta área superficial, com maior medição de volume e diâmetro de poros, destacando-se que esse catalisador mostra-se como promissor para uma melhor acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos. A cristalinidade da estrutura do grafite não sofreu interferência significativa pelos processos de funcionalização. Os aerogéis produzidos foram utilizados na síntese de biodiesel por processos de esterificação, utilizando o aquecimento convencional e rota metílica. Dentre a variação das condições da reação de esterificação, a temperatura foi a mais significativa, em decorrência do favorecimento cinético e termodinâmico da reação. A reação esterificada durante 10 min e 100° C, sem catalisador (branco), demonstrou a conversão de 33% em oleato de metila, indicando a autocatálise da reação mediada pelo ácido carboxílico. A mais alta conversão, envolveu as condições de razão molar metanol: ácido oleico 10:1, carregamento de catalisador de 5 % (m/m) em relação a massa do ácido oleico, tempo de 2 h e temperatura de 150°C, chegando a 70% para a amostra esterificada pelo aerogel NFC/GPS – ác. sulfanílico. Dessa forma, para conseguir maior eficiência do processo com o seu uso, fica evidente a necessidade de otimização das condições reacionais.

Palavras chaves: Nanofibras de celulose, grafite sulfonado, aerogel; catalisador heterogêneo, esterificação, biodiesel.

ABSTRACT

The biodiesel production routes through the esterification and transesterification processes are similar due to the common use of a catalyst to accelerate the reaction. Acid heterogeneous catalysis has the advantages of greater ease of product purification, biodegradability, ease of separation and reuse. Some requirements, however, affect the efficiency of heterogeneous catalysis, namely, the surface area and hydrophobic character. In this sense, the airgel derived from cellulose nanofibers (NFC) is interesting due to its high porosity, low cost and biodegradability, as well such as, the use of graphite is relevant due to its hydrophobicity. Therefore, this study aims to produce, in an innovative way, a heterogeneous organic acid catalyst in the form of cellulose nanofiber airgel with sulfonated oxidized graphite, to produce biodiesel through the oleic acid esterification process. The graphite was oxidized in low proportions by 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine 1-oxyl free radical (TEMPO). The graphite sulfonation process was carried out using the reagents sulfanilic acid, sulfuric acid and sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS). The functionalized graphite was added to the NFC in a proportion of 50% and the mixture was subjected to the freeze-drying process, resulting in the catalyst in the form of an airgel. To test the efficiency of the catalysts, their use in an esterification reaction was analyzed, together with the reagents oleic acid and methanol, the latter being in excess. The results pointed to low oxidation and sulfonation of graphite, with the exception of oxidized graphite functionalized with sulfanilic acid, which presented lower electrostatic stability and, on the other hand, greater thermal stability, greater incorporation of sulfonic groups, essential for better catalytic performance, as well as, high surface area, with greater measurement of pore volume and diameter, highlighting that these findings show promise for better accessibility of reagents to active sites. The crystallinity of the graphite structure did not suffer significant interference in the functionalization processes. The aerogels produced were used in the synthesis of biodiesel by esterification processes, using conventional heating and the methyl route. Among the variation in the conditions for esterification to occur, temperature was the most significant, due to the kinetic and thermodynamic favoring of the occurrence. The occurrence esterified for 10 min and 100° C, without manifestation (white), declared the conversion of 33% to methyl oleate, report the autocatalysis of the occurrence mediated by carboxylic acid. The highest conversion involved the conditions of molar ratio methanol: oleic acid 10:1, body occurrence of 5% (m/m) in relation to the mass of oleic acid, time of 2 h and temperature of 150°C, reaching 70% for the sample esterified by NFC/GPS airgel – acid. sulfanilic. Therefore, to obtain greater process efficiency with its use, the need to optimize the reaction conditions is evident.

Keywords: Cellulose nanofibers, sulfonated graphite, airgel; heterogeneous catalyst, esterification, biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reação de esterificação do ácido oleico com metanol	26
Figura 2 – Reação de transesterificação de triglicerídeos com o metanol	28
Figura 3 – Protonação da carbonila de materiais graxos por um ácido de Brønsted-Lowry	32
Figura 4 – Mecanismo de esterificação com catalisador sólido ácido de Brønsted-Lowry	33
Figura 5 – Mecanismo de esterificação com catalisador sólido ácido de Lewis	34
Figura 6 – Mecanismo de transesterificação com catalisador sólido ácido de Brønsted-Lowry	34
Figura 7 – Grupos oxigenados na superfície de carbono	37
Figura 8 – Esquema de reações envolvidas na oxidação com TEMPO	38
Figura 9 – Diazotação do ácido sulfanílico	39
Figura 10 – Esquema de reação dos anéis aromáticos do grafite com ácido sulfúrico	40
Figura 11 – Dodecilbenzeno sulfonato de sódio	41
Figura 12 – Classificação dos compósitos	43
Figura 13 – Tipos de compostos com fibras	43
Figura 14 – Representação das ligações hidrogênio intra e intermoleculares na celulose	49
Figura 15 – Mecanismo de alinhamento de fibras ultrafinas no processo de liofilização	50
Figura 16 – Fluxograma de obtenção dos aerogéis por liofilização e secagem supercrítica	54
Figura 17 – Fluxograma das seis etapas de produção e teste dos catalisadores no formato de aerogel com nanofibras de celulose oxidadas e sulfonadas	57
Figura 18 – Fluxograma de resumo das metodologias de funcionalização do grafite	58
Figura 19 – Fluxograma de resumo das metodologias de sulfonação do grafite	59
Figura 20 – Fluxograma de produção dos aerogéis	65
Figura 21 – Fluxograma de produção e separação do biodiesel	69
Figura 22 – Esquema para calcular a porcentagem do ácido oleico e do biodiesel pelo FTIR	70
Figura 23 – Representação do grafite oxidado com o reagente TEMPO	72
Figura 24 – Espectro de FTIR do Grafite Oxidado	72
Figura 25 – Esquema de reação do grafite oxidado com o ácido sulfúrico	74
Figura 26 – Adsorção do SDBS após acidificação nos anéis aromáticos do grafite oxidado	74
Figura 27 – Espectro da amostra de grafite oxidado sulfonado com ácido sulfanílico	76
Figura 28 – Espectro da amostra de grafite oxidado sulfonado com ácido sulfúrico	77
Figura 29 – Espectro da amostra de grafite oxidado sulfonado com SDBS	77

Figura 30 – Gráfico de Raman para a amostra com diferentes métodos de sulfonação	80
Figura 31 – Aspecto físico dos aerogéis utilizando lupa	90
Figura 32 – Ampliação de dos aerogés com diferentes carregamentos de grafite puro	92
Figura 33 – MEV da amostra NFC	93
Figura 34 – MEV da amostra NFC/GP	93
Figura 35 – MEV da amostra NFC/GO	94
Figura 36 – MEV da amostra NFC/GPS – ác. sulfanílico	94
Figura 37 – MEV da amostra NFC/GOS – ác. sulfanílico	95
Figura 38 – MEV da amostra NFC/GPS – ác. sulfúrico	95
Figura 39 – MEV da amostra NFC/GOS – ác. sulfúrico	96
Figura 40 – MEV da amostra NFC/GPS – SDBS	96
Figura 41 – MEV da amostra NFC/GOS – SDBS	97
Figura 42 – Difrátogramas dos aerogéis	102
Figura 43 – Isotermas de absorção de N ₂ dos aerogéis	107
Figura 44 – Termogramas dos aerogéis sulfonados com ácido sulfanílico	108
Figura 45 – Termogramas dos aerogéis sulfonados com ácido sulfúrico	109
Figura 46 – Termogramas dos aerogéis sulfonados com SDBS	109
Figura 47 – Espectros de FTIR das amostras de biodiesel obtidas por esterificação, com tempo de 10 min	113
Figura 48 – Espectro de FTIR das amostras de biodiesel com variação de tempo de 10 min e 120 min	116
Figura 49 – Aerogel NFC/GP antes e após o processo de moagem	117
Figura 50 – Espectro de FTIR das amostras de biodiesel com variação da superfície de contato	118
Figura 51 – Espectro de FTIR das amostras de biodiesel com variação da temperatura de 100°C e 150°C	119
Figura 52 – Espectro de Elementos da amostra NFC	147
Figura 53 – Espectro de Elementos da amostra NFC/GP	147
Figura 54 – Espectro de Elementos da amostra NFC/GO	148
Figura 55 – Espectro de Elementos da amostra NFC/GPS – ác. sulfanílico	148
Figura 56 – Espectro de Elementos da amostra NFC/GOS – ác. sulfanílico	149
Figura 57 – Espectro de Elementos da amostra NFC/GPS – ác. sulfúrico	149
Figura 58 – Espectro de Elementos da amostra NFC/GOS – ác. sulfúrico	150
Figura 59 – Espectro de Elementos da amostra NFC/GPS – SDBS	150

Figura 60 – Espectro de Elementos da amostra NFC/GOS – SDBS	151
Figura 61 - Curva analítica obtida pelo método do padrão interno para o oleato de metila em n-heptano.	152
Figura 62 – Cromatogramas das amostras	153

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Rendimentos dos processos de oxidação e sulfonação	75
Tabela 2 – Localização e razão da intensidade das bandas D e G dos gráficos de Raman das amostras	81
Tabela 3 – Análise de Potencial Zeta	83
Tabela 4 – Concentração de acidez total e de grupos sulfônicos para os métodos de sulfonação	85
Tabela 5 – Análise elementar das amostras de NFC, grafite e grafite funcionalizado	87
Tabela 6 – EDS dos aerogéis	98
Tabela 7 – Teste de viscosidade intrínseca dos aerogéis	100
Tabela 8 – Picos apresentados para cada amostra de aerogel	103
Tabela 9 – Índice de cristalinidade para cada amostra de aerogel	104
Tabela 10 – diâmetro médio dos poros para cada amostra de aerogel	105
Tabela 11 – Temperaturas de início e fim das 2 ^a e 3 ^a etapas da perda de massa	110
Tabela 12 – Conversão para as reações de esterificação com 10 min de reação	114
Tabela 13 – Análise de cromatografia gasosa para a conversão de oleato de metila	115
Tabela 14 – Conversão para as reações de esterificação com tempos de reação de 10 e 120 min	116
Tabela 15 – Conversões para as reações de esterificação com grafite em pedaços e moído	118
Tabela 16 – Conversões para as reações de esterificação com temperaturas de 100°C e 150 °C	119
Tabela 17 – Propriedades estequiométricas da reação de esterificação utilizando ácido oleico e metanol	144
Tabela 18 - Valores de referência para identificação das ligações químicas existentes na FTIR	145
Tabela 19 - Dados para construção da curva analítica do oleato de metila (OM)	152

LISTAS DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Equação do rendimento das reações de oxidação e sulfonação	61
Equação 2 – Equação do grau qualitativo de desorganização da estrutura	63
Equação 3 – Equação do teor de grupos ácidos acessíveis	63
Equação 4 – Equação da densidade de grupos ácidos adicionados pela modificação da amostra	64
Equação 5 – Equação da viscosidade Intrínseca	66
Equação 6 – Equação do grau de polimerização	66
Equação 7 – Equação da massa molar viscosimétrica média	67
Equação 8 – Equação do índice de cristalinidade de celulose	67
Equação 9 – Equação do diâmetro médio dos poros	68
Equação 10 – Equação da curva analítica obtida pelo padrão interno para o oleato de metila em n-heptano	153

LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGL – Ácidos graxos livres

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASAP – Análise de Área Superficial e Porosidade

BDS – Sulfonato de 4 - Benzenodiazônio

BET – Análise de adsorção física quantitativa de vapores sobre sólidos desenvolvida por Brunauer, Emmet e Teller

CAQI – Central de análises químicas instrumentais

CG – Cromatografia Gasosa

COP 26 – 26^a Conferência das Nações Unidas sobre Mudança Climática

CTI – Capacidade de Troca Iônica

DRX – Difractometria de Raios-X

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

FAPEMIG – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

GO – Grafite oxidado

GOS – ác. sulfanílico – Grafite oxidado sulfonado com ácido sulfanílico

GOS – ác. sulfúrico – Grafite oxidado sulfonado com ácido sulfúrico

GOS - Grafite oxidado sulfonado

GOS – SDBS – Grafite oxidado sulfonado com dodecilbenzeno-sulfonato de sódio

GP – Grafite puro

GPS – ác. sulfanílico – Grafite puro sulfonado com ácido sulfanílico

GPS – ác. sulfúrico – Grafite puro sulfonado com ácido sulfúrico

GPS – Grafite puro sulfonado

GPS – SDBS – Grafite puro sulfonado com dodecilbenzeno-sulfonato de sódio

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

LABREPOL – Laboratório de Reciclagem de Polímeros

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MultiINFIS – Laboratório Multiusuário do Instituto de Física

Mv – Massa molecular viscosimétrica média

NFC – nanofibras de celulose

NFC/GO – Suspensões de nanofibras de celulose com grafite oxidado

NFC/GOS – ác. sulfanílico – Suspensões de nanofibras de celulose com grafite oxidado sulfonado com ácido sulfanílico

NFC/GOS – ác. sulfúrico – Suspensões de nanofibras de celulose com grafite oxidado sulfonado com ácido sulfúrico

NFC/GOS – SDBS – Suspensões de nanofibras de celulose com grafite oxidado sulfonado com dodecilbenzeno-sulfonato de sódio

NFC/GP – Suspensões de nanofibras de celulose com grafite puro

NFC/GPS – ác. sulfanílico – Suspensões de nanofibras de celulose com grafite puro sulfonado com ácido sulfanílico

NFC/GPS – ác. sulfúrico – Suspensões de nanofibras de celulose com grafite puro sulfonado com ácido sulfúrico

NFC/GPS – SDBS – Suspensões de nanofibras de celulose com grafite puro sulfonado com dodecilbenzeno-sulfonato de sódio

RELAM – Rede de laboratórios Multiusuários

SDBS – Dodecilbenzeno-sulfonato de sódio

TEMPO – 2,2,6,6-Tetrametilpiperidina 1-oxil radical livre

TGA – Análise Termogravimétrica

UFU – Universidade Federal de Uberlândia

UV – Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	OBJETIVOS	23
2.1	Objetivo geral	23
2.2	Objetivos específicos	23
3	REFERENCIAL TEÓRICO	24
3.1	Produção de biodiesel no Brasil e no mundo	24
3.2	Principais métodos de obtenção de biodiesel	25
3.2.1	Esterificação.....	25
3.2.2	Transesterificação	27
3.3	Catalisadores para obtenção de biodiesel	29
3.3.1	Catalisadores homogêneos para obtenção de biodiesel	29
3.3.2	Catalisadores heterogêneos para obtenção de biodiesel	30
3.3.3	Mecanismos de atuação dos catalisadores heterogêneos ácidos.....	32
3.3.4	Catalisadores sulfonados e catalisadores sulfonados de origem grafítica	35
3.4	Processos de funcionalização de catalisadores de origem grafítica	37
3.4.1	Oxidação do grafite (mediada por 2,2,6,6-Tetrametilpiperidina 1-oxil radical livre)	37
3.4.2	Sulfonação com ácido sulfanílico	39
3.4.3	Sulfonação com ácido sulfúrico.....	40
3.4.4	Sulfonação com dodecilbenzeno-sulfonato de sódio (SDBS)	41
3.5	Compósitos	41
3.6	Produção de grafite em pó	44
3.7	Suporte de catalisadores	45
3.8	Nanofibras de celulose	46
3.8.1	Celulose	46
3.8.2	Nanofibras.....	47
3.8.3	Produção	48
3.9	Aerogéis	52
4	METODOLOGIA	57
4.1	Oxidação do grafite (mediada por TEMPO)	58
4.2	Sulfonação do grafite	59
4.2.1	Sulfonação com ácido sulfanílico	60

4.2.2	Sulfonação com ácido sulfúrico.....	60
4.2.3	Sulfonação com dodecilbenzeno-sulfonato de sódio.....	61
4.3	Caracterização das amostras de grafite da primeira e segunda etapas.....	61
4.3.1	Rendimento dos processos de oxidação e sulfonação	61
4.3.2	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	62
4.3.3	Potencial Zeta	62
4.3.4	Espectroscopia de Raman	62
4.3.5	Capacidade de Troca Iônica (CTI).....	63
4.3.6	Análise Elementar (AE).....	64
4.4	Preparação do aerogel de nanofibras de celulose com grafite sulfonado	64
4.5	Caracterização dos aerogéis.....	65
4.5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios - X (EDS)	65
4.5.2	Teste de Viscosidade Intrínseca.....	65
4.5.3	Análise de Difractometria de Raios-X (DRX).....	67
4.5.4	Análise de Área Superficial e Porosidade (ASAP).....	67
4.5.5	Análise Termogravimétrica (TGA)	68
4.6	Esterificação do ácido oleico com os aerogéis produzidos	69
4.6.1	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	70
4.6.2	Cromatografia Gasosa com detector por ionização de chama (CG - FID).....	70
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	72
5.1	Funcionalização do grafite	72
5.1.1	Oxidação mediada por TEMPO.....	72
5.1.2	Sulfonação com ácido sulfanílico	73
5.1.3	Sulfonação com ácido sulfúrico.....	74
5.1.4	Sulfonação com SDBS.....	74
5.2	Caracterização das matérias-primas e grafites funcionalizados	75
5.2.1	Rendimentos do processo de oxidação e sulfonação	75
5.2.2	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	76
5.2.3	Espectroscopia de Raman	79
5.2.4	Potencial Zeta	82
5.2.5	Capacidade de Troca Iônica.....	84
5.2.6	Análise Elementar	87

5.3 Caracterização dos aerogéis.....	90
5.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios - X (EDS)	91
5.3.2 Teste de Viscosidade Intrínseca.....	100
5.3.3 Análise de Difractometria de Raios-X (DRX).....	101
5.3.4 Análise de Área Superficial e Porosidade (ASAP).....	105
5.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)	108
5.4 Conversão em biodiesel usando dos diferentes catalisadores produzidos	111
5.4.1 Análise da variação da condição tempo.....	115
5.4.2 Análise da variação da condição área superficial	117
5.4.3 Análise da variação da condição temperatura.....	119
6 CONCLUSÃO.....	121
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	124
REFERÊNCIAS.....	125
APÊNDICE A – CÁLCULO DAS MASSAS DE AMOSTRAS DE GRAFITE E GRAFITE FUNCIONALIZADO UTILIZADAS PARA PRODUÇÃO DOS AEROGÉIS	143
APÊNDICE B – CÁLCULO DA QUANTIDADE DE ÁCIDO OLEICO, METANOL E CATALISADOR UTILIZADOS NA ESTERIFICAÇÃO	144
APÊNDICE C – VALORES DE REFERÊNCIA PARA ANÁLISE DE FTIR	145
APÊNDICE D – GRÁFICOS DA ANÁLISE DE EDS DOS AEROGÉIS	147
APÊNDICE E – DADOS UTILIZADOS PARA ANÁLISE DE CROMATOGRAFIA GASOSA.....	152

1 INTRODUÇÃO

As tecnologias de produção e utilização de biodiesel, definido como “combustível composto de alquil ésteres, formado por ácidos graxos” (ANP, 2012), na matriz energética brasileira, emergiram no século XX, oriundas da necessidade de suprir a demanda de diesel imposta pela Crise do Petróleo (Pinho; Teixeira, 2015). Posteriormente, seu uso junto ao diesel se tornou obrigatório em 2008, por meio da Lei 11.097/2005 (Brasil, 2005), principalmente, porque o país possui excelentes condições climáticas para produção de biomassa, além de sua utilização contribuir para diminuição da dependência por combustíveis fósseis e para a emissão de gases causadores do efeito estufa.

Devido aos múltiplos benefícios de renovabilidade, biodegradabilidade e baixa toxicidade, foram elaborados atos legais para estabelecer os percentuais de mistura do biodiesel, os quais cederam autorizações para aumentar gradativamente as porcentagens do biodiesel ao diesel, até o marco de 15% em 2026 (Brasil, 2023). Apesar das vantagens citadas, existem também limitações, tais como, a competição da biomassa com o setor alimentício e de cosméticos e a monocultura intensiva de alguns vegetais, que causa empobrecimento do solo.

Na produção do biodiesel, podem ser aplicados três processos distintos: craqueamento térmico, esterificação e transesterificação. As reações de esterificação e transesterificação diferem-se pela fonte de carbono utilizada, sendo respectivamente, ácidos graxos e triglicerídeos, mas assemelham-se na utilização de álcool como reagente, assim como, pela comum utilização de um catalisador para acelerar a reação (Lam; Lee; Mohamed, 2010).

Especificamente para a rota de produção de biodiesel via catálise homogênea, pode-se mencionar a utilização de uma menor carga de catalisador e tempo de reação (Saboya, 2012). Entretanto, apresenta limitações, como o elevado custo do processo, devido a necessidade de utilizar óleos refinados, já que altos índices de ácidos graxos livres e a presença de água na biomassa não refinada, causam as reações saponificação e hidrólise, as quais diminuem o rendimento de biodiesel (Cordeiro *et al.*, 2011).

Por outro lado, a catálise heterogênea apresenta algumas características que se fazem vantajosas, como o seu caráter heterogêneo, facilitando a sua separação, purificação e reutilização, além da estabilidade (Lam; Lee; Mohamed, 2010; Cardoso *et al.*, 2020). Todavia, possui as dificuldades de taxas de reação mais lentas, devido ao impedimento estérico causado pela separação entre o catalisador sólido e os reagentes, assim como, necessidade de maior carga de catalisador, alta temperatura e excesso de álcool. O aumento da temperatura é importante, pois fornece energia cinética adicional às moléculas, aumentando sua velocidade

média e facilitando sua difusão até os sítios funcionais do catalisador. Também, o excesso de álcool ajuda a aumentar a chance de que mais moléculas de álcool reajam com as moléculas de ácido carboxílico na superfície do catalisador. (Lee; Lee, 2014; Cardoso *et al.*, 2020; Fattah *et al.* 2020).

Outro ponto que merece destaque é que os catalisadores alcalinos, apesar de fornecerem rapidez para reação, conferem baixa conversão de biodiesel quando o teor de ácidos graxos livres está elevado (Cordeiro *et al.*, 2011). Em contrapartida, a catálise ácida poderia proporcionar alto rendimento de reação no processo de esterificação, produzindo produtos com maiores purezas. Entretanto, é válido ressaltar que apresenta desvantagens, como necessidade de uma maior temperatura, tempo de reação e carga de catalisador (Lee; Lee, 2014).

A sulfonação do catalisador sólido é uma funcionalização que traz como vantagens a baixa lixiviação do grupamento sulfônico (SO_3H) no processo de esterificação, atividade catalítica aumentada, estabilidade em vários ciclos de reuso, além da sua propriedade seletiva hidrofóbica, embora necessite de alta carga de catalisador, álcool e temperatura de reação (Fattah *et al.*, 2020; Zhao, 2022).

É importante notar que, quando o catalisador está imobilizado em um suporte facilita sua separação e reutilização (Godard; Claver; Albéniz, 2022). Assim, a utilização do grafite além de ajudar na imobilização, poderia contribuir para aumentar a resistência a corrosão, a resistência mecânica, assim como, a estabilidade térmica e, conseqüentemente sua vida útil. Dentro do raciocínio de imobilização do catalisador em um suporte, faz-se interessante o uso das nanofibras de celulose, material têxtil nanométrico de celulose $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, pois possui características de baixo custo, facilidade de revestimento catalítico, alta disponibilidade, biocompatibilidade, renovabilidade, biodegradabilidade, elevada rigidez, boa resistência mecânica, térmica e à tração, além de baixa densidade (Zanini, 2016, Zhao, 2022).

No formato de aerogel, material sólido, caracterizado por ser altamente poroso, a nanocelulose apresenta as características de elevada área superficial, boa flexibilidade, alta porosidade, baixa condutividade térmica e sorção de líquidos em grandes quantidades (Zanini, 2016). Nesse sentido, acredita-se que um suporte de catalisador na forma de aerogel, desenvolvido de nanofibras de celulose, apresente vantagens de alta sorção e porosidade, pois são características que poderiam beneficiar as reações de esterificação, além de boa resistência térmica, mecânica e à tração. Nesse sentido, o trabalho de Zanini (2016) comprovou que aerogéis de nanofibras de celulose liofilizados, apresentam caráter hidrofóbico, alta porosidade, resistência a compressão, e sorção liofilica maior que 88%.

Dessa forma, este trabalho estudou a produção de um catalisador heterogêneo ácido na forma de aerogel de nanofibras de celulose com grafite oxidado e sulfonado para as reações de esterificação, sendo que suas principais vantagens são a biocompatibilidade e a maior superfície de contato, decorrente do uso do aerogel como suporte, além de alta atividade catalítica e estabilidade.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Produzir, caracterizar e verificar a potencialidade de um catalisador na forma de aerogel de nanofibras de celulose com grafite oxidado e sulfonado para a produção de biodiesel, através do processo de esterificação de ácido oleico.

2.2 Objetivos específicos

- Revisar as bibliografias para estudar o processo de produção de biodiesel utilizando os catalisadores ácidos heterogêneos;
- Oxidar o grafite por meio de reação mediada pelo reagente 2,2,6,6-Tetrametilpiperidina 1-oxil radical livre (TEMPO);
- Sulfonar o grafite oxidado por sulfonato de 4-benzenodiazônio, ácido sulfúrico e dodecilbenzeno-sulfonato de sódio (SDBS);
- Caracterizar os grafites funcionalizados obtidos quanto aos aspectos físico-químicos, térmicos e morfológicos;
- Preparar os aerogéis de nanofibras de celulose com grafite sulfonado, variando a proporção de massa de grafite oxidado em relação a massa de nanofibras;
- Caracterizar físico-quimicamente os catalisadores produzidos;
- Realizar a esterificação do ácido oleico com os catalisadores e o solvente metanol em excesso;
- Analisar a conversão e o rendimento em biodiesel obtido.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Produção de biodiesel no Brasil e no mundo

O aumento médio da temperatura global, entre 2011 e 2020, de 1,09 °C causado pelo aprisionamento de calor nas camadas mais próximas à troposfera em decorrência do excesso de moléculas de gás carbônico é um dos motivos que fizeram vários países a se comprometerem a cumprirem metas de redução da emissão de dióxido de carbono na atmosfera. Tais acordos, como o Acordo de Paris, produzido em 2015 na Conferência das Nações Unidas sobre Mudança Climática (COP26), trazem o biodiesel como fonte de energia para substituir parcial ou totalmente a utilização do ciclo de óleo diesel, já que esse libera, além de outros gases, grande quantidade de monóxido de carbono, um gás poluente tóxico durante sua queima. (Wang; Liu; Gu, 2022).

Internacionalmente, segundo a análise de conjuntura dos biocombustíveis, em 2020 o mercado de biodiesel manteve-se majoritariamente atuante entre a Europa, Argentina e Estados Unidos, sendo sua produção próxima a 50 milhões de litros (EPE, 2021). Assim, conforme a influência no mercado e contemporâneos estudos de utilização de quaisquer porcentagens de biodiesel no diesel, alguns países puderam se comprometer com a “emissão líquida zero” de gases do efeito estufa.

No Brasil, conforme aponta Reis, Gonçalves e Freitas (2022), entre os anos de 2011 e 2020, o crescimento da produção de biodiesel (241%) se tornou superior ao crescimento do consumo do diesel (10%), sendo essa uma das razões pelas quais o país aumentou a sua meta de participação de energias renováveis em sua matriz energética para 45% a 50%, no Pacto de Glasgow, durante a COP26, realizada em 2021. Também, é preciso lembrar que a caracterização da produção nacional de biodiesel, evidencia-se pelo uso dos óleos vegetais como principal fonte de matéria-prima, com destaque para 71,4% proveniente do óleo de soja (ANP, 2021) e pela sua concentração da produção na região sul e sudeste, somando juntas 80,69% da média de produção no primeiro semestre do ano de 2022 (ANP, 2022).

Nos últimos anos, o mercado mundial de biodiesel tem-se expandido, seja pela maior demanda de fontes renováveis ou pelo aumento dos preços do petróleo. Esses fatores levaram as nações do mundo, inclusive as principais potências, a inserir esses combustíveis nas suas matrizes energéticas. Dentre suas vantagens no Brasil, cabe citar o maior ponto de fulgor que facilita a armazenagem e estocagem com segurança, a eliminação da emissão de dióxido de

enxofre (SO₂) e a redução da liberação de outros gases tais como o monóxido de carbono (CO), renovabilidade, miscibilidade com o petrodiesel e biodegradabilidade (Krahl *et al.*, 2009).

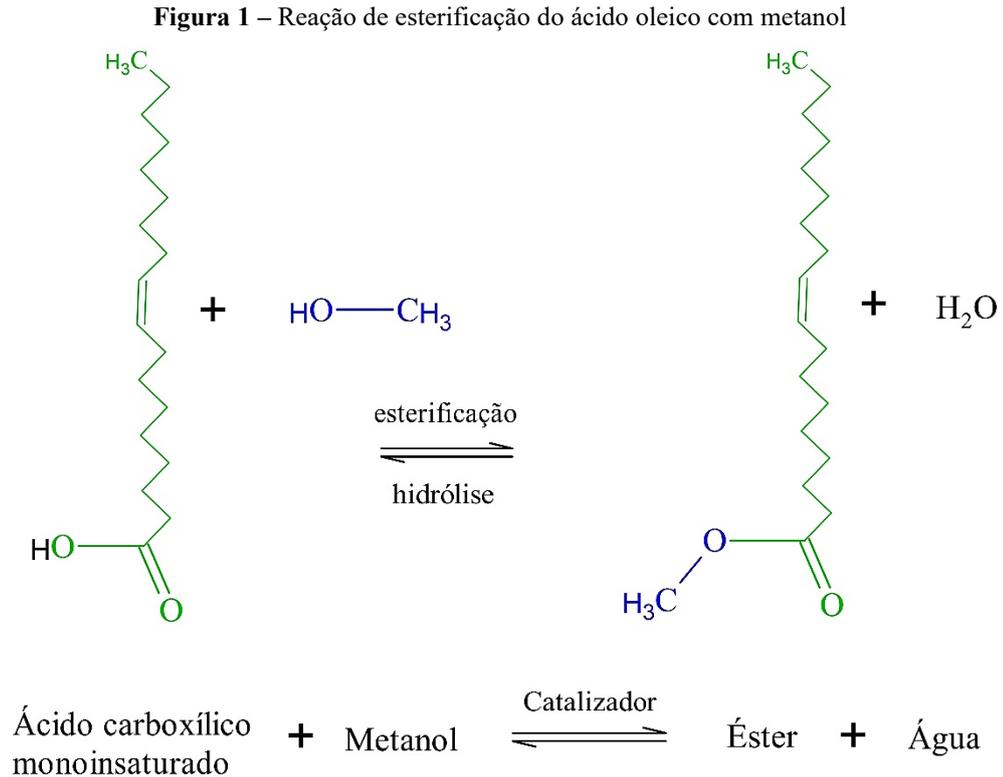
No Brasil, existem diferentes matérias-primas que podem ser usadas para produção de óleos vegetais (óleo de soja, canola, girassol etc.). Cada região apresenta suas próprias peculiaridades, portanto, contam com espécies exóticas ou nativas que melhor se desenvolvem em dada localidade. Essa diversidade reflete no mercado, tendo em vista que o óleo vegetal é um insumo competitivo, que tem ganhado espaço no mundo, com avanços tecnológicos na busca por produções mais renováveis e na substituição das menos renováveis (Embrapa, 2022).

Dentre as espécies oleaginosas do país, podemos citar o amendoim, a soja e o algodão (caroço), com cadeias produtivas já enraizadas e consolidadas, ou ainda as nativas babaçu e macaúba, que se apresentam como alternativas interessantes. Além das citadas, outras espécies como coco, camelina, crambe, gergelim, canola, linhaça, girassol, mamona, oliva, milho, pinhão-manso, palma de óleo ou a licuri, também são alternativas para a diversificação da produção de óleo no país (Embrapa, 2022).

3.2 Principais métodos de obtenção de biodiesel

3.2.1 Esterificação

Processos de esterificação são usados na produção de inúmeros ésteres comerciais, nas áreas de extractantes, diluentes, surfactantes, plastificantes, fragrâncias, essências e polímeros, além de servirem como intermediários para produtos farmacêuticos, pesticidas e herbicidas (MOREIRA *et al.* 2022). Assim, a esterificação pode ser definida como uma reação química utilizada para se obter ésteres, onde ocorre a substituição da hidroxila (-OH) presente em um ácido por um radical chamado alcoxila (-OR). “O método mais comum é a reação reversível de um ácido carboxílico com um álcool, com eliminação de água (Barcza, 2014, p. 01)”, sendo necessário um catalisador ácido ou alcalino para acelerar o tempo de reação, como representado na Figura 1.



Fonte: O autor (2023)

A proporção estequiométrica é de 1:1, para direcionar a reação reversível para a formação de produtos, é necessário utilizar um excesso de álcool, logo, neste trabalho, usou-se a proporção estequiométrica 1:3. Exemplificando o que foi mencionado, Costa et al. (2019) investiga o catalisador (aluminossilicato mesoporoso modificado com óxido de zircônio) com a proporção de metanol: ácido oleico, adotando a relação de 6:1, com 3% (m/m) de carregamento de catalisador (em relação ao ácido oleico), com aquecimento de 120 °C, durante 3 h de reação, obtendo uma conversão (%) em $55,5 \pm 2,9$, $68,2 \pm 3,4$ e $79,8 \pm 3,6$ para os catalisadores heterogêneos respectivos SBA-15, AlSBA-15 e a AlSBA-15-ZrO₂.

Ilgen (2014) utilizou a razão metanol: ácido oleico de 3:1, temperatura de 100 °C, tempo de 2 h e carregamento de 15% de catalisador sólido divinilbenzeno sulfonado/copolímero de estireno para atingir 96,8% de conversão. Ainda, Lima (2018) descreveu como melhor condição reacional estudada, a razão metanol: ácido oleico 1:10, sob aquecimento de 100 °C, tempo de 4 h e carregamento do catalisador de 5% (m/m) para o catalisador de membrana porosa de poliméricos de polissulfona e poliestireno sulfonado, resultando em 95,8% de rendimento.

A partir dos trabalhos apresentados, observa-se que o estudo dos diferentes fatores envolvendo tipo de catalisador, assim como, temperatura, razão molar álcool: ácido graxo e massa de catalisador, podem influenciar no rendimento da síntese.

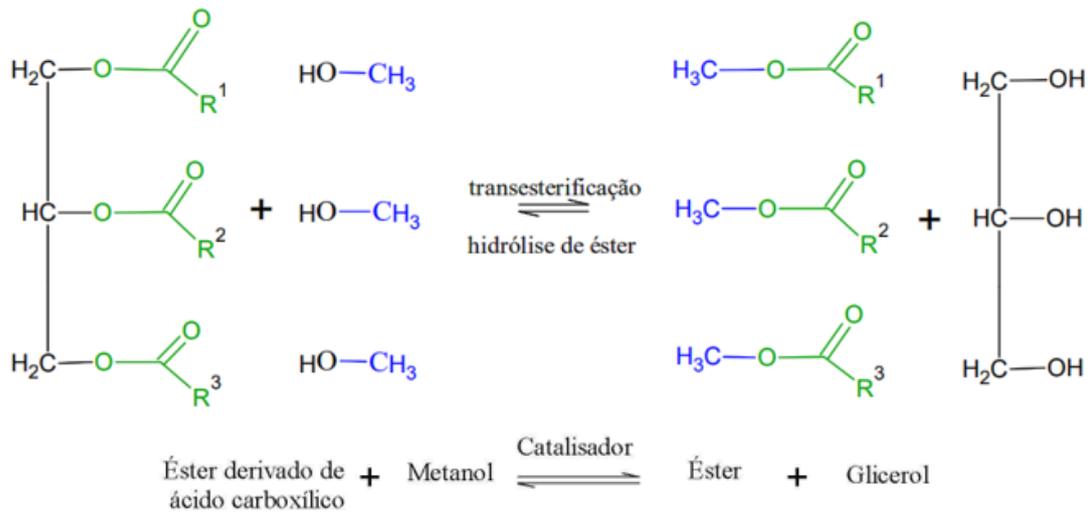
3.2.2 Transesterificação

A transesterificação, por sua vez, é o método de produção de biocombustíveis mais utilizado no mundo, na conversão de óleo vegetal ou até mesmo o residual em biodiesel, devido principalmente à sua simplicidade (Almeida *et al.*, 2015). A escolha de óleos vegetais e residuais como matéria prima, se deve principalmente as características dos ésteres de ácidos graxos serem parecidas com as do diesel. Além dela, outros métodos também podem ser utilizados na produção de biocombustíveis, tais como o craqueamento térmico ou pirólise, as microemulsões e o uso direto ou misturas de óleos vegetais (Gebremariam; Marchetti, 2017).

Usar diretamente os óleos vegetais brutos nos motores pode causar danos ao mesmo, devido as próprias propriedades dos óleos, tais como sua alta viscosidade (Gebremariam; Marchetti, 2017), acidez, baixa volatilidade e caráter poli-insaturado (Cardoso *et al.*, 2020). Usar o método da transesterificação ajuda a reduzir a massa molecular, aumenta a volatilidade e ajuda a reduzir a viscosidade (Pinto *et al.*, 2005).

A reação de transesterificação de óleos vegetais ou ainda de gordura animal, ocorre em meio alcoólico na presença de um catalisador, dando origem a glicerina e a alquil ésteres de cadeia linear provenientes de ácidos graxos (Lôbo; Ferreira, 2009). A Figura 2 traz a reação de transesterificação de um éster derivado de ácido carboxílico com o metanol (Marques *et al.*, 2012).

Figura 2 – Reação de transesterificação de triglicerídeos com o metanol



Fonte: O autor (2023)

O álcool mais utilizado no mundo para produção de ésteres de ácidos graxos é o metanol, pois tem uma cadeia mais curta quando comparado ao etanol, além de reagir mais rapidamente. Sua maior polaridade também auxilia na separação (por não gerar emulsões) entre a glicerina e o éster que são formados (Cardoso *et al.*, 2020; Silva; 2011).

A razão estequiométrica da reação de esterificação é de 1:1 para metanol: triglicerídeo, entretanto, para deslocar o equilíbrio da reação em favor da produção de ésteres metílicos, é necessário o aumento da quantidade de álcool (Princípio de Le Chatelier). Nesse sentido, Almeida (2016) estudou a transesterificação, utilizando a razão de 6:1 para metanol: óleo de soja, temperatura de 50 °C, tempo de 6 h e carregamento de catalisador de 2% (m/m) em relação ao óleo, obtendo 74,4% de rendimento com o catalisador de NaOH e 50,4% de catalisador H₂SO₄. Ainda, Kucek (2004) utilizou a razão etanol: óleo de soja a de 12:1, temperatura de 70 °C, tempo de 1 h e carregamento de catalisador respectivo de 0,3% (m/m) em relação ao óleo para o NaOH e de 1,0% (m/m) para o hidróxido de potássio (KOH), obtendo como rendimento 97,2% e 95,6%, respectivamente.

Silva (2011) realizou a transesterificação de óleos residuais por metanólise e etanólise básica. As condições de rendimento máximo para metanólise foram: razão molar metanol: óleo residual de 7:1, temperatura de 48°C, 1,67% (m/m) de catalisador (KOH) em relação a massa do óleo e tempo de 60 min. Para a rota etílica, as condições de rendimento máximo foram: razão etanol: óleo residual de 7:1, temperatura 35°C, 1,70% (m/m) de catalisador (KOH) em relação a massa do óleo e tempo de 30 min. Nas análises obteve-se um rendimento aproximado de 95% e 85%, para a rota metílica e etílica, respectivamente.

A partir dos estudos apresentados, é notório que, assim como, na reação de esterificação, a reação de transesterificação pode ser influenciada pela combinação dos fatores tipo de catalisador, tipo de éster de origem, tipo de álcool, assim como, temperatura, razão molar álcool: triglicerídeo e carregamento de catalisador, podem influenciar no rendimento de conversão. Existem algumas limitações quanto ao uso da transesterificação, tais como a utilização de matérias-primas com elevado índice de acidez, a possível geração de sabões pela saponificação e a geração de glicerina que apresenta contaminantes (Santos *et al.*, 2015).

3.3 Catalisadores para obtenção de biodiesel

Para que as reações, tanto de esterificação quanto de transesterificação aconteçam de forma mais eficiente, é necessário a presença de um catalisador, substância que não é consumida na reação e que aumenta sua velocidade (Russel, 1994). Isso permite que seu custo de produção seja mais viável. Os catalisadores mais utilizados na indústria são os alcalinos e os ácidos, sendo a via básica mais utilizada. A transesterificação alcalina trabalha com temperaturas mais baixas e tem-se uma velocidade de reação maior que a via ácida (Lage *et al.*, 2019). Os catalisadores básicos mais usados são o KOH e o hidróxido de sódio (NaOH) (Silva, 2010).

A necessidade de obter de forma rápida os produtos em uma reação química é um dos maiores requisitos quando se fala de processos industriais, fazendo-se indispensável os catalisadores. A catálise química tem se desenvolvido para que processos danosos ao meio ambiente sejam melhorados, ajudando a diminuir os efluentes, por vezes tóxicos, que podem ser produzidos (Cardoso *et al.*, 2020).

3.3.1 Catalisadores homogêneos para obtenção de biodiesel

Os catalisadores usados na produção de biodiesel podem ser homogêneos, quando são miscíveis aos reagentes, e heterogêneos, quando se encontram em fase diferente dos reagentes. Os reagentes utilizados na catalise homogenia são os hidróxidos de potássio e hidróxido de sódio (KOH, NaOH), pois apresentam poucos processos preparatórios para a sua utilização, menor carga, além de atingirem, em condições ideais de reação, a reação completa em menor tempo e com elevado rendimento, sendo por isso, os mais utilizados pela indústria, apesar de precisarem passar frequentemente por processos onerosos de lavagem e separação (Cardoso *et al.*, 2020).

Dentro da classificação homogênea, podem-se encontrar os catalisadores alcalinos, os quais, de forma geral, são mais rápidos na conversão, em comparação aos catalisadores homogêneos ácidos. Esses catalisadores alcalinos são representados pelos hidróxidos à base de metais alcalinos, os óxidos e os carbonatos, a exemplo de, KOH, óxido de cálcio (CaO) e carbonato de cálcio (CaCO₃). A grande desvantagem desse produto consiste na conversão baixa de biodiesel quando o teor de ácidos graxos livres (AGL) do óleo encontra-se acima de 5% (sendo que o percentual mais recomendado é abaixo de 2%), pois quando o óleo ultrapassa tal porcentagem, em conjunto com o catalisador, forma sabão (reação de saponificação), dificultando a separação do biodiesel com a glicerina (Cordeiro *et al.*, 2011).

Também, podem-se encontrar os catalisadores homogêneos ácidos de Brønsted-Lowry (espécie química doadora de prótons H⁺), como H₂SO₄, -SO₃H, HCl, os quais, de maneira geral, produzem maior rendimento em ésteres alquílicos que os catalisadores homogêneos alcalinos, como sugerido por Lam, Lee e Mohamed (2010), que relataram rendimentos entre 90 e 99% com esse tipo catalisador, em diversos trabalhos. Destacam-se pelas suas eficiências como neutralizadores de material lipídico com alto índices de acidez no processo de esterificação. Porém, é observado algumas características negativas como a cinética lenta da alcólise e temperatura de reação próxima a temperatura de ebulição do álcool.

3.3.2 Catalisadores heterogêneos para obtenção de biodiesel

Os catalisadores heterogêneos são aqueles onde o catalisador se encontra em uma fase, normalmente sólida, diferente da fase dos reagentes da reação, quase sempre líquidos ou gasosos. A busca desse tipo de catalisador visa alcançar alguns objetivos, tais como maiores seletividades, geração de produtos de maior qualidade com menos processos de purificação, além de serem reaproveitáveis (Figueiredo; Ribeiro, 1987). Na indústria, algumas características são observadas na escolha do catalisador, procurando aquele que melhor se adequem as necessidades que os processos necessitam, como altas conversões, facilidade de separação, seletividade ou ainda competitividade com os catalisadores homogêneos (Cardoso *et al.*, 2020).

A catálise heterogênea trata-se de um processo que depende da área superficial que o material tem. No início do processo, ocorre a adsorção dos reagentes na superfície do catalisador, esse processo facilita a formação dos produtos, porém a reação irá funcionar através do princípio da difusão, onde uma diferença na concentração é formada e os reagentes precisam redistribuir de forma uniforme na solução, essa redistribuição acaba limitando a velocidade da

reação. Além disso, outro fator que interfere na seletividade do catalisador, é a sua natureza geométrica e eletrônica (Figueiredo; Ribeiro, 1987).

Quando comparados com a catálise homogênea convencional, existem algumas vantagens, como a geração de glicerol e biodiesel de grande pureza, ajudando a cumprir as normas e especificações quanto ao biodiesel, além da rentabilidade do glicerol como possível subproduto. Dentre as vantagens, cabe citar a facilidade em retirar os catalisadores dos produtos gerados na reação, o que permite a sua reutilização a redução das etapas de lavagem, redução do uso de água, geração de um sistema trifásico, além da possibilidade de usar matéria prima de menor custo e qualidade (Cardoso *et al.*, 2020).

Os catalisadores heterogêneos, representados pelos óxidos metálicos, óxidos metálicos mistos e dopados, catalisadores suportados, zeólitas, hidróxidos duplos lamelares, bases orgânicas, resinas aniônicas, respectivamente exemplificados por CaO; LiNO₃/CaO; NaX; MgAlCO₃; 1,1,3,3-tetrametilguanidina e a Resina Amberlyst 15, possuem como principal vantagem a separação facilitada e conseqüentemente aproveitamento da glicerina livre de íons, assim como, possibilidade de reutilização. Como inconvenientes, é apontado pelo estudo de Fattah *et al.* (2020), a frequente necessidade de ativação dos sítios ativos, podendo por vezes, sofrerem lixiviação ou serem cobertos por deposição orgânica, além da necessidade de altas temperaturas e proporções de álcool/ óleo elevada.

Dentro da classificação de catalisadores, podem se encontrar os catalisadores heterogêneos básicos, estes visam resolver a problemática dos catalisadores homogêneos básicos, que por sua vez, acabam apresentando problemas como a miscibilidade entre catalisador / reagentes e reações de saponificação, quando os ácidos graxos apresentam alto teor de ácidos graxos livres (AGL) $\geq 2\%$ (Lam; Lee; Mohamed, 2010).

No grupo das bases orgânicas encontra-se as guanidinas, que apresentam basicidade parecida com os hidróxidos alcalinos, sendo uma classe orgânica de catalisadores alternativos, pouco estudados. Os óxidos metálicos dopados e mistos são usados por sua vez, na transesterificação, com o intuito de aperfeiçoar propriedades catalíticas, criando uma maior estabilidade e atividade, mas apresentam uma certa desvantagem, pois pode ocorrer a lixiviação para o meio reacional do dopante ou até mesmo do metal (Cardoso *et al.*, 2020).

Os hidróxidos duplos lamelares (hidrotalcitas) têm sua atividade catalítica utilizada em áreas como processamento de polímeros e na indústria de fármacos. A basicidade das hidrotalcitas é influenciada pela temperatura da calcinação, pela forma como a síntese acontece e por sua estrutura (Tichit *et al.*, 1995). Os zeólitas (minerais de estrutura porosa) são utilizados em diversas aplicações, desde a agricultura, na indústria do petróleo até tratamento de águas

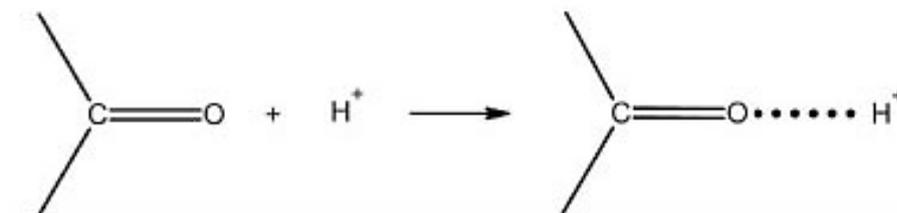
residuais, como trocadores de íons, adsorventes e catalisadores (Koohsaryan; Anbia, 2016). São aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos, que tem seu formato feito de tetraedros de alumínio e silício, que apresentam elevada área de superfície, em uma estrutura altamente simétrica (Guisnet; Ribeiro, 2004; Pace *et al.*, 2000).

Também fazem parte da classificação, os catalisadores sólidos ácidos (óxidos de transição, peneiras moleculares, zeólitas, resinas de troca iônica e materiais sulfatados são dispersos em vários suportes, incluindo carvão ativado, Nb₂O₅ e Al₂O₃), os quais apresentam maior seletividade em algumas reações, produzindo produtos com maiores purezas. As limitações envolvidas são: exigência de alta temperatura, maior tempo de reação e maior carga de catalisador (Shine, 2022). Segundo Lee e Lee (2014), nos processos de esterificação e transesterificação, a estrutura de poros volumosos ajudam na resistência de catalisadores na transferência de massa das cadeias carbônicas dos triglicerídeos, a alta ou moderada densidade de sítios ativos são importantes para alcançar altas taxas de reação e seu caráter hidrofóbico é essencial para a seletividade na adsorção de materiais graxos, contribuindo para a minimização de reações secundárias.

3.3.3 Mecanismos de atuação dos catalisadores heterogêneos ácidos

O mecanismo de ação dos catalisadores sólidos ácidos de Brønsted-Lowry, espécie capaz de ceder um próton, é a mesma que os catalisadores homogêneos ácidos de Brønsted-Lowry, pois esses protonam a carbonila dos reagentes graxos e formam carbocátions ao aumentarem a suscetibilidade do ataque nucleofílico do álcool, por aumento de eletroafinidade, conforme demonstrado simplificadaamente na Figura 3 (Oliveira, 2020).

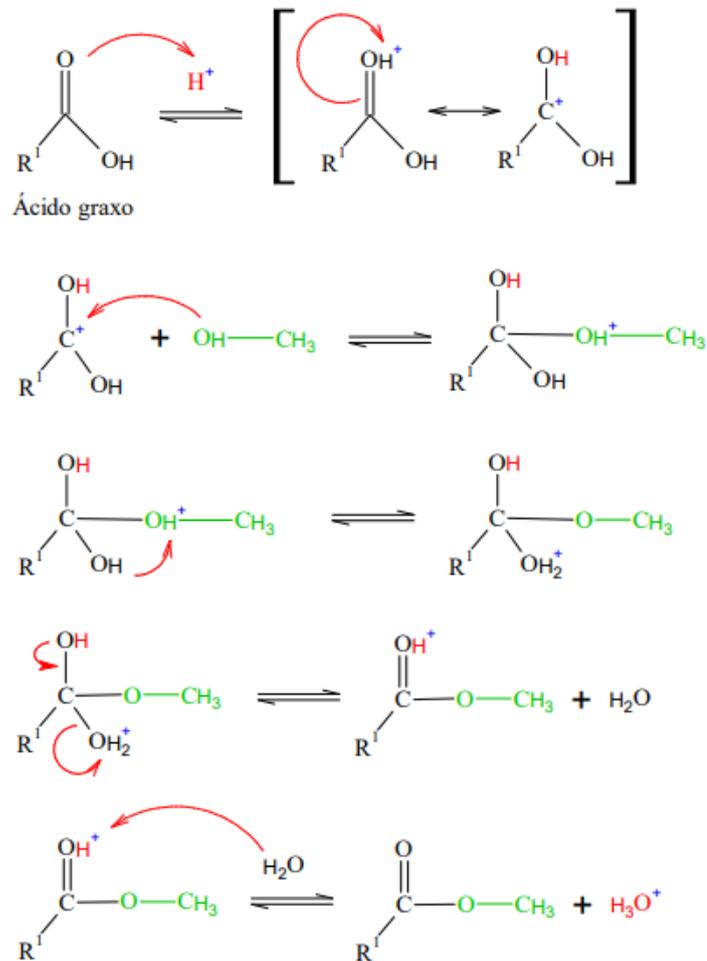
Figura 3 – Protonação da carbonila de materiais graxos por um ácido de Brønsted-Lowry



Fonte: Oliveira (2020)

De forma mais explicativa, pode-se observar o mecanismo de esterificação com catalizador sólido de Brønsted-Lowry, conforme apresentado pela Figura 4.

Figura 4 – Mecanismo de esterificação com catalisador sólido ácido de Brønsted-Lowry

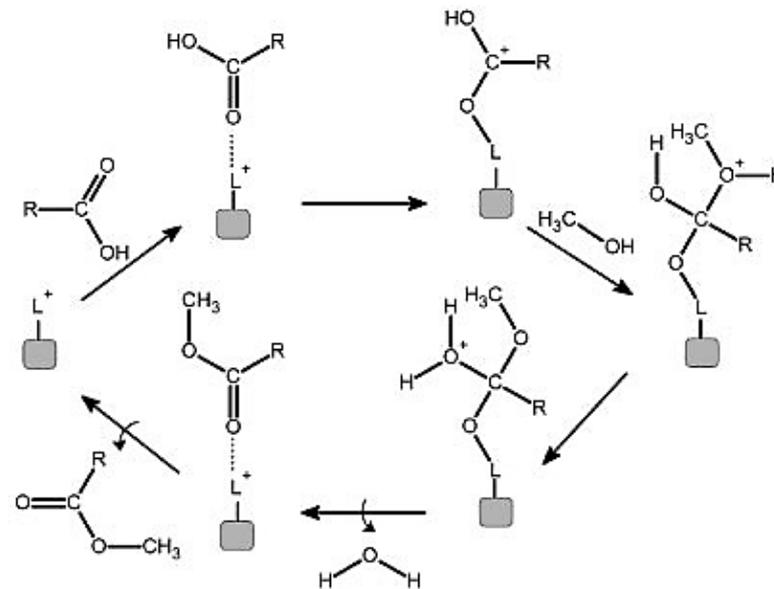


Fonte: O autor (2023)

Dando-se seguimento ao mecanismo de ação dos catalisadores sólidos ácidos de Brønsted-Lowry, após o ataque nucleofílico do álcool, é formado um intermediário tetraédrico, que após se rearranjar e eliminar uma molécula de água, forma um éster.

Por outro lado, o mecanismo de atuação dos catalisadores sólidos ácidos de Lewis começa com a adsorção dos ácidos graxos na superfície do catalisador, essa ação faz com que o par de elétrons do oxigênio contido no grupamento carbonílico do ácido graxo tenha uma interação ácido-base com o ácido de Lewis do catalisador (espécie capaz de aceitar um par de elétrons) aumentando assim, a densidade de carga positiva no carbono do grupamento carbonílico. Dessa forma, o ataque nucleofílico do par de elétrons da hidroxila do álcool à carbonila é favorecido e, assim como no mecanismo de Brønsted-Lowry, irá formar um intermediário, rearranjar e perder uma molécula de água, formando um monoéster graxo, conforme demonstrado na Figura 5 (Cordeiro *et al.*, 2011; Vieira, 2011).

Figura 5 – Mecanismo de esterificação com catalisador sólido ácido de Lewis

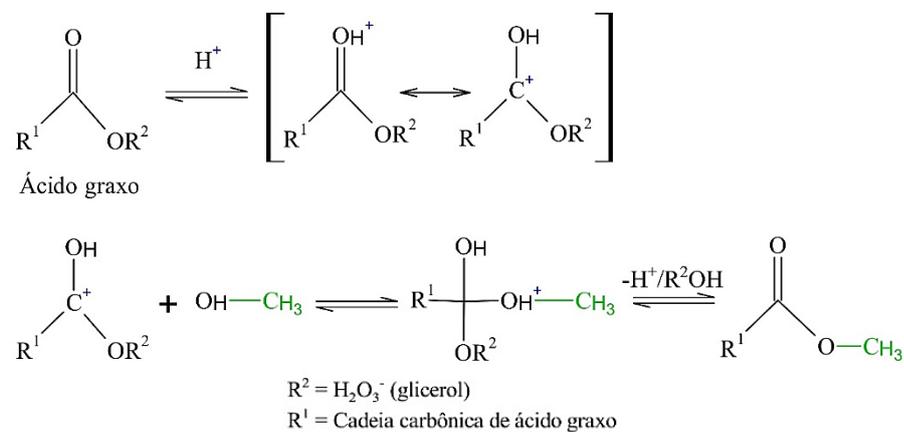


L representa o sítio ácido de Lewis
R representa o radical do ácido graxo

Fonte: Cordeiro *et al.* (2011)

Para o processo de transesterificação, utilizando o mecanismo de Brønsted-Lowry, a primeira e segunda etapa, ocorre de forma análoga a esterificação, já que os triglicerídeos são moléculas formadas por três moléculas de ácidos graxos, portanto, o carbocátion sofre ataque nucleofílico do álcool. Na terceira etapa, consegue, por meio de seu rearranjo, eliminar o glicerol e restaurar seu catalisador ácido, conforme apresenta a Figura 6 (Miyuranga *et al.*, 2023)

Figura 6 – Mecanismo de transesterificação com catalisador sólido ácido de Brønsted-Lowry



Fonte: O autor (2023)

Diferentemente do mecanismo de Brønsted-Lowry, o mecanismo de Lewis propõe que o sítio ácido de Lewis do catalisador (que tem a capacidade de aceitar um par de elétrons) interage com a molécula de álcool, durante essa interação, o sítio ácido do catalisador coordena-se ao grupo doador de elétrons da molécula de álcool. Posteriormente, o par de elétrons do oxigênio da hidroxila alcoólica ataca o carbono da carbonila do éster reagente. Esse processo leva à formação de um intermediário tetraédrico, resultando em uma molécula de éster (Cordeiro *et al.*, 2011).

É importante ressaltar que para o total desempenho dos mecanismos de ação dos sítios catalíticos de ácidos de Lewis e/ou Brønsted-Lowry, se fazem relevantes as propriedades de alta área superficial, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e ao desgaste por fricção (Fattah *et al.*, 2020).

3.3.4 Catalisadores sulfonados e catalisadores sulfonados de origem gráfica

Os catalisadores sólidos sulfonados são definidos como um produto que apresenta alta densidade do grupo sulfônico (SO_3H). Dentre as principais vantagens dos catalisadores sólidos sulfonados, destacam-se a não observação da lixiviação do grupamento SO_3H no processo de esterificação, atividade catalítica aumentada, em decorrência da eletroafinidade entre o catalisador, os ácidos graxos e a cauda do álcool, estabilidade em vários ciclos de reuso, além da sua propriedade seletiva hidrofóbica. Sob outro ponto de vista, suas desvantagens envolvem, alta carga de álcool e elevada temperatura de reação (Fattah *et al.*, 2020, Lee; Lee, 2014).

Vnieska (2013) descreve que os grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ podem ser inseridos pelos sulfonantes ácido sulfúrico (H_2SO_4), trióxido de enxofre (SO_3), ácido clorosulfônico (HClO_3S), ácido sulfídrico (H_2S) dióxido de enxofre (SO_2) e sulfitos (R_2SO_3).

Liu *et al.* (2020) descrevem que, no catalisador sulfonado (catalisador ácido heterogêneo MIL-100(Fe)), o sítio de Brønsted-Lowry ($\text{X-SO}_3\text{H}$) atua oferecendo prótons no processo de esterificação a fim de transformar o ácido carboxílico em um carbocátion, que sofrerá, posteriormente, ataque nucleofílico e formação alcóxi (substituição do hidrogênio no grupo hidroxila do ácido carboxílico por um grupo alcóxi, que é representado por um grupo metóxi - O-CH_3 do metanol). Para atingir a taxa de conversão mais alta de 95,86%, as melhores condições de esterificação foram: carregamento de catalisador de 8% (m/m) em relação a massa do ácido oleico, uma razão molar de metanol: ácido oleico de 10:1, uma temperatura de reação de 70°C e um tempo de reação de 2h.

Yu *et al.* (2018) obteve 98% de rendimento na reação de esterificação, utilizando as proporções 12:1 de metanol: ácido oleico, temperatura de 65 °C, tempo de 3 h e carregamento do catalisador de 10% (m/m) de carvão em pó funcionalizado com ácido sulfúrico.

Gao *et al.* (2015) conseguiram 90% de rendimento na reação de esterificação, com as condições de razão de metanol: ácido oleico de 10:1, temperatura de 120 °C, tempo de 8 h e carregamento de catalisador de carbono mesoporosoordenados e sulfonado com ácido 4-aminobenzenossulfônico e nitrito de isoamila de 10% (m/m) em relação a massa do ácido oleico. Ressalta-se que o estudo aponta a reutilização de nove vezes do catalisador, sem perder a atividade catalítica.

No estudo da transesterificação, destaca-se o estudo de Garcia (2006) que alcançou 98% de rendimento com as condições de razão metanol: óleo de soja de 12:1, temperatura de 120 °C, tempo de 1 h e carregamento de catalisador (sólido superácido - zircônia sulfatada (S-ZrO₂)) de 5% (m/m) em relação a massa do óleo.

Sobre a densidade do grupamento SO₃H, segundo Mateo *et al.* (2021) e Tao *et al.* (2015), que estudaram a reação de esterificação, o fator mais significativo para o seu aumento nos catalisadores sólidos sulfonados é a temperatura, por outro lado, o aumento excessivo da temperatura fez com que a densidade de SO₃H diminuísse, devido as reações de desidratação e carbonização. Para ambas as pesquisas, uma maior densidade desses grupamentos foi obtida à 90 °C. Em contrapartida ao aumento da temperatura na esterificação analisadas, Shah e Ritchie (2005) alcançaram 43% de conversão em temperatura ambiente, com tempo de 11 h.

Entre os exemplos de catalisadores sulfonados em nanoestruturas, para os processos de esterificação, se faz relevante o trabalho de Liu *et al.* (2020), que desenvolveram um catalisador para acelerar a esterificação do ácido oleico, utilizando MIL-100 funcionalizado com ácido sulfônico. O rendimento obtido foi de 95,86%, com as condições ótimas de 8% de carga de catalisador, 10:1 razão molar de metanol para ácido oleico, 2 h de reação e temperatura de 70 °C. Também, Nongbe e colaboradores (2017) utilizaram grafeno - estrutura hidrofóbica, de carbonos hibridizados sp², com alta resistência mecânica e área superficial - sulfonado no processo de transesterificação e chegaram a 98% de rendimento de biodiesel, usando 10% de carga de catalisador, 20:1 de proporção de metanol para óleo, 14h e 100° C. Tais autores defenderam que o aumento da temperatura, da carga de catalisador e razão molar metanol: óleo melhora a porcentagem de conversão do biodiesel, embora a alta carga de catalisador possa tornar o processo caro.

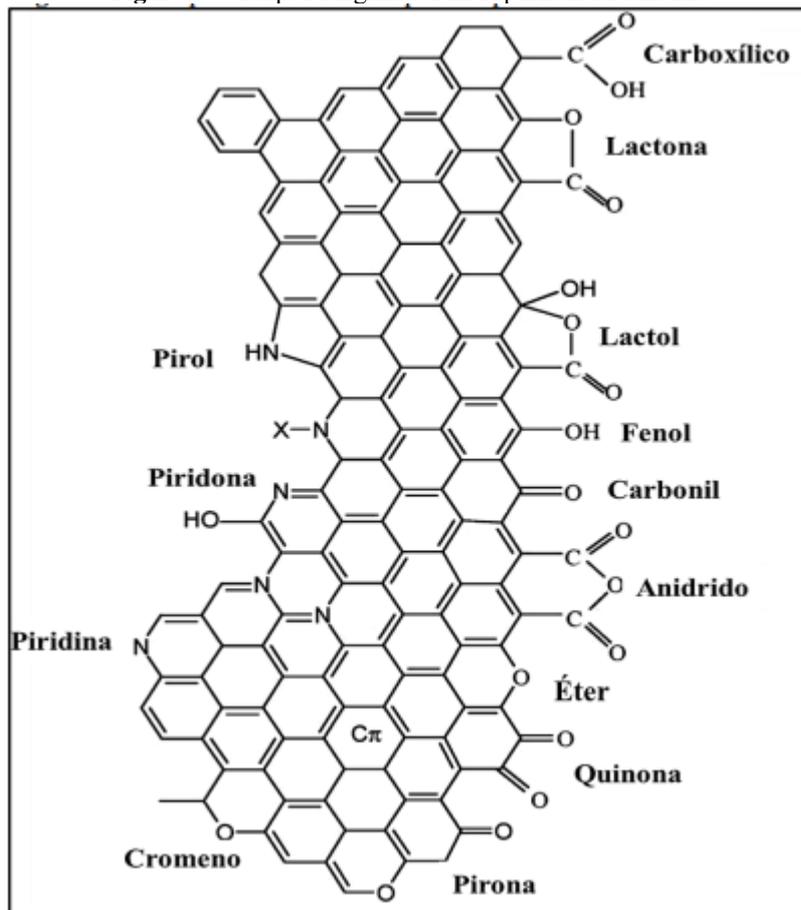
3.4 Processos de funcionalização de catalisadores de origem gráfica

A funcionalização consiste na inserção de grupos funcionais, seja na parede ou ainda nas extremidades, com o intuito de aumentar a compatibilidade, sendo, portanto, um processo químico (Nogueira; Xavier, 2019).

3.4.1 Oxidação do grafite (mediada por 2,2,6,6-Tetrametilpiperidina 1-oxil radical livre)

A oxidação do grafite se faz necessária para introduzir mais grupos reativos, como grupos carboxílicos (-COOH) e ou grupos hidroxila (-OH), com a inserção desses grupos oxidados, fica mais fácil a inserção de outros novos grupos funcionais. Outros grupos funcionais oxidados podem ser observados na Figura 7.

Figura 7 – Grupos oxigenados na superfície de carbono



Fonte: Figueiredo; Pereira (2010)

Os grupos carboxílicos, anidrido, lactona, lactol e fenol e quinoma são ou podem atuar com ácidos de Brønsted-Lowry, à medida que podem doar prótons (íons H^+) nas reações

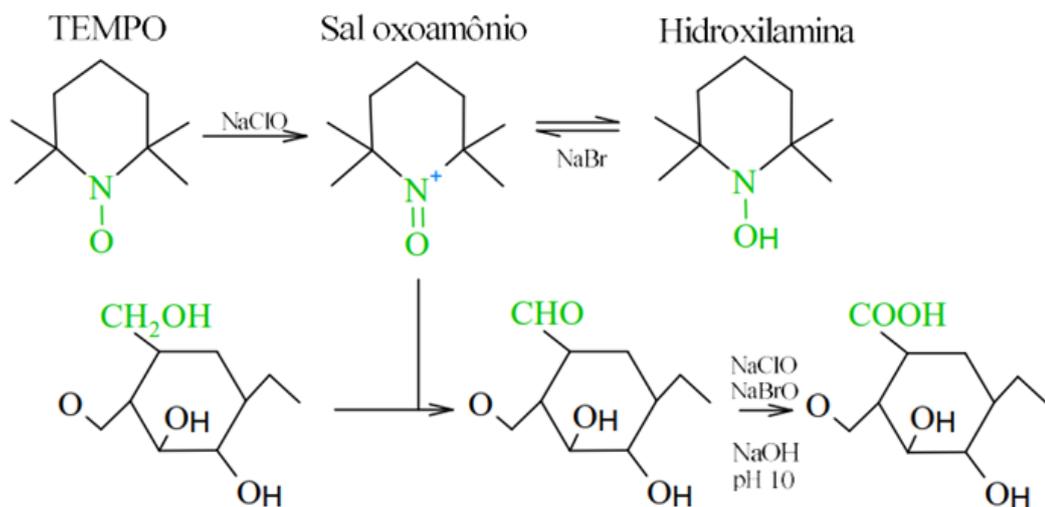
químicas de adição ou substituição (Figueiredo, 2013). Por doarem protons H^+ poderiam funcionar como catalizadores ácidos de Brønsted-Lowry, protonando a cabonila dos reagentes graxos.

Os elétrons no plano basal do carbono ($C\pi$) também conhecidos com elétrons π deslocalizados possuem a capacidade de doar ou receber elétrons π deslocalizados, tornando, dessa forma, o grafite um material versátil em reações de adição e substituição, nas mais diferentes áreas como catálise, adsorção, síntese de materiais e eletrônica, entre outras. (Figueiredo, 2013).

O método mais comum de oxidação do grafite, por levar a alta funcionalização do grafite, é conhecido como Método de Hummers-Offeman. Nesse método, os reagentes, ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3) e permanganato de potássio ($KMnO_4$) realizam uma reação de oxidação exotérmica, que devido à natureza reativa dos reagentes, pode provocar reações indesejadas (Vieira, 2019).

Uma outra forma de oxidar os álcoois primários e secundários do grafite, como os grupos fenol, lactol e carboxílico, que é aplicado para oxidar a celulose, é a utilização do reagente N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO), caracterizado por sua corrosividade e nocividade em ambientes aquáticos. Entre as suas vantagens, destacam-se a sua capacidade de catálise em condições brandas, seletivas, que necessitam de maior rapidez de reação, além de não ser reativo com o ar, a umidade ou a luz (Souza, 2004). A ilustração do esquema das reações envolvidas pode ser observada na Figura 8.

Figura 8 – Esquema de reações envolvidas na oxidação com TEMPO



Fonte: O autor (2023)

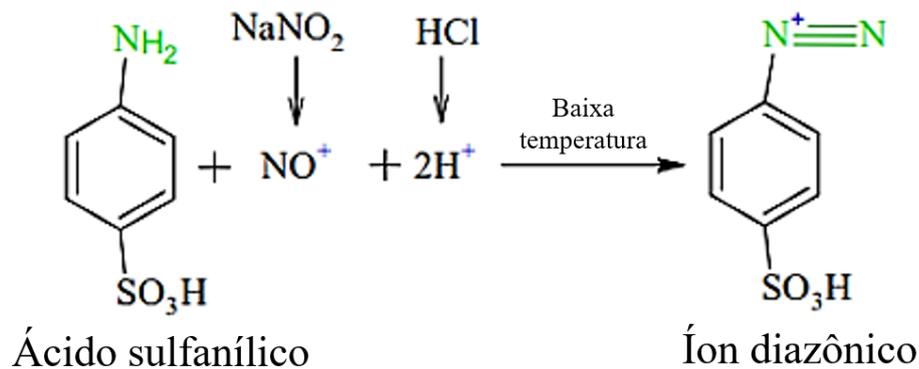
O reagente TEMPO desempenha o papel de oxidante na reação de oxidação regioseletiva de álcoois primários, transformando-os em aldeídos, que posteriormente são oxidados em ácido carboxílico ou íons carboxilatos. Para tanto, é necessário que o hipoclorito de sódio atue como ativador do reagente TEMPO, formando o sal oxoamônio, que por sua vez, atua como oxidante primário da hidroxila da celulose, resultando na formação de aldeído e carboxilato. O catalisador brometo de sódio atua como re-oxidante e catalisador da hidroxilamina para formar o íon oxoamônio. Em um meio alcalino com pH entre 10 e 11, ocorre uma reação regioseletiva no grupo aldeído localizado no carbono C-6, resultando na formação de um grupo ácido carboxílico (Kramer, 2019).

3.4.2 Sulfonação com ácido sulfanílico

O ácido sulfanílico ou ácido 4-aminobenzenossulfônico ($C_6H_7NO_3S$) é um reagente de muita utilidade na indústria farmacêutica, de pesticidas e perfumaria. Ele possui as propriedades de boa solubilidade em água, assim como, ser resistente a biodegradação por bactérias devido aos grupos sulfônico e amina. Por outro lado, também caracteriza-se por ser irritante e causar toxicidade aguda. Como o ácido sulfanílico apresenta o grupo sulfônico, é um reagente útil em métodos de sulfonação de compostos orgânicos (Banipal, 2017).

Um método que torna possível a introdução do grupo sulfônico do ácido sulfanílico em cadeias carbônicas é a diazotação, reação química que envolve a adição do grupo diazônio ($N\equiv N^+$), conforme a Figura 9 (Solomons, 1996b).

Figura 9 – Diazotação do ácido sulfanílico



Fonte: O autor (2023)

Na reação de diazotização, aminas primárias ou secundárias são transformadas no grupo diazônio (grupo altamente reativo) ao serem misturadas com ácido nitroso (HNO_2) ou

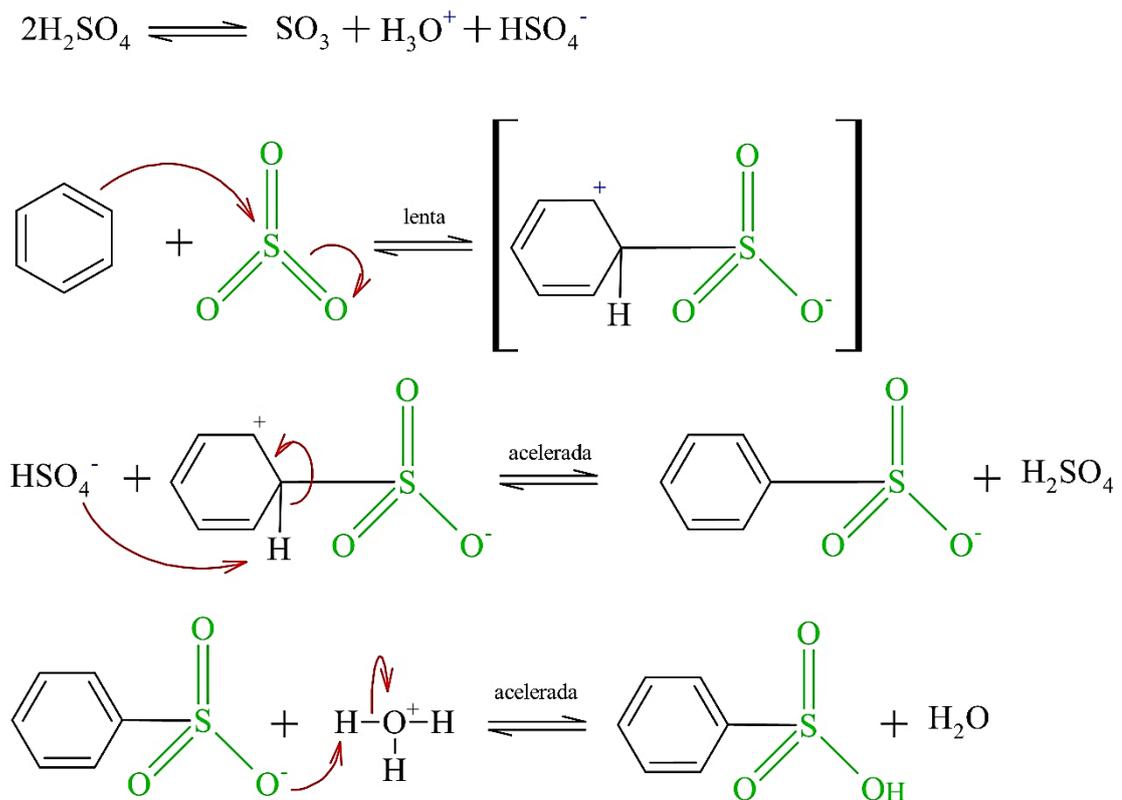
sais de nitrito (NaNO_2), sendo que as condições reacionais são pH ácido e baixa temperatura, que minimizam reações indesejadas.

A formação do sal diazônio é realizada pelo ataque eletrófilo do cátion nitrosilo, modificando o grupo amino. Como o sal tem carga positiva, pode reagir espontaneamente com grupos doadores de elétrons, como às ligações π deslocalizadas presentes em estruturas como o grafite e compostos aromáticos (Solomons, 1996b).

3.4.3 Sulfonação com ácido sulfúrico

O ácido sulfúrico (H_2SO_4) é um ácido forte, higroscópico, oxidante e corrosivo, que possui como periculosidade a capacidade de ser irritante, causar toxicidade aguda e nocividade em ambientes aquáticos. No processo de sulfonação com ácido sulfúrico, estão envolvidas as quatro etapas, representadas na Figura 10.

Figura 10 – Esquema de reação dos anéis aromáticos do grafite com ácido sulfúrico



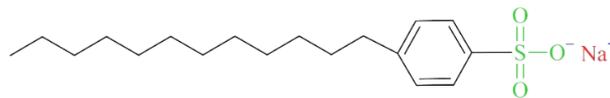
Fonte: O autor (2002)

A primeira etapa envolve uma reação de equilíbrio que produz trióxido de enxofre. O SO_3 formado é o eletrófilo real na etapa seguinte, reagindo com o benzeno para formar o íon arênio. Esse íon arênio é, então, desprotonado na etapa 3, resultando na formação do íon benzenossulfato. Na etapa subsequente (etapa 4), o íon benzenossulfato aceita um próton, transformando-se em ácido benzenossulfônico (Solomons; Fryhle, 2002).

3.4.4 Sulfonação com dodecilbenzeno-sulfonato de sódio (SDBS)

O dodecilbenzeno-sulfonato ou dodecilbenzeno sulfonato de sódio ($\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$), é considerado um tensoativo aniônico por possuir uma parte hidrofóbica (C_{12}) e uma parte hidrofílica aniônica (SO_3^-), representada pela cor verde na Figura 11. Suas propriedades envolvem a capacidade de atuar como emulsionante, solubilizante e estabilizador de espuma e sua periculosidade caracteriza-se pela corrosividade, a toxicidade aguda e crônica, assim como, pelo perigo ao meio aquático (Munavali; Torvi; Kariduraaganavar, 2018; Daltin, 2011).

Figura 11 – Dodecilbenzeno sulfonato de sódio



Fonte: Adaptado de Coutinho (2023)

A adsorção caracterizada como uma interação mais fraca, é o meio pelo qual o SDBS interage com as estruturas gráficas. Nesse caso, as forças de Van der Waals atuam de forma eletrostática entre a parte hidrofílica aniônica do tensoativo e a superfície positiva induzida do grafite (carga criada pelo compartilhamento de elétrons entre átomos de carbono ao longo das camadas). A partir do mesmo pensamento, a parte hidrofóbica do SDBS se liga a cadeia alquílica, maximizando as interações proporcionadas pela força de Van der Waals. Entretanto, é válido ressaltar que como substância polar adsorvida, pode ser removida pela ação de dissociação em contato com a água (Munavali; Torvi; Kariduraaganavar, 2018).

3.5 Compósitos

Os compósitos são materiais que combinam dois ou mais componentes não solúveis entre si, sendo então multifásicos, e que em geral, apresentam um certo reforço, como partículas

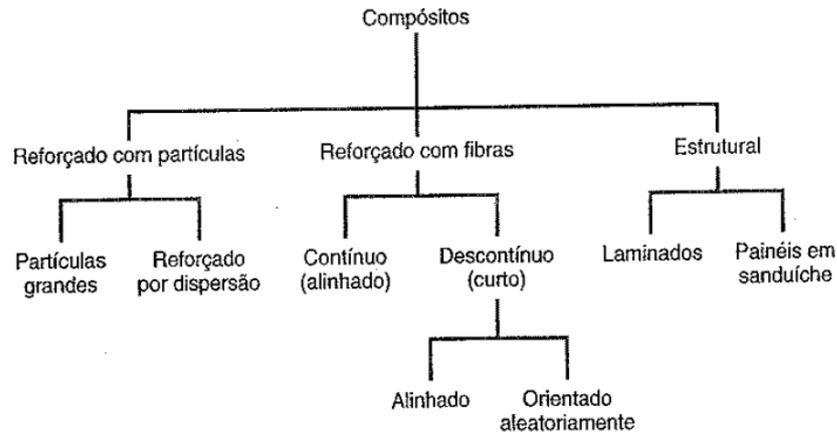
ou fibras, que são suportados pela matriz (Kaw, 2006). Existem aplicações como na indústria aeroespacial, no transporte ou aplicações subaquáticas que materiais comuns como cerâmicos, poliméricos convencionais ou metálicos não conseguem atender, surgindo uma necessidade de uma classe de materiais como os compósitos para atender essas demandas. Assim, as combinações e as faixas de propriedades dos materiais compósitos são estudados largamente (Callister Jr., 2002).

Os compósitos também podem ser encontrados na natureza, como é o caso da madeira. Ela apresenta células envoltas em lignina que confere propriedades ao material, como resistência a dobra, a impactos e a compressão. Eles são divididos em duas fases, a dispersa formada por fibras ou ainda partículas que servem como carga, e a matriz, que pode ser metálica, cerâmica ou polimérica (Silva, 2014).

Um princípio interessante na classe dos compósitos é o da ação combinada, que diz que os compósitos apresentam uma significativa proporção das propriedades das fases que o compõem, de tal modo que gera uma melhor combinação de propriedades entre eles (Callister Jr., 2002). Além dessas propriedades advindas dos componentes, existem aquelas propriedades intermediárias que são consequentes da região interfacial (Silva, 2014).

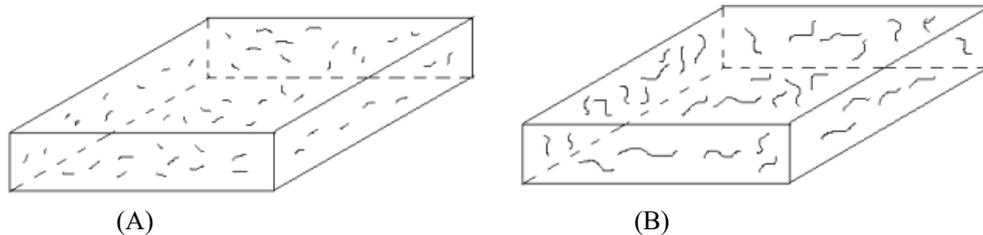
Outros fatores que interferem nas propriedades desses materiais são a geometria da fase dispersa, sendo essas seu formato, distribuição, tamanho e orientação das partículas, além das suas quantidades, fazendo-se necessário conhecer as propriedades físicas e químicas dos componentes que a formam (Mederiros, 2006).

Existem três tipos de compósitos, os reforçados com partículas, os reforçados com fibras e os estruturais. Nos compósitos reforçados por fibras, a fase dispersa tem sua dimensão como as de uma fibra. Já aos materiais compósitos reforçados com particulados, sua fase dispersa apresenta eixos iguais, ou seja, as dimensões das partículas são praticamente iguais. Já nos materiais compostos estruturais, existe a mistura de compósitos com materiais homogêneos (Callister Jr., 2002). Essas diferenças podem, ser vistas na Figura 12.

Figura 12 – Classificação dos compósitos

Fonte: Callister JR. (2002)

Segundo Diacenco (2010) os compostos reforçados por fibras apresentam características mecânicas que dependem da orientação e do arranjo das fibras, além das propriedades da própria fibra, da sua distribuição e sua concentração pela matriz. Existem dois tipos, as fibras descontínuas, também chamadas de curtas, e as fibras contínuas, como demonstrado na Figura 13.

Figura 13 – Tipos de compostos com fibras

- (A) Fibras descontínuas
(B) Fibra contínuas

Fonte: Diacenco (2010)

Quando comparamos os dois tipos, as fibras contínuas apresentam maior eficiência de reforço em relação as fibras descontínuas. Entretanto, compostos com fibras descontínuas tem ganhado mais espaço o mercado (Diacenco, 2010). Isso se deve ao fato dos compostos com fibras descontínuas (fibras cortadas, fibras curtas etc.) podem ser moldados em materiais diferentes, como anisotrópicos (materiais onde suas propriedades mecânicas dependem da direção) ou ainda materiais isotrópicos (materiais que possuem propriedades mecânicas independentes da direção) em um plano, além de terem uma grande versatilidade de processamento (Faria, 2006; Fujiyama, 2019).

Outras classificações para as fibras são:

As fibras ainda podem ser definidas como sendo unidirecionais, quando orientadas segundo uma mesma direção; bidimensionais, com as fibras orientadas segundo duas direções ortogonais 12 (tecidos), ou com as fibras orientadas aleatoriamente (esteiras), e tridimensionais, quando as fibras são orientadas no espaço tridimensional (tecidos multidimensionais) (Diacenco, p. 11-12, 2010).

Em outra classificação temos os nanocompósitos, que são um tipo de material híbrido onde um dos componentes possui dimensões em nanoescala. Semelhante aos compósitos convencionais, um componente atua como uma matriz, dentro da qual as partículas do segundo material são distribuídas. A composição de um pode consistir em componentes inorgânicos/inorgânicos, inorgânicos/orgânicos ou orgânicos/orgânicos (Esteves; Barros-Timmons; Trindade, 2004).

Pode-se encontrar aplicações dos mesmos, por exemplo, na construção civil, naturais ou artificiais como vidros, aço, plásticos, celulose, sisal, junta e amianto (Faria, 2006). Os nanocompósitos são compósitos, em que uma das fases está dispersa na outra a nível nanométrico (10^{-9} m), por exemplo, uma matriz polimérica que tem como reforço um mineral, tal como a sílica ou a argila (Garcia, 2003). Assim, a carga inorgânica pode apresentar dimensões nanométricas.

3.6 Produção de grafite em pó

O grafite é uma forma cristalina do carbono, composto por orbitais híbridos sp^2 e ligações π em sua estrutura. Sua condutividade elétrica e térmica são altas dentro dos planos bidimensionais chamados de grafeno, devido às ligações π que permitem a movimentação de elétrons no plano. No entanto, a condutividade não é alta na direção perpendicular aos planos, pois as camadas são conectadas por forças de Van der Waals. Além disso, o grafite apresenta as propriedades de boa estabilidade, resistência à corrosão, lubrificidade e alto ponto de fusão, de aproximadamente $3.726,85$ °C, fazendo com que seja usado nas produções de materiais refratários, eletrodos metalúrgicos, lubrificantes, baterias e outros (Zhao, 2022).

Um dos principais inconvenientes do minério de grafite são as suas impurezas, que são constituídas, principalmente, por potássio, minerais de sódio, cálcio, magnésio e silicato de alumínio. Tais elementos se ligam, formando os compostos ortoclásio ($KAlSi_3O_8$), quartzo (SiO_2), plagioclásios ou feldspato ($(Na-Ca)_nAlSi_3O_8$), biotita ($K(Mg,Fe^{2+})_3[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$), granada ($Al_3B_2(SiO_4)_3$), silimanita (Al_2SiO_5), caolinita ($Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$) e pirrotita ($Fe_{1-x}S$ com x entre 0 e 0,2) (Zhao, 2022; Sampaio; Braga; Dutra, 2008).

O processo de produção de grafite em pó da empresa Nacional de Grafite, envolve as etapas de mineração, homogeneização (deposição em pátio de alimentação), concentração mecânica, com os processos de moagem (moinhos de jato e martelo) e separação magnética, concentração química, filtragem e secagem (Nacional de Grafite, 2020).

Sampaio, Braga e Dutra *et al.* (2008) descreve que no processo de flotação, que é um método de beneficiamento mineral, são utilizados diversos reagentes para separar minerais de interesse das impurezas presentes na amostra. Alguns desses reagentes incluem o regulador de pH, que ajusta a acidez da solução, o querosene, que atua como coletor, o óleo de pinho, que é responsável por criar a espuma para a flotação, e o metassilicato de sódio, que atua como depressor de sílica, inibindo sua flotação. Esses reagentes são adicionados em diferentes etapas do processo de flotação para promover a seletividade e eficiência da separação. Após o processo de flotação, o concentrado de grafita ainda pode conter impurezas remanescentes. Por isso, é realizado um tratamento químico adicional chamado lixiviação ácida, que visa remover essas impurezas. Em seguida, o concentrado é lavado com água desmineralizada para ajustar o pH e, por fim, é realizada a remoção da umidade com o auxílio de filtros tipo prensa e secadores rotativos, finalizando o processo de beneficiamento.

Em suma, o processo de produção do grafite envolve a extração do minério natural, o grafita, que é então submetido a tratamentos químicos e físicos para obtenção do produto. Entretanto, durante o processo de produção, é possível que o grafite apresente algumas impurezas, como grupos oxigenados na sua superfície, que podem ser oriundas do ambiente de processamento ou da interação com outros reagentes. A presença dessas impurezas pode afetar suas propriedades físicas e químicas, tornando a purificação uma etapa essencial para assegurar sua qualidade e aplicabilidade.

3.7 Suporte de catalisadores

Segundo Godard, Claver e Albéniz (2022) a importância de um suporte para o catalisador heterogêneo está relacionada a fácil separação dos reagentes e produtos, reduzindo os riscos de contaminação dos produtos, assim como, a sua reutilização. Ainda de acordo com Mcneily, Sunderland e Leighs (2017), também podem contribuir para a estabilidade, durabilidade e facilidade de manuseio, além de poderem atuar, segundo suas propriedades, na atividade, especificidade e sustentabilidade ambiental do sistema geral de catálise.

Um problema encontrado na catálise usando a maioria dos óxidos e metais, tais como a zircônia sulfatada, se trata da baixa área superficial que eles possuem. Como a atividade do

catalisador é diretamente proporcional à área ativa, são necessárias alternativas. Uma delas seria o uso de um material inerte que apresenta grande área superficial, ser coberto por uma fina camada do agente utilizado como catalisador, o chamado suporte (Oliveira, 2013).

Dentre os suportes para catalisadores heterogêneos, temos as aluminas, amplamente utilizadas. As formas alotrópicas mais utilizadas são γ -alumina ou η -alumina, e se apresentam como policristalinas metaestáveis, com grandes áreas superficiais, uma boa característica para um suporte ou até mesmo para um catalisador (Silva, 1996; Atkins, 1990).

Nos processos de hidrodessulfurização (HDS), normalmente são utilizados os catalisadores de molibdênio e cobalto, com suporte também em alumina. O grupo de materiais mesoporosos da família MCM-41 apresenta, características interessantes para suporte em catalisadores, apresentando grande área superficial, entre $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e um diâmetro de poros de 20 a 100 nanômetros, o que suporta por exemplo, as maiores moléculas de compostos com enxofre (Souza, 2005).

A sílica é um outro exemplo de aerogel utilizado, sendo o principal suporte inorgânico utilizado como adsorvente. Comercialmente, ele é feito a partir de processos sol-gel, com hidrólise do silicato de sódio ou de alcoxissilanos, utilizando a areia como fonte da sílica (Sadasivan, 1998). É um material muito versátil, onde mediante variações nos próprios modos de obtenção, nos parâmetros, pode apresentar características físicas e químicas diferentes para a necessidade almejada (Castro, 2005).

Outra opção de suporte é a celulose nanoestruturada, além de baixo custo, apresenta biodegradabilidade, é renovável e pode ser obtido em indústrias de celulose e papel. Na pesquisa de Magalhães *et al* (2018), imobilizou lacases (enzimas oxidantes) em nanofibrilas de celulose, que foram obtidas por desfibrilação mecânica. Isso permitiu que houvesse uma recuperação para reutilização do meio reacional catalítico heterogêneo, o que ajuda a diminuir os custos de produção, em processos que tenham enzimas envolvidas.

3.8 Nanofibras de celulose

3.8.1 Celulose

A celulose trata-se de um polímero natural, abundante na natureza presente nas paredes celulares nas células das plantas. Na natureza pode ser encontrada na forma de fibras que apresentam comprimento entre 0,5 a vários milímetros e largura entre 5 e 20 μm (Kalia *et al.*, 2014; Gilbert, 1994). A celulose possui baixa densidade, baixo custo, resistência, além de ser

biodegradável e uma fonte renovável para ser usada como reforço na escala nanométrica (Pasquini *et al.*, 2006). É um homopolissacarídeo constituído por 10.000 monômeros de glicose unidas com ligações do tipo glicosídicas β -1,4, com interações intermoleculares do tipo Van Der Waals e ligações de hidrogênio, não ramificada, detalhada como um homopolímero cristalino e linear, com um tipo de organização espacial e estrutural em paralelo (Kumari; Singh, 2018).

Para a indústria, a madeira é a principal fonte de celulose, que é produzida nas células vegetais das glucoses obtidas durante a fotossíntese. A madeira é um composto natural, que apresenta na sua constituição, celulose, cerca de 50 %, além de polioses, lignina, sais minerais e extratos (Borzani *et al.*, 2001). A biomassa lignocelulósica apresenta em sua composição química, cerca de 10-25% de lignina, 20-35% de hemicelulose e cerca de 35-50% de celulose, além de cinzas e extrativos em pequenas quantidades, dependendo do tipo de biomassa (Santos *et al.*, 2012). As lignoceluloses apresentam também na sua composição elevados teores de carbono, hidrogênio e oxigênio, pequenas proporções de nitrogênio (Li *et al.*, 2020) e pequenas quantidades de proteínas e pectina (Bhatia *et al.*, 2020).

As nanofibras, de uma forma geral, apresentarem uma baixa compatibilidade com as matrizes químicas. Para adquirir nanocelulose, uma quantidade significativa de força deve ser aplicada para romper as ligações de hidrogênio que ligam essas nanofibrilas e criar fibras de celulose. Em maior escala, as moléculas de celulose apresentam uma organização estrutural que consiste em regiões cristalinas bem-dispostas, das quais obtemos o nanocristal, bem como domínios amorfos menos estruturados (Santi, 2004).

3.8.2 Nanofibras

O termo fibra é usado para designar um material que apresenta corpo flexível, pequeno, cilíndrico, com uma alta razão entre o comprimento e o diâmetro e com uma limitada seção transversal. Nas áreas relacionadas aos polímeros, o termo se refere a grandes moléculas, denominadas, por tanto, de macromoléculas, lineares, que apresentam pouca flexibilidade e estão orientadas de forma longitudinal. Quando a fibra, conta, por exemplo, com ligações de hidrogênio, esse tipo de interação fornece a ela mais resistência. Dessa forma, conhecer a estrutura ajuda a delimitar suas potencialidades e aplicações (Mano; Mendes, 1999).

O termo grego “nano” é utilizado atualmente para indicar uma unidade de medida que equivale a $1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$, ou seja, a um bilionésimo de um metro (Durán; Mattoso; Morais, 2006). Dessa forma, o termo nanocelulose indica a celulose que apresenta dimensões, ao menos

uma, da fibra na escala nanométrica. Elas podem ser obtidas por processos de hidrólise química ou ainda por ações mecânicas. Sua classificação, dependendo da sua forma de obtenção ou ainda a partir das suas dimensões, se dá em nanocristais de celulose (CNC) ou nanofibras de celulose (NFC) (Zanini, 2016). Ainda, existem as nanoceluloses feitas por biossíntese, realizada por bactérias especiais, que se apresentam com grande pureza, mas apresentam dificuldades na produção, principalmente em grande escala (Souza, 2010).

Combinadas a sua dimensão nanométrica, as nanofibras de celulose apresentam características interessantes, tais como transparência, rigidez e resistência à tração (Nunes, 2014). Dentre as aplicações, podemos encontrar na área da medicina como aglutinantes, desintegrantes ou ainda cargas para o desenvolvimento de fármacos, em cosméticos como aditivos para lenços usados na limpeza da pele ou ainda como veículo para princípio ativo até a camada mais a fundo da pele (Kumar, 2002). Quando usadas em compósitos poliméricos, apresentam resistência à tração de até 5 vezes maior que os polímeros puros (Souza, 2010).

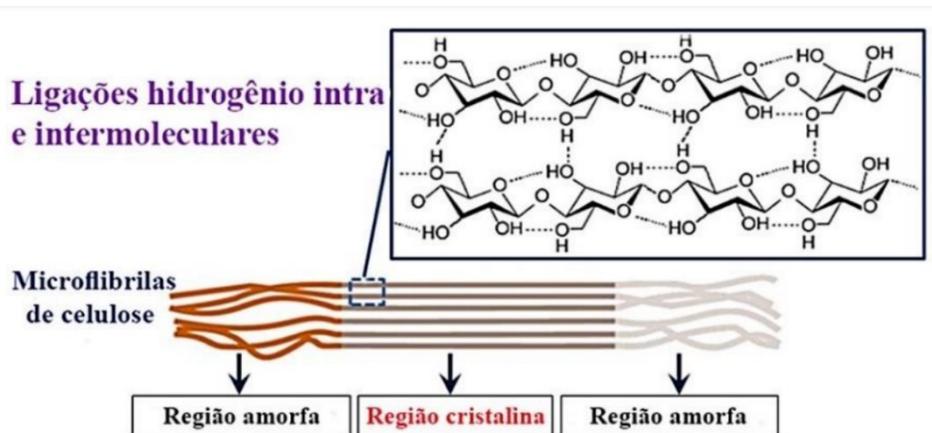
3.8.3 Produção

A quebra da estrutura da planta leva a obtenção de nanofibras com alta cristalinidade, diminuindo a quantidade de material amorfo. Como já se apresentam fibrosas, pode-se fazer um material fibroso a partir das fibras vegetais, que apresentam grande potencial de reforço, devido a sua própria relação de aspecto, entre comprimento e diâmetro. A utilização de nanofibras de celulose em materiais compósitos se deve, portanto, à rigidez das fibras de celulose que são utilizadas como reforço (Dufresne, 2008).

As nanofibras de celulose (NFC) são feitas em suspensões aquosas, em decorrência da sua tendência de se aglomerar quando estão no processo de secagem e da sua natureza hidrofílica. Essa tendência de atração se deve a grande quantidade de grupos $-OH$, que tendem a se unir na superfície adjacente a outros grupos $-OH$ para formar ligações de hidrogênio. Dessa forma, para evitar tais interações, as nanofibras são mantidas em suspensões aquosas (Wang; Sain, 2007).

Quando se formam regiões cristalinas nas microfibrilas de celulose, estas apresentam mais resistências que regiões amorfas, como observado na Figura 14. A complexidade da formação da celulose se deve a ação de enzimas diferentes, que tem como funções regulação e especialização da expressão genética, na parte da célula ligada a membrana plasmática (Nascimento, 2017).

Figura 14 – Representação das ligações hidrogênio intra e intermoleculares na celulose



Fonte: Nascimento (2017)

Durante a síntese natural da celulose, ocorre um certo prolongamento das cadeias, além da formação de cristais interpostos entre partes amorfas, como mostrado na Figura 14. Essa estrutura supramolecular se deve a forte tendência dos grupos hidroxila (-OH) em formar interações inter e intramoleculares, por meio de ligações de hidrogênio, levando a formação de microfibrilas de celulose com partes amorfas e cristalinas intercaladas, além de gerar a rigidez. As ligações de hidrogênio são interações eletrostáticas significativas, apesar de fracas, entre o hidrogênio parcialmente positivo em um grupo funcional doador de hidrogênio, e um átomo como nitrogênio, oxigênio ou flúor, eletronegativos. Quando os átomos estão alinhados, podem interagir melhor, o que deixa essas interações mais fortes (Nascimento, 2017).

O branqueamento da polpa celulose, busca obter a celulose branca, por meio da modificação ou ainda remoção das substâncias que lhe dão cor. Nesse processo, melhora-se as propriedades do tipo ópticas no material, levando em conta baixo custo, menor impacto ao meio ambiente, não danificação da fibra, reduzida perda de rendimento além de mínima formação de grupos do tipo carbonila. As principais metodologias que envolvem o branqueamento utilizam como reagentes as substâncias dióxido de cloro (ClO_2), hidróxido de sódio (NaOH), ozônio (O_3), ácido peracético (CH_3COOOH), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e peróxido de hidrogênio em meio ácido catalisado por molibdênio (PMo) (Azevedo, 2011).

Em uma análise de três tipos de celulose em aerogéis, estudada por Zanini (2016), a saber, celulose fibra curta branqueada (FCB), celulose fibra curta não branqueada (FCNB) e celulose fibra longa não branqueada (FLNB), os aerogéis liofilizados de FLNB e FCNB obtiveram maiores sorção de óleo, enquanto o FLNB apresentou maior resistência à compressão. Além disso, dos dois métodos de secagem usados para obtenção das amostras, supercrítico e liofilização, se percebe que o segundo, sem a presença de aditivos, apresentou,

resultados melhores em diferentes aspectos, entre eles porosidade, capacidade de sorção, densidade aparente e resistência à compressão. Isso pode ser explicado pelo encolhimento do aerogel, ocorrido durante a secagem supercrítica.

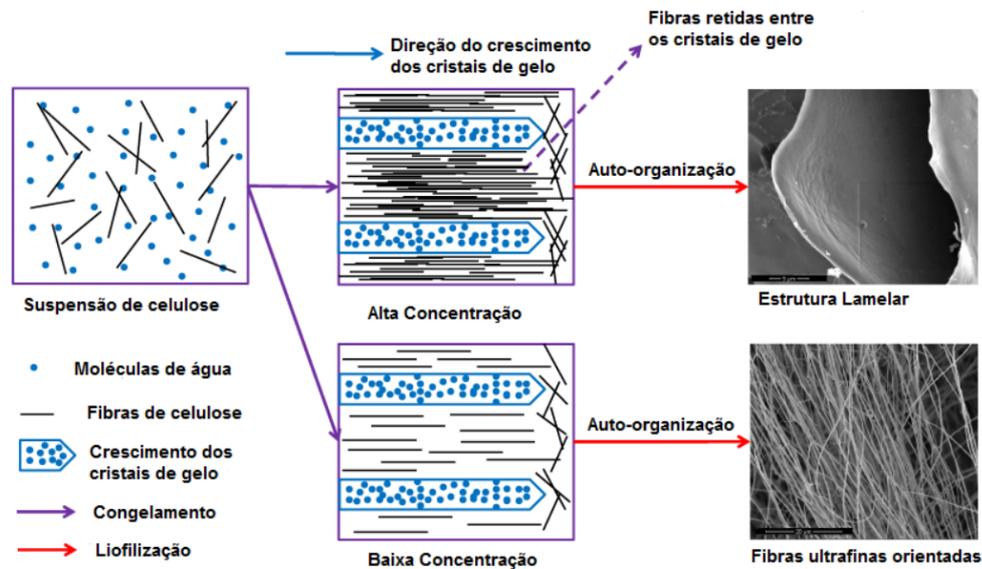
As NFC podem ser produzidas por *bottom-up*, utilizando blocos, sejam moléculas ou átomos na construção da estrutura, ou por *top-down*, reduzindo ou cortando a celulose para obter até o tamanho nanométrico (Ramakrishna *et al.*, 2005). Alguns métodos de obtenção de nanocelulose são divididos em pré-tratamentos biológicos e químicos (carboxilação via TEMPO-mediando a oxidação, hidrólise enzimática, sulfonação, hidrólise ácida, *quaternization*, carboximetilação e NFC bacteriana) e desintegração mecânica (microfluidização, moagem, homogeneização, refino, *grinding*, extrusão, *cryocrushing*, *blending*) (Nechyporchuk; Belgacem; Bras, 2016).

Encontra-se um exemplo de método mecânico de produção de nanofibras de celulose por moagem no trabalho de Zanini (2016). As NFC foram obtidas com água destilada, suspensões com massa inicial de celulose em 3%, concentração máxima aceita no sistema utilizado de moagem. As suspensões foram levadas a um processo mecânico, em um moinho de atrito, onde ela foi passada entre duas pedras, sem espaçamento entre elas e em uma rotação de 2500 rpm. A recirculação ocorreu durante 5 horas (Zanini, 2016; Dufresne, 2013).

No processo mecânico de homogeneização sob alta pressão, o material líquido ou sólido, passa por um estreito orifício de uma válvula, com pressão onde ocorre uma descompressão súbita. Obtém-se uma suspensão com distribuição uniforme e com partículas menores. As fibras nanométricas obtidas se devem a pressão, a alta velocidade, as forças de impacto e cisalhamento do material (Assis *et al.*, 2012). Na microfluidização, a suspensão é levada a uma câmara de interação por uma bomba que apresenta alta pressão. Essa câmara possui microcanais que levam a um aumento na superfície de contato com a celulose, devido às forças de impacto e cisalhamento. Em decorrência das colisões com as paredes do equipamento, ocorre a fibrilação da amostra (Skurtys; Aguilera, 2008; Ferrer *et al.*, 2012).

Os aerogéis formados pelo processo de liofilização, também chamados de criogéis, devido crescimento de cristais do solvente e devido a nucleação, tendem a diminuir a estrutura e tamanho dos poros maiores (Sehaqui; Zhou; Berglund, 2011). A organização no processo de liofilização, que ocorre com o abaixamento da pressão e da temperatura, está representada na Figura 15.

Figura 15 – Mecanismo de alinhamento de fibras ultrafinas no processo de liofilização



Fonte: Zanini, 2016.

Na liofilização, as partículas de celulose no sentido longitudinal, se auto-organizam em microfibras com maior porte, em decorrência das forças de Van Der Waals e ligações de hidrogênio. Para que essa formação de uma estrutura ordenada ocorra no espaço existente no crescimento dos cristais de gelo, é necessária uma concentração de cerca de 1 a 10% da massa de celulose. Quanto mais diluídas, cerca de 0,05% de celulose, ocorrem espaços maiores entre as microfibras, resultando em menor atração interfacial e ligações de hidrogênio mais fracas (Zanini, 2016). Crescem inicialmente os cristais de gelo, e depois a água por abaixamento de pressão, passa do estado sólido para líquido, ficando os poros onde estavam os cristais de gelo. No trabalho de Zanini (2016), ocorreu o processo de liofilização, no qual as amostras foram congeladas durante 24h, em nitrogênio líquido e, posteriormente, foram transferidas para uma câmara de vácuo, onde ocorreu a sublimação do gelo em 72 h.

Como exemplo da produção de NFC em escala industrial, pode-se citar a empresa Suzano Papel e Celulose, que possui como produto a celulose advinda de eucaliptos. Na primeira etapa de produção, a madeira é picada em pedaços menores, e dentro do digestor, com substâncias químicas e vapor, se transforma em polpa de celulose e lignina, passando por branqueamento durante o processo (Suzano, 2023).

A busca de sorventes a base de fibras naturais tem ganhado espaço, devido a problemas como biodegradabilidade e biocompatibilidade, encontrados nos materiais a base de petróleo (PENG *et al.*, 2016). Esses por sua vez, apresentam alta resistência, baixo custo, pouca densidade e renovabilidade (Zanini, 2016).

3.9 Aerogéis

A definição de aerogéis é defendida pela IUPAC como: “um gel constituído por um sólido microporoso, no qual a fase dispersa é um gás” (Alemán *et al.*, 2007, p.1806), sendo que os microporos devem apresentar diâmetro de poro >2 nm. Entretanto, estudos mais recentes consideram os compostos aerogéis como aqueles sólidos que possuem mesoporos (diâmetro de poro >2 e <5 nm) e macroporos (diâmetro de poro >50 nm) também (Zhao *et al.*, 2018; Dogenski, 2019).

Os aerogéis com carbono são os materiais sólidos de menor densidade, existem aerogéis de diferentes matérias como nanofibras e sílica, composta com alta quantidade de ar em volume (Guo *et al.*, 2012). Dentre as características desses materiais, podemos citar sua baixa condutividade acústica e térmica, baixa densidade, considerável área superficial, alta porosidade (Nakagaito; Kondo; Takagi, 2013), além de apresentarem propriedades menos comuns, como uma boa absorção de choques, baixa permissividade elétrica e pouca condutividade térmica (Chen *et al.*, 2011). Tais propriedades fazem com que esse material seja uma ótima opção para suporte de catalisadores, porque a existência de grandes poros promove o aumento da área superficial específica e, por sua vez, promove a maior interação dos reagentes com uma maior quantidade de sítios ativos, aumentando, conseqüentemente, a conversão em produtos.

Sua produção pode ocorrer com uma diversidade de precursores e pode ser obtido de recursos renováveis e biodegradáveis (Santos, 2022). Nesse sentido, os aerogéis de nanofibras de celulose (redes de nanofibras ligadas por ligações de hidrogênio) além de apresentarem maior rigidez, resistência à tração e viabilidade econômica - pois são desenvolvidos a partir da celulose, que é o biopolímero mais abundante do planeta Terra - ainda possuem a vantagem de serem renováveis e biodegradáveis. Todavia, seu caráter hidrofílico precisa ser modificado para que esses sejam usados como sorventes oleofílicos (Zanini, 2016).

A palavra aerogel foi usada pela primeira vez por Steven Kistler em 1930. Ele usou esse termo para designar géis que tinham seu líquido substituído por gás, ao mesmo tempo que a estrutura do sólido não se colapsasse. Kistler utilizou uma técnica no qual o líquido que ficava nos géis era retirado após ser modificado para um líquido supercrítico, em uma técnica denominada secagem supercrítica, diferente dos géis úmidos que secam por evaporação. Devido a diversas dificuldades no processo, os aerogéis encontraram barreiras para serem desenvolvidos (Kistler, 1932).

Para se produzir aerogéis de celulose, pode se usar as Nanofibras de Celulose, em solução aquosa, por meio de tratamento químico, tratamento enzimático ou ainda por desintegração mecânica, seja a celulose de origem nativa ou bacteriana (Pääkkö *et al.*, 2008). Na forma mais comum de preparação de aerogéis, são usadas três etapas distintas. Na primeira etapa, existem partículas em escala nanométrica em uma solução de transição. Na segunda etapa, ocorre a gelificação, uma transição sol-gel onde se forma um hidrogel ou a mistura com outros compostos. Na terceira etapa, sem danos a estrutura do material, ocorre a troca no interior do solvente por um gás. Todas as etapas são importantes e interferem na estrutura do aerogel (Du *et al.* 2013).

Uma desvantagem dos aerogéis de nanocelulose é sua propriedade hidrofílica, fazendo-se necessário um tratamento adequado quando ela é utilizada como sorvente oleofílico. Assim como outros aerogéis, os feitos de nanocelulose apresentam alta porosidade, elevada área superficial, baixa condutividade térmica, além de boa flexibilidade e o fato de conseguirem absorver líquidos em altas quantidades (Cervin *et al.*, 2012).

Segundo Pereira (2018), em uma pesquisa entre anos de 2015 a 2017, separou-se os aerogéis de celulose em grupos distintos. De acordo com sua composição química, eles podem ser aerogéis puros (feitos unicamente de celulose), aerogéis funcionalizados (feita de celulose funcionalizada), aerogéis compósitos (feitos de uma parte celulósica, normalmente majoritária junto a outros materiais) ou aerogéis baseados em celulose (onde a celulose é utilizada como suporte a compostos como metais ou nanotubos de carbono, obtendo um tipo de esqueleto ou estrutura de carbono através de carbonização ou pirólise).

Zanini (2016) produziu aerogéis, primeiramente, pela fibrilação da celulose com acréscimo de água, criando uma solução em suspensão com fibras nanométricas. Em seguida realizou a secagem, por liofilização e secagem supercrítica. Por fim, executou o tratamento químico, levando a formação dos aerogéis lipofílicos e hidrofóbicos, conforme demonstrado na Figura 16.

Figura 16 – Fluxograma de obtenção dos aerogéis por liofilização e secagem supercrítica



Fonte: Zanini (2016)

Um fator importante no processo que afeta a estrutura do material é a temperatura utilizada no congelamento. Nas suspensões aquosas de celulose, durante o congelamento, existe a formação de cristais de gelo seguida da formação de uma estrutura ordenada feita das fibras de celulose que se organizam nos espaços intersticiais localizado entre os cristais de gelo, durante a sublimação dos cristais. Um resfriamento rápido, ajuda a conduzir na formação de uma estrutura fibrilar homogênea (Zanini, 2016; Aulin *et al.* 2010).

Quanto a secagem dos aerogéis, podem ser utilizados os métodos de fluidização ou liofilização. A escolha do método a ser usado, depende das propriedades a serem alcançadas no produto, dos recursos, da disposição e das características do próprio aerogel. Ou seja, cada método apresenta suas vantagens ou desvantagens, a depender da situação (Valverde; Castellanos, 2007).

A liofilização consegue preservar bem a estrutura porosa, pois retira a água a baixas temperaturas por sublimação, obtendo como resultado aerogéis com baixa densidade e com porosidade. Suas desvantagens incluem maior consumo de energia, necessidade de mais tempo para ocorrer, mais custo e necessidade de equipamentos mais específicos. Já a fluidização é mais rápida, permitindo uma secagem mais eficiente em quantidade grande de aerogéis, sendo também mais econômica. Como desvantagem, existe a redução da porosidade do aerogel, resultando em uma densidade maior, sendo necessário maior controle do fluxo de gás e da temperatura. Dessa forma, em produções de larga escala, a fluidização seria a melhor opção. Caso seja necessária uma maior conservação da estrutura porosa, a liofilização é preferível. (Valverde; Castellanos, 2007).

A fluidização é utilizada para secar partículas finas, como pós, grânulos ou partículas muito pequenas (Valverde; Castellanos, 2007). Quando feitos por liofilização, a forma e o tamanho dos poros estão relacionados a forma como o cristal de gelo teve seu crescimento durante a fase de congelamento que é controlada pela velocidade de congelamento e pela temperatura, apresentando-se entre 10 nm a 100 μm . (Li *et al.* 2002; Duan *et al.* 2014; Zhang *et al.*, 2016).

Aerogéis hidrofóbicos, obtidos através da celulose, se apresentam como interessantes e adequadas alternativas para a sorção de óleo vegetal e petróleo, por exemplo, em áreas onde ocorreram derramamento de petróleo. As nanoceluloses são utilizadas em diferentes áreas, desde a indústria de papelão e papel, na medicina, em remédios, como espessante alimentício, como eletrólitos em baterias e na recuperação de óleos. Aerogéis de nanocelulose são usados como sorvente de líquidos, e apresentam-se como suspensão de nanofibras, com massa específica baixa, alta área superficial e grande porosidade (Oliveira, 2017).

Testes em fibras do Brasil obtiveram os resultados de sorção de óleo diesel iguais a 1,83 m/m para o aguapé, 7,36 m/m para a paina, 0,76 m/m para o coco, 1,23 m/m para a turfa, 1,96 m/m para a taboa e 1,12 para o curauá. Essas fibras apresentam caráter hidrofílico, absorvendo água. Tratamentos térmicos necessitam de muito tempo e altas temperaturas para ajudarem a melhorar sua hidrofilicidade. Já processos físicos, ajudam a melhorar a sorção, mas não tem efeito no seu caráter hidrofílico. Dessa forma, tratamentos superficiais, juntamente com a redução do tamanho das partículas ajudam a melhorar a habilidade de sorção (Oliveira, 2010).

Algumas capacidades de sorção máxima experimental de aerogéis podem ser encontradas na literatura, tais como aerogéis de polihemiaminal relatadas com valor de 16 m/m de sorção de óleo de colza, aerogéis de sílica comerciais com 14,6 m/m de sorção para óleo vegetal e cascas de arroz quimicamente acetiladas com sorção de 26 m/m para óleo de milho (Li *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2015).

Segundo Oliveira (2017), existe divergência entre a capacidade máxima de sorção teórica e da capacidade de sorção máxima experimental, do aerogel de nanofibras de celulose, decorrentes possivelmente da existência de poros inacessíveis, ocasionados por obstruções na malha ou ainda, passagens muito pequenas para o óleo devido sua tensão superficial e viscosidade. O comportamento encontrado em seu trabalho para sorção do óleo vegetal se assemelha a sorção do petróleo (Wang *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2017). Uma explicação para a diferença de sorção encontrada no óleo, na análise experimental, pode estar relacionada as forças de coesão do óleo, que são dependentes de vários fatores, tais como tamanho, formato e polaridade das moléculas. As complexas e grandes estruturas do óleo

apresentam menos forças coesivas. Isso diminui a capacidade do óleo sorvido de levar consigo, por araste, mais óleo, por forças intermoleculares. Dessa forma, se diminui a capacidade e a velocidade de sorção (Oliveira, 2017).

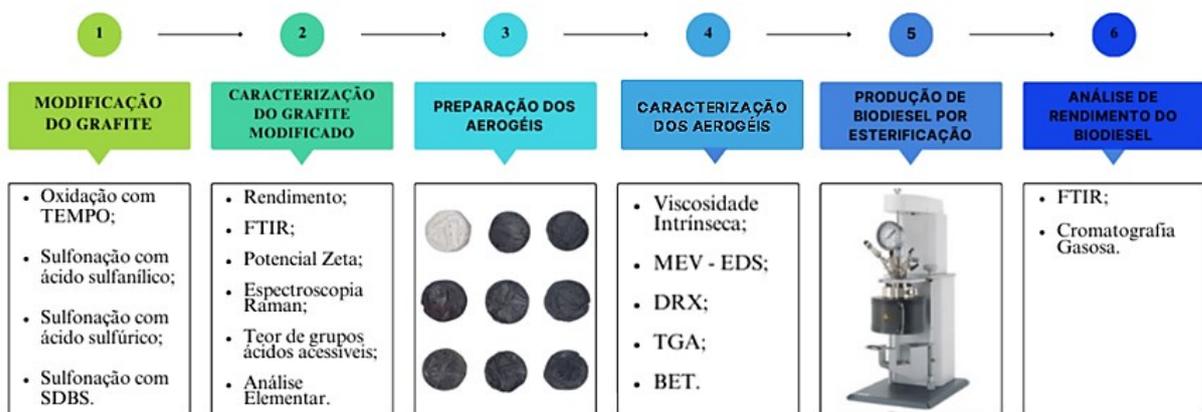
Dessa forma, a partir do referencial apresentado, a produção de um catalisador heterogêneo ácido na forma de aerogel de nanofibras de celulose com grafite oxidado e sulfonado, apresenta-se como uma alternativa viável, inovadora e com excelentes propriedades como alta superfície de contato, alta atividade e estabilidade catalítica, para uso em reações de formação de ésteres. Para tanto, os catalisadores produzidos foram testados na reação de esterificação, por aquecimento convencional, com excesso de álcool, utilizando as condições iniciais de Lima (2018) e, posteriormente, variando-se as condições de tempo, temperatura e área superficial.

4 METODOLOGIA

As matérias-primas envolvidas neste estudo foram o grafite, de origem da empresa Nacional de Grafite e, as suspensões de nanofibras de celulose (NFC), de origem da empresa Suzano Papel e Celulose. A respeito dos principais reagentes, cabem-se citar o oxidante 2,2,6,6-Tetrametilpiperidina 1-oxil radical livre (TEMPO) (Marca Sigma Aldrich, 98% de pureza) na etapa de oxidação do grafite, além do ácido sulfanílico (Marca Dinâmica, 99% de pureza), ácido sulfúrico (Marca Vetec, 99% de pureza) e dodecilbenzeno-sulfonato de sódio (SDBS) (Marca Sigma Aldrich, 99% de pureza) na etapa de sulfonação das amostras.

Os processos metodológicos para a preparação das amostras envolveram seis etapas, conforme ilustra a Figura 17. Primeiramente, realizou-se a modificação do grafite, mediante oxidação e sulfonação. Em seguida, fez-se a caracterização das amostras modificadas. Posteriormente, produziu-se os aerogéis com o grafite funcionalizado e, caracterizou-se os materiais para averiguar a potencialidade de utilização dos aerogéis como catalisadores heterogêneos ácidos. Em sequência, produziu-se biodiesel utilizando as condições iniciais propostas por Lima (2018), variando-se alguns fatores reacionais, como o tempo, temperatura de reação e área superficial. Por fim, estudou-se os rendimentos de biodiesel das amostras obtidas, fazendo-se uma analogia ao estudo de Lima (2018).

Figura 17 – Fluxograma das seis etapas de produção e teste dos catalisadores no formato de aerogel com nanofibras de celulose oxidadas e sulfonadas

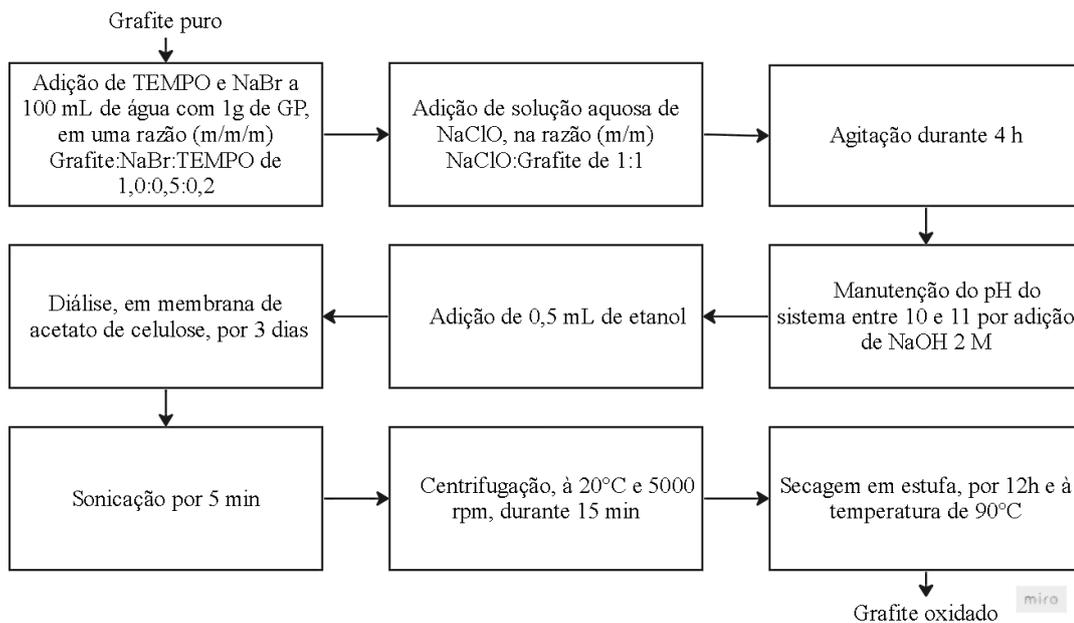


Fonte: O autor (2023)

4.1 Oxidação do grafite (mediada por TEMPO)

A seguir segue descrição detalhada da metodologia empregada na oxidação do grafite. Para resumir as metodologias de funcionalização, foi elaborado um fluxograma, conforme a Figura 18.

Figura 18 – Fluxograma de resumo das metodologias de funcionalização do grafite



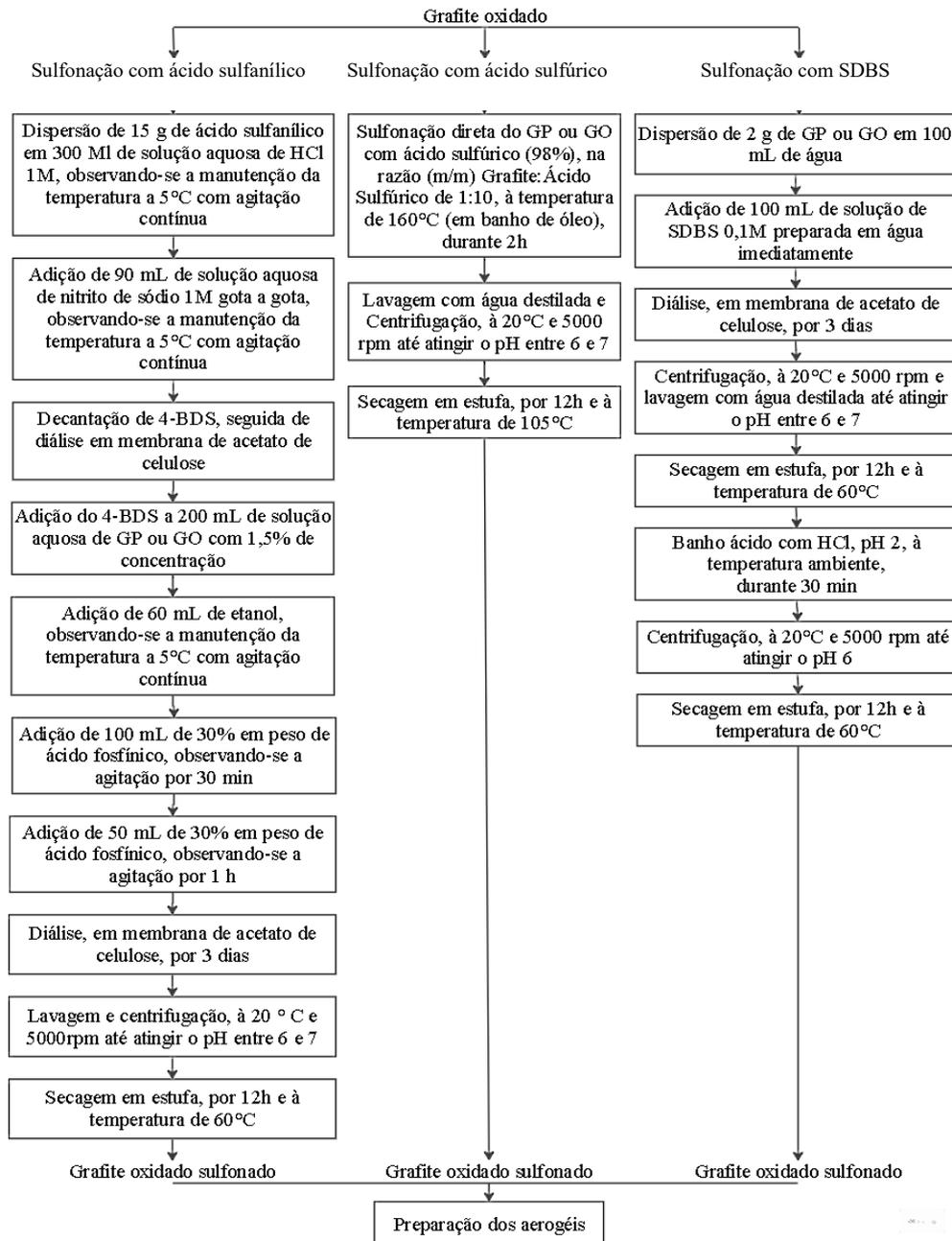
Fonte: O autor (2023)

A produção do grafite oxidado (GO), mediada pelo reagente TEMPO foi realizada de acordo com Araki e Hida (2018). Nesse estudo, TEMPO e brometo de sódio (NaBr) foram adicionados a 100 mL de água contendo 1 g de grafite puro (GP) em uma razão de Grafite:NaBr:TEMPO = 1,0:0,5:0,2 (m/m/m). Uma solução aquosa de hipoclorito de sódio (NaClO) (NaClO:Grafite = 1:1, m/m) foi adicionada para iniciar a oxidação do grafite e a mistura obtida foi agitada durante 4 h à temperatura ambiente. O pH do sistema foi mantido entre 10 e 11 por adição cuidadosa de NaOH 2 M aquoso. A oxidação foi terminada pela adição de 0,5 mL de etanol, o que resultou no consumo completo de NaClO. Por fim, o material foi submetido ao processo de lavagem e filtração por diálise aquosa, utilizando uma membrana de diálise polimérica comercial, de acetato de celulose, por 3 dias. Subsequentemente, fez-se a sonicação por 5 min. O sólido foi separado por centrifugação, a 20°C, 5000 rpm, durante 15 min. Ao final da reação, a amostra obtida foi seca à 90° C em estufa, por 12 h. As suspensões obtidas foram ajustadas a 1,5 % de conteúdo sólido. As amostras obtidas ao final da oxidação do grafite foram chamadas de GO.

4.2 Sulfonação do grafite

A seguir segue descrição detalhada da metodologia empregada na sulfonação do grafite. Para resumir as metodologias de funcionalização, foi elaborado um fluxograma, conforme a Figura 19.

Figura 19 – Fluxograma de resumo das metodologias de sulfonação do grafite



Fonte: O autor (2023)

4.2.1 Sulfonação com ácido sulfanílico

O procedimento de sulfonação foi realizado com base na metodologia adaptada de Lim *et al.* (2020), no qual 15 g de ácido sulfanílico ($C_6H_7NO_3S$) foram dispersos, com agitação contínua, em 300 mL de solução aquosa de HCl 1 M. A temperatura da solução foi mantida a 5 °C. Subsequentemente, 90 mL de solução aquosa de nitrito de sódio ($NaNO_2$) 1M foi adicionado gota a gota. Após todo o $NaNO_2$ 1 M ser adicionado, se obteve uma solução límpida e a mistura foi agitada por mais 1 h, mantendo a temperatura de 5° C. Então, a mistura foi deixada assentar e o precipitado branco de sulfonato de 4 - Benzenodiazônio (4-BDS) formado foi filtrado por meio de diálise para remover as impurezas. O precipitado foi misturado com 200 mL de solução aquosa contendo o GP ou GO (concentração de 1,5%, ou seja, 3 g de grafite oxidado) e 60 mL de etanol. A temperatura foi mantida entre 3 e 5 °C com o banho de gelo. Subsequentemente, 100 mL de 30% em peso de ácido hipofosforoso (H_3PO_2) foi adicionado e deixado em agitação por 30 min. Então, mais 50 mL de H_3PO_2 foi adicionado e deixado em agitação por mais 1 h. O grafite oxidado sulfonado resultante foi lavado e filtrado com diálise aquosa, por 3 dias, em seguida lavado e centrifugado, à 20°C para atingir o pH 7. Posteriormente, foi submetido a um banho ultrasônico durante 5 min. Por fim, foi seco em estufa por 12 h, à 60 ° C.

As amostras obtidas ao final da sulfonação do grafite com ácido sulfanílico foram chamadas de GPS – ác. sulfanílico e aquelas produzidas com grafite oxidado foram chamadas de GO - ác. sulfanílico.

4.2.2 Sulfonação com ácido sulfúrico

O processo de sulfonação foi conduzido através de adaptações da metodologia de Karacan e Benli (2012) da reação direta do GP e do GO com ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado (98%) em uma proporção sólido/líquido de 1:10 (m/m), à temperatura de 160°C (em banho de óleo com refluxo), por um período de 2 h. Após o término do tempo reacional o grafite foi lavado com água destilada e centrifugado, à 20°C para redução da acidez até o pH 6,0-7,0, com o objetivo de garantir que todo o ácido sulfúrico restante tenha sido removido e que a acidez do material é resultante da incorporação dos grupos sulfônicos. Posteriormente, a solução foi seca em estufa a 105°C por 12h.

As amostras obtidas ao final da sulfonação do grafite puro com ácido sulfúrico foram chamadas de GPS – ác. sulfúrico e aquelas produzidas com grafite oxidado foram chamadas de GO - ác. sulfúrico.

4.2.3 Sulfonação com dodecilbenzeno-sulfonato de sódio

A produção de grafite sulfonado usando dodecilbenzeno-sulfonato de sódio ($C_{18}H_{29}NaSO_3$) foi realizada seguindo o procedimento relatado por Zhou *et al.* (2013). Resumidamente, GP ou GO (2 g) foram dispersos em um béquer de 500 mL contendo 100 mL de água. A isso, foram adicionados 100 mL de solução de SDBS 0,1 M preparada em água, imediatamente. A mistura foi agitada durante 3 dias, à temperatura ambiente. O grafite sulfonado resultante foi lavado por diálise aquosa, por 3 dias, centrifugado e então, seco em estufa à 60° C, por 12h. Com o objetivo de acidificar a amostra, colocou-se ela em um banho ácido de HCl, de pH 2 (com agitação), durante 30 min. Posteriormente ao banho ácido, a amostra foi centrifugada e lavada até atingir o pH 6. Por fim, foi seca em estufa à 60° C, por 12h.

As amostras obtidas ao final da sulfonação do grafite puro com dodecilbenzeno-sulfonato foram chamadas de GPS – SDBS e aquelas produzidas com grafite oxidado foram chamadas de GO -SDBS.

4.3 Caracterização das amostras de grafite da primeira e segunda etapas

4.3.1 Rendimento dos processos de oxidação e sulfonação

O rendimento é relevante para verificação da eficiência da reação. Para tanto, os cálculos dos processos de funcionalização (oxidação e sulfonação) foram feitos com base na Equação 1:

Equação 1 – Equação do rendimento das reações de oxidação e sulfonação

$$R_f = \frac{m-s}{m} \times 100 \quad (1)$$

Na qual:

R_f = rendimento da funcionalização (%);

m = massa do grafite antes da funcionalização (g);

$m - s$ = massa do grafite após funcionalização (g).

4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As informações sobre ligações químicas, estrutura molecular e grupos funcionais podem ser fornecidas pela análise de FTIR. Para tal, utilizou-se um espectrofotômetro Shimadzu, modelo IR Prestige-21, lotado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Rede de Laboratórios Multiusuários – RELAM, localizado na Universidade Federal de Uberlândia - UFU Campus Santa Mônica.

As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais, da Rede de laboratórios Multiusuários, localizado no Bloco 1Q – UFU Campus Santa Mônica. Todos os espectros foram registrados no intervalo de 4000 e 500 cm^{-1} . As características da leitura envolveram a pastilhagem da amostra, realizada com a concentração de 1:100 de amostra: KBr. Além disso, foram feitas 32 varreduras, sendo 16 acumulações em cada ponto da varredura.

4.3.3 Potencial Zeta

A análise de Potencial Zeta auxilia no entendimento a respeito do comportamento da carga elétrica, assim como, estabilidade e dispersão de sistemas coloidais. Para essa análise, empregou-se um equipamento da marca Litesizer 500, BM10, do Laboratório de Nanobiotecnologia – NANOS, localizado na UFU Campus Umuarama. A temperatura de realização dos ensaios foi de $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a dissolução da amostra em meio aquoso foi de 0,01 g. mL^{-1} . É importante destacar que antes das amostras serem analisadas, eram agitadas, imediatamente antes, da leitura da previsão da estabilidade de suspensões coloidais. O processador ultrassônico utilizado pertencia a marca Q Sônica e, as características da análise envolveram amplitude 60%, pulso 7 on 2 off e tempo de 5 min.

4.3.4 Espectroscopia de Raman

A Espectroscopia de Raman fornece dados a respeito da estrutura molecular, composição e propriedades dos materiais. As análises de Espectroscopia Raman foram realizadas a partir do espectrofotômetro da marca Horiba, modelo Labram HR Evolution, do Laboratório Multiusuário do Instituto de Física – MultiINFIS, localizado na UFU Campus Santa Mônica. Assim, a partir do espectrofotômetro equipado com detector CCD (detector de silício, multicanal, e sensível à luz UV, visível e infravermelho próximo) foram obtidas medidas de espalhamento Raman. As características das medidas englobam a excitação do laser de 532

nm, leitura de 3 acumulações do espectro na região de 1000 a 3500 cm^{-1} , com tempo de 5 s para cada, também, potência do laser de 1,6 mW. O grau qualitativo de desorganização da estrutura pode ser medido por meio da Equação 2:

Equação 2 – Equação do grau qualitativo de desorganização da estrutura

$$D = \frac{ID}{IG} \quad (2)$$

Na qual:

D = grau qualitativo de desordem na estrutura;

ID = intensidade da banda D;

IG = intensidade da banda G.

4.3.5 Capacidade de Troca Iônica (CTI)

A avaliação possui importância devido a conferência qualitativa e quantitativa da característica ácida do catalisador. Para sua determinação, de 1 a 2 g de amostra foram adicionadas a 20 ml de solução de NaCl (1,0 M), sendo, posteriormente, agitada por 24 h. Em seguida, centrifugou-se a amostra e o líquido da decantação foi titulado com solução de NaOH (0,05 M), ressaltando-se que as medidas foram feitas em triplicata. Para o cálculo da CTI, utilizou-se a Equação 3 (Dechakhumwat *et al.*, 2020; Lee *et al.*, 2010):

Equação 3 – Equação do teor de grupos ácidos acessíveis

$$CTI \text{ (mmol/g)} = \frac{V_{NaOH} \times M_{NaOH}}{m} \quad (3)$$

Na qual:

CTI = teor de grupos ácidos acessíveis (mmol.g^{-1});

V_{NaOH} = volume de solução gasto na titulação (mL);

M_{NaOH} = molaridade da solução (Mol.L^{-1});

m = massa da amostra em base seca (g).

A CTI das amostras pós-sulfonação foi obtida mediante o cálculo da densidade de grupos SO_3H (mmol/g) adicionados a amostra inicial, conforme a Equação 4:

Equação 4 – Equação da densidade de grupos ácidos adicionados pela modificação da amostra

$$CTI_{final} \text{ (mmol.g}^{-1}\text{)} = CTI2 - CTI1 \quad (4)$$

Na qual:

CTI_{final} = densidade de grupos ácidos adicionados pela modificação da amostra (mmol. g⁻¹);

$CTI1$ = teor de grupos ácidos acessíveis da amostra antes da sulfonação (mmol. g⁻¹);

$CTI2$ = teor de grupos ácidos acessíveis da amostra após a sulfonação (mmol. g⁻¹).

4.3.6 Análise Elementar (AE)

A determinação quantitativa dos conteúdos de Carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N) e Enxofre (S) foi determinada pelo equipamento Analisador Elementar, marca ThermoScientific, modelo: FlashSmart, no Central de Análises Químicas Instrumentais – CAQI, do Instituto de Química de São Carlos – IQSP, sendo que as amostras foram analisadas em triplicata.

4.4 Preparação do aerogel de nanofibras de celulose com grafite sulfonado

As NFC foram utilizadas da forma como recebidas, em soluções aquosas, as quais possuem concentração de 3,00% em massa. Inicialmente, preparou-se uma série de dispersões com cargas de grafite puro entre 10 e 50%, em relação a massa das nanofibras. O cálculo da massa de catalisador utilizado na esterificação é apresentado no APÊNDICE A. Essas dispersões foram feitas com o objetivo de analisar a melhor porcentagem de grafite para ser misturado com as NFC. Para preparação dos aerogéis, pesou-se 20,00 g da suspensão de NFC e a esta acrescentou-se 0,30 g das amostras de grafite, lentamente, sob agitação mecânica, por 3 min, até a dispersão visível das amostras. Em seguida, a mistura foi submetida ao processo de liofilização (Liofilizador de bancada Terroni, modelo LS3000) para obtenção dos aerogéis e, por fim, foram secos em estufa a 60°C, por 2 dias, para garantir a secagem das amostras (Zhu *et al.* 2021), conforme demonstra a Figura 20.

Figura 20 – Fluxograma de produção dos aerogéis

Fonte: O autor (2023)

Entre as amostras preparadas de aerogéis, estão a que apresenta 100% de NFC e as demais com 50% de NFC com 50% de grafite, sendo elas: NFC/GP, NFC/GO, NFC/GPS – ác. sulfanílico, NFC/GPS – ác. sulfúrico, NFC/GPS – SDBS, NFC/GOS – ác. sulfanílico, NFC/GOS – ác. sulfúrico e NFC/GOS – SDBS.

4.5 Caracterização dos aerogéis

4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios - X (EDS)

As análises das características microestruturais das amostras com diferentes dispersões de cargas de grafite puro entre 10 e 50%, em relação a massa das nanofibras foram realizadas na Embrapa Instrumentação, em São Carlos, feitas com Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca Jeol, modelo JSM-6510. As ampliações estudadas foram de 50,00 x e 500,00 x com tensão de aceleração de 10 KV. A análise das características microestruturais das amostras dos aerogéis com diferentes modificações foi feita com o MEV da marca Tescan, modelo VEGA 3 LMU. As ampliações estudadas foram de 500,00 x, 1,00 Kx e 5,00 Kx, com tensão de aceleração de 5 KV. Também, foi realizado o estudo semiquantitativo da composição elementar das amostras, com a Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), com ampliações de 5,00 Kx.

4.5.2 Teste de Viscosidade Intrínseca

O teste de viscosidade intrínseca é significativo, porque fornece informações sobre a massa molar média e estrutura molecular de polímeros. Nessa direção, as viscosidades intrínsecas das soluções de nanofibra de celulose foram obtidas por meio do método de ponto

único, no qual mediu-se o fluxo do solvente e das soluções em um viscosímetro Ostwald dentro de um viscosímetro cinemático, marca Ethikthnology, à 25 °C, sendo esse, pré-aquecido.

Inicialmente, pesou 0,250 g de cada amostra, posteriormente, foram adicionados 25 mL de água a essas massas e a solução foi agitada durante 2 h. Logo em seguida, adicionou-se mais 25 mL do solvente hidróxido de cobre (II) bis (etilenodiamina) - $\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2(\text{OH})_2$ - e a solução foi agitada por mais 2 h, perfazendo uma concentração de 0,005 g/mL. Diferentemente das medições acima citadas, o branco foi feito utilizando apenas o sistema solvente.

Posteriormente, colocou-se o solvente no viscosímetro e o viscosímetro, foi imerso e fixado no viscosímetro cinemático aquecido. Antes da mensuração do tempo de fluxo, o nível do solvente foi aumentado até a marca superior do viscosímetro com o auxílio de um pipetador. Então, foi feita a medição do tempo de fluxo e, por fim, a média de 5 medições de cada amostra (Solomon e Ciuta, 1962). A viscosidade intrínseca foi determinada usando a Equação 5:

Equação 5 – Equação da viscosidade Intrínseca

$$[\eta] = \sqrt{2 (n_{sp} - \ln n_{rel})} / C \quad (5)$$

Na qual:

$[\eta]$ = viscosidade intrínseca (g.dL^{-1});

n_{rel} = viscosidade relativa dada pela razão entre o tempo de escoamento da solução e o tempo de escoamento do solvente (s);

n_{sp} = viscosidade específica dada por $(n_{rel} - 1)$;

C = concentração da solução (g.mL^{-1}).

Mediante o valor da viscosidade intrínseca ($[\eta]$) calculado, foi encontrado o grau de polimerização (GP) da amostra e a partir desse, a massa molecular viscosimétrica média (M_v) do polímero (Solomon e Ciuta, 1962). Para tanto, foram utilizadas as Equações 6 e 7, respectivamente:

Equação 6 – Equação do grau de polimerização

$$\text{GP}^{0,905} = 0,75 [\eta] \quad (6)$$

Equação 7 – Equação da massa molar viscosimétrica média

$$M_v = 162 \times GP \quad (7)$$

Nas quais:

$[n]$ = viscosidade intrínseca (g.dL^{-1});

GP = grau de polimerização;

M_v = massa molar viscosimétrica média (g.mL^{-1});

4.5.3 Análise de Difractometria de Raios-X (DRX)

A análise de DRX permite determinar a estrutura cristalina das amostras, sua qualidade, pureza, transformações estruturais após reações químicas, sendo de essencial importância para compreender as propriedades físicas e químicas do grafite. O equipamento empregado foi difratômetro XRD-6000 Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais da Rede de Laboratórios Multiusuários – RELAM, localizado na UFU Campus Santa Mônica. A faixa de ângulos 2θ escolhida foi de 10 a 40°, com variação angular de 5°/min (Ega; Srinivasan, 2021; Kang *et al.*, 2014). Para determinar se a inserção de grafite afetou a cristalinidade das fibras de celulose, utilizou-se o cálculo da porcentagem de índice de cristalinidade, conforme apresenta a Equação 8 (Navarro, 2011).

Equação 8 – Equação do índice de cristalinidade de celulose

$$\% I_{CR} = \left[\frac{I_{022} - I_{am}}{I_{022}} \right] \times 100 \quad (8)$$

Na qual:

I_{CR} = porcentagem de cristalinidade;

I_{022} = intensidade no plano (022) (intensidade máxima de difração);

I_{am} = intensidade do material amorfo em ($2\theta = 18^\circ$).

4.5.4 Análise de Área Superficial e Porosidade (ASAP)

A análise de área superficial é uma técnica empregada para examinar as características texturais e categorizar o material sólido, classificando-o como não poroso, macroporoso, microporoso e mesoporoso (Sing *et al.*, 1985). Sua medição foi feita pelo equipamento Analisador de Área Superficial e Porosidade, da marca Micromeritics, modelo ASAP 2020 Plus

Version 1.03, localizado no Laboratório de Química de Materiais, pertencente ao RELAM, na UFU Campus Pontal.

Os métodos utilizados foram os de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T), utilizado para determinar a área superficial específica de um material poroso e de Barrett-Joyner-Halenda (B.J.H), utilizado para analisar a distribuição de tamanho de poros a partir dos dados de adsorção/dessorção. A temperatura de tratamento térmico das amostras foi de 100°C e a técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio foi feita a -196°C em diferentes pressões parciais de N₂. O método de ponto único foi empregado para calcular o volume total de poros, convertendo o volume de nitrogênio adsorvido a uma pressão relativa de 0,995 para o volume do adsorbato líquido. Para o cálculo do diâmetro médio dos poros, utilizou-se a Equação 9.

Equação 9 – Equação do diâmetro médio dos poros

$$d_p = \frac{4V_P}{S_{BET}} \quad (9)$$

Na qual:

d_p = diâmetro médio de poros (nm);

$4v_p$ = volume de poros (mm³.g⁻¹);

S_{BET} = área superficial específica obtida pelo método BET (mm².g⁻¹).

4.5.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise é baseada em uma metodologia que determina a temperatura que a massa da amostra permanece constante e as temperaturas nas quais ocorrem variações de massa, podendo ser consequência de reações físicas (sublimação, evaporação, condensação) ou químicas (decomposição, decomposição, oxidação). Dessa forma, avalia-se as propriedades de estabilidade térmica e oxidativa, composição, estágios e taxa de decomposição térmica, assim como, taxa volátil (Rodrigues E Marchetto, 2002).

Para essa análise, utilizou-se o equipamento analisador termogravimétrico, da marca Shimadzu, modelo DTG-60H, de posse do Laboratório de Caracterização de Materiais da Rede de Laboratórios Multiusuários – RELAM, localizado na UFU Campus Santa Mônica. As características da análise foram a atmosfera oxidativa, taxa de fluxo de 50 mL/min, taxa de aquecimento de 10 °C/minutos e rampa de aquecimento de 25-700 °C (Eda; Srinivasan, 2021).

4.6 Esterificação do ácido oleico com os aerogéis produzidos

As reações de esterificação do ácido oleico por via metélica foram feitas com o catalisador em pedaços, em um reator de bancada Parr (ParrInstrumentCompany e modelo 4848) com sistema de aquecimento e regulação de temperatura. Empregou-se a metodologia de Lima (2018), a qual utilizou razão molar metanol: ácido oleico 10:1, carregamento de catalisador de 5 % (m/m) em relação a massa do ácido oleico e temperatura de 100°C. O cálculo de ácido oleico, metanol e catalisador utilizados na esterificação é apresentado no APÊNDICE B. A escolha do tempo, inicialmente baseou-se no mesmo trabalho, pois conseguiu-se conversão significativa em oleato de metila de 70,5% utilizando 10 min de reação. Para a obtenção de melhores conversões em oleato de metila, variaram-se alguns fatores, como o tempo em 120 min, a temperatura em 150°C e a área de contato do catalisador. Para a variação da área de contato, fez-se a moagem do catalisador na tela mesh 10 = 1,7mm em um moinho micro de facas, da marca Marconi, modelo MA048. Ao final das reações de esterificação, filtrou-se os produtos da esterificação (oleato de metila, água e metanol) para separação do catalisador. Ao catalisador, adicionou-se diclorometano para remoção do material orgânico e, posteriormente, fez-se a filtração do mesmo. O material líquido filtrado com diclorometano foi rotulado e encaminhado para o tratamento de resíduos tóxicos. De outro modo, o produto líquido passou pelo processo de rotaevaporação por 30 min para retirada de metanol e, o mesmo foi recuperado. O aquecimento foi feito em banho maria à 70°C, com rotação de velocidade 100. Por fim, o material obtido foi decantado em funil de bromo para separação do biodiesel dos possíveis resíduos restantes, sendo a fase superior mais clara correspondente ao biodiesel, conforme demonstra a Figura 21.

Figura 21 – Fluxograma de produção e separação do biodiesel



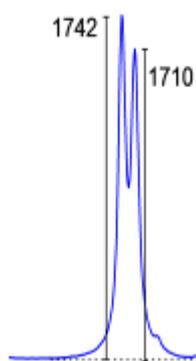
Fonte: O autor (2023)

4.6.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para a análise de FTIR das amostras de biodiesel, empregou-se um espectrofotômetro Shimadzu, modelo IR Prestige-21, localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Rede de Laboratórios Multiusuários – RELAM, UFU Campus Santa Mônica. Todos os espectros foram analisados no intervalo de 4000 a 500 cm^{-1} . O procedimento de leitura incluiu a preparação de pastilhas da amostra com uma concentração de 1:100 de amostra para KBr. Além disso, foram realizadas 32 varreduras, com 16 acumulações em cada ponto da varredura.

Partindo-se do pico em 1710 cm^{-1} , da ligação C=O proveniente de ácidos e, portanto, do ácido oleico e 1742 cm^{-1} , da ligação C=O proveniente de ésteres do biodiesel, torna-se viável calcular a porcentagem desses componentes. Essa avaliação leva em consideração a altura dos picos, como ilustrado no esquema apresentado na Figura 22 (Lima, 2018):

Figura 22 – Esquema para calcular a porcentagem do ácido oleico e do biodiesel pelo FTIR



Fonte: Lima (2018)

Ao traçar uma linha de base sob os picos de interesse e determinar a intensidade dos mesmos, faz-se a relação entre eles com uma regra de três, sendo que a soma das intensidades equivale a 100%.

4.6.2 Cromatografia Gasosa com detector por ionização de chama (CG - FID)

Os produtos provenientes das reações de esterificação do ácido oleico foram submetidos a análise por um cromatógrafo a gás, equipado com detector por ionização de chama, da marca Thermo, modelo Focus GC, pertencente ao Laboratório de Pesquisas em Materiais de Separação e Cromatografia (Cromat).

Inicialmente, para preparação das amostras para análise no Cromatógrafo a gás, foi preparada uma solução da amostra em n-heptano a partir da diluição de 50 μL da amostra para 950 μL de n-heptano. 50 μL desta solução da amostra foram adicionados a 450 μL de solução de heptadecanoato de metila (padrão interno) a 500 mg L^{-1} . Em seguida, para a construção da curva analítica do oleato de metila, foi feita uma solução estoque de oleato de metila (OM) a 100 $\mu\text{L mL}^{-1}$ em n-heptano foi preparada inicialmente com o padrão do éster (oleato de metila). Para a construção da curva analítica, soluções padrões do oleato de metila foram preparadas a partir da adição de volumes conhecidos da solução estoque à solução de heptadecanoato de metila (padrão interno, PI) a 500 mg L^{-1} . Os dados para construção da curva analítica do oleato de metila (OM), assim como, a curva analítica, a equação da reta e os cromatogramas dos biodiesel obtidos com os aerogéis NFC/GO e NFC/GO – ác.sulfanílico se encontram no APÊNDICE E.

As condições de análise incluíram uma temperatura constante do forno da coluna a 190°C, injeção do tipo Split com uma divisão de fluxo de 1:50 e temperatura de 250°C, detecção por ionização em chama com o detector mantido a 250°C. A injeção da amostra foi de 1 μL , e o tempo total de análise para cada amostra foi de 5 min. A coluna utilizada foi uma coluna capilar com fase estacionária de poli(etilenoglicol) da marca Carbowax, possuindo 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de filme.

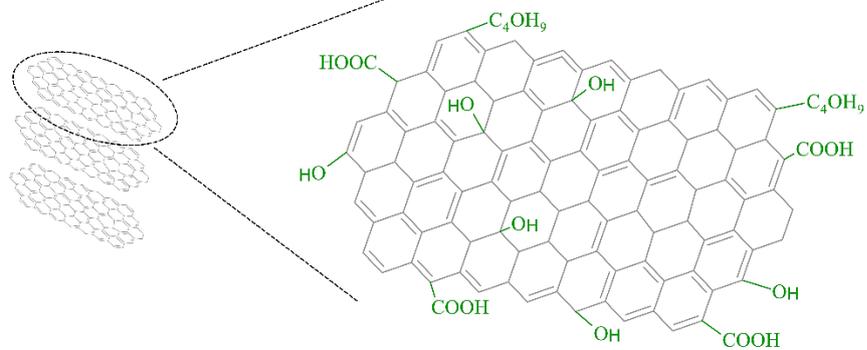
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Funcionalização do grafite

5.1.1 Oxidação mediada por TEMPO

O produto da oxidação do grafite mediada pelo reagente TEMPO pode ser analisada pela Figura 23.

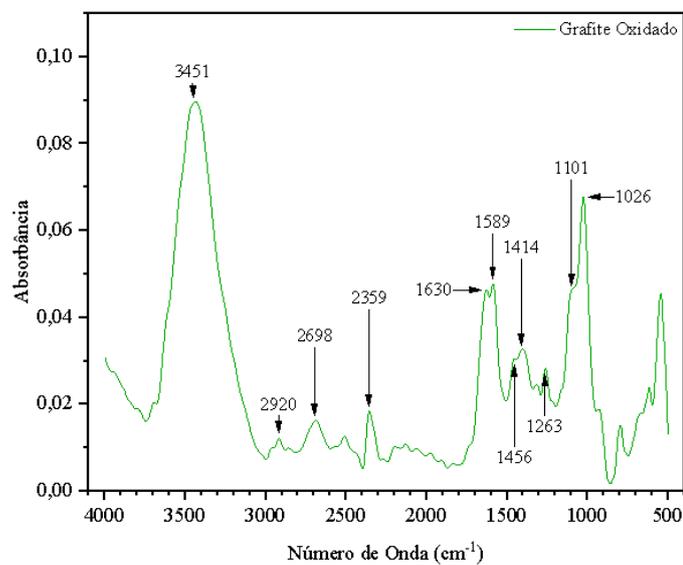
Figura 23 – Representação do grafite oxidado com o reagente TEMPO



Fonte: Sérgio Antônio Lemos de Moraes (2023)

A oxidação do grafite é comprovada pelo espectro de FTIR do grafite oxidado, apresentado na Figura 24.

Figura 24 – Espectro de FTIR do Grafite Oxidado



Fonte: O autor (2023)

A análise de FTIR, indica a presença de grupamentos oxigenados demonstrados nos valores referência utilizados por Silverstein, Bassler e Morrill (1994) que constam no APÊNDICE C. Alguns exemplos desses grupos oxigenados são as bandas das hidroxilas (deformação axial das ligações O-H), nos álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos, no comprimento de onda 3451 cm^{-1} , assim como, a ligação C-O (deformação axial), nos comprimentos de onda 1026 , 1101 e 1263 cm^{-1} . Além disso, a análise identifica as ligações C-H (deformação axial), do grupamento aldeído em 2698 cm^{-1} , as ligações C-O-H (deformação angular), de ácidos carboxílicos na região de 1414 cm^{-1} e a presença do ânion carboxilato (deformação axial assimétrica COO^-) pelas bandas 1630 e 1589 cm^{-1} .

A partir do beneficiamento do grafite, descrito pela empresa Nacional de Grafite (2020), sabe-se que algumas etapas, como de moagem e de deposição em pátio de alimentação para homogeneização, podem resultar na exposição da superfície do grafite ao oxigênio presente no ambiente ou em resíduos de oxigênio presentes no maquinário. A partir dos grupos oxigenados, principalmente, álcoois primários presentes na estrutura do pó de grafite, é possível oxidar o grafite com o reagente TEMPO, visando a produção de grupos de ácidos carboxílicos (Kramer, 2019).

A superfície do grafite, observada na Figura 23, que já tinha, naturalmente, a capacidade de doar ou receber elétrons π deslocalizados, segundo Figueiredo (2013), passa a ser mais ácida, à medida que a substância pode doar mais prótons (íons H^+). Dessa forma, a oxidação torna o grafite um material ainda mais versátil nas reações de adição e substituição, como a catálise ácida.

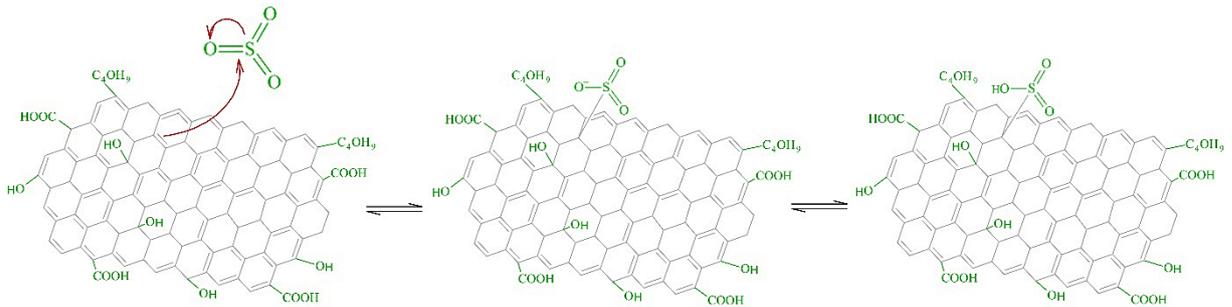
5.1.2 Sulfonação com ácido sulfanílico

A reação de sulfonação do grafite oxidado com o sulfonato de 4-benzenodiazônio é representada pela inserção do sal diazônio, após diazotação do 4-BDS. O sal é espontaneamente ligado pela doação de elétrons, fornecidos pelo oxigênio da ligação O-H, proveniente de álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos, conforme aponta a Figura 27, na qual é possível observar a redução da banda em 3451 cm^{-1} . Mediante o mecanismo de reação proposto foram inseridos grupos SO_3H , conferindo acidez ao material.

5.1.3 Sulfonação com ácido sulfúrico

A reação de sulfonação do grafite oxidado mediada pelo reagente ácido sulfúrico pode ser analisada na Figura 25.

Figura 25 – Esquema de reação do grafite oxidado com o ácido sulfúrico



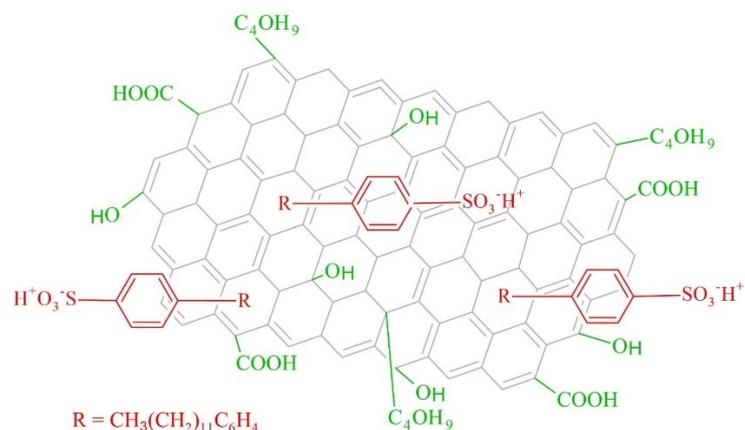
Fonte: O autor (2023)

A Figura 25, apresenta a sulfonação com ácido sulfúrico, a qual promove a inserção de grupos SO_3H , por meio, primeiramente, de uma reação de substituição do benzeno, atacando o grupo SO_3 e, posterior, reação de adição (protonação) com o hidrogênio do próprio ácido sulfúrico, que se ioniza em solução, transformando o composto em ácido benzenossulfônico (Solomons; Fryhle, 2002).

5.1.4 Sulfonação com SDBS

A Figura 26 mostra a adsorção de sulfonação do grafite oxidado com o reagente SDBS.

Figura 26 – Adsorção do SDBS após acidificação nos anéis aromáticos do grafite oxidado



Fonte: O autor (2023)

Neste caso ocorre a adsorção do reagente SDBS pelas forças fracas de Van der Waals na superfície grafitica. Quando as interações entre o adsorvato e o adsorvente são exclusivamente de natureza Van der Waals, a adsorção é classificada como física (fississorção) e, conseqüentemente, reversível (Aquino, 2021). O catalisador é ácido, pois pode doar prótons (íons H^+) (Munavali; Torvi; Kariduraaganavar, 2018).

5.2 Caracterização das matérias-primas e grafites funcionalizados

5.2.1 Rendimentos do processo de oxidação e sulfonação

Os rendimentos dos processos de oxidação e sulfonação são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Rendimentos dos processos de oxidação e sulfonação

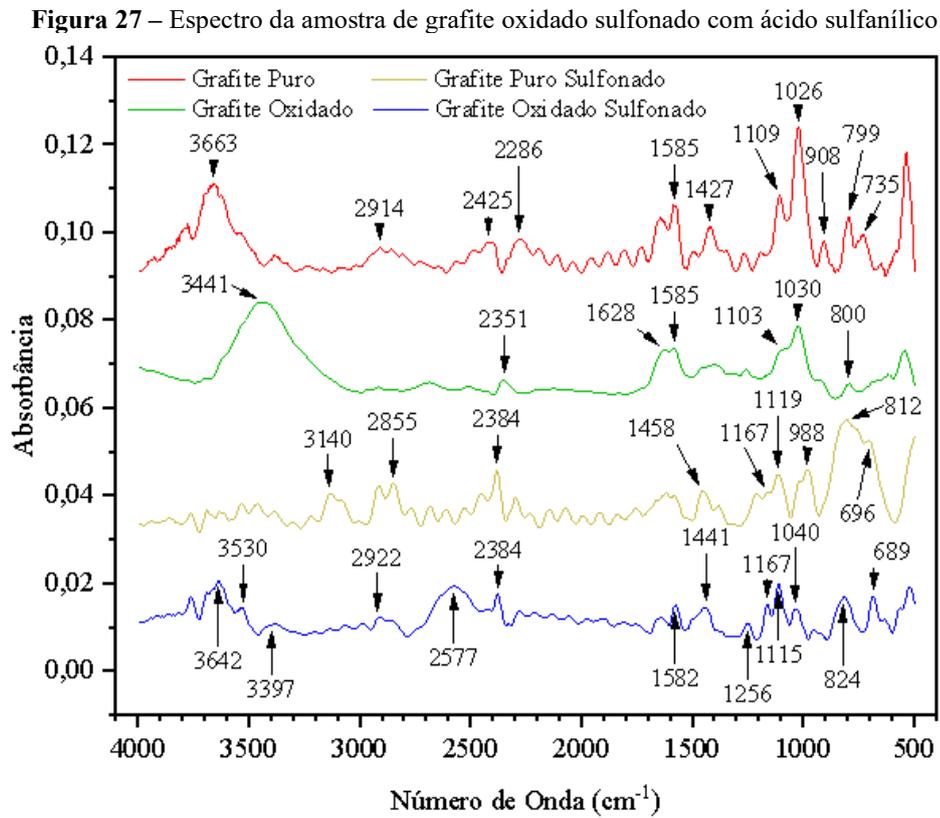
Amostra	Rendimento (%)
GO	94,34
GPS – ác. sulfanílico	78,00
GOS – ác. sulfanílico	74,00
GPS – ác. sulfúrico	82,67
GOS - ác. sulfúrico	85,00
GPS - SDBS	93,09
GOS - SDBS	96,29

Fonte: O autor (2023)

Para os rendimentos obtidos após a sulfonação, percebeu-se que a metodologia que utilizou o SDBS teve um maior rendimento do que as demais metodologias de sulfonação, tanto para o GPS, quanto para o GOS. Para a sulfonação com SDBS, calculou-se um alto rendimento após a metodologia de sulfonação, de 100,46% para o GPS e 101,19% para o GOS, indicando a adsorção física de muitas moléculas de SDBS ao GO. Posteriormente, ainda se fez um banho com ácido clorídrico (pH 2), com o objetivo de realizar a troca do Na^+ pelo H^+ , presente no composto SDBS, já que a acidificação do catalisador ocorre por meio da substituição do íon Na^+ pelo próton H^+ . Com o banho ácido, o rendimento final obtido foi de 93,09% para o GPS e 96,29% para o GOS.

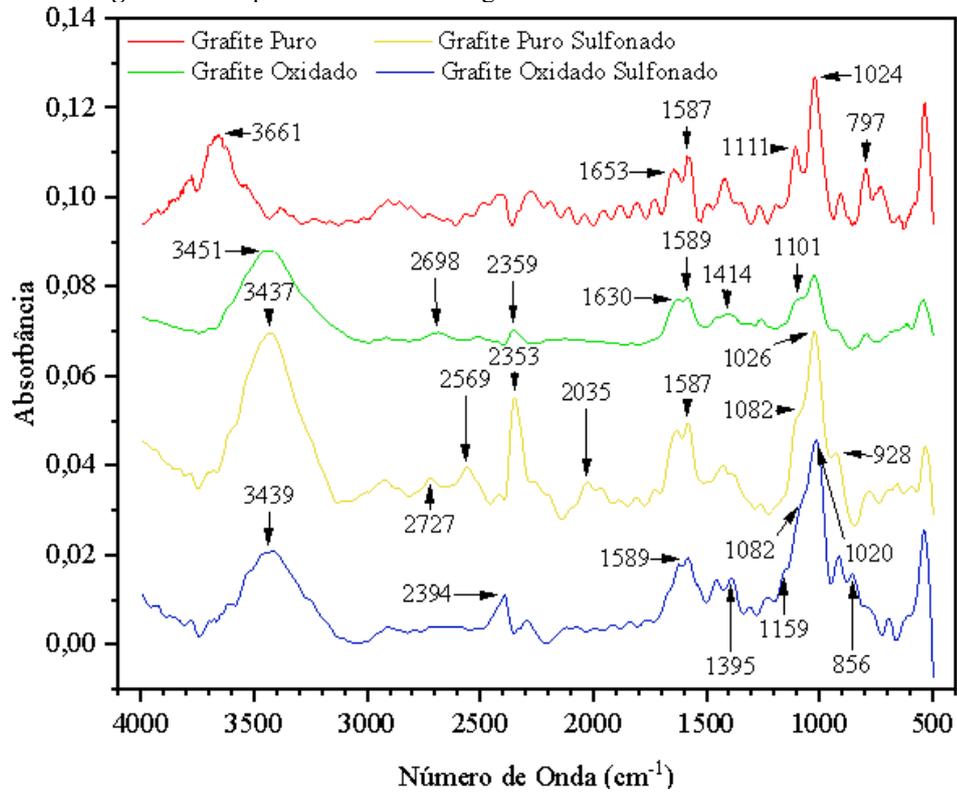
5.2.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para a análise estrutural do grafite oxidado e sulfonado utilizou-se os valores referência que constam no APÊNDICE C (Silverstein; Bassler; Morrill, 1994). A partir dos valores referência, é possível relacionar as bandas encontradas aos respectivos grupamentos, conforme mostrados nas Figuras 27 a 29.



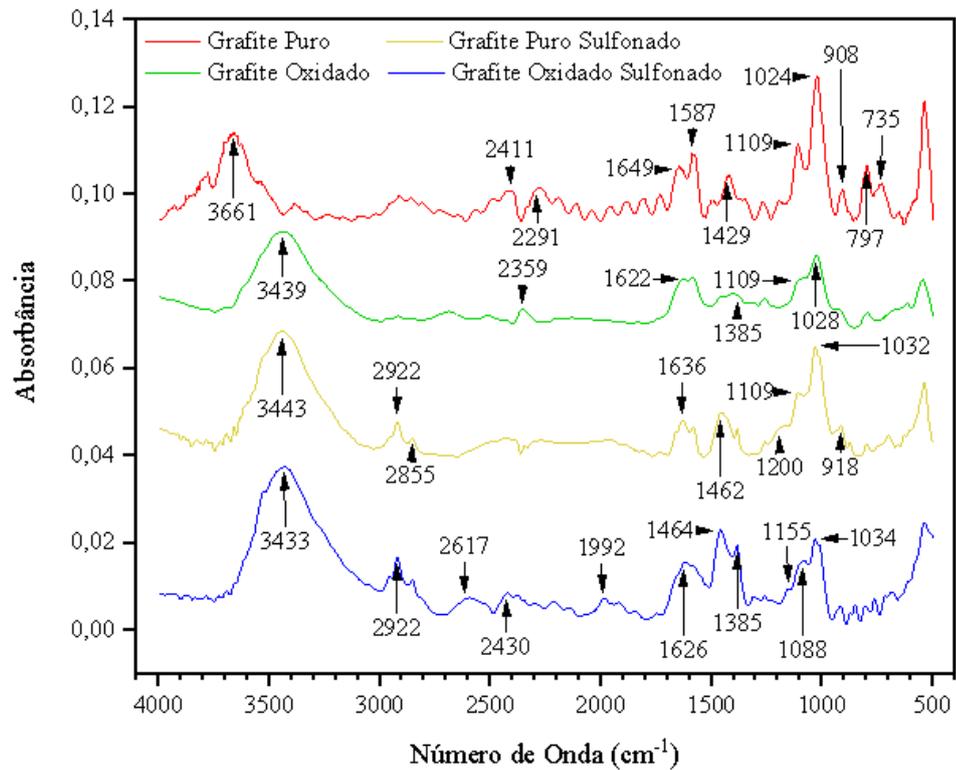
Fonte: O autor (2023)

Figura 28 – Espectro da amostra de grafite oxidado sulfonado com ácido sulfúrico



Fonte: O autor (2023)

Figura 29 – Espectro da amostra de grafite oxidado sulfonado com SDBS



Fonte: O autor (2023)

Analisando a presença de grupos já existentes no GP, pode-se perceber, comparando os espectros mostrados na literatura de Silverstein, Bassler e Morrill (1994, p. 99) a presença das bandas de deformação angular fora do plano das ligações C-H, característica marcante dos hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, entre 900 e 675 cm^{-1} , demonstrado na banda em 797 cm^{-1} . Além disso, existe a presença de bandas fracas, de deformação angular no plano, que podem ser detectadas nas bandas 1111 e 1024 cm^{-1} (referência entre 1300-1000 cm^{-1}). A banda correspondente a deformação axial das ligações C=C dos anéis aromáticos, que são caminhos para as reações de sulfonação, correlata ao intervalo apontado de 2000 a 1650 cm^{-1} identificou-se nas bandas 1653 e 1587 cm^{-1} . Também, encontrou-se grupamentos oxigenados no espectro do GP, tais como alcóois e fenóis, identificados pela deformação axial da ligação C-O em 1109 e 1026 cm^{-1} (banda forte), além de ácidos carboxílicos, caracterizados pela deformação angular da ligação C-O-H, em 1427 cm^{-1} , além do ânion carboxilato, tipicamente da deformação axial assimétrica em 1630 e 1585 cm^{-1} . Esses grupamentos identificam um processo de oxidação do GP oriunda do seu processo de beneficiamento.

Após ser transformado em óxido de grafite, encontrou-se alguns grupos funcionais à estrutura do grafite, incluindo: carbonila (-CO), hidroxila (-OH), carboxil (-COOH) e, aldeído (-COH) (Xu *et al.*, 2011), conforme apresentado pelo espectro do grafite oxidado, na Figura 24.

Para os espectros de GPS, observou-se a presença de sulfetos no espectro da amostra de GPS – ác. sulfanílico (Figura 27), identificada pelas fortes vibrações de deformação axial atribuídas a ligação C-S, na região de 696 cm^{-1} (700 a 600 cm^{-1}). Além disso, na mesma amostra, encontrou-se ácidos sulfônicos, caracterizados pela banda de deformação axial da ligação S=O em 1.167 cm^{-1} (1.230-1.120 cm^{-1}). Também, observou-se ácidos sulfônicos no espectro da amostra GPS – SDBS (Figura 29), localizados pela banda de deformação axial da ligação S=O em 1.200 cm^{-1} .

Para os espectros de GOS, percebeu-se grupamentos oxidados em todos os GOS. Alcóois e fenóis mostraram-se presentes em todos os métodos de sulfonação, tipicamente pela deformação axial da ligação O-H na banda fraca em 3.397 e nas bandas fortes de 3.439 e 3.433 cm^{-1} (3.500-3.100 cm^{-1}), para os grafites sulfonados com ácido sulfanílico, ácido sulfúrico e SDBS, respectivamente. A deformação angular da ligação O-H, também pode ser observada no espectro da amostra de GOS – ác. sulfanílico, na região de 1.441 cm^{-1} . Outro aparecimento de banda que comprova a existência de álcoois e fenóis é a deformação axial da ligação C-O (1.260-1.000 cm^{-1}) identificada em todos os métodos de sulfonação, especificamente, em 1041 cm^{-1} para o GOS - ác. sulfanílico, 1.159 e 1.082 cm^{-1} para o GOS – ác. sulfúrico e 1.088 cm^{-1}

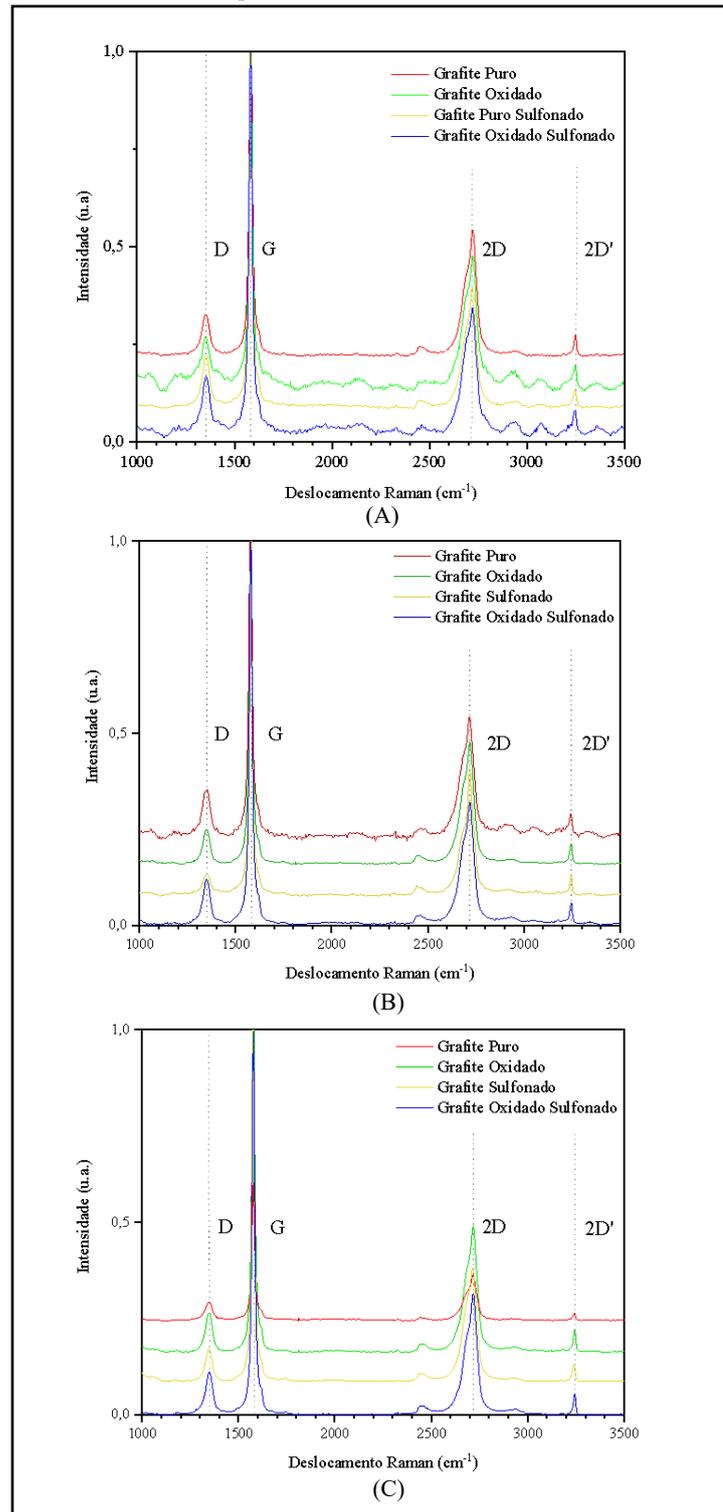
para o SDBS. Ainda, identificou-se a presença do grupamento ácido carboxílico, por meio da banda de deformação angular da ligação C-O-H ($1.440-1.395\text{ cm}^{-1}$) em 1.441 e 1.464 cm^{-1} para as amostras correspondentes de GOS – ác. sulfanílico e GOS – SDBS.

Os grupamentos com enxofre, que constata a modificação pela sulfonação, mostraram-se presentes em todas as amostras de GOS. Encontrou-se ácidos sulfônicos em todos os métodos de sulfonação, caracterizados pelas bandas de deformação axial da ligação S=O, em 1.167 , 1.159 e 1.155 cm^{-1} para os grafites sulfonados com ácido sulfanílico, ácido sulfúrico e SDBS, respectivamente. Sulfóxidos, identificados pelas bandas de deformação axial da ligação S=O ($1.070-1.030\text{ cm}^{-1}$) também se encontraram presentes em todos os métodos de sulfonação, nas regiões de 1.041 cm^{-1} para o GOS - ác. sulfanílico, 1.082 cm^{-1} (banda forte) para o GOS – ác. sulfúrico e 1.088 e 1.034 cm^{-1} para GOS – SDBS. Da mesma forma, Mercaptans e tiofenóis, mostraram-se em todos os métodos de sulfonação, por meio da configuração de deformação axial da ligação S-H ($2.600-2.550\text{ cm}^{-1}$), compreendidas em 2.577 , 2.394 e 2.617 cm^{-1} para os grafites sulfonados com ácido sulfanílico, ácido sulfúrico e SDBS, respectivamente. Localizou-se sulfonatos, tipicamente da deformação axial da ligação S-O-C ($1.000-769\text{ cm}^{-1}$), nas regiões de 824 e 856 cm^{-1} para as amostras respectivas de GOS - ác. sulfanílico e GOS – ác. sulfúrico. Também, percebeu-se a existência de tiocarbonilas, identificadas pela ligação C=S ($1.563-700\text{ cm}^{-1}$) em várias bandas para o GOS - ác. sulfanílico e em 1464 e 1385 cm^{-1} para o GOS – SDBS. Ainda, percebeu-se a existência de sulfetos, típicos da deformação axial da ligação C-S ($700-600\text{ cm}^{-1}$) em 689 cm^{-1} para a amostra GOS – ác. sulfanílico.

Em síntese, a análise detalhada dos espectros de grafites oxidados sulfonados (GOS) revelou uma diversidade de grupamentos funcionais incorporados na superfície desses materiais. Independentemente da metodologia de sulfonação empregada, observou-se a presença consistente de diversos grupos com enxofre, tais como ácidos sulfônicos, sulfóxidos, mercaptanas, tiofenóis, sulfonatos e tiocarbonilas.

5.2.3 Espectroscopia de Raman

Os espectros da análise de Espectroscopia Raman para as amostras com diferentes métodos de sulfonação é apresentado na Figura 30.

Figura 30 – Gráfico de Raman para a amostra com diferentes métodos de sulfonação

- (A) Amostras de grafite oxidado sulfonado com ácido sulfanílico
(B) Amostras de grafite oxidado sulfonado com ácido sulfúrico
(C) Amostras de grafite oxidado sulfonado com SDBS

Fonte: O autor (2023)

A partir da análise da espectroscopia de Raman é possível identificar as bandas G e D na amostra de grafite puro e nas amostras com grafite após todos os tratamentos. As bandas G e D são características dos materiais carbonáceos. A banda G representa a vibração da ligação C-C presente nas cadeias carbônicas planares organizadas, com ligação sp^2 , enquanto, a banda D indica a vibração de desordem da estrutura hexagonal do grafite em cadeias carbônicas amorfas, mais especificamente, caracteriza a vibração do anel de carbono sp^2 ligado ou próximo a um defeito na estrutura do grafeno. As duas bandas de primeira ordem, G e D, estão compreendidas entre a região de 1000 cm^{-1} a 1800 cm^{-1} , entretanto, ainda se observa a presença de outras bandas de segunda ordem no espectro do grafite, uma de maior intensidade próxima a 2750 cm^{-1} (2D) e outra de menor intensidade próxima a 3250 cm^{-1} (2D'), relacionadas a características específicas da estrutura cristalina do grafite (Rruff, 2020; Consoni, 2014).

O grau qualitativo de desorganização das estruturas das amostras oxidadas e sulfonadas pode ser medido por meio da razão entre as intensidades das bandas D e G. Valores maiores que 1 indicam maior quantidade de defeitos e valores menores que 1 apontam para estruturas menos defeituosas e, conseqüentemente, mais organizadas (Oliveira *et al.*, 2019). Dessa forma, para melhor visualização, os resultados da Espectroscopia Raman foram expostos na Tabela 2.

Tabela 2 – Localização e razão da intensidade das bandas D e G dos gráficos de Raman das amostras

Amostras	Banda- D (cm^{-1})	Banda- G (cm^{-1})	I_D / I_G
GP	1351,84	1580,69	0,1546
GPS – ác. sulfanílico	1353,43	1579,94	0,1331
GPS – ác. sulfúrico	1348,62	1576,01	0,0561
GPS – SDBS	1350,19	1580,64	0,0779
GO	1350,25	1580,69	0,1388
GOS – ác. sulfanílico	1351,84	1580,69	0,1546
GOS – ác. sulfúrico	1347,03	1576,01	0,1171
GOS – SDBS	1350,19	1579,09	0,0731

Fonte: O autor (2023)

Conforme apresentado na Figura 30, a banda G é mais intensa para todas as amostras testadas (está localizado próxima a 1581 cm^{-1} e corresponde a banda do grafite pirolítico altamente ordenado). Isso se deve ao fato do alto grau de cristalinidade da estrutura romboédrica do grafite em pó, usado como matéria-prima de origem (Rruff, 2020).

A intensidade das bandas D e G, mostrou um valor de relação banda ID/IG de 0,1546 para a amostra GP. Esse valor diminuiu para 0,1388 na amostra GO e, devido a diminuição da

desordem da estrutura do grafite ocasionado pela oxidação, como resultado da inserção de grupos funcionais contendo oxigênio (-OH e -COOH). Com a inserção desses grupos, pode haver um aumento do número de ligações simples (hibridização parcial sp^3) e uma diminuição do número de ligações duplas (sp^2), próximas a defeitos, que são responsáveis pela produção da banda D na estrutura (Almeida; Santos; Edwards, 2021, Oliveira *et al.* 2019).

Em um estudo realizado por Gomes, Matsushima e Baldan (2016), no qual produziu-se óxido de grafite a partir da reação do grafite com os reagentes ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido fosfórico (H_3PO_4), permanganato de potássio ($KMnO_4$) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), foi identificada a razão I_D / I_G de 0,10 para o grafite e de 1,41 para o óxido de grafite, sendo que a justificativa do aumento do valor deveu-se a introdução de grupos funcionais oxigenados e quebra de ligações π . Comparando-se os dados obtidos neste estudo aos apontados na literatura é possível evidenciar uma quantidade baixa de oxidação do GO, pois apresentou grau de desordem estrutural de 0,1388.

Observando-se os valores de grau de desorganização do GP, percebeu-se a diminuição dos valores apresentados após serem funcionalizados. Nas amostras sulfonadas com ácido sulfanílico e ácido sulfúrico, a razão ID/IG calculada foi menor para os materiais obtidos a partir do GP do que aqueles sintetizados a partir do GO, indicando, nesses casos, que a oxidação contribuiu para o aumento do grau de desorganização da estrutura. Para o valor de grau de desorganização do GO, notou-se que após sofrer funcionalização pelo ácido sulfanílico, teve um aumento do grau qualitativo de desordem da estrutura, de 11,38%. Tal mudança deveu-se, principalmente, a incorporação de grupos sulfônicos ($-SO_3H$), que criaram regiões na estrutura com diferentes características eletrônicas e estruturais, sem, entretanto, resultar na perda da simetria da cadeia carbônica, de forma considerável. Esses valores concordam com os estudos de Li *et al.* (2019), que relatam um aumento de ID/IG após os processos de sulfonação com o carvão ativado.

5.2.4 Potencial Zeta

Para acompanhamento da estabilidade eletrostática dos processos de oxidação e sulfonação, importante para compreender as mudanças nas propriedades elétricas, foi observado os resultados da análise de Potencial Zeta, cujos valores de cargas elétricas obtidas seguem sumarizadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Análise de Potencial Zeta

Amostras	Potencial Zeta (mV)
GP	-27,2532 ± 0,39
GO	-27,7875 ± 0,63
GPS – ác. sulfanílico	-28,8264 ± 0,98
GOS – ác. sulfanílico	-20,4396 ± 0,37
GPS – ác. sulfúrico	-31,6529 ± 0,23
GOS – ác. sulfúrico	-25,6278 ± 1,54
GPS – SDBS	-33,9833 ± 0,25
GOS – SDBS	-24,2418 ± 0,17

Fonte: O autor (2023)

Os resultados da análise de Potencial Zeta corroboram com as análises de FTIR e Raman, pois indicam modificações químicas na superfície do GP. Essas modificações químicas também implicam modificações do ambiente de carga elétrica. Para avaliação dos valores de carga elétrica na superfície de partículas coloidais, assim como, a estabilidade eletrostática de sistemas coloidais aquosos, foram usados os padrões estabelecidos pela Li *et al.* (2008), que avaliam os sistemas estáveis como sendo aqueles que possuem potenciais zeta inferiores -30 mV ou superiores a +30 mV.

Portanto, mediante a análise dos valores apresentados na Tabela 3, verifica-se a pouca estabilidade eletrostática do GO, de $-27,7875 \pm 0,63$ mV, assim como apontado por Li *et al.* (2008) que descrevem que óxidos de grafite esfoliado (óxidos de grafeno), tendem a formar aglomerados ou a se reagrupar devido as ligações de hidrogênio entre as hidroxilas (-OH) e grupos carbonila (-C=O) presentes na superfície da estrutura gráfica, desestabilizando eletrostaticamente o material. Tal ligação ocorre entre um grupo parcialmente positivo (doador de hidrogênio) e por um grupo parcialmente negativo (receptor de hidrogênio), sendo que pode ser mais forte ou mais fraco dependendo do alinhamento e distância entre esses grupos. Ressalta-se, que na forma de grafite oxidado, existe uma maior distância entre as camadas de grafite e, portanto, tais ligações não são fortes, mas quando muitas delas ocorrem, juntas possuem força o suficiente para formarem aglomerados.

A justificativa da carga elétrica do GP, de $-27,2532 \pm 0,39$ mV, semelhante a carga do GO, vai de encontro ao processo de produção mencionado pela empresa Nacional de Grafite (2020), que relata as etapas de moagem e homogeneização do grafite. Tais etapas que podem

levar a oxidação do grafite em pó pela exposição da superfície do grafite ao oxigênio presente no ambiente ou aos resíduos de oxigênio presentes no maquinário.

Entre os grafites sulfonados, aquele puro modificado com SDBS apresentou maior estabilidade, de $-33,9833 \pm 0,25\text{mV}$, demonstrando repulsão eletrostática suficiente para garantir a estabilidade de uma dispersão (Voiutskii, 1978). A natureza aniônica do tensoativo SDBS, descrita por Daltin (2011), caracterizada pela presença do grupo ($-\text{SO}_3^-$) faz com que seja dissolvido em água (substância polar). Ao se dissolver, ocorre a atração eletrostática entre a parte hidrofílica do SDBS e a parte menos polar da molécula de água ($-\text{H}$), provocando, dessa forma, a solvatação do SDBS pelas moléculas de água, estabilizando o reagente na solução aquosa. Tal valor da carga elétrica deve-se, portanto, a parte mais polar das moléculas de água ($-\text{O}$), localizada no exterior das micelas formadas pela solvatação do SDBS.

De maneira geral, a estabilidade das amostras de GPS mostrou-se maior do que as amostras de GOS, devido a oxidação da superfície, que leva a formação de aglomerados por ligações de hidrogênio, exceto para o GOS sulfonado com SDBS, possivelmente, em decorrência da maior concentração do ânion carboxilato, como demonstrado na análise de FTIR (deformação axial assimétrica em 1626 cm^{-1}). Assim, com a maior quantidade de grupos com carga negativa incorporados, menor a carga elétrica encontrada. Ressalta-se, entretanto, que o GPS sulfonado com ácido sulfúrico apresentou carga elétrica de $-31,6529 \pm 0,23\text{ mV}$, valor abaixo de -30 mV , que corresponde a um valor indicativo de estabilidade de sistemas coloidais.

Como relatado por Li *et al.* (2008), ocorre a interferência do pH no valor de potencial zeta, dessa forma, na acidificação do grafite com SDBS em solução de pH 2, a concentração de íons H^+ dissociados é maior e, conseqüentemente, ocorre a maior neutralização dos íons negativos ($-\text{SO}_3\text{H}$). A amostra GPS – SDBS mostrou-se mais estável eletrostaticamente, com carga de $-33,9833 \pm 0,25\text{ Mv}$.

5.2.5 Capacidade de Troca Iônica

A determinação da acidez total e quantidade de grupos sulfônicos para as amostras sulfonadas, foi realizada através de medidas de Capacidade de Troca Iônica, cujos resultados seguem organizados na Tabela 4.

Tabela 4 – Concentração de acidez total e de grupos sulfônicos para os métodos de sulfonação

Amostras	Acidez Total (mmol/g)	SO₃H (mmol/g)
GP	0,02 ± 0,00	-
GPS – ác. sulfanílico	0,23 ± 0,02	0,21
GPS – ác. sulfúrico	0,05 ± 0,00	0,03
GPS – SDBS	0,05 ± 0,00	0,03
GO	0,04 ± 0,00	-
GOS – ác. sulfanílico	0,42 ± 0,02	0,38
GOS – ác. sulfúrico	0,11 ± 0,01	0,07
GOS – SDBS	0,08 ± 0,00	0,04

Fonte: O autor (2023)

De acordo com os resultados apresentados, observa-se que para a sulfonação do grafite oxidado com ácido sulfanílico, houve um aumento de 0,38 mmol/g, na CTI da amostra sulfonada, comparando-se o GO e o GOS, indicando a incorporação efetiva de grupos sulfônicos em relação a amostra inicial. Para a metodologia utilizando o GP com esse mesmo agente sulfonante, também foi possível perceber um aumento de 0,21 mmol/g na CTI da amostra modificada. Compreende-se então que, para a metodologia que utiliza o ácido sulfanílico com reagente de sulfonação, o GOS (0,38 mmol/g) possui maior incorporação de grupos ácidos (acredita-se que sejam ácidos sulfônicos) e, conseqüentemente, maior quantidade de sítios catalíticos e se faz mais relevante para este estudo.

O estudo realizado por Lim *et al.* (2020) relata a produção de um catalisador ácido sólido para a produção de biodiesel, utilizando resíduo agrícola de cachos de dendê. Esse, inicialmente, foi calcinado (processo com controle de temperatura, que ocorre na ausência de oxigênio) e, posteriormente, sulfonado por arilação, utilizando o sulfonato de 4-benzenodiazônio feito em laboratório por meio do ácido sulfanílico. Para o catalisador ideal, calcinado à 200° C, seus testes de densidade total de ácido mostraram as concentrações de 1,76, 2,00 e 3,93 mmol/g para as proporções em massa de 0,5:1, 1:1 e 15:1. de ácido sulfanílico para o material calcinado. Levando-se em consideração os resultados obtidos, fica evidenciado que a oxidação da biomassa de cachos de dendê pré-tratada e calcinada desenvolveu uma estrutura mesoporosa, com textura áspera que, conseqüentemente, levaram a alta incorporação de grupos sulfônicos após o processo de sulfonação com ácido sulfanílico.

De acordo com a Tabela 4, verifica-se que os valores CTI para a metodologia que utilizou ácido sulfúrico (utilizando-se a proporção em peso de 10:1 v/m de ácido sulfúrico para

o GO, a uma temperatura reacional de 160° C com agitação, durante de 2h), seguem a mesma tendência obtida nos resultados da sulfonação com o ácido sulfanílico, ou seja, um aumento no teor de acidez total das amostras sulfonadas em comparação as amostras não sulfonadas, sendo que, o GOS apresenta a maior quantidade de incorporação de grupos ácidos.

Com a mesma metodologia da sulfonação que utilizou ácido sulfúrico, Silva (2020), afirma ter alcançado as concentrações de grupos SO_3H , de 0,33, 0,28, 0,11, 0,9 e 0,05 mmol/g, quando utilizou carvão ativado, proveniente do bagaço de cana-de-açúcar. A metodologia de ativação envolveu a utilização dos agentes ativantes (produtos químicos que aumentam as propriedades adsorptivas do carvão) ZnCl_2 , NiCl_2 e CuCl_2 , em soluções aquosas e, também, a carbonização a 550°C por 3 h sob fluxo de nitrogênio e, posteriormente, sulfonação. Com base nesses resultados, ficou constatado que utilizando o GO com o reagente TEMPO, posteriormente sulfonado com ácido sulfúrico, com a mesma metodologia de sulfonação (na proporção 1:10 m/m de matéria-prima para ácido sulfúrico, à temperatura de 160 °C, durante 2h), conseguiu-se uma densidade de grupos sulfônicos de 0,07 mmol/g, inferior ao resultado descrito por Silva (2020) com o carvão ativado com ZnCl_2 , mesmo sem utilizar de um agente ativante.

Os autores Karidura, Torvi e Munavalli (2018) utilizaram o dodecilbenzenossulfonato de sódio no processo de sulfonação do GO para a produção de membranas de troca de prótons utilizadas em células a combustível. Tais membranas, compostas também de alginato de sódio reticulado, tiveram as porcentagens em massa do dodecilbenzenossulfonato de sódio variadas em 4%, 8%, 12% e 16%, obtendo como resultado as respectivas capacidades de troca iônica de 0,7; 0,9; 1,25 e 1,5 mmol/g. Diferentemente dos resultados obtidos por Karidura, Torvi e Munavalli, o resultado neste estudo foi de 0,04 mmol/g, utilizando-se o SDBS (na proporção de 1:50 m/v de grafite para solução de SDBS 0,1 M, à temperatura de ambiente e pelo período de 3 dias).

Em resumo, pela análise CTI, observou-se que todas as amostras demonstraram acidez, com exceção do GP, essa acidez que pode sofrer interferência de grupos ácidos, como os ácidos carboxílicos (ácidos fracos), demonstrados na análise de FTIR. Comparando-se as metodologias de sulfonação, ficou evidente a maior densidade de acidez total alcançada pela metodologia que empregou o ácido sulfanílico, que aumentou o teor em 0,38 mmol/g para o GO – ácido sulfanílico e em 0,21 mmol/g para o GP – ácido sulfanílico, devendo-se, provavelmente, à incorporação de grupos sulfônicos à amostra inicial.

5.2.6 Análise Elementar

Para avaliação da análise elementar CHNS das amostras, foi organizada a Tabela 5.

Tabela 5 – Análise elementar das amostras de NFC, grafite e grafite funcionalizado

Amostra	C (%) m/m	H (%) m/m	N (%) m/m	S (%) m/m
NFC	94,45 ± 1,32	0,07 ± 0,01	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
GP	95,93 ± 2,63	0,08 ± 0,02	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
GO	89,93 ± 3,51	0,28 ± 0,08	0,51 ± 0,18	1,00 ± 0,38
GPS – ác. sulfanílico	74,48 ± 2,32	1,40 ± 0,27	2,93 ± 0,52	6,67 ± 1,25
GOS – ác. sulfanílico	94,56 ± 0,64	0,06 ± 0,04	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
GPS – ác. sulfúrico	93,83 ± 1,38	0,06 ± 0,01	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
GOS – ác. sulfúrico	92,44 ± 5,29	0,34 ± 0,17	0,04 ± 0,07	0,31 ± 0,27
GPS – SDBS	93,01 ± 1,69	0,36 ± 0,11	0,15 ± 0,13	0,38 ± 0,15
GOS – SDBS	41,17 ± 0,48	7,33 ± 0,24	0,87 ± 0,26	0,00 ± 0,00

Fonte: O autor (2023)

A partir da análise da Tabela 5, pode-se constatar a alta porcentagem de C ($94,45 \pm 1,32\%$ m/m) derivada da longa cadeia linear de glicose das NFC. Especificamente para as NFC, percebeu-se a existência de outros elementos na sua composição, estando de acordo com Li *et al.* (2020) que descrevem proporções de oxigênio, decorrente dos grupos –OH, provenientes da glicose, além de resíduos derivados dos processos de obtenção e branqueamento da nanocelulose (Azevedo, 2011; Nechyporchuk; Belgacem; Bras, 2016).

A composição do GP também apresentou alta porcentagem de C ($95,93 \pm 2,63\%$ m/m), resultado da estrutura altamente cristalina de C do grafite. Além disso, notou-se presença de outros elementos além de C e H, sendo resultado, principalmente, dos resíduos do processo de beneficiamento do grafite, a exemplo do oxigênio, como demonstrado pela presença de grupos oxigenados na análise de FTIR (Nacional de Grafite, 2020), assim como, das impurezas, constituídas, por potássio, minerais de sódio, cálcio, magnésio e silicato de alumínio (Zhao, 2022; Sampaio; Braga; Dutra, 2008).

A amostra de GO, assim como, a amostra de GP apresentaram alta porcentagem de C, entretando, a amostra de GO mostrou redução, passando de $95,93 \pm 2,63\%$ m/m para $89,93 \pm 3,51\%$ m/m devido, principalmente, a inserção de O pela oxidação com o reagente TEMPO, a

qual promove a transformação de álcoois primários em aldeídos e, posteriormente em ácido carboxílico (Kramer, 2019). Ainda, percebeu-se o aumento da porcentagem de H do GP para o GO, de $0,08 \pm 0,02\%$ m/m para $0,28 \pm 0,08\%$ m/m. Tal aumento deve-se, provavelmente, à presença do ânion carboxilato ($-\text{COO}^-$) na superfície do GO, identificadas pelas bandas 1630 e 1589 cm^{-1} nos espectros de FTIR (Figura 24) que foram protonadas pelo íon H^+ derivado da lavagem da amostra com água. A porcentagem de N e S, deve-se, possivelmente, a reações com impurezas ou resíduos do grafite que contenham esses elementos. Essas substâncias podem reagir com o TEMPO ou outros reagentes intermediários, resultando em compostos contendo tais elementos na amostra final.

De maneira geral, as amostras sulfonadas demonstraram pouca ou nenhuma inserção de S, com exceção do GPS – ác. sulfanílico, que demonstrou a presença de S, obtendo uma porcentagem igual a $6,67 \pm 1,25\%$ m/m. A presença de S está de acordo com a presença de ácidos sulfônicos na análise de CTI, que mostrou o valor de $0,21 \text{ mmol/g}$ de grupos ácidos encontrados. Também, concorda com a análise de FTIR dessa amostra, que apresentou picos de ligações equivalentes a diferentes grupamentos que contém S, tais como, sulfetos (C-S) e ácidos sulfônicos (S=O). É provável que o valor de N ($2,93 \pm 0,52\%$ m/m) esteja relacionado a resíduos ou reações secundárias envolvendo o reagente NaNO_2 , utilizado na metodologia de sulfonação com ácido sulfanílico.

No caso das amostras sulfonadas que apresentaram porcentagem de S igual a $0,00 \pm 0,00\%$ m/m é possível dizer que o elemento não está presente na amostra ou está presente em quantidade tão insignificante que não pode ser detectado pela técnica de análise utilizada. A análise de CTI, a qual mostrou as quantidades de $0,03 \text{ mmol/g}$ e $0,04 \text{ mmol/g}$ de grupos ácidos para as amostras GPS – ácido sulfúrico e GOS – SDBS, respectivamente, dessa forma, é entendido que outros grupos ácidos podem estar presentes nas amostras.

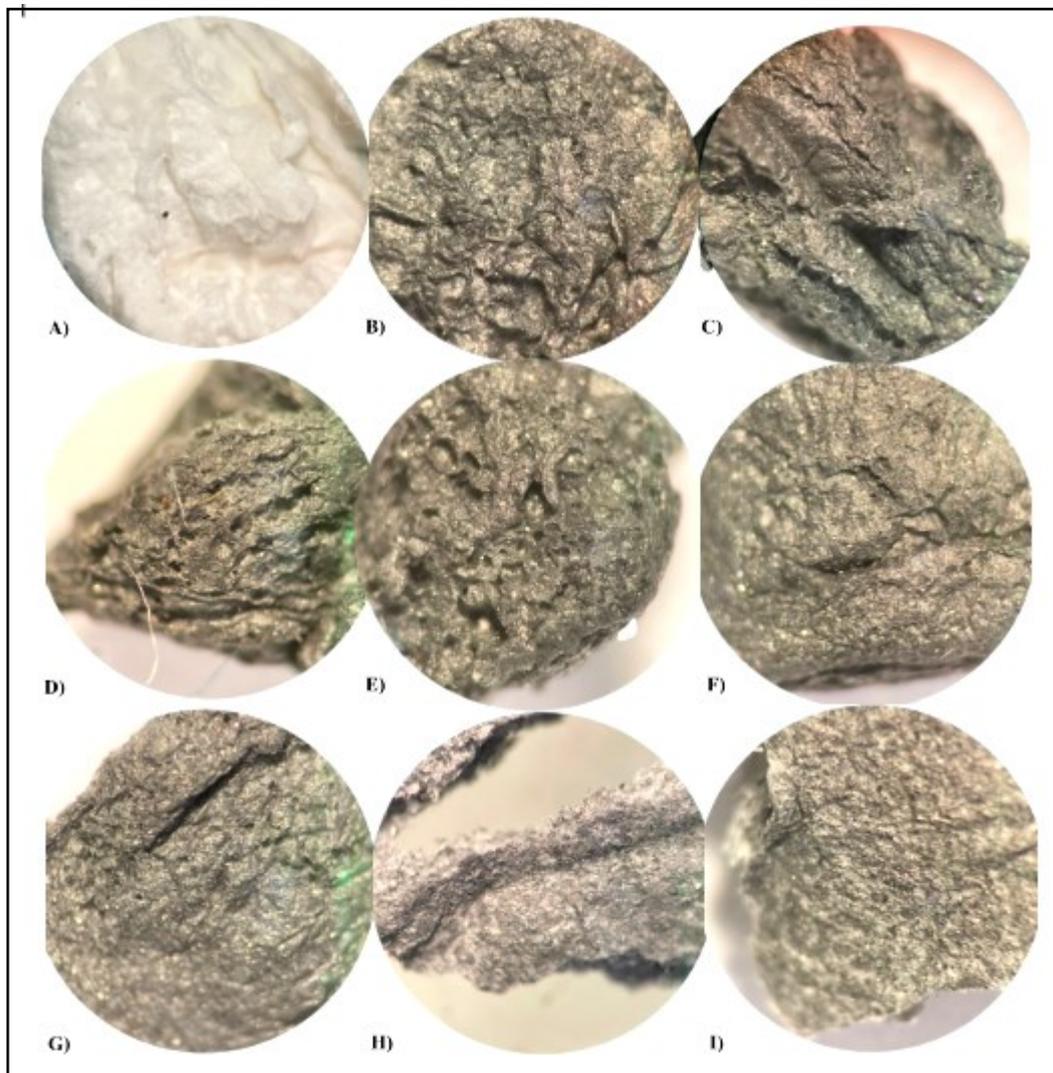
A amostra GOS – ác. sulfúrico que apresentou $0,31 \pm 0,27\%$ m/m de S, também concorda com a análise de FTIR, que exibiu bandas de ligações equivalentes a grupos que contém S, como sulfóxidos (S=O), ácidos sulfônicos (S=O), mercaptans (S-H) e sulfonatos (S-O-C). Da mesma forma, a amostra GPS – SDBS, que exibiu $0,38 \pm 0,15\%$ m/m de S confirma com a investigação por FTIR, a qual revelou bandas de ligações equivalentes a grupos que contém S, como ácidos sulfônicos (S=O). As amostras citadas, de GOS – ác. sulfúrico e GPS – SDBS, evidenciaram vestígios ($0,07$ e $0,03 \text{ mmol/g}$) de grupos ácidos no ensaio de CTI, comprovando, dessa forma, que as porcentagens de S obtidas, podem não ser referentes a modificações na superfície feitas pelos grupos sulfônicos.

Ademais, a nenhuma porcentagem de S na amostra de GOS – SDBS ($0,00 \pm 0,00\%$ m/m) pode estar relacionada a pouca interação do SDBS com a superfície do grafite, devido ao impedimento estérico da molécula de SDBS, causado pelos grupos oxidados e pelo tamanho da cadeia carbônica hidrofóbica do SDBS. Além disso, a nenhuma porcentagem de S relaciona-se a dessorção do reagente SDBS por lavagem, causado pela maior afinidade que o grafite oxidado, substância predominantemente polar em comparação ao GP, possui com a água, substância também polar. O aumento da proporção de H, de $7,33 \pm 0,24\%$ m/m e $0,36 \pm 0,11\%$ m/m para o GOS – SDBS e GPS – SDBS, respectivamente, deve-se, principalmente, pela acidificação da amostra.

5.3 Caracterização dos aerogéis

A caracterização dos aerogéis é uma etapa essencial para compreender suas propriedades e potenciais aplicações. Através de técnicas de caracterização, é possível investigar a estrutura morfológica, a composição química, a área superficial, a porosidade e outras propriedades. Uma imagem ampliada, capturada com uma lupa, pode revelar a aparência geral dos aerogéis, mostrando suas formas, tamanhos e texturas, fornecendo informações preliminares sobre sua estrutura porosa, conforme mostra a Figura 31.

Figura 31 – Aspecto físico dos aerogéis utilizando lupa



- A) NFC
- B) NFC/GP
- C) NFC/GO
- D) NFC/GPS - ácido sulfanílico
- E) NFC/GOS - ácido sulfanílico

- F) NFC/GPS - ácido sulfúrico
- G) NFC/GOS - ácido sulfúrico
- H) NFC/GPS - SDBS
- I) NFC/GOS - SDBS

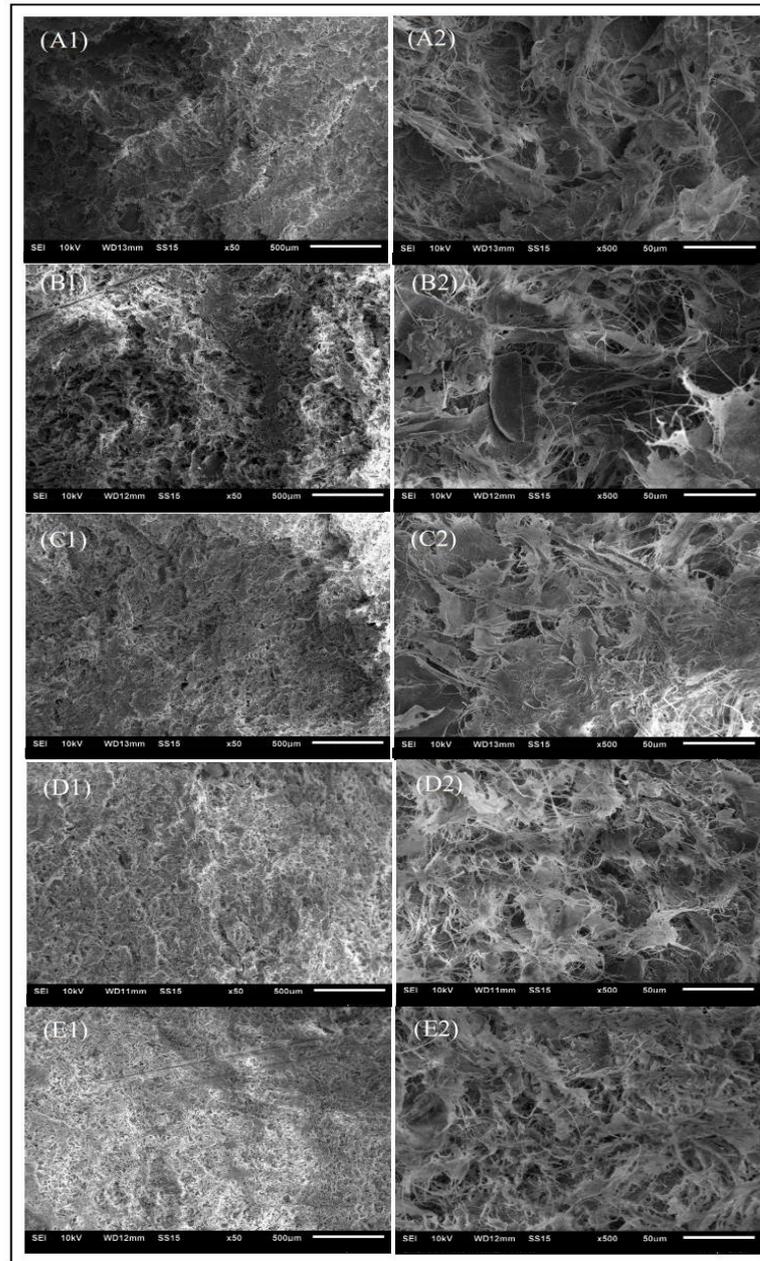
Fonte: O autor (2023)

A imagem ampliada, demonstrada na Figura 31, exhibe a homogeneidade dos aerogéis feitos com grafite, evidenciando a mudança da coloração do aerogel feito somente por NFC e dos aerogéis feitos com a mistura de NFC e grafite. Aparentemente, as amostras sulfonadas com ácido sulfúrico (F e G) e SDBS (H e I) mostram-se mais compactas, enquanto as amostras sulfonadas com ácido sulfanílico (D e E) revelam-se com maior quantidade de cavidades (Zanini, 2016).

5.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios - X (EDS)

Para análise das características microestruturais das amostras dos aerogéis com diferentes carregamentos de grafite puro, foi examinada as micrografias contidas na Figura 32.

Figura 32 – Ampliação de dos aerogés com diferentes carregamentos de grafite puro



(A1) 10% de GP em 50,00 x	(A2) 10% de GP em 500,00 x
(B1) 20% de GP em 50,00 x	(B2) 20% de GP em 500,00 x
(C1) 30% de GP em 50,00 x	(C2) 30% de GP em 500,00 x
(D1) 40% de GP em 50,00 x	(D2) 40% de GP em 500,00 x
(E1) 50% de GP em 50,00 x	(E2) 50% de GP em 500,00 x

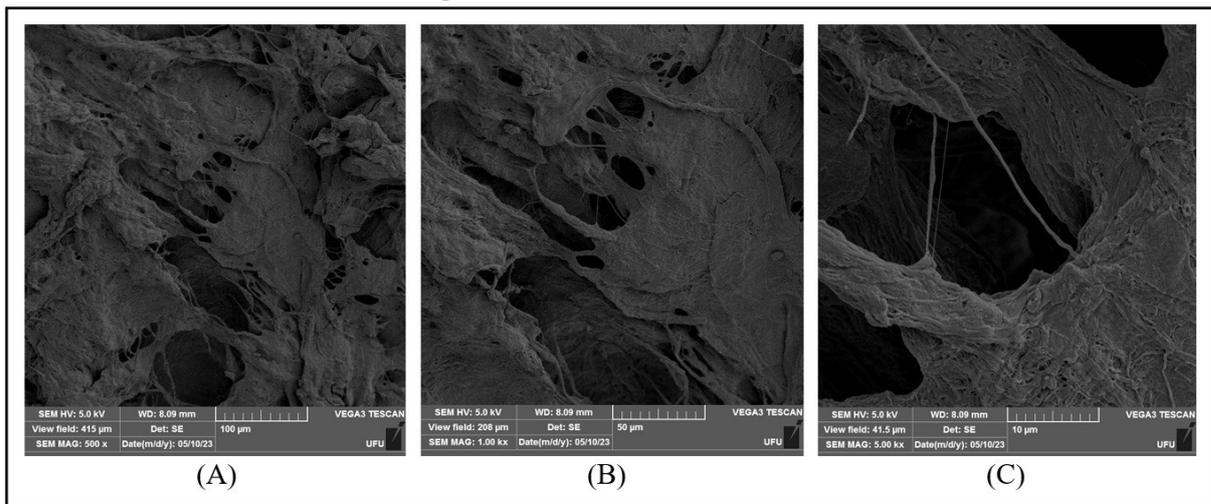
Fonte: O autor (2023)

A análise da Figura 32 demonstrou que o aumento da proporção de grafite puro na composição do aerogel promoveu a maior heterogeneidade estrutural, essa que aumenta o acesso dos reagentes aos sítios ativos e afeta a dispersão de produtos, melhorando a eficiência da reação. Somado a isso, propõem-se que a característica do grafite de demonstrar distribuição

uniforme de cargas elétricas influencia na absorção do óleo (substância que também possui distribuição uniforme de cargas elétricas), característica desejável para um catalisador. Dessa forma, a proporção em massa de grafite utilizado para todos os outros aerogéis foi de 50% em relação a massa das NFC que possuíam 3,65% de concentração em solução aquosa.

Para análise das diferentes características microestruturais das amostras, os aerogéis produzidos, foram examinadas as figuras de 33 a 41.

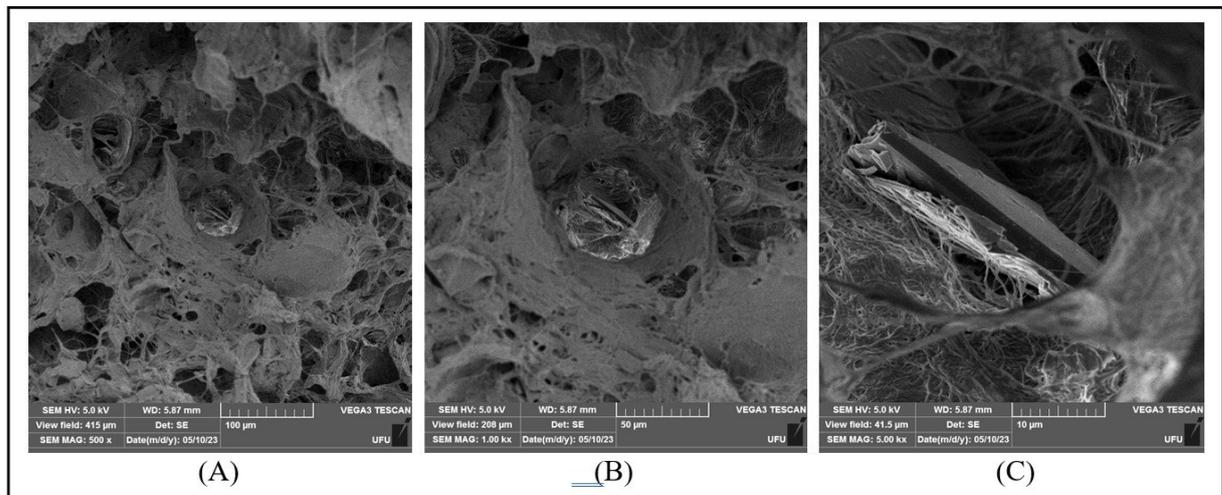
Figura 33 – MEV da amostra NFC



- (A) Ampliação de 500,00 x
 (B) Ampliação de 1,00 Kx
 (C) Ampliação de 5,00 Kx

Fonte: O autor (2023)

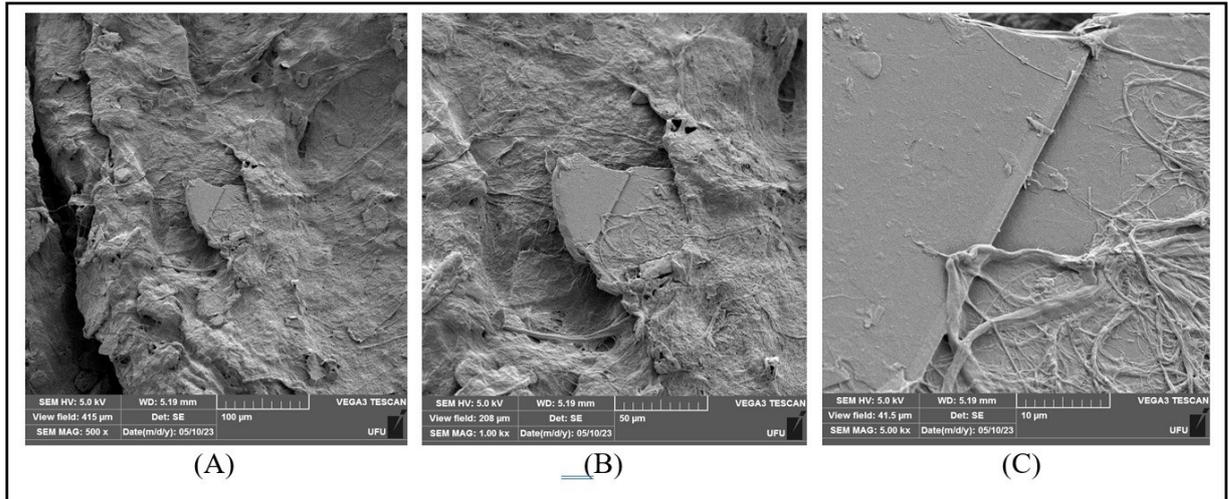
Figura 34 – MEV da amostra NFC/GP



- (A) Ampliação de 500,00 x
 (B) Ampliação de 1,00 Kx
 (C) Ampliação de 5,00 Kx

Fonte: O autor (2023)

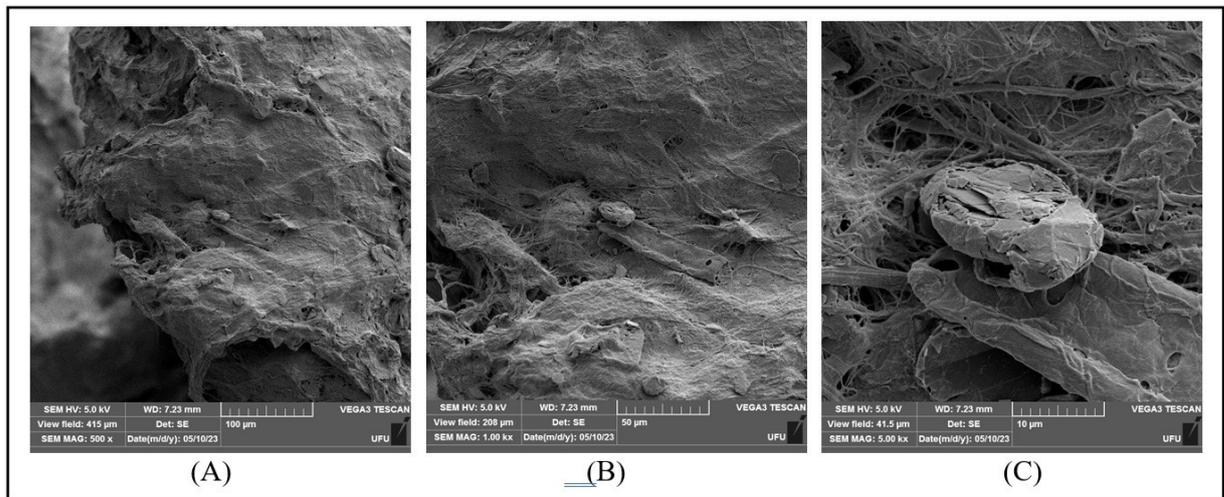
Figura 35 – MEV da amostra NFC/GO



- (A) Ampliação de 500,00 x
 (B) Ampliação de 1,00 Kx
 (C) Ampliação de 5,00 Kx

Fonte: O autor (2023)

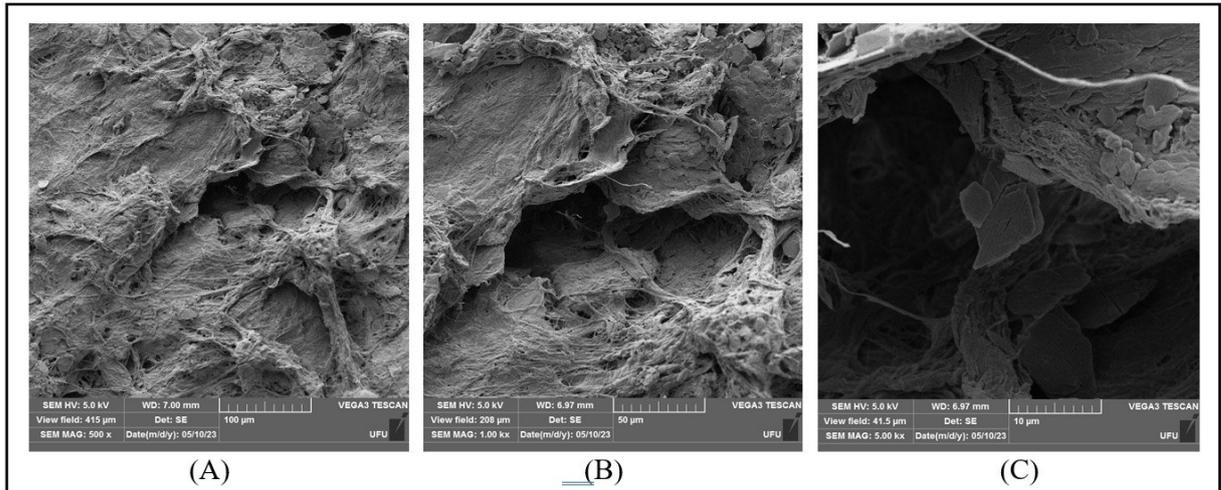
Figura 36 – MEV da amostra NFC/GPS – ác. sulfanílico



- (A) Ampliação de 500,00 x
 (B) Ampliação de 1,00 Kx
 (C) Ampliação de 5,00 Kx

Fonte: O autor (2023)

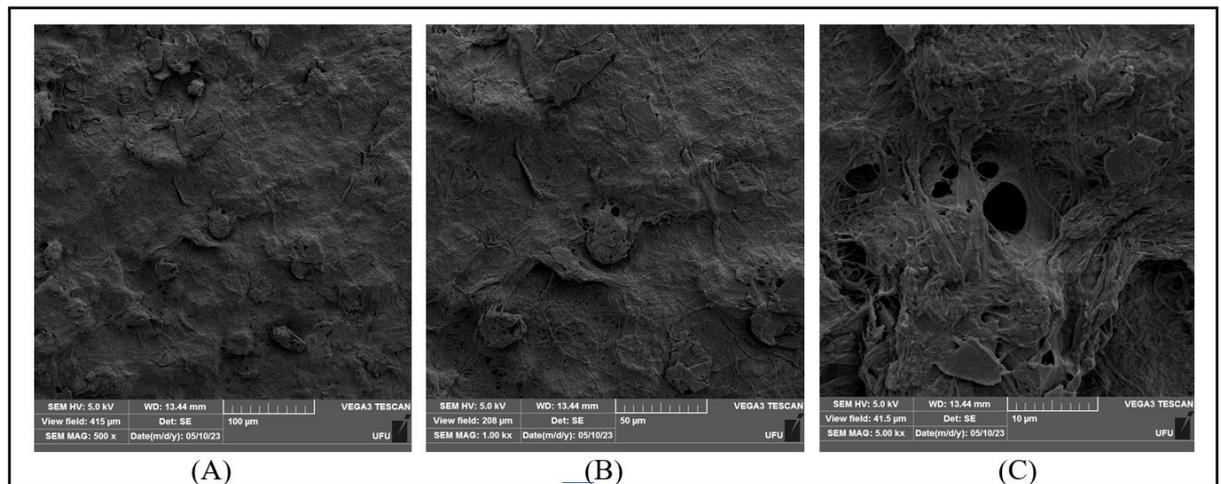
Figura 37 – MEV da amostra NFC/GOS – ác. sulfanílico



- (A) Ampliação de 500,00 x
 (B) Ampliação de 1,00 Kx
 (C) Ampliação de 5,00 Kx

Fonte: O autor (2023)

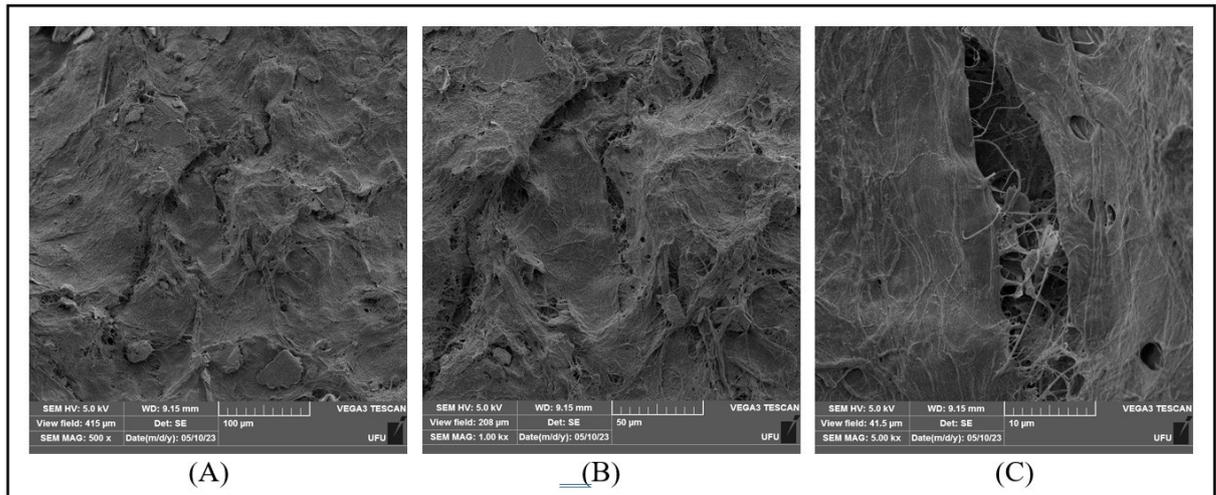
Figura 38 – MEV da amostra NFC/GPS – ác. sulfúrico



- (A) Ampliação de 500,00 x
 (B) Ampliação de 1,00 Kx
 (C) Ampliação de 5,00 Kx

Fonte: O autor (2023)

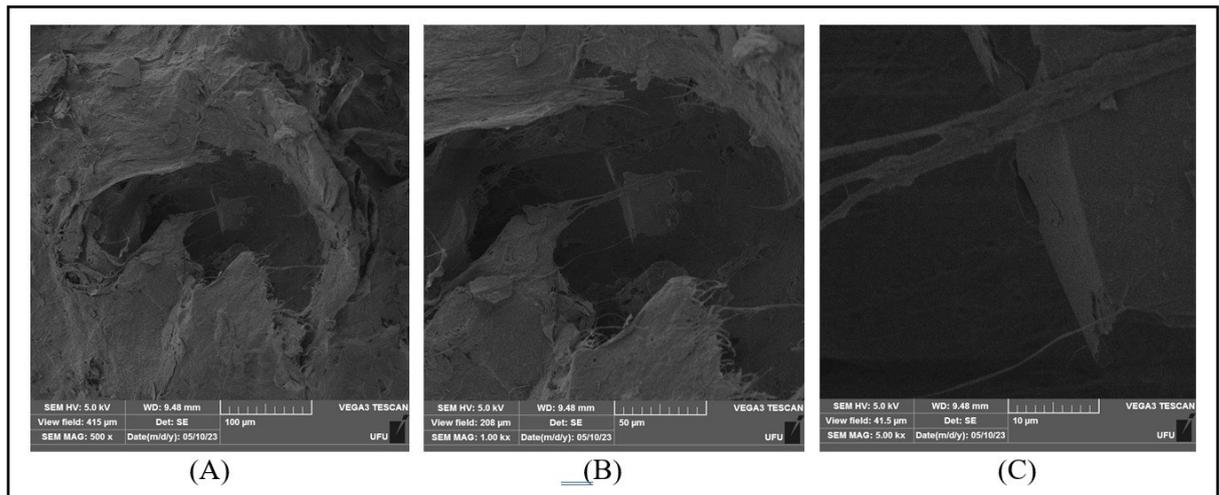
Figura 39 – MEV da amostra NFC/GOS – ác. sulfúrico



- (A) Ampliação de 500,00 x
 (B) Ampliação de 1,00 Kx
 (C) Ampliação de 5,00 Kx

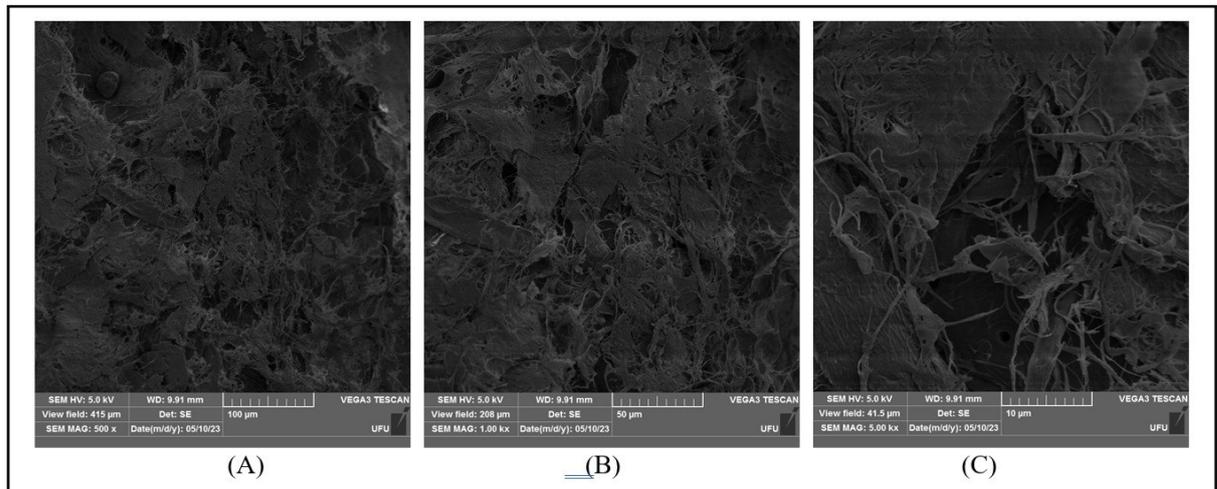
Fonte: O autor (2023)

Figura 40 – MEV da amostra NFC/GPS – SDBS



- (A) Ampliação de 500,00 x
 (B) Ampliação de 1,00 Kx
 (C) Ampliação de 5,00 Kx

Fonte: O autor (2023)

Figura 41 – MEV da amostra NFC/GOS – SDBS

- (A) Ampliação de 500,00 x
 (B) Ampliação de 1,00 Kx
 (C) Ampliação de 5,00 Kx

Fonte: O autor (2023)

Analisando as imagens de MEV, fica evidente a rede de nanofibras típica das NFC, o que resulta em uma estrutura porosa. É possível observar que as partículas estão distribuídas entre as fibras e essa distribuição parece ter gerado estruturas de aerogel desorganizadas e heterogêneas com poros maiores, mais abertos e com NFC não alinhadas. Tal característica observada, principalmente, para as amostras NFC/GP e NFC/GOS – SDBS, que apresentaram alta rugosidade na superfície. Também, pode ser notada nas figuras 37 e 41, a maior modificação de superfície com a oxidação do grafite, nas amostras GOS – ác. sulfanílico e GOS – SDBS. Assim, as estruturas mais abertas e com poros podem resultar em maior permeação de reagentes, propriedade desejada em casos de aplicação desses materiais como catalisadores.

Nas imagens contidas nas figuras 38(C) e 39(C) foram observadas cavidades circulares, que podem identificar o processo erosivo que a sulfonação com ácido sulfúrico pode provocar na estrutura. Também, é perceptível a formação de aglomerados de grafite nas figuras 36(C) e 37(C), das amostras NFC/GPS – ác. sulfanílico e NFC/GOS - ác. sulfanílico, respectivamente. Tais aglomerados são resultados da maior ocorrência das ligações de hidrogênio intermoleculares (Iscuissati, 2020). A explicação das ligações de hidrogênio serem responsáveis pela aglomeração das partículas de grafite corrobora com a análise de CTI, na qual as amostras sulfonadas com ácido sulfanílico apresentaram a maior quantidade de milimols por grama dos grupos ácidos acessíveis, provavelmente, provenientes de grupos sulfônicos, no valor de 0,21 para o GPS – ác. sulfanílico e 0,38 para o GOS – ác. sulfanílico. Assim, a maior quantidade de grupos sulfônicos, causa um maior número de interações intermoleculares. Dessa forma, para o GPS, os grupos sulfônicos fariam ligação de hidrogênio

entre si, agindo, ao mesmo tempo, como doadores de hidrogênio. No caso do GOS, além dos grupos sulfônicos fazerem ligações de hidrogênio, essas também podem ser feitas pelos grupos oxigenados presentes na superfície do grafite oxidado. Outra investigação que justifica a existência de aglomerados é a análise de potencial zeta, que apresentou os valores de $-28,8264 \pm 0,64$ mV e $-20,4396 \pm 0,37$ mV para as amostras NFC/GPS – ác. sulfanílico e NFC/GOS – ác. sulfanílico, respectivamente, indicando pouca estabilidade eletrostática ao mostrarem valores superiores a -30 mV e inferiores a +30 mV.

Para o estudo semiquantitativo da composição elementar das amostras, com base na análise dos dados de EDS, que também constam no APÊNDICE D, foi organizada a Tabela 6.

Tabela 6 – EDS dos aerogéis

Amostra	Elementos								
	C	O	Na	Al	Si	S	Cl	K	Ca
NFC	79,50%	19,14%	0,57%	0,03%	0,03%	0,03%	0,02%	0,02%	0,02%
NFC/GP	82,95%	14,18%	0,01%	1,35%	1,32%	0,02%	0,01%	0,14%	0,01%
NFC/GO	92,89%	6,42%	0,21%	0,07%	0,09%	0,13%	0,13%	0,02%	0,03%
NFC/GPS – ác. sulfanílico	75,07%	11,60%	0,04%	0,03%	0,01%	13,21%	0,00%	0,01%	0,03%
NFC/GOS – ác. sulfanílico	86,92%	11,63%	0,31%	0,11%	0,12%	0,60%	0,17%	0,05%	0,09%
NFC/GPS – ác. sulfúrico	81,02%	14,98%	0,74%	0,17%	0,20%	1,64%	0,66%	0,12%	0,46%
NFC/GOS – ác. sulfúrico	59,18%	39,78%	0,11%	0,15%	0,24%	0,05%	0,28%	0,10%	0,10%
NFC/GPS – SDBS	68,81%	25,91%	0,29%	2,21%	2,14%	0,08%	0,09%	0,41%	0,05%
NFC/GOS – SDBS	84,21%	14,98%	0,15%	0,10%	0,10%	0,33%	0,09%	0,02%	0,04%

Fonte: O autor (2023)

Analisando a Tabela 6, é possível observar a detecção de alguns elementos que não são detectadas pela análise elementar. O elemento Na (0,57%) é um desses elementos e, a sua presença é, provavelmente, em decorrência de resíduos do reagente NaOH, muito usado para o processo de branqueamento das NFC (Azevedo, 2011).

Para a amostra NFC/GP foi notado vestígios de Al (1,35%), Si (1,32%) e K (0,14%), advindos das impurezas do grafite em pó, tais como, ortoclásio (KAlSi_3O_8), quartzo (SiO_2), plagioclásios ou feldspato ($(\text{Na-Ca})_n\text{AlSi}_3\text{O}_8$), biotita ($\text{K}(\text{Mg,Fe}^{2+})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH,F})_2$), granada ($\text{Al}_3\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$), silimanita (Al_2SiO_5) e caolinita ($\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$) Zhao, 2022;

Sampaio; Braga; Dutra, 2008). Ademais, alguns elementos, possivelmente vindos de resíduos do pré-tratamento da celulose e dos reagentes de cada metodologia de sulfonação, fizeram-se presentes no ensaio de EDS. Alguns elementos encontrados foram o Cl (0,17%) e o Na (0,31%) nas amostras de GOS – ác. sulfanílico, decorrentes dos reagentes HCl e NaNO₂ utilizados na sulfonação e do NaOH usado no branqueamento da celulose (Lim *et al.*, 2020). Outro exemplo de amostra com um elemento residual encontrado, foi o Cl, do reagente HCl, utilizado na acidificação das amostras de GPS – SDBS e GOS – SDBS, nas proporções de 0,29% e 0,15%, respectivamente.

Em relação a porcentagem de enxofre nas amostras, é observado que os valores de EDS (análise dos aerogéis), seguiu a mesma tendência com a análise elementar (análise das NFC e dos grafites modificados), somente para o aerogel NFC/GPS – ác. sulfanílico, que apresentou a maior porcentagem nos dois ensaios, de 13,21% e $6,67 \pm 1,25\%$ m/m para o EDS e análise elementar, respectivamente. A análise de EDS também, corrobora à análise elementar sobre a presença de S nas amostras de NFC/GO, NFC/GOS – ác. sulfúrico e NFC/GPS - SDBS, com as porcentagens, em sequência, de $1,00 \pm 0,38\%$ m/m, $0,31 \pm 0,27\%$ m/m e $0,38 \pm 0,15\%$ m/m. Por outro lado, o EDS não confirma a quantidade de $0,00 \pm 0,00\%$ m/m de S encontrado na análise elementar das amostras NFC, NFC/GP, NFC/GOS – ác. sulfanílico e NFC/GPS – ác. sulfúrico, uma vez que obteve os valores de S de 0,03%, 0,02%, 0,60% e 1.64%.

5.3.2 Teste de Viscosidade Intrínseca

Para análise da massa molar média e estrutura molecular dos aerogéis produzidos, realizou-se medidas da viscosidade intrínseca e os resultados obtidos seguem apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Teste de viscosidade intrínseca dos aerogéis

Amostra	Tempo solução (s)	Tempo solvente (s)	Concentração (g/mL)	Viscosidade intrínseca (g/dL)	Grau de polimerização (GP)	Massa molecular viscosimétrica média - M_v (g/mL)
Branco	31,04	31,04	-	-	-	-
NFC	110,49	31,04	0,0025	654,98	941,46	79580,51
NFC/GP	124,31	31,04	0,0035	520,75	730,72	63271,38
NFC/GO	142,69	31,04	0,0036	565,43	800,29	68699,36
NFC/GPS – ác. sulfanílico	229,37	31,04	0,0032	925,96	1380,22	112504,23
NFC/GOS – ác. sulfanílico	104,72	31,04	0,0032	475,56	660,98	57780,94
NFC/GPS – ác. sulfúrico	134,70	31,04	0,0042	460,71	638,20	55975,90
NFC/GOS – ác. sulfúrico	105,57	31,04	0,0030	511,46	716,32	62142,17
NFC/GPS – SDBS	52,40	31,04	0,0036	159,37	197,49	19363,50
NFC/GOS – SDBS	142,82	31,04	0,0050	407,43	557,16	49502,66

Fonte: O autor (2023)

A integridade das nanofibras de celulose misturadas com as diferentes amostras de grafite foi avaliada por medidas de viscosimetria intrínseca. Para tal análise, diluiu-se as amostras de aerogéis no solvente hidróxido de cobre (II) bis (etilenodiamina), que é um solvente polar. Os valores de massa molar viscosimétrica média encontrados foram comparados a massa molar viscosimétrica do aerogel de NFC.

Partindo-se do pressuposto de que “a viscosidade é proporcional ao volume efetivo da macromolécula em solução, isto é quanto maior for o volume hidrodinâmico, maior será a viscosidade” (Lucas; Soares; Monteiro, 2001, p. 136), é possível inferir que a maioria das amostras contendo grafite apresentaram redução nos valores de viscosidade, pois possuem menor grau de polimerização e massa molar viscosimétrica média, indicando um menor tamanho de molécula. A redução da viscosidade pode ser atribuída à baixa afinidade do grafite com o solvente hidróxido de cobre (II) bis(etilenodiamina). Como apontado por Lucas, Soares

e Monteiro (2001, p. 137), "quanto maior a afinidade entre o polímero e o solvente, maior será o volume efetivo do polímero em solução e, conseqüentemente, maior será a viscosidade". No caso específico do grafite e desse solvente, a falta de uma forte interação resulta em um menor volume efetivo do polímero na solução, o que, leva a uma diminuição da viscosidade.

A redução no valor de grau de polimerização e massa molar dos aerogéis com grafite pode ser explicada tanto pela inserção de grupamentos funcionais, quanto pela diminuição da concentração da solução de NFC, utilizada na preparação dos aerogéis com grafite. A diminuição da concentração foi em torno de 33,3%, em decorrência da adição de grafite equivalente a 50% da massa de NFC. Nesse sentido, é provável que a maior afinidade das NFC com o solvente hidróxido de cobre (II) bis (etilenodiamina) promova a sua maior viscosidade, comparando-se aos aerogéis com 50% de grafite (menos polares).

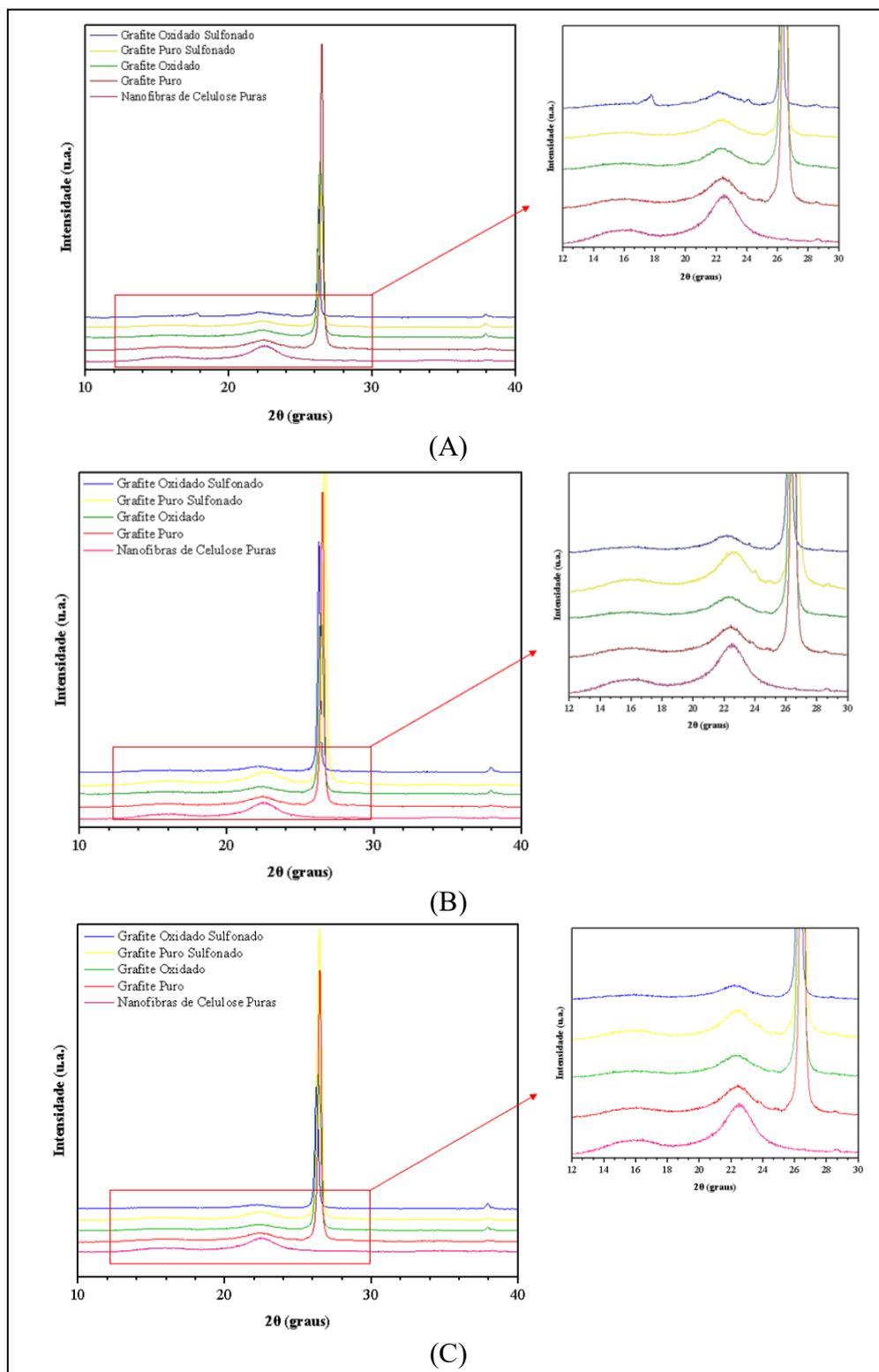
A única exceção de amostra que apresentou valor de massa molar viscosimétrica superior ao aerogel NFC, foi o aerogel NFC/GPS – ác. sulfanílico (112504,23 g/mL). Lucas, Soares e Monteiro (2001, p. 137) descrevem que “uma vez que a energia de interação depende da distância intermolecular, polímeros cujas cadeias apresentam melhor empacotamento são menos solúveis”, dessa forma, a amostra de NFC/GPS – ác. sulfanílico, que comprovadamente pela análise de MEV, possui aglomerados, é menos solúvel, sendo esse, um indicativo de maior viscosidade e, conseqüentemente, maior massa molar. Por outro lado, as amostras de aerogéis sulfonadas com SDBS tiveram uma maior redução da massa molar viscosimétrica, viscosidade e grau de polimerização, indicando, dessa forma, que a molécula adsorvida de SDBS pode modificar a estrutura da celulose, assim como, que a utilização do SDBS aumente a solubilização no solvente, resultando na diminuição da massa molar viscosimétrica.

De forma geral, as amostras sulfonadas e oxigenadas dispõem de cargas que podem interagir com as moléculas de celulose, diminuindo as distâncias intermoleculares, mediante a formação de interações de Van der Waals e ligações de hidrogênio. Nesse caso, tais ligações tendem a gerar um menor volume das amostras de GOS e, conseqüentemente, aumentar sua viscosidade.

5.3.3 Análise de Difractometria de Raios-X (DRX)

Para análise da estrutura cristalina dos grafites funcionalizados, foram analisados os difratogramas de Raios-X, contidos na Figura 42 (A, B e C).

Figura 42 – Difratoformas dos aerogéis



Fonte: O autor (2023)

Na Tabela 8, podem ser observados os principais picos para cada aerogel.

Tabela 8 – Picos apresentados para cada amostra de aerogel

Amostras	Localização dos picos mais intensos (graus)						
NFC	9,24	15,6	22,44	28,82	34,64	37,94	-
NFC/GP	22,45	26,49	-	-	-	-	-
NFC/GO	22,24	26,44	37,93	38,27	-	-	-
NFC/GPS – ác. sulfanílico	22,35	26,44	37,93	38,27	-	-	-
NFC/GOS – ác. sulfanílico	17,76	22,20	24,12	26,29	28,46	37,93	38,27
NFC/GPS – ác. sulfúrico	22,64	26,68	-	-	-	-	-
NFC/GOS – ác. sulfúrico	22,24	26,29	37,93	-	-	-	-
NFC/GPS - SDBS	22,29	26,34	37,93	38,32	-	-	-
NFC/GOS - SDBS	22,40	26,29	37,98	38,32	-	-	-

Fonte: O autor (2023)

Tendo como ponto de partida que a estrutura supramolecular de uma macromolécula deve ser considerada como um sistema com fases cristalinas (mais bem organizadas) e amorfas (menos organizadas) e que diferentes arranjos cristalinos de cadeias de celulose variam o valor de ângulo de difração, assim, é necessário identificar a forma macromolecular da celulose. De acordo com a Tabela 8 observa-se para o aerogel constituído unicamente por NFC, difrações próximas aos ângulos 2θ de 23° (plano 002), 21° (plano 021), 17° (plano $10\bar{1}$) e 15° (plano 101), características da presença da celulose tipo I, a qual pode ser identificada como uma célula unitária triclinica, organizada em camadas e que conecta as folhas planas que a compõem por meio de ligações de hidrogênio (Lima, 2020; Bian *et al.*, 2014; Flauzino Neto *et al.*, 2016). Portanto, pode-se dizer que a celulose utilizada neste trabalho, é do tipo I, já que apresenta as difrações próxima aos valores mencionados na literatura.

Para as amostras que continham grafite, foram identificados picos de difração C (002) próximo a 26° , indicando as estruturas de carbono amorfo (Liu *et al.*, 2010). Os difratogramas das amostras de GO indicam que não houve a completa oxidação do grafite, já que o pico de difração localizado em 10° não foi visualizado, bem como não houve a eliminação dos picos em 26° e 56° (próprios do grafite puro) (Gomes; Matsushima; Baldan, 2016, Liu *et al.*, 2010). Entretanto, um pico de baixa intensidade foi evidenciado em 2θ igual a $37,93^\circ$. Com isso,

entende-se que as modificações causadas por oxidação não interferiram na cristalinidade das amostras grafiticas.

As amostras sulfonadas foram analisadas com base no estudo de Zhang *et al.* (2021), que não apontou diferenças perceptíveis nos padrões de DRX entre as amostras de carvão ativado e carvão ativado sulfonado, assim como, percebido neste estudo, já que não foram encontradas diferenças significativas entre as amostras oxidadas sulfonadas e as amostras somente sulfonadas, indicando que não há mudança na cristalinidade entre essas. Na Tabela 9, podem ser observado o índice de cristalinidade para cada aerogel.

Tabela 9 – Índice de cristalinidade para cada amostra de aerogel

Amostra	2θ (°)	Intensidade no plano da celulose (I_{022})	Intensidade do material amorfo (I_{am})	Índice de cristalinidade ($I_{CR}\%$)
NFC	22,48	0,8179	0,1426	83%
NFC/GP	22,42	0,0237	0,0006	97%
NFC/GO	22,34	0,0306	0,001	97%
NFC/GPS – ác. sulfanílico	22,42	0,0356	0,0012	97%
NFC/GOS – ác. sulfanílico	22,12	0,0395	0,0069	83%
NFC/GPS – ác. sulfúrico	22,56	0,0241	0,0015	94%
NFC/GOS – ác. sulfúrico	22,12	0,0198	0,0008	96%
NFC/GPS - SDBS	22,36	0,0235	0,001	96%
NFC/GOS - SDBS	22,2	0,0254	0,001	96%

Fonte: O autor (2023)

Diante da Tabela apresentada, observou-se que na maioria das amostras, o I_{CR} (%) aumentou com a adição do grafite puro e com o grafite funcionalizado, conforme aponta o trabalho de Gabrýs *et al.* (2021), que produziram um compósito de fibras de celulose com óxido de grafeno, descrevem que o grau de cristalinidade aumenta com o aumento do teor de grafeno oxidado nas fibras. Justifica-se essa afirmação devido à presença de numerosas ligações de hidrogênio, que permitem a formação de aglomerados de áreas ordenadas conectando cadeias de polímeros de celulose por meio da combinação de óxido de grafeno e celulose. Ainda de acordo com o mesmo trabalho, quando a quantidade do óxido de grafeno excede 0,5% ocorre a formação de aglomerados de GO em fibras compósitas, devido as ligações intra e intermoleculares formadas não apenas entre as cadeias de celulose, mas também entre flocos GO. O menor índice de cristalinidade encontrado para a amostra NFC/GOS – ác. sulfanílico, de 83%, está de acordo com a análise de capacidade de troca iônica, pois para essa amostra foi encontrado o maior teor de grupos ácidos acessíveis, de 0,38 (mmol/g). Dessa forma, um maior

número de grupos ácidos propicia uma quantidade superior de ligações de hidrogênio, contribuindo para a formação de aglomerações das partículas de grafite.

5.3.4 Análise de Área Superficial e Porosidade (ASAP)

Em catalisadores, a área superficial desempenha um papel crucial, pois está diretamente vinculada à eficiência do material catalítico. Uma área superficial mais ampla proporciona uma maior quantidade de locais ativos nos quais as reações químicas podem ocorrer, aprimorando, assim, a eficácia catalítica. Essa característica é fundamental para processos de adsorção e absorção. A análise da área superficial auxilia na compreensão da capacidade desses materiais em adsorver ou absorver substâncias. Em certos casos, a área superficial também está associada à resistência mecânica dos materiais. Na Tabela 10, podem ser observados o diâmetro médio dos poros para cada amostra de aerogel.

Tabela 10 – diâmetro médio dos poros para cada amostra de aerogel

Amostras	S_{BET} (m².g⁻¹)	V_p (cm³.g⁻¹)	d_p (nm)
NFC	2,0639	0,009719	17,6249
NFC/GP	4,1283	0,021648	19,6156
NFC/GO	3,9774	0,022697	19,7383
NFC/GPS – ác. sulfanílico	2,8788	0,01888	20,9977
NFC/GOS – ác. sulfanílico	4,0334	0,025384	21,5806
NFC/GPS – ác. sulfúrico	3,7228	0,021847	20,4153
NFC/GOS – ác. sulfúrico	3,0775	0,009719	19,2748
NFC/GPS - SDBS	3,6495	0,018927	18,7867
NFC/GOS - SDBS	3,0293	0,017907	19,6841

S_{BET}: Área superficial específica do material

V_p: Volume total de poros do material

d_p: diâmetro médio de poros

Fonte: O autor (2023)

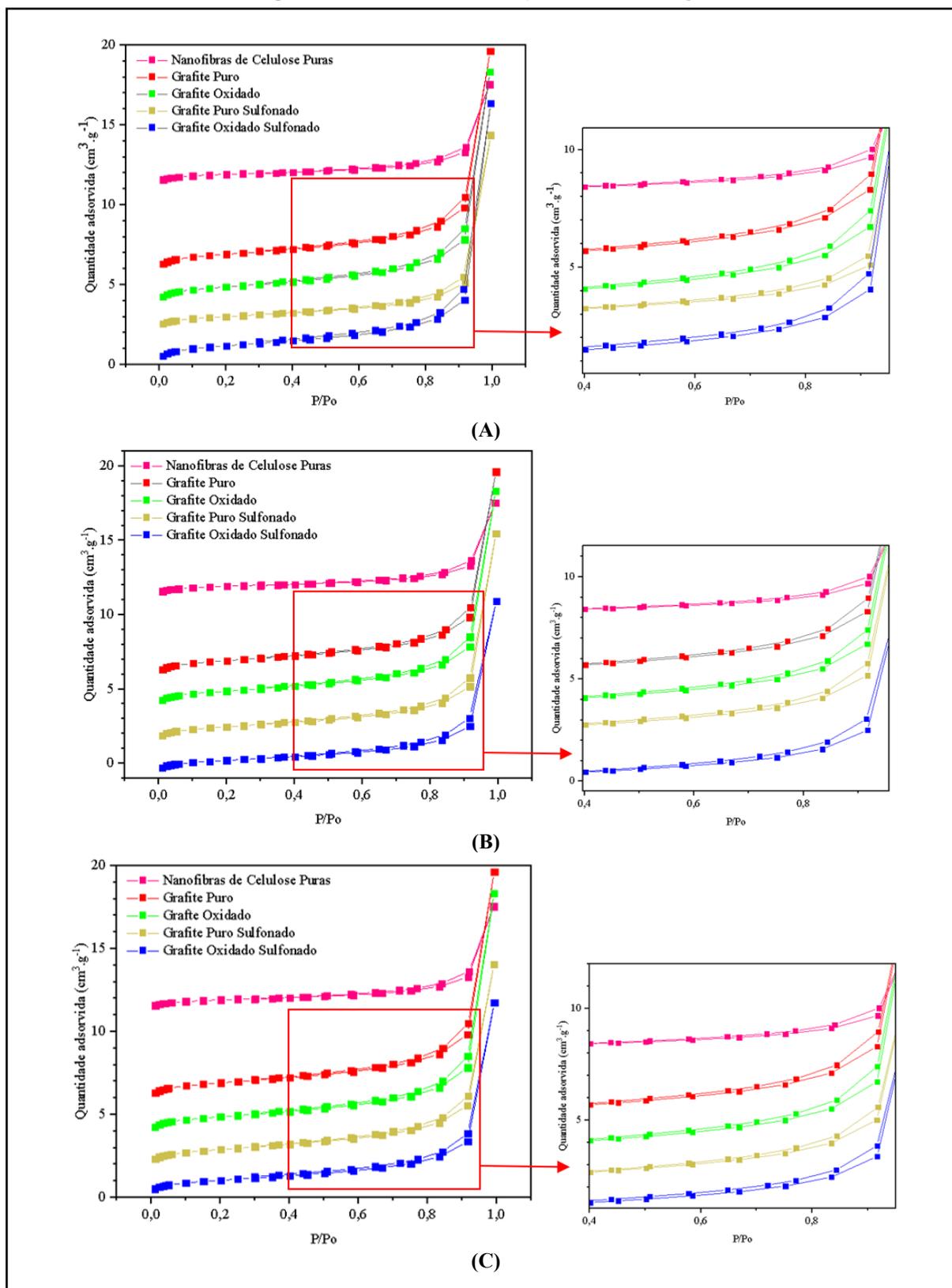
Na Tabela 10, é possível perceber que o aerogel NFC apresenta a menor área superficial de todas as amostras testadas (2,0639 m².g⁻¹), assim como, menor diâmetro de poro (17,6249 nm), indicando uma maior dificuldade de acesso dos reagentes da esterificação (ácido oleico e metanol) aos sítios catalíticos. Por outro lado, uma das maiores áreas superficiais (4,0334 m².g⁻¹), com maior volume de poros (0,025384 cm³.g⁻¹) e diâmetro de poro (21,5806 nm) é do aerogel

NFC/GOS – ác. sulfanílico, o que determina uma melhor acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos. Dessa forma, a molécula-alvo pode estabelecer interações de maneira mais facilitada com o grupo funcional presente na superfície, conforme a análise de CTI, que demonstrou que o GOS – ác. sulfanílico apresentou o maior teor de grupos ácidos acessíveis, de 0,38 mmol/g (Lima, 2018).

Avaliando-se os resultados obtidos, observa-se que a adição do GP e do grafite funcionalizado aumentou a área superficial dos catalisadores e o diâmetro dos poros. Entretanto, as amostras sulfonadas tiveram redução da área superficial em comparação as amostras não sulfonadas, estando de acordo com o trabalho de Gao *et al.* (2015), os quais produziram carbonos mesoporosos ordenados sulfonados e notaram a sutil redução da área superficial após o processo de sulfonação. Assim, entende-se que os grupos SO_3H na superfície do carbono ocupam partes dos poros, diminuindo a quantidade de poros ou a conectividade entre os poros. Zhu *et al.* (2017), que produziram um catalisador mesoporoso de resina de carbono de resorcinol-formaldeído sulfonado com ácido sulfanílico esclarecem que uma redução modesta na área superficial sugere que a sulfonação não resulta em um colapso significativo ou na desestruturação dos poros.

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 das amostras de aerogéis se encontram na Figura 43.

Figura 43 – Isotermas de absorção de N_2 dos aerogéis



Fonte: O autor (2023)

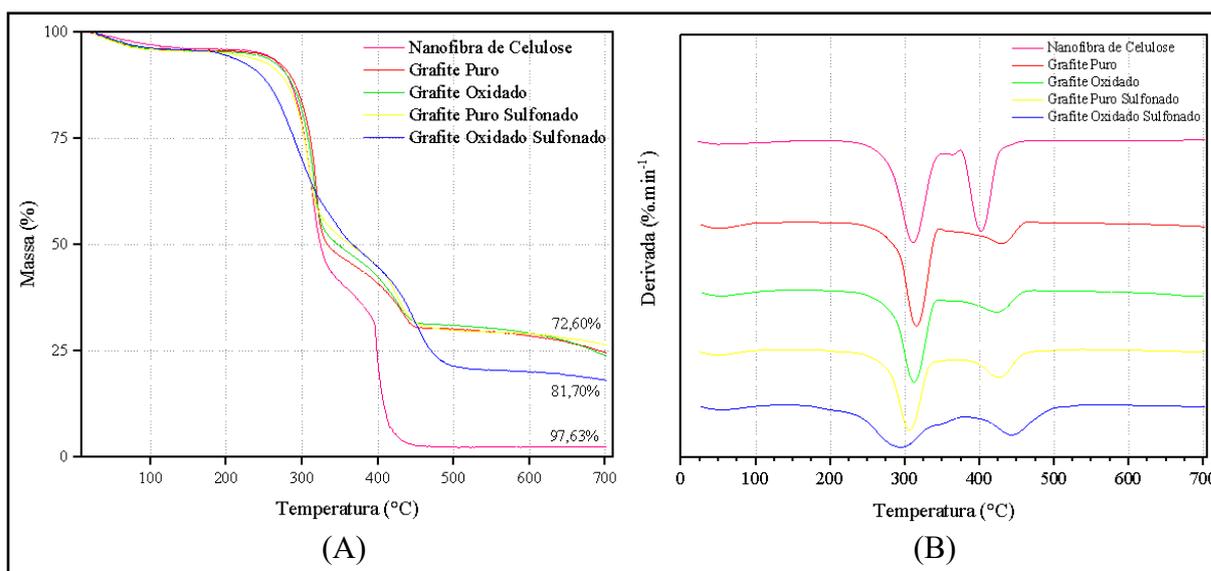
Seguindo a categorização estabelecida pela IUPAC, as isotermas podem ser classificadas como tipo IV, considerada com advinda de materiais mesoporosos (com poros de 2 à 50 nm), além de apresentarem a adsorção inicial em monocamada a baixas pressões relativas (P/P_0), seguida pela adsorção em multicamadas e condensação dos poros em valores elevados de P/P_0 . A classificação das isotermas como sendo do tipo IV vai de encontro aos resultados de diâmetro médio de poros encontrados que estava entre 17,6249 e 21,5806 nm.

As isotermas possuem uma dissimetria nos mecanismos pelos quais as moléculas são retidas (adsorção) e liberadas (dessorção) durante o ciclo de adsorção e dessorção, caracterizando uma sutil histerese. Essa que apresenta o aspecto classificado como HIV, a qual é especificado de materiais nos quais o adsorvente capturado é mais pronunciado em baixo P/P_0 associado ao preenchimento de microporos (até 2 nm), além de estar relacionada com poros estreitos e do tipo fenda (Sing *et al.*, 1985; Thommes *et al.*, 2015).

5.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

Para análise da estabilidade térmica das amostras estudadas foram examinados os termogramas das Figuras de 44 a 46.

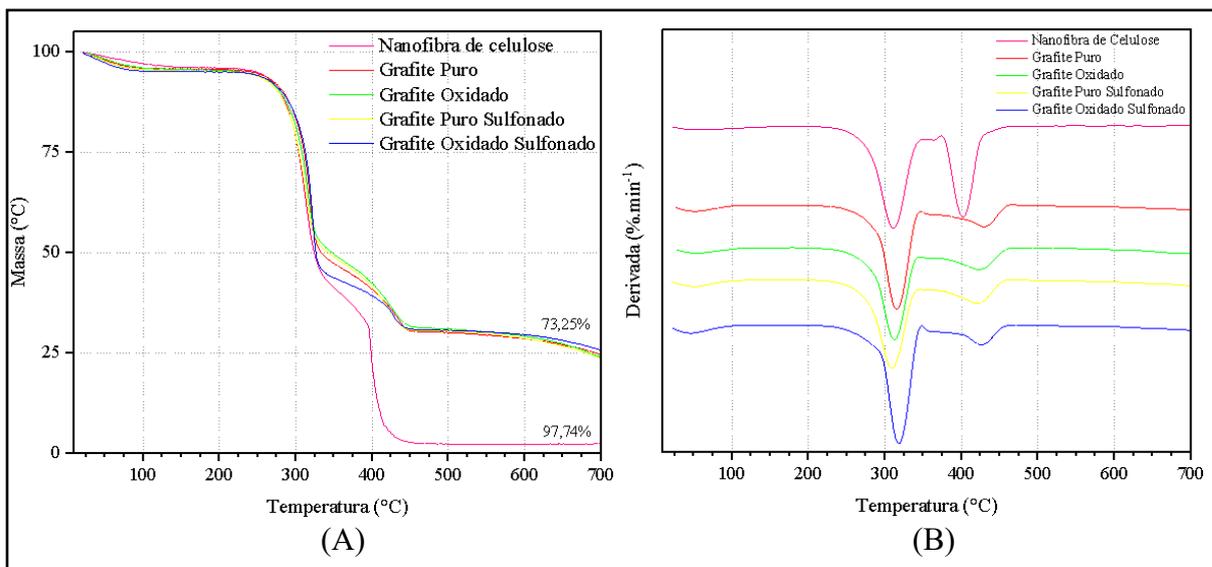
Figura 44 – Termogramas dos aerogéis sulfonados com ácido sulfanílico



(A) TGA
(B) DTG

Fonte: O autor (2023)

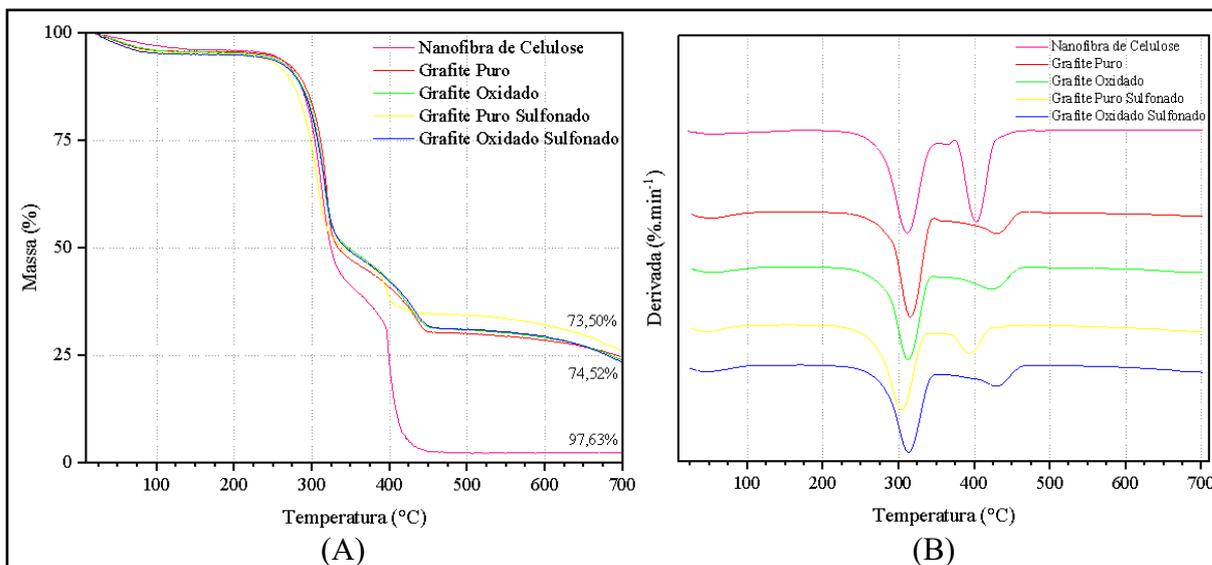
Figura 45 – Termogramas dos aerogéis sulfonados com ácido sulfúrico



(A) TGA
(B) DTG

Fonte: O autor (2023)

Figura 46 – Termogramas dos aerogéis sulfonados com SDBS



(A) TGA
(B) DTG

Fonte: O autor (2023)

Na Tabela 11, podem ser observados os principais T_{onset} e T_{endset} da 2ª e 3ª etapas de perda de massa para cada aerogel.

Tabela 11 – Temperaturas de início e fim das 2ª e 3ª etapas da perda de massa

Amostra	T_{onset} 2nd	T_{endset} 2nd	T_{average}	T_{onset} 3rd	T_{endset} 3rd	T_{average}
NFC	286,53	325,57	306,05	396,71	408,98	402,845
NFC/GP	299,6	325,57	312,585	408	444,4	426,2
NFC/GO	292,36	325,57	308,965	400,33	445,03	422,68
NFC/GPS - ác. sulfanílico	288,31	321,36	304,835	402,47	451,33	426,9
NFC/GOS - ác. sulfanílico	245,35	332,38	288,865	428,5	476,08	452,29
NFC/GPS - ác. sulfúrico	290,15	323	306,575	403,32	441,25	422,285
NFC/GOS - ác. sulfúrico	302,43	326,99	314,71	415,59	437,16	426,375
NFC/GPS - SDBS	280,87	316,91	298,89	387,42	406,15	396,785
NFC/GOS - SDBS	290,94	326,98	308,96	418,27	445,03	431,65

Fonte: O autor (2023)

A partir dos termogramas obtidos, observa-se que as NFC possuem dois estágios de degradação, o primeiro com T_{onset} de 286 °C referente à decomposição dos polissacarídeos e um segundo com T_{onset} de 396 °C para a decomposição de estruturas carbônicas resultantes da decomposição da primeira fase. Esses dados estão próximos ao trabalho Lima (2020), que descreve o evento térmico em 275 °C causado pela degradação da estrutura química da celulose e o evento térmico entre 400 e 600 °C ocasionado em função da carbonização da celulose. O autor ainda relata que a quantidade de resíduos carbonáceos, como CO_2 e CO , é derivada da decomposição das unidades de anidroglicose.

A amostra de NFC/GP apresentou um primeiro estágio de degradação em 299 °C, de acordo com os resultados apresentados por Oliveira, Poletto e Severo (2018), os quais estudaram a curva termogravimétrica do grafite isolado e apontam que a perda de massa ocorre entre 250-390 °C, restando 98,6% de massa. Segundo o mesmo estudo, a curva termogravimétrica isolada de óxido de grafeno apresenta uma região de perda de massa entre 130-250 °C, resultado da degradação de alguns grupamentos oxigenados como hidroxilas e carbonilas e outra região de perda de massa entre 400-650 °C, devido a combustão dos anéis aromáticos, com diminuição de 42% de massa. Dessa forma, observando-se a diminuição da temperatura na primeira região de perda de massa da amostra NFC/GO em 292 °C, com aumento de 5,47 °C, em relação ao mesmo estágio nas NFC, infere-se a existência de grupos oxigenados na estrutura. Além disso, a região de perda de massa em 400,33 °C aponta para a combustão dos anéis aromáticos da estrutura como relatado na literatura.

Para as amostras de NFC modificadas, observou-se que com a incorporação de grupos sulfônicos, houve uma pequena alteração nas temperaturas de decomposição da segunda etapa, atribuídas à presença de grupos sulfônicos que enfraquecem a estrutura carbônica das NFC, resultando em ligações cruzadas, que são mais propensas a degradação térmica (XIONG, *et al.*, 2018). Por outro lado, para a $T_{\text{onset } 3^{\text{rd}}}$, observou-se um aumento nas temperaturas de degradação, atribuídas à presença de grupos sulfônicos, identificados no intervalo de 200-420 °C (Munavali; Torvi; Kariduraaganavar, 2018). O maior aumento de estabilidade chegou a $T_{\text{onset } 428}$ °C, para a amostra GOS - ácido sulfanílico, resultado que vai de encontro aos maiores valores de grupos sulfônicos (0,38 e 0,21 mmol/g) encontrados entre as amostras na análise de capacidade de troca iônica e a maior homogeneidade das fibras observadas na análise de MEV, fator que confere maior resistência térmica (Zanini, 2016).

Por fim, a alta porcentagem de resíduos formados após a temperatura de 420 °C é atribuída aos resíduos do polímero, observando-se que as curvas de GPS – SDBS e de GOS – SDBS, apresentaram maior quantidade de cinzas ao final da análise, de 73,50% e 74,52%, devido aos resíduos do polímero sulfatados. Além disso, observaram-se resíduos na curva do processo de sulfonação com ácido sulfúrico, devido à presença dos grupos sulfatos e na curva da nanocelulose pura, em consequência da dificuldade de decomposição das fibrilas recobertas por cinzas.

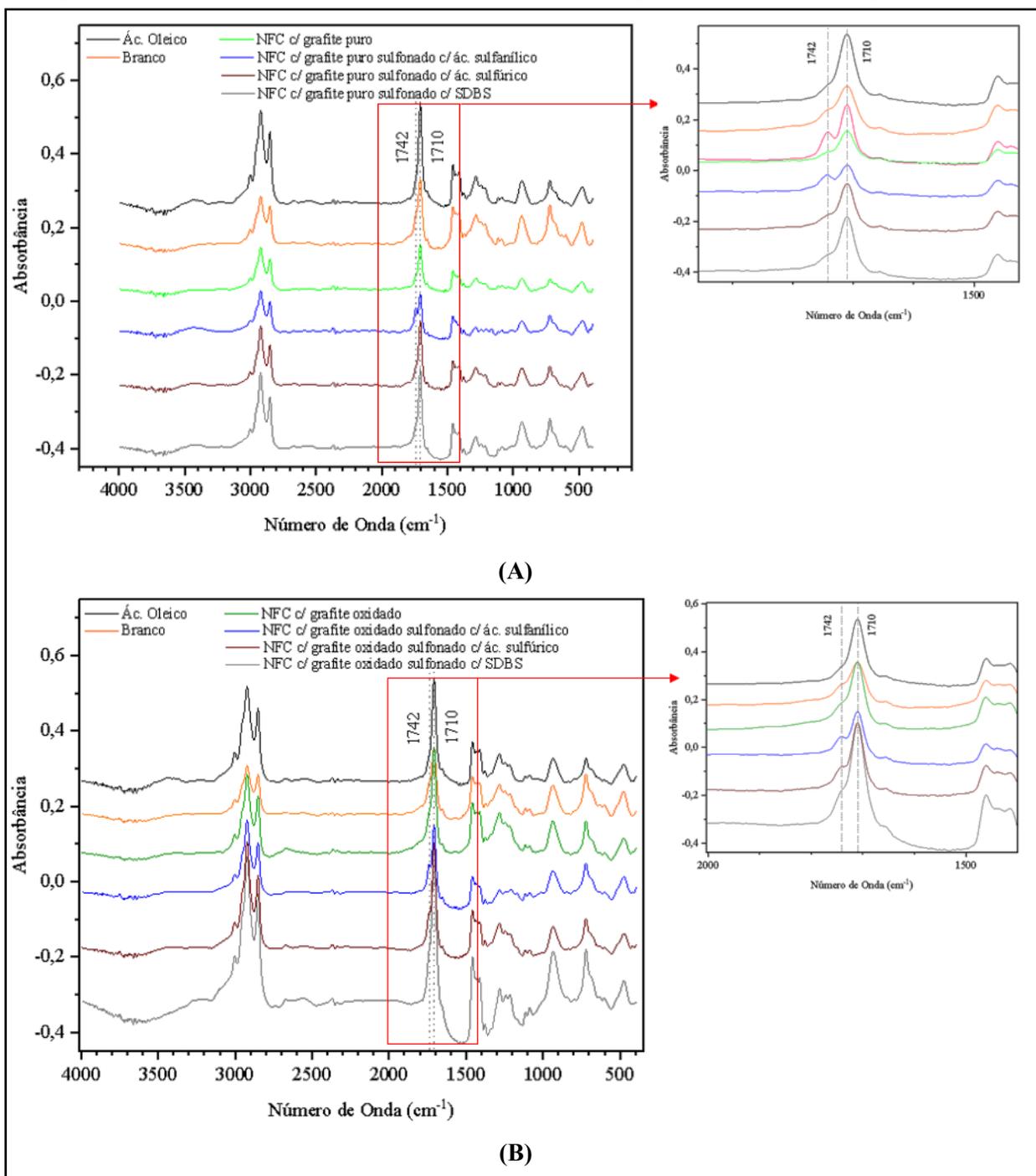
Dessa forma, admitindo-se que a menor temperatura de degradação da estrutura química entre os aerogéis foi de 245,35 °C, no primeiro estágio, pode-se inferir que os catalisadores produzidos teriam estabilidade térmica frente as temperaturas de produção de biodiesel por transesterificação (45-120°C) (Almeida, 2016; Kucek, 2004; Garcia, 2006) e esterificação (30-120°C) (Ilgen, 2014; Lima, 2018; Costa *et al.*, 2019).

5.4 Conversão em biodiesel usando dos diferentes catalisadores produzidos

A análise das transformações químicas é essencial para avaliar eficazmente o processo. Para alcançar essa compreensão, recorreu-se a técnicas analíticas, com destaque para a Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Cromatografia Gasosa equipada com detector por ionização de chama (CG - FID). A análise por FTIR se faz necessária, pois fornece informações sobre alterações nos grupos funcionais moleculares ocorridas durante a reação, enquanto a CG-FID permite quantificar e identificar os diferentes compostos formados no decorrer do processo de conversão.

A identificação dos grupos químicos funcionais de interesse, especificamente, do grupo C=O proveniente de ácidos (ácido oleico), identificada no pico em 1710 cm^{-1} e do grupo C=O proveniente de ésteres (biodiesel), caracterizada pelo pico em 1742 cm^{-1} , foi realizada por meio da análise de FTIR. Para comparação com as conversões das reações que usaram os catalisadores e verificação da existência de impurezas no ácido oleico, realizou-se uma reação só com ácido oleico e outra sem catalisador (branco). Inicialmente, as condições para a esterificação seguiram a metodologia utilizada por Lima (2018), a qual utilizou razão molar metanol: ácido oleico 10:1, carregamento de catalisador de 5 % (m/m) em relação a massa do ácido oleico, temperatura de 100°C e tempo de 10 min. Para essas condições obteve-se os espectros da Figura 47.

Figura 47 – Espectros de FTIR das amostras de biodiesel obtidas por esterificação, com tempo de 10 min



(A) Comparação entre as amostras sem oxidação

(B) Comparação entre as amostras com oxidação

Fonte: O autor (2023)

Com base nos espectros construídos, fez-se possível calcular a conversão de ésteres do biodiesel, conforme demonstra a Tabela 12.

Tabela 12 – Conversão para as reações de esterificação com 10 min de reação

Amostra	Temperatura de reação (°C)	Tempo Reação (min)	Pico do grupo C=O (ácidos)		Pico do grupo C=O (ésteres)		Total Σ	Ácido restante (%)	Conversão de ésteres (%)
			Nº de Onda (cm ⁻¹)	Intensidade	Nº de Onda (cm ⁻¹)	Intensidade			
Ác. Oleico	100	10	1710,86	0,2754	1741, 72	0,0779	0,3533	78%	22
Branco	100	10	1710,86	0,1835	1741, 72	0,0912	0,2747	67%	33
NFC/GP	100	10	1710,86	0,1263	1741, 72	0,0437	0,17	74%	26
NFC/GO	100	10	1710,86	0,2794	1741, 72	0,10703	0,38643	72%	28
NFC/GPS – ác. sulfanílico	100	10	1710,86	0,1162	1741, 72	0,075	0,1912	61%	39
NFC/GOS – ác. sulfanílico	100	10	1710,86	0,2031	1741, 72	0,0897	0,2928	69%	31
NFC/GPS – ác. sulfúrico	100	10	1710,86	0,1847	1741, 72	0,0627	0,2474	75%	25
NFC/GOS – ác. sulfúrico	100	10	1710,86	0,2954	1741, 72	0,1107	0,4061	73%	27
NFC/GPS – SDBS	100	10	1710,86	0,2331	1741, 72	0,0836	0,3167	74%	26
NFC/GOS – SDBS	100	10	1710,86	0,4809	1741, 72	0,1954	0,6763	71%	29

Fonte: O autor (2023)

A partir da análise dos dados da tabela, notou-se que as maiores conversões das amostras sulfonados foram as amostras sulfonadas com ácido sulfanílico, de 39% para a amostra que utilizou o aerogel NFC/GPS – ácido sulfanílico e de 31% para a amostra que utilizou o aerogel NFC/GOS – ácido sulfanílico. As conversões alcançadas, se encontram distantes daquela alcançada por Lima (2018) de 70,5 % sob as mesmas condições. Ressalta-se também, que a reação de esterificação, conduzida sem nenhum catalisador (branco), apresentou a segunda maior conversão, de 33%, evidenciando a autocatálise da reação. Nessa reação de autocatálise, o oleato de metila pode ser protonado pelo ácido oleico e o íon éster protonado pode então reagir com outra molécula de álcool por um mecanismo de ataque nucleofílico, onde o álcool atua como nucleófilo. Isso resulta na formação de um novo éster e regeneração do ácido carboxílico (Kothe, 2019). Para análise mais precisa das conversões obtidas, realizou-se também a análise de CG - FID a fim de confirmar quantitativamente a conversão a oleato de metila, de acordo com a Tabela 13.

Tabela 13 – Análise de cromatografia gasosa para a conversão de oleato de metila

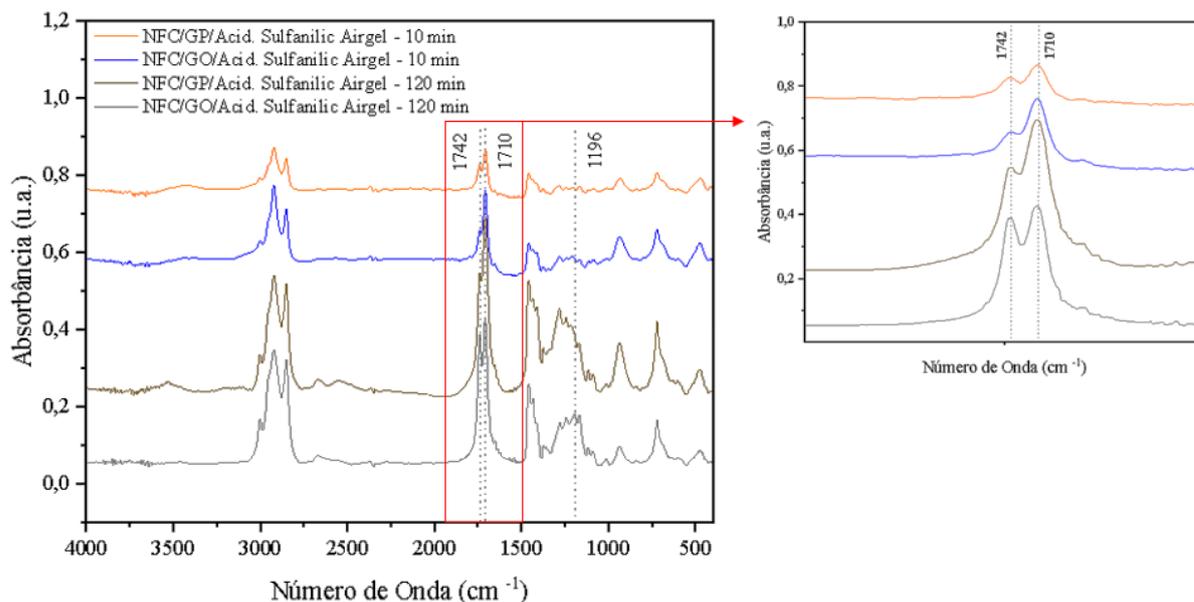
Amostras	% Conversão em Oleato de Metila (m/m)
Ácido Oleico	0
Branco	5,3
NFC/GP	1,9
NFC/GO	1,7
NFC/GPS – ác. sulfanílico	25,3
NFC/GOS – ác. sulfanílico	14,1
NFC/GPS – ác. sulfúrico	1,8
NFC/GOS – ác. sulfúrico	7,4
NFC/GPS - SDBS	2,2
NFC/GOS - SDBS	1,4

Fonte: Laboratório de Pesquisas em Materiais de Separação e Cromatografia (2023)

A partir da análise de CG - FID, demonstrou-se que as amostras de biodiesel obtidas com os aerogéis NFC/GPS – ác. sulfanílico e NFC/GOS – ác. sulfanílico alcançaram as maiores conversões, de respectivamente, 25,3% e 14,1%, de maneira semelhante para a análise de FTIR. De acordo com Lima (2018), que realizou experimentos de esterificação com aquecimento convencional, razão metanol: ácido oleico 1:10, temperatura de 100 °C, tempo de 4 h e carregamento do catalisador de 5% (m/m) para o catalisador de membrana porosa de poliméricos de polissulfona e poliestireno sulfonado, a baixa conversão, além das condições reacionais inadequadas, pode ser devido a reversão da reação, a qual formaria ácido oleico pela hidrólise do éster. Mediante a baixa conversão, decidiu-se investigar a variação de algumas condições da reação de esterificação, como tempo, área de contato do catalisador e temperatura. Para tanto, foram escolhidos para participar dessas novas testagens os catalisadores que apresentaram as maiores conversões nas análises de FTIR e CG.

5.4.1 Análise da variação da condição tempo

Diante dos baixos valores obtidos, decidiu-se incrementar a duração da reação, testando o tempo de 120 min, já que o aumento do tempo pode elevar o valor monetário da produção de biodiesel (Pinheiro, 2018). Para a nova condição de tempo, de 120 min, em comparação com 10 min de reação, construiu-se os espectros da Figura 48.

Figura 48 – Espectro de FTIR das amostras de biodiesel com variação de tempo de 10 min e 120 min

Fonte: O autor (2023)

Com base no espectro construído, calculou-se a quantidade de conversão de ésteres do biodiesel, conforme demonstra a Tabela 14.

Tabela 14 – Conversão para as reações de esterificação com tempos de reação de 10 e 120 min

Amostra	Temperatura de reação (°C)	Tempo Reação (min)	Pico do grupo C=O (ácidos)		Pico do grupo C=O (ésteres)		Total Σ	Ácido restante (%)	Conversão de ésteres (%)
			Nº de Onda (cm ⁻¹)	Intensidade	Nº de Onda (cm ⁻¹)	Intensidade			
NFC/GP – ác. sulfanílico	100	10	1710,86	0,1162	1741,72	0,075	0,1912	61	39
NFC/GO – ác. sulfanílico	100	10	1710,86	0,2031	1741,72	0,0897	0,2928	69	31
NFC/GP – ác. sulfanílico	100	120	1710,86	0,4615	1741,72	0,3119	0,7734	60	40
NFC/GO – ác. sulfanílico	100	120	1710,86	0,3708	1741,72	0,33999	0,71079	52	48

Fonte: O autor (2023)

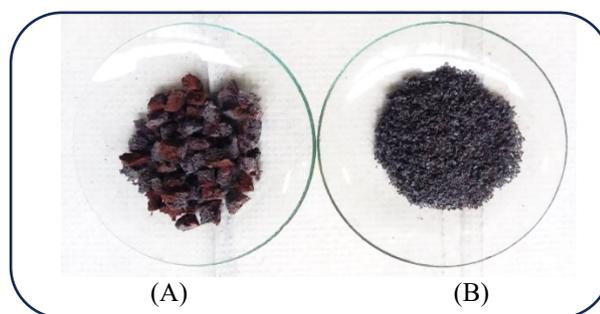
Em primeira análise, é evidente que com o aumento do tempo, ambas as amostras tiveram aumento em sua conversão de ésteres, mas não de maneira tão significativa. Ilgen (2014), em seus estudos sobre a reação de esterificação com ácido oleico, utilizando a razão metanol: ácido oleico de 3:1, temperatura de 100 °C, tempo de 2 h e carregamento de 15% de

catalisador sólido divinilbenzeno sulfonado/copolímero, descreve que a reação é rápida nos primeiros 120 min e, posteriormente, se torna mais lenta. Em seus resultados, variando-se o tempo de 60 min para 120 min, ocorre o aumento da conversão de 56,3% para 85,7%, respectivamente. Com o aumento do tempo para 360 min e 480 min conseguiu as conversões de 96,8% e 99%. Dada a observação do autor quanto ao rendimento significativo alcançado em 120 min de reação, optou-se por explorar a variação de outras condições.

5.4.2 Análise da variação da condição área superficial

Como a variação do tempo não alcançou um resultado satisfatório de conversão em biodiesel, estudou-se o aumento da superfície de contato do catalisador com a mistura de ácido oleico com metanol, pois a maior exposição da superfície do catalisador à mistura reacional significa uma maior quantidade de sítios ativos disponíveis. Para aumentar a superfície de contato, moeu-se os catalisadores separadamente em um micro de facas, com na tela mesh 10 = 1,7mm. A diferença entre o catalisador em pedaços e o catalisador moído pode ser observada na Figura 49.

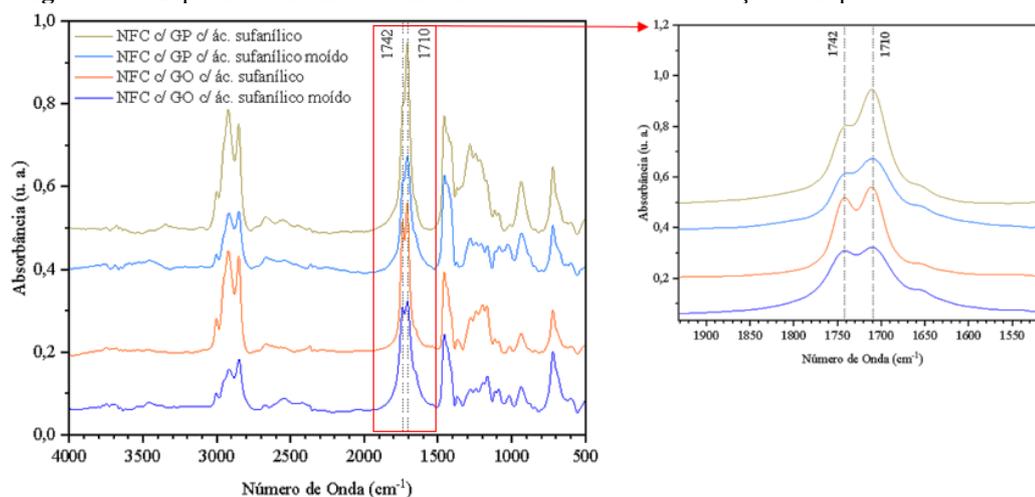
Figura 49 – Aerogel NFC/GP antes e após o processo de moagem



(A) Aerogel NFC/GP antes de ser moído
(B) Aerogel NFC/GP após ser moído

Fonte: O autor (2023)

Para a nova condição de aumento da superfície de contato do catalisador, realizadas em 120 min de reação, obteve-se os espectros da Figura 50.

Figura 50 – Espectro de FTIR das amostras de biodiesel com variação da superfície de contato

Fonte: O autor (2023)

A partir do espectro obtido, calculou-se a quantidade de conversão de ésteres do biodiesel, de acordo com a Tabela 15.

Tabela 15 – Conversões para as reações de esterificação com grafite em pedaços e moído

Amostra	Temperatura de reação (°C)	Tempo Reação (min)	Pico do grupo C=O (ácidos)		Pico do grupo C=O (ésteres)		Total Σ	Ácido restante (%)	Conversão de ésteres (%)
			Nº de Onda (cm ⁻¹)	Intensidade	Nº de Onda (cm ⁻¹)	Intensidade			
NFC/GP – ácido sulfanílico	100	120	1710,86	0,4615	1741,72	0,3119	0,7734	60	40
NFC/GO – ácido sulfanílico	100	120	1710,86	0,3708	1741,72	0,33999	0,71079	52	48
NFC/GP – ácido sulfanílico/moído	100	120	1710,86	0,2755	1741,72	0,2163	0,4918	56	44
NFC/GO – ácido sulfanílico/moído	100	120	1710,86	0,2605	1741,72	0,248	0,5085	51	49

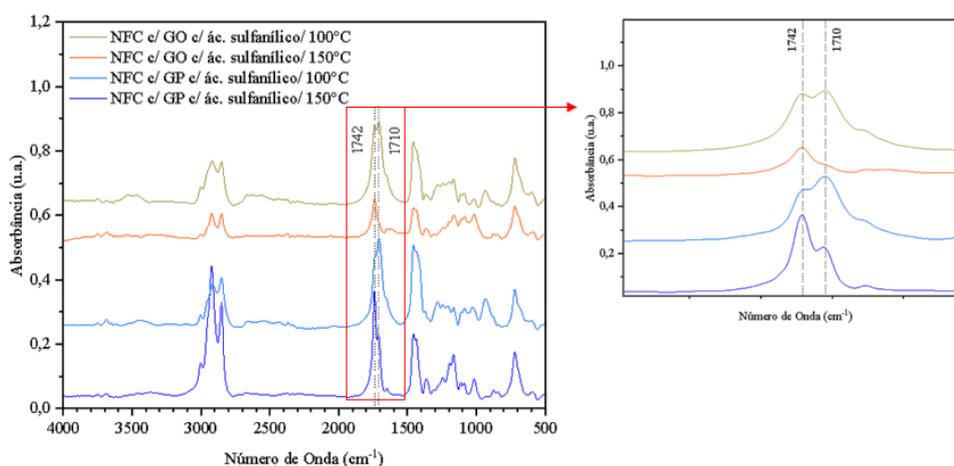
Fonte: O autor (2023)

Com os novos resultados de conversão, percebeu-se que o aumento da área de contato aumentou de forma pouco significativa as conversões, o que comprova que o material possui boa rugosidade. Esse aumento pouco significativo da conversão está em desacordo com o trabalho de Zhu *et al.* (2024), que a partir de seus estudos envolvendo o aumento da área de contato do leito catalítico de 40 mm para 120 mm, conseguiu uma conversão superior de 97,3%. Nesse sentido, a elevação não significativa da conversão indica uma menor quantidade de sítios ativos disponíveis.

5.4.3 Análise da variação da condição temperatura

Como a variação da área de contato não alcançou um aumento significativo de conversão em biodiesel, resolveu-se também estudar a variação da condição de temperatura, devido ao caráter endotérmico da reação (Ilgen, 2014). Entende-se que a variação da temperatura deve ser pensada de forma que não encareça tanto o processo de esterificação, por conseguinte, ela foi variada de 100°C para 150°C. Assim, para a nova condição de tempo, de 150°C, em comparação com 100°C, construiu-se os espectros da Figura 51.

Figura 51 – Espectro de FTIR das amostras de biodiesel com variação da temperatura de 100°C e 150°C



Fonte: O autor (2023)

Partindo-se do espectro obtido, fez-se possível calcular a quantidade de conversão ésteres do biodiesel, conforme demonstra a Tabela 16.

Tabela 16 – Conversões para as reações de esterificação com temperaturas de 100°C e 150 °C

Amostra	Temperatura de reação (°C)	Tempo Reação (min)	Pico do grupo C=O (ácidos)		Pico do grupo C=O (ésteres)		Total Σ	Ácido restante (%)	Conversão de ésteres (%)
			Nº de Onda (cm ⁻¹)	Intensidade	Nº de Onda (cm ⁻¹)	Intensidade			
NFC/GP – ác. sulfanílico	100	120	1710,86	0,4615	1741,72	0,3119	0,7734	60	40
NFC/GO – ác. sulfanílico	100	120	1710,86	0,3708	1741,72	0,33999	0,71079	52	48
NFC/GP – ác. sulfanílico	150	120	1710,86	0,1885	1741,72	0,3279	0,5164	37	63
NFC/GPO – ác. sulfanílico	150	120	1710,86	0,0524	1741,72	0,1235	0,1759	30	70

Fonte: O autor (2023)

De acordo com a Tabela 16, é perceptível que a condição mais significativa para a reação de esterificação é a temperatura, pois o seu aumento de 100°C para 150°C aumentou consideradamente a conversão de ésteres, obtendo os valores de 63% para o biodiesel produzido com o aerogel NFC/GPS – ác. sulfanílico e 70% para a amostra esterificada juntamente ao aerogel NFC/GPO – ác. sulfanílico. Dessa maneira, entende-se que a elevação da temperatura proporciona melhora na conversão em biodiesel, causada pelo favorecimento cinético, pois as moléculas têm mais energia cinética e colidem com mais frequência e com maior energia, o que aumenta a probabilidade de reação. Também, compreende-se que a elevação da temperatura favorece termodinamicamente a reação, devido ao deslocamento do equilíbrio da reação para o lado dos produtos.

Considerando-se algumas conversões encontradas no referencial teórico deste trabalho, a máxima conversão de 70% encontrada nesse estudo, mostrou-se menor que aquelas encontradas por Lima (2018), Ilgen (2014) e Costa *et al.* (2019), de respectivamente, 95,8%, 96,8% e 79,8% de conversão para os catalisadores correspondentes de membrana de poliméricos de polissulfona e poliestireno sulfonado, divinilbenzeno sulfonado/copolímero de estireno, assim como, AISBA-15-ZrO₂. Por outro lado, mostrou-se maior que as conversões encontradas por Costa *et al.* (2019), de 55,5% e 68,2% para os catalisadores correspondentes de SBA-15 e AISBA-15.

Concluindo-se a análise da conversão de biodiesel mediante a utilização de diferentes catalisadores produzidos, observou-se que, entre as condições de tempo, área de contato e temperatura, apenas a temperatura revelou-se significativa nas condições reacionais analisadas. Dessa forma, fica evidente que a otimização das condições reacionais, com um foco particular na temperatura, é essencial para alcançar maiores rendimentos na produção de biodiesel.

6 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos, é possível afirmar a produção e caracterização de um catalisador ácido em forma de aerogel de nanofibras de celulose. A reação de inserção de grupos oxigenados ocorreu mediante oxidação de alcóois primários contido no GP. A sulfonação com ácido sulfanílico ocorreu pela diazotação do 4-BDS e, posterior, ligação com o grupo OH, presentes na superfície do GO. A sulfonação com ácido sulfúrico foi realizada pelo ataque nucleofílico do grupo SO_3 e a sulfonação com SDBS realizou-se por adsorção física do reagente SDBS pelas forças fracas de Van der Waals na superfície grafítica.

A distribuição do grafite funcionalizado foi aparentemente uniforme por toda a estrutura dos aerogéis e, eles parecem ter gerado estruturas de aerogel desorganizadas, com poros maiores e mais abertos. Assim, as estruturas mais abertas e com poros podem resultar em maior permeação de reagentes em casos de aplicação desses materiais como catalisadores.

A respeito da estrutura grafítica utilizada, concluiu-se sua alta cristalinidade demonstrada pela semelhança com o espectro do grafite pirolítico na espectroscopia Raman. O aumento da proporção de grafite na composição do aerogel promoveu a maior heterogeneidade estrutural, além disso, sua maior proporção foi percebida como um meio para aumentar a afinidade do catalisador com substâncias oleaginosas. Também, avaliando-se os resultados obtidos pela análise ASAP, observa-se que a adição do GP e do grafite funcionalizado aumentou a área superficial dos catalisadores e o diâmetro dos poros.

A oxidação do grafite, evidenciou-se pela identificação dos grupamentos aldeídos, álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos na análise de FTIR e pela diminuição da desordem da estrutura do grafite após ser oxidado, pois com a inserção de grupos oxidados, ocorre uma diminuição do número de ligações duplas, responsáveis pela identificação da banda D do gráfico da análise de Raman. As modificações causadas por oxidação não interferiram na cristalinidade das amostras grafíticas, segundo a análise de DRX.

De maneira geral, as amostras sulfonadas demonstraram nenhuma ou pouca inserção de S, com exceção do GPS – ác. sulfanílico. A baixa porcentagem de S na amostra de GOS – SDBS pode estar relacionada a dessorção do reagente acidificado SDBS por lavagem. As modificações causadas por sulfonação não interferiram na cristalinidade das amostras grafíticas. As amostras funcionalizadas por meio da sulfonação demonstraram aumento do grau qualitativo de desordem da estrutura, devendo-se, principalmente, a incorporação de grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$), sem, entretanto, resultar na perda da simetria da cadeia carbônica.

Para as amostras de GOS foi comprovado sua menor estabilidade eletrostática frente ao GPS, com excessão GOS - SDBS, possivelmente, em decorrência da maior concentração do carboxilato e da solvatação do SDBS pelas moléculas de água, estabilizando, dessa forma, o reagente na solução aquosa. O GOS apresentou maior viscosidade e massa molar viscosimétrica média, em decorrência do maior encurtamento das distâncias intermolecular causadas pelas ligações de hidrogênio. Foi percebido a formação de aglomerados de grafite das amostras NFC/GPS – ác. sulfanílico e NFC/GOS - ác. sulfanílico, tais aglomerados são resultados da maior incorporação de grupos sulfônicos, resultando em maiores caminhos para atuação das forças de Van der Waals, formadas devido a maior ocorrência das ligações de hidrogênio intermoleculares. A maior incorporação de grupos sulfônicos, implica a maior quantidade de sítios catalíticos. Também, com a análise de área superficial e porosidade constatou-se que a maioria das amostras sulfonadas tiveram redução da área superficial, em decorrência da obstrução dos poros e conectividade entre esses causadas pelo processo de sulfonação. Em contrapartida, o aerogel NFC/GOS – ác. sulfanílico apresentou uma alta área superficial, com maior medição de volume e diâmetro de poros, destacando-se que esse catalisador mostra-se como promissor para uma melhor acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos.

A análise de estabilidade térmica demonstrou que o primeiro maior e o segundo maior aumento de estabilidade chegaram a 428 e 451 °C, respectivamente, para as amostras GOS - ácido sulfanílico e GPS – ác. sulfanílico. Admitindo-se que a menor temperatura de degradação da estrutura química da celulose foi de 245,35 °C, pode-se inferir que os catalisadores produzidos teriam estabilidade térmica frente as temperaturas de produção de biodiesel por transesterificação e esterificação.

A respeito das conversões de oleato de metila percebeu-se que entre a variação das condições estudadas, a temperatura foi a mais significativa, devido a reação ser favorecida cineticamente e termodinamicamente. A reação esterificada durante 10 min e 100° C, sem catalisador (branco), demonstrou a conversão de 33% em oleato de metila, indicando a autocatálise da reação mediada pelo ácido carboxílico. As mais altas conversões, envolverem as condições de razão molar metanol: ácido oleico 10:1 (m/m), carregamento de catalisador de 5 % (m/m) em relação a massa do ácido oleico, razão molar metanol: ácido oleico 10:1 (m/m), carregamento de catalisador de 5 % (m/m) em relação a massa do ácido oleico, tempo de 2 h e temperatura de 150°C, chegando a 63% para o biodiesel produzido com o aerogel NFC/GPS – ác. sulfanílico e 70% para a amostra esterificada juntamente ao aerogel NFC/GPO – ác. sulfanílico.

Constata-se que o trabalho desenvolvido atingiu o objetivo de produzir, caracterizar e verificar a potencialidade de catalisadores ácidos na forma de aerogel de nanofibras de celulose para a reação de esterificação com ácido oleico. Assim, o trabalho contribui cientificamente para desenvolver um catalisador ácido para ser utilizado na produção de biodiesel. Dessa forma, para conseguir eficiência do processo com o seu uso, fica evidente a necessidade de otimização das condições reacionais para alcançar maiores rendimentos na produção de biodiesel.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Adição de sílica na composição do catalisador para absorção de água e favorecimento da formação de produtos da reação de esterificação;
- Utilização de novos métodos para congelamento do catalisador, como o congelamento com nitrogênio líquido, anteriormente ao processo de liofilização para a conservação da estrutura porosa do aerogel;
- Dispersão das NFC com o grafite por meio de métodos mais eficientes;
- Avaliação de sorção de ácido oleico e óleo de soja nos catalisadores;
- Medição de ângulo de contato, para investigar a hidrofobicidade dos catalisadores;
- Testes de reuso dos catalisadores;
- Desenvolvimento da proposta mecanista dos catalisadores produzidos na reação de esterificação;
- Execução da reação de esterificação (com aquecimento convencional) com mecanismo de destilação, para separação da água e favorecimento da formação de produtos da reação de esterificação;
- Inclusão de um co-solvente, na reação de esterificação, juntamente ao solvente metanol, para melhorar a solubilidade dos reagentes da reação;
- Condução da reação de esterificação por via etílica;
- Otimização de condições, como tempo, temperatura, razão álcool: material graxo;
- Estudo da influência da maior agitação durante as reações de esterificação e transesterificação;
- Realização da reação de transesterificação, via rota metílica e etílica, utilizando os catalisadores GP – ácido sulfanílico e GO – ácido sulfanílico;
- Análise das características físico-químicas do biodiesel produzido, como as análises de Índice de acidez e Índice de saponificação, para averiguar se as propriedades do biodiesel obtido se enquadram dentro dos padrões de qualidade da ANP.

REFERÊNCIAS

- ALEMÁN, J. V.; CHADWICK, A. V.; HE, J.; HESS, M.; HORIE, K.; JONES, R. G.; KRATOCHVÍL, P.; MEISEL, I.; MITA, I.; MOAD, G.; PENCZEK, S.; STEPTO, R. F. T. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007). *Pure and Applied Chemistry*, [s. l.], v. 79, n. 10, p. 1801–1829, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1351/pac200779101801>>. Acesso em: 11. fev. 2023.
- ALMEIDA, E. C.; SANTOS, N. R.; EDWARDS, E. R. Síntese e caracterização de óxido de grafeno para uso em capacitor eletroquímico. *Revista Ibero-Americana de Humanidades, Ciências e Educação- REASE*. São Paulo, v.7.n.7. jul. 2021. p. 30-42. Disponível em: <<https://doi.org/10.51891/rease.v7i7.1670>>. Acesso em: 05. ago. 2023.
- ALMEIDA, T. dos. S. de. **Estudo da reação de transesterificação de óleo de soja e pinhão-manso por metanolise e etanolise empregando diversos catalisadores**. 2016. Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – UNESP. Programa de pós-graduação em engenharia mecânica. 108 f.
- ALMEIDA, V. F. de.; García-Moreno, P. J.; Guadix, A.; Guadix, E. M. Biodiesel production from mixtures of waste fish oil, palm oil and waste frying oil: Optimization of fuel properties. *Fuel Processing Technology*, v.133, p.152-160. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.01.041>>. Acesso em 15 de julho de 2023.
- ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **NOTA TÉCNICA N° 10/2021** - Especificações Nacionais do Biodiesel (B100).. 2021. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/analise-de-impacto-regulatorio-air/arquivos/1607120-especificacoes-nacionais-do-biodiesel-b100.pdf>>. Acesso em: 10. ago. 2023.
- ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Informações de Mercado** – Biodiesel; 2021. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-debiocombustiveis/biodiesel/biodiesel/informacoes-de-mercado>>. Acesso em: 18. fev. 2021.
- ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Produção de biocombustíveis**. 2022. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/dados-abertos/producao-de-biocombustiveis>>. Acesso em: 05 abr. 2022.
- ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução nº 7, de 19 de março de 2008**; 2012. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=109704>>. Acesso em: 01 fev. 2021.
- AQUINO, R. B. de. **Remoção de CO₂ em argilas bentoníticas e zeólitas zsm-5 modificadas com aminas**. 58f. 2021. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2021. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/bitstream/123456789/21774/1/RafaelBatistaDeAquino_Dissert.pdf>. Acessado em: out. 2023.

ARAKI, J., HIDA, Y. Comparison of methods for quantitative determination of silver content in cellulose nanowhisker/silver nanoparticle hybrids. **Original Paper**, 25, p. 1065–1076. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10570-017-1640-z>>. Acesso em: 10. mai. 2023.

ASSIS, L.M.; ZAVAREZE, E.R.; PRENTICE-HERNÁNDEZ, C.; SOUZA-SOARES, L. A. Revisão: Características de nanopartículas e potenciais aplicações em alimentos. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 15, n. 2, p. 99-109, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1981-67232012005000004>>. Acesso em: 01. jul. 2023.

ATKINS, P.W., Physical Chemistry, **Oxford University Press**, 4th Edition, Oxford, 1990.

AULIN, C.; NETRVAL, J.; WÅGBERG, L.; LINDSTRÖM, T. Aerogels from nanofibrillated cellulose with tunable oleophobicity. **Soft Matter**, v. 6, p. 3298-3305, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c001939a>>. Acesso em: 26 de jul. de 2023.

AZEVEDO, M. A. B. **Diferentes processos de branqueamento da celulose e seus efeitos nas propriedades físicas e cristalinidade**. 158f. 2011. Tese (Doutorado) Ciências – Química, Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/SFSA-95JVPB/1/tese_marco_vs_final.pdf>. Acesso em: 27 de jul. de 2023.

BANIPAL, T. S.; AMANDEEP, K.; BANIPAL, P. K. Physicochemical aspects of the energetics of binding of sulphanilic acid with bovine serum albumin. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. v. 170, p. 214-225, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2016.07.022>>. Acesso em: 19. jul. 2023.

BARCZA, M. V. **Esterificação**. Processos Químicos Industriais III. 2014. Disponível em: <<https://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/1285870/52/Esterificacao.pdf>>. Acesso em 18 de julho de 2023.

BHATIA, S. K., JAGTAP, S. S., BEDEKAR, A. A., BHATIA, R. K., PATEL, A. K., PANT, D., RAJESH BANU, J, RAO, C. V.; KIM, Y. G.; YANG, Y. H. Recent developments in pretreatment technologies on lignocellulosic biomass: effect of key parameters, technological improvements, and challenges. **Bioresource technology**, v. 300, p. 122724, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122724>>. Acesso em: 26 de jul. de 2023.

BIAN, J., PENG, F., PENG, X-P., XIAO, X., PENG, P., XU, F., (2014) Effect of [Emim]Ac pretreatment on the structure and enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse cellulose. **Carbohydrate Polymers**, 100, 211-217. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.02.059>>. Acesso em: 23. jun. 2023.

BORZANI, W.; SCHMIDELL, W.; LIMA, U. A.; AQUARONE, E. Biotecnologia Industrial: Processos Fermentativos Enzimáticos, **Bulcheor**, v. 3, São Paulo, 2001.

_____. BRASIL, **Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005**. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Diário Oficial da União, seção 3, p.18. Brasília, DF, 14 jan. 2005.

____BRASIL. **Resolução nº 3, de 20 de março de 2023**, do Conselho Nacional de Política Energética - CNPE. Dispões sobre a evolução da adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional, e dá outras providências. Brasília, DF: Diário Oficial da União, 2023.

CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais**. 5º ed. Tradução: SOARES, S. M. S. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro, 2002. Disponível em: <<https://brogdomonzao.files.wordpress.com/2013/10/cic3aancia-e-engenharia-de-materiais-uma-introduc3a7c3a3o-william-d-callister-jr.pdf>>. Acesso em 18 de julho de 2022.

CARDOSO, T. S.; SANTOS, R. A. dos; COSTA, R. T. T. da; AVIZ, E. O. de; ARAÚJO, J. F. de, SILVA, A. P. da; FREITAS, M. C. C. de; CORREIA, L. M. A review of the use of heterogeneous catalysts for the production of biodiesel. **Brazilian Applied Science Review**. Curitiba, v. 4, n. 1, p.240-276, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.34115/basrv4n1-016>>. Acesso em 18 de julho de 2023.

CASTRO, W. C. **Transformações estruturais em xerogéis de sílica tratados termicamente**. 2005. 47 f, Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2005.

CERVIN, N. T.; AULIN, C.; LARSSON, P. T.; WÅGBERG, L. Ultra porous nanocellulose aerogels as separation medium for mixtures of oil/water liquids. **Cellulose**, v. 19, p. 401-410, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10570-011-9629-5>>. Acesso em 25. jul. 2023.

CHEN, W.; YU, H.; LI, Q.; LIU, Q.; LIU, Y.; LI, J.. Ultralight and highly flexible aerogels with long cellulose I nanofibers. **Soft Matter**, v. 7, n. 21, p. 10360–10368, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c1sm06179h>>. Acesso em 29. jul. 2023.

CONSONI, D. R. **Morfologia e estrutura dos nódulos de grafite gerados pela dissociação de SiC na sinterização de ligas ferrosas**. 2014. 159f, Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

CORDEIRO, C.S.; SILVA, F. R. Da; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel), **Química Nova**. v. 34, n. 3. p. 477-486. 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000300021>>. Acesso em 17. ago. 2022.

COSTA, B. E. B.; RANGEL, F. C.; CRUZ, R. S. Da. **Esterificação do ácido oleico utilizando aluminossilicato mesoporoso modificado com óxido de zircônio**. v 24, n 1. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1517-707620190001.0660>>. Acesso em 01. set. 2022.

COUTINHO, Maria Eduarda Chacon Paz. **Validação do método de quantificação do dodecilbenzeno sulfonato de sódio (DBSNa) e aplicação em estudo de estabilidade acelerada de sua solução detergente 1, 5%(v/v)**. 2023. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

DALTIN, D. **Tensoativos**: química, propriedades e aplicações. São Paulo: Blucher, 2011.

DECHAKHUMWAT, S.; HONGMANOROM, P.; THUNYARATCHATANON, C.; SMITH, S. M.; BOONYUEN, S.; LUENGNARUEMITCHAI, A.; **Catalytic activity of heterogeneous acid catalysts derived from corncob in the esterification of oleic acid with metanol**. *Renewable Energy* 2020, 148, 897. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.174>>. Acesso em 30. jan. 2023.

DIACENCO, A. A. **Modelagem por elementos finitos de materiais compósitos estruturais incorporando material viscoelástico para o controle passivo de vibração e ruído**. 69f. 2010. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Matérias para Engenharia da Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, Minas Gerais, 2010. Disponível em: <https://repositorio.unifei.edu.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/1403/dissertacao_0036327.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em 18 de julho de 2022.

DOGENSKI, M. **Aerogéis à base de amido: síntese, caracterização e potenciais aplicações**. Dissertação/Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Doutora em Engenharia de Alimentos. 2019. Florianópolis. 150 p.

DUAN, B.; GAO, H.; HE, M.; ZHANG, L. Hydrophobic Modification on Surface of Chitin Sponges for Highly Effective Separation of Oil. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 6, p. 19933 – 19942, 2014. DOI: 10.1021/am505414y. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/am505414y>>. Acesso em: 26 de julho de 2023.

DU, A. ZHOU, B.; ZHANG, Z.; SHEN, J. A special material or a new state of matter: A review and reconsideration of the aerogel. *Materials*, v. 6, p. 941-968, 2013. Doi: doi:10.3390/ma6030941. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/ma6030941>>. Acesso em: 23 ag. de 2023.

DUFRESNE, A. Polysaccharide nano crystal reinforced nanocomposites. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 86, p. 484–494, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1139/v07-152>>. Acesso em: 26 de jul. de 2023.

DUFRESNE, A. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. *Materials Today*, v. 16, p. 220-227, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.06.004>>. Acesso em: 14 de nov. de 2023.

DURÁN, N.; MATTOSO, L.H. C.; MORAIS, P.C. **Nanotecnologia**: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. São Paulo: Artiber, 2006.

EGA, S. P.; SRINIVASAN, P. **Sulfonated rGO from waste dry cell graphite rod and its hybrid with PANI as electrode for supercapacitor**. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 25, p. 2235–2247, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10008-021-04988-w>>. Acesso em: 16 de abr. de 2022.

EMBRAPA Agroenergia. **Estudo prospectivo de óleos vegetais**: o caso da Embrapa Agroenergia / Ana Cristina dos Santos; Priscila Mendes Ferreira; Cecília Lima Lopes; Melissa Braga; Natália Moreno Viana. Brasília, DF, 2022. PDF (107 p.) il. color –

(Documentos / Embrapa Agroenergia, ISSN 2177- 4439; 41). Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/232384/1/-DOC41.pdf>>. Acesso em 15 de julho de 2023.

EPE. Empresa de pesquisa energética. **Análise de conjuntura dos biocombustíveis**: ano 2020. Jul. 2021. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-615/NT-EPE-DPG-SDB-2021-03_Analise_de_Conjuntura_dos_Biocombustiveis_ano_2020.pdf>. Acesso em: 20 fev. 2023.

ESTEVES, Ana Catarina C.; BARROS-TIMMONS, Ana; TRINDADE, Tito. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, p. 798-806, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500020>>. Acesso em: 10. mar. 2023.

FARIA, A. W. **Modelagem por elementos finitos de placas compostas dotadas de sensores e atuadores piezoelétricos: Implementação computacional e avaliação numérica**. 152f. 2006. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

FATTAH, I. M. R.; ONG, H. C.; MAHLIA, T. M. I.; MOFIJUR, M.; SILITONGA, A. S.; RAHMAN, S. M. A.; AHMAD, A. State of the art of catalysts for biodiesel production. **Frontiers in Energy Research**. 8. p. 1-17. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00101>>. Acesso em: 30. jul. 2022.

FERRER, A., FILPPONEN, I., RODRÍGUEZ, A., LAINE, J., & ROJAS, O. J. Valorization of residual Empty Palm Fruit Bunch Fibers (EPFBF) by microfluidization: Production of nanofibrillated cellulose and EPFBF nanopaper. **Bioresource Technology**, n. 125, p. 249–255, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.108>>. Acesso em: 22. set. 2023.

FIGUEIREDO, J. L. Functionalization of porous carbons for catalytic applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v.1, p. 9351-9364, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c3ta10876g>>. Acesso em: 12. jun. 2023.

FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R. The role of surface chemistry in catalysis with carbons. **Catalysis Today**, v.150, p. 2-7, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.04.010>>. Acesso em: 07. set. 2023.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Calouste Gulbenkian, 1987, 2, 25.

FLAUZINO NETO, W. P.; PUTAUX, J. L.; MARIANO, M.; OGAWA, Y.; OTAGURO, H.; PASQUINI, D.; DUFRESNE, A. Comprehensive morphological and structural investigation of cellulose I and II nanocrystals prepared by sulphuric acid hydrolysis†. **The Royal Society of Chemistry Advances**, n. 6, p. 76017–76027, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C6RA16295A>>. Acesso em: 29. out. 2023.

FUJIYAMA, Erik Silva. **Análise de materiais compósitos usando a biblioteca deal.II**. 2019. xi, 59 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Mecânica). Universidade de Brasília, Brasília, 2019.

GABRÝS, T.; FRYCZKOWSKA, B.; BINIÁS, D.; SLUSARCZYK, C.; FABIA, J. Preparation and properties of composite cellulose fibres with the addition of graphene oxide. **Carbohydrate Polymers**, v. 254, n. 11743, p. 1-11, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117436>>. Acesso em: 28. abr. 2023.

GAO, Z.; GAO, Z.; TANG, S. K.; CUI, X.; TIAN S.; ZHANG, M. Efficient mesoporous carbon-based solid catalyst for the esterification of oleic acid. **Fuel**, v. 140, p. 669–676, 2015. Disponível em : <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.012>>. Acesso em: 02. out. 2023.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**. Dissertação – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. 2006. 136 f. Mestrado em Química Inorgânica.

GARCIA, E. E. C. **Nanocompósitos: novas opções em materiais de embalagem**. CETEA Informativo, Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens. ITAL - Instituto de Tecnologia de Alimentos. v. 15, n.1. 2003. Disponível em: <https://ital.agricultura.sp.gov.br/arquivos/cetea/informativo/v15n1/v15n1_artigo1.pdf>. Acesso em: 19. jul. 2023.

GEBREMARIAM, S. N.; MARCHETTI, J. M. Biodiesel production technologies: review. **AIMS Energy**, v. 5, ed. 3: p. 425-457. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.3934/energy.2017.3.425>>. Acesso em: 18. jul. 2023.

GILBERT, H. **Cellulosic polymers: blends and composites**, New York: Hanser, 1994.

GODARD, C.; CLAVER, C; ALBÉNIZ, A. C. Supported Catalysts. **European Journal of Inorganic Chemistry**. 5. 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/ejic.202101024>>. Acesso em: 17. jul. 2023.

GOMES, M. L. M.; MATSUSSHIMA, J. T.; BALDAN, M. R. **Síntese e caracterização de óxido de grafeno e/ou grafeno pelo método de oxidação química da grafite visando suas aplicações como materiais nanoestruturados em capacitores eletroquímicos**. 2016. Relatório final de iniciação científica. 47 f.

GUINET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos - Um Nanomundo a Serviço da Catálise**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

GUO, H.; MEADOR, M. A. B.; MCCORKLE, L.; QUADE, D. J.; GUO, J.; HAMILTON, B.; CAKMAK, M. Tailoring Properties of Cross-Linked Polyimide Aerogels for Better Moisture Resistance, Flexibility, and Strength. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [S. l.], v. 4, n. 10, p. 5422–5429, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/am301347a>>. Acesso em: 17. jun. 2023.

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. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.02.023>>. Acesso em: 07. set. 2023.

ISCUISSATI, V. de B. **Estudo das propriedades físico-químicas de nanocristais de celulose após reação de oxidação utilizando n-oxil-2,2,6,6- tetrametilpiperidina**

(TEMPO). 2020. 55p. Foz do Iguaçu – PR. Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

KALIA, S.; BOUFI, S.; CELLI, A.; KANGO, S. **Nanofibrillated cellulose: surface modification and potential applications.** *Colloid Polymer Science*, v. 292, p. 5–31, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00396-013-3112-9>>. Acesso em: 26. jul. 2023.

KANG, S.; CHANG, J. FAN, J. **One Step Preparation of Sulfonated Solid Catalyst and Its Effect in Esterification Reaction.** *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 22.4. p. 392-397. 2014. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(14\)60058-6](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(14)60058-6)>. Acesso em: 03. out. 2023.

KARAKAN, I.; BENLI, H.; J. The Effect of Sulfonation Treatment on the Structure and Properties of Isotactic Polypropylene Fibers Prior to the Carbonization Stage. **Appl. Polym.** 2012, 123, 3375. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/app.34187>> *Journal of applied polymer science*. v.123, n.6, ss.3375-3389. Acesso em: 04. abr. 2023.

KARIDURAGANAVAR, M; TORVI, A.; MUNAVALLI, B. **A facile route for the preparation of proton exchange membranes using sulfonated side chain graphite oxides and crosslinked sodium alginate for fuel cell.** *Polymer*. p.1-48. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.03.044>>. Acesso em: 20. jun. 2023.

KAW, Autar K. *Mechanics of Composite Materials*, 2. ed. Taylor & Francis Group, LLC. 2006. Disponível em: <https://sarrami.iut.ac.ir/sites/sarrami.iut.ac.ir/files/files_course/01-mechanics_of_composite_materials_sbookfi.org_.pdf>. Acesso em: 18. jul. 2022.

KOTHE, V. **Autocatálise e catálise heterogênea para a produção de ésteres graxos (biodiesel) e levulinato de etila.** 2019. 99f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019. Disponível em: <<https://core.ac.uk/download/588666527.pdf>> Acesso em: 01. nov. 2022.

KISTLER, S. S. Coherent Expanded-Aerogels. **The Journal of Physical Chemistry**, [S. l.], v. 36, n. 1, p. 52–64, 1932. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/j150331a003>>. Acesso em: 29. nov. 2022.

KOOHSARYAN, E.; ANBIA, M. Nanosized and hierarchical zeolites: A short review. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, n. 4, p. 447-467, 2016. Disponível: <[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)61038-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)61038-5)> Acesso em: 24. jul. de 2023.

KRAHL, J.; KNOTHE, G.; MUNACK, A.; RUSCHEL, Y.; SCHRÖDER, O.; HALLIER, E.; WESTPHAL, G.; BÜNGER, J. Comparison of exhaust emissions and their mutagenicity from the combustion of biodiesel, vegetable oil, gas-to-liquid and petrodiesel fuels. **Fuel**, v. 88, n. 6, p. 1064-1069. 2009. Disponível: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.11.015>>. Acesso em: 27. jul. de 2023.

KRAMER, R. K. **Modificação superficial de fibras e microfibras de celulose em suspensão aquosa via automontagem com polissacarídeos iônicos e por meio da enxertia de grupos furânicos.** 2019. 101f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em

Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019. Disponível em: <<https://teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18158/tde-30082019-104626/publico/RicardoKlausKramerDOcorrigida.pdf>>. Acesso em: nov. 2022.

KUCEK, K. T. **Otimização da transesterificação etílica do Óleo de soja em meio alcalino**. 2004. Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química Orgânica, Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná. 124 f.

KUMAR, V. Powdered/Microfibrillated Cellulose. **WO Patent 2002022172**, 23. mai. 2002.

KUMARI, D., SINGH, R. Pretreatment of lignocellulosic wastes for biofuel production: a critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, p. 877-891, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.111>>. Acesso em: 26 de jul. de 2023.

LAGE, L. H. A.; GONÇALVES, R. T.; OLIVEIRA, U. A. de; SALIBA, W. A. Análise dos processos de transesterificação e hidroesterificação na produção de biodiesel. **Journal of Exact Sciences**, v.21, n.3, p.09-14. 2019. Disponível em: <https://www.mastereditora.com.br/periodico/20190912_082812.pdf>. Acesso em 15 de julho de 2023.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous, and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. **Biotechnology Advances**. 28. p. 500-518, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.03.002>>. Acesso em: 25. jul. 2023.

LEE, D. W; LEE, K. Y. Heterogeneous solid acid catalysts for esterification of free fatty acids. **Catalysis Surveys from Asia**. 18. p. 55-74, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10563-014-9166-y>>. Acesso em: 30. ago. 2023.

LEE, J. H; KANG, S. J.; LEE, Y.; NAM, J. D. 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. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00289-009-0222-0>>. Acesso em: 24. fev. 2023.

LI, D.; MÜLLER, M. B.; GILJE, S.; KANER, R. B.; WALLACE, G, G. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. **nature nanotechnology** |VOL 3. 2008. doi:10.1038/nnano.2007.451 . p. 1011-105. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nnano.2007.451>>. Acesso em: 18. jan. 2023.

LI, M.; ZHANG, C.; LU, S.; WU, Z.; YAN, H. Study on porous silk fibroin materials: 3. Influence of repeated freeze–thawing on the structure and properties of porous silk fibroin materials. **Polim. Adv. Tecnol**. V. 13, p. 605-610, 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/pat.159>>. Acesso em: 26. jul. 2023.

LI, N.; WANG, Q.; ULLAH, S.; ZHENG, X.-C.; PENG, Z.-K.; ZHENG, G.-P. Esterification of levulinic acid in the production of fuel additives catalyzed by porous sulfonated carbon derived from pine needle. **Catalysis Communications**, v. 129, p.1-4, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105755>>. Acesso em: 16. mai. 2023.

LI, Y., XING, B., DING, Y., HAN, X., WANG, S. **A critical review of the production and advanced utilization of biochar via selective pyrolysis of lignocellulosic biomass.** *Bioresource Technology*, v. 312, p. 123614, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123614>>. Acesso em: 26. jul. 2023.

LI, Z.; QIU, J.; YUAN, S.; LUO, Q.; PEI, C. Rapidly Degradable and Sustainable Polyhemiaminal Aerogels for Self-Driven Efficient Separation of Oil/Water Mixture. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 56, n. 22, p. 6508–6514, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00312>>. Acesso em: 21. jul. 2023.

LIM, S., YAP, C. Y., PANG, Y. L., WONG, K. H. Biodiesel synthesis from oil palm empty fruit bunch biochar derived heterogeneous solid catalyst using 4-benzenediazonium sulfonate. *Journal of Hazardous Materials*. 390, p. 1-9. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121532>>. Acesso em: 10. dez. 2023.

LIMA, A. P. de. **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.** Uberlândia. 2018. 109 f. Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis da Universidade Federal de Uberlândia. Tese.

LIMA, M. H. A. **Obtenção de nanocelulose a partir da funcionalização de celulose por oxipropilação.** 92 f. Sorocaba – SP. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, 2020.

LIU, C.; CHEN, Z.; CHENG, X.; WANG, Z.; DUAN, X. Preparation and structure analysis of expanded graphite-based composites made by phosphoric acid activation, *Journal of Porous Materials*. v.17, p. 425-428, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10934-009-9303-6>>. Acesso em: 09. nov. 2023.

LIU, F.; MA, X.; LI, H.; WANG, Y.; CUI, P.; GUO, M.; YAXIN, H.; LU, W.; ZHOU, S.; YU, M. Dilute sulfonic acid post functionalized metal organic framework as a heterogeneous acid catalyst for esterification to produce biodiesel. *Fuel*. 266. p. 1-9. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117149>>. Acesso em: 27. ago. 2023.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. da. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 6, 1596-1608, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000600044>>. Acesso em: 15 de jul. 2023.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. - "Caracterização de polímeros: Determinação de peso molecular e análise térmica", *E-papers*, Rio de Janeiro (2001).

MAGALHÃES, W. L. E.; ZANONI, P. R. S.; CLARO, F. C.; MACIEL, G. M. Imobilização de lacase em nanofibrilas de celulose para aplicação em biorrefinaria de lignina. *Comunicado técnico 424*, Colombo, Paraná, 2018. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/190548/1/CT-424-1635-final.pdf>>. Acesso em: 28. jul. 2023.

MANO, E. B.; MENDES, L.C. **Introdução a Polímeros**, 2ª edição. Bulcher, São Paulo, 1999.

MARQUES, E. P.; SILVA, V. D. da.; ALMEIDA, J. de M. S.; COSTA, H. D.; CAVALCANTE, G. H. R.; MARQUES, A. L. B. Metodologia Analítica para Glicerol em Biodiesel: cenário atual. **Cadernos de Pesquisa**, São Luís, v. 18, n. especial, 2012. Publicado em 2012. Disponível em:

<<https://periodicoseletronicos.ufma.br/index.php/cadernosdepesquisa/article/view/744>>.

Acesso em: 15. jul. 2023.

MATEO, W.; LEI, H.; VILLOTA, E.; QIAN, M.; ZHAO, Y.; HUO, E.; ZHANG, Q.; LIN, X., WANG, C. One-step synthesis of biomass-based sulfonated carbon catalyst by direct carbonization-sulfonation for organosolv delignification. **Bioresource Technology**. 319. p. 1-7. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124194>>. Acesso em: 21. out. 2023.

MCNEILY, S. J.; SUNDERLAND, M. R.; LEIGHS, S. J. The utilisation of wool as a catalyst and as a support for catalysts. **Applied Catalysis A, General**. 541, p. 120-140. 2017.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.04.021>>. Acesso em: 17. mar. 2023.

MEDEIROS, M. A. R. **Propriedades mecânicas de compósitos de PVC reciclado reforçados com fibras de sisal e de nylon 6**. 2006. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia Ambiental Urbana, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2006.

MIYURANGA, K. A.V.; ARACHCHIGE, U. P. R.; MARSO, T. M. M.; SAMARAKOON, G. Biodiesel Production through the Transesterification of Waste Cooking Oil over Typical Heterogeneous Base or Acid Catalysts. **Catalysts**. 2023. v. 13, n. 3. p.546. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/catal13030546>>. Acesso em: 28. mai. 2023.

MOREIRA, Anderson FS et al. Conversão Catalítica do Ácido Levulínico em Produtos de maior Valor Agregado: Rotas Sustentáveis para Produção de Ésteres. **Revista Virtual de Química**, v. 14, n. 3, 2022.

MUNAVALI, B.; TORVI, A.; KARIDURAGANAVAR, M. A facile route for the preparation of proton exchange membranes using sulfonated side chain graphite oxides and crosslinked sodium alginate for fuel cell. **Polymer**. 42. p. 293-309. 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.03.044>>. Acesso em: 27. set. 2023.

NACIONAL GRAFITE. **Processo Produtivo**: Concentrano o grafite. Brasil, 2020. Portal. Disponível em: <<https://www.grafite.com/processo-produtivo>>.

NAKAGAITO, A.; KONDO, H.; TAKAGI, H. Cellulose nanofiber aerogel production and applications. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 20, p. 1547–1552, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1177/0731684413494110>>. Acesso em: 14. ago. 2023.

NASCIMENTO, D. M. do. **Hidrogéis “verdes” reforçados com nanocristais e nanofibrilas de celulose**. 60f. 2017. Tese (Doutorado) Química, Centro de Ciências, Departamento de Química, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017. Disponível em:

<<https://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/bitstream/doc/1102211/1/TeseDiego.pdf>>. Acesso em: 28 de jul. de 2023.

NAVARRO, C. I. T. **Caracterização Microestrutural das Fibras Naturais *Etilingera elatior*, *Costus* e *Helicônia bihai***. 76 f. 2011. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

NECHYPORCHUK, O.; BELGACEM, M. N.; BRAS, J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. **Industrial Crops and Products**, 93:2–25, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.016>>. Acesso em: 27. jul. 2023.

NOGUEIRA, S. L.; XAVIER, A. S. **Obtenção, caracterização e funcionalização de nanolâminas de grafeno para remoção de turbidez de efluente têxtil**. In. Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Uberlândia, 2019. Disponível em: <<http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobecic2019/EMN47.pdf>>. Acesso em 19 de julho de 2023.

NONGBE, M. C.; EKOU, T.; EKOU, L.; YAO, K. B.; LE GROGNEC, E.; FELPIN, F. X. Biodiesel production from palm oil using sulfonated graphene catalyst. **Renewable Energy**. 106. p. 135-141. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.01.024>>. Acesso em 16. jul. 2023.

NUNES, T. F. G. **Produção, Caracterização e Aplicação de Nanofibras de Celulose**. 105 f. 2014. Dissertação (Mestrado) - Integrado em engenharia Química, Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2014. Disponível em: <<https://estudogeral.sib.uc.pt/handle/10316/30004>>. Acesso em: 26 de jul. de 2023.

OLIVEIRA, A. E. F.; PEREIRA, A. C.; BETTIO, G. B.; TARLEY, C. R. T. Síntese, estudo e caracterização estrutural da redução térmica e com hidrazina do óxido de grafeno por espectroscopia raman e espectroscopia de infravermelho **Revista Virtual de Química**, v.11, n. 3, p. 866-877, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.21577/1984-6835.20190060>>. Acesso em: 29. mai. 2023.

OLIVEIRA, A. F. de. **Avaliação do desempenho de fibras lignocelulósicas na sorção de óleos e biodiesel**. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Botucatu, 2010.

OLIVEIRA, M. de; POLETTO, M.; SEVERO, T. C. Chemical route for the production of graphene oxide from commercial graphite oxidation. **Interdisciplinary Journal of Applied Science**, Caxias do Sul, v. 3, n. 6, p. 16-20, 2018.

OLIVEIRA, N. A. **Síntese e caracterização de catalisadores Co-Mo e Ni-Mo para hidrodessulfurização suportados em sílica mesoporosa ordenada (SBA-15 e FDU-1)**. 2013. 147 f. Tese de Doutorado. Instituto de Química – Universidade de São Paulo, 2013.

OLIVEIRA, P. B. de. **Produção de aerogel a partir de nanofibras de celulose obtidas de resíduos da indústria moveleira (*pinus elliottii* var. *elliottii*) para sorção de óleos**. 101f. 2017. Dissertação (Mestrado) - Engenharia de Processos, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2017. Disponível em:

<<https://repositorio.ucs.br/xmlui/bitstream/handle/11338/3445/Dissertacao%20Pablo%20Beluck%20de%20Oliveira.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 27 de jul. de 2023.

OLIVEIRA, S. T. G. S. De. **Síntese e caracterização de materiais baseados em heteropoliácido para aplicação em catálise**. 44 f. 2020. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) – Bacharelado em Química Tecnológica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2020. Disponível em: <https://bdm.unb.br/bitstream/10483/29136/1/2020_SthefanyThaysDeOliveira_tcc.pdf>. Acesso em: 08. mai 2023.

PÄÄKKÖ, M.; VAPAAVUORI, J.; SILVENNOINEN, R.; KOSONEN, H.; ANKERFORS, M.; TOM LINDSTRÖM, T.; BERGLUND, L. A.; IKKALA, O. Long and entangled native cellulose I nanofibers allow flexible aerogels and hierarchically porous templates for functionalities. **Soft Matter**, v. 4, p. 2492-2499, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/b810371b>>. Acesso em: 13. fev. 2023.

PACE, G.; MONTES RENDÓN, A.; RODRIGUEZ FUENTES, G. **Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales**. 2000.

PASQUINI, D.; BELGACEM, M. N.; GANDINI, A.; CURVELO, A. A. da S. Surface esterification of cellulose fibers: Characterization by DRIFT and contact angle measurements. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 295, n.1, p. 79-83, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.07.074>>. Acesso em: 04. set. 2022.

PENG, N.; WANG, Y.; YEA, Q.; LIANG, L.; AN, Y.; LIB, Q.; CHANG, C. Biocompatible cellulose-based superabsorbent hydrogels with antimicrobial activity. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 59–64, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.057>>. Acesso em: 27 de jul. de 2023.

PEREIRA, A. L. S. **Aerogéis de nanocelulose funcionalizados para absorção seletiva de solventes orgânicos**. 115f. 2018. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018. Disponível em: <<https://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/bitstream/doc/1102206/1/TeseAndre.pdf>>. Acesso em: 21 de jul. de 2023.

PINHEIRO, J. F. **Otimização Multivariada do Rendimento da Síntese de Biodiesel de Bagaço**. Orientador: Alex Oliveira Barradas Filho. 2018. 78f. Monografia (Bacharel em Química) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018. Disponível em: <https://monografias.ufma.br/jspui/bitstream/123456789/2172/1/JeizaPinheiro.pdf>. Acessado em: 20. nov. 2021.

PINHO, L. de A.; TEIXEIRA, F. L. C. Biodiesel no Brasil: Uma análise da regulação e seus reflexos na diversificação das matérias-primas usadas no processo de produção. **Revista Brasileira de Administração Política**. v. 8, n. 2, p. 141-161, 2015.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. de P.; ANDRADE, J. B. de. Biodiesel: an overview. **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 16, n. 6B, p. 1313-1330, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0103-50532005000800003>>. Acesso em 18. jul. 2023.

RAMAKRISHNA, S., FUJIHARA, K., TEO, W., LIM, T., MA, Z.. An Introduction To Electrospinning And Nanofibers., chapter 1. **Intro duction.**, p. 1–21. World Scientific Publishing Co. Pte. Lda., Singapura, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1142/9789812567611>>. Acesso em 03. set. 2023.

REIS, M. C. dos; GONÇALVES, W.; FREITAS, R. R. de. Panorama Evolutivo da Produção de biocombustíveis no Brasil nos últimos 10 anos. **Brazilian Journal of Production Engineering.** v. 8, n. 3. P. 34-46. 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.47456/bjpe.v8i3.36951>>. Acesso em 04. fev. 2023.

RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O. **Apostila de análises térmicas.** Universidade Federal de Santa Catarina. Santa Catarina, 2002.

RRUFF, database of Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals. **Graphite R050503.** [S. l.], 2022. Disponível em: <<https://rruff.info/>>. Acessado em: nov. 2022.

RUSSEL, J. B. **Química Geral.** v. 2. São Paulo. Makron Books.1994. 1268 p.

SABOYA, R. M. A. **Produção de biodiesel empregando catalisadores nanoestruturados do tipo SBA-15 modificada com Latânio.** 2012. 108 f. Dissertação (Mestrado) Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/3814/1/2012_dis_rmasaboya.pdf>. Acesso em: 08. mai 2022.

SADASIVAN, S. Preparation and characterization of ultrafine silica. **Colloids and Surfaces A,** v. 132, n. 1, 45-52, 1998. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(97\)00148-9](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(97)00148-9)>. Acesso em: 13. abr 2022.

SAMPAIO, J. A.; BRAGA, P. F. A.; DUTRA, A. J. B. Grafita. *In:* LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. (org.). **Rochas & Minerais Industriais:** usos e especificações. 2ª Edição Revisada e Ampliada, Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral/ Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações - CETEM/MCT, 2008. cap. 24, p. 990.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H. de; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Quim. Nova,** v. 35, n. 5, p.1004-1010, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000500025>>. Acesso em: 07 de jun. de 2023.

SANTOS, L. B. B. **Aerogel sustentável baseado em nanocelulose e lignina com propriedades retardantes de chama.** 50f. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Curso de Graduação em Engenharia Aeroespacial, Centro Tecnológico de Joinville, Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2022. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/232576/TCC-SantosLucasBB.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 21 de jul. de 2023.

SANTOS, L. K. dos; CALERA, G. C.; STRINGACI, J. C. T.; VILAÇA, S. M.; VIVIANI, V. E.; FLUMIGNAN, D. F. Estado da arte da aplicação do processo de hidroesterificação na produção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixa qualidade. **Revista Principia,** n.28, edição especial. João Pessoa, 2015.

SHAH, T. N.; RITCHIE, S. M. C. **Esterification catalysis using functionalized membranes.** *Applied Catalysis A: General*, v. 296, p. 12–20, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.06.034>>. Acesso em: 17 de amr. de 2023.

SEHAQUI, H., ZHOU, Q., BERGLUND, L.A. High-porosity aerogels of high specific surface area prepared from nanofibrillated cellulose (NFC). *Composites Science and Technology*, v.71, n.13, p. 1593–1599, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.07.003>>. Acesso em: 27 de jul. de 2023.

SILVA, I. L. A. da. **Propriedades e estrutura de compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas de juta.** 110f. 2014. Tese (Doutorado) - Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, 2014. Disponível em: <https://uenf.br/posgraduacao/engenharia-de-materiais/wp-content/uploads/sites/2/2013/07/Tese-de-Doutorado_Isabela-Leao.pdf>. Acesso em 18 de julho de 2022.

SILVA, M. A. M. da. **Aluminas e misturas alumínas-cerinas como suporte para catalisadores heterogêneos: preparação e caracterização.** 101f. 1996. Dissertação (Mestrado) – Ciências, Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1996. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/76406/104715.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 28 de jul. de 2023.

SILVA, N. de L. da. **Produção de biodiesel: Processo e caracterizações.** 192f. 2010. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2010.

SILVA, T. A. L. **Síntese e caracterização de catalisadores a base de carvão ativado sulfonado para reações de desidratação de xilose à furfural.** 2020. 77f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis, Universidade Federal de Uberlândia – UFU, Uberlândia, 2020.

SILVA, T. A. R. da. **Biodiesel de óleo residual: produção através da transesterificação por metanólise e etanolise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais.** 2011. Trabalho de Conclusão de Curso (Doutorado) - Programa Multi-institucional de Doutorado em Química da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011. Disponível em: <<https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/17506>>. Acessado em: 20 mar. 2021

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G. C; MORRILL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos orgânicos.** 5 ed. Rio de Janeiro, RJ: Editora Guanabara Koogan S.A., 1994.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, v.7, n.4, p. 603-619, 1985.

SANTI, Thais. Nanotecnologia: a oportunidade de crescimento do setor de celulose no mercado. **O Papel: revista mensal de tecnologia em celulose e papel**, v. 78, n. 11, p. 86-88, 2017.

SHINE, Luiza Sanae. **Revisão crítica de técnicas para estudo de propriedades ácido-base de catalisadores heterogêneos**. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2022. Disponível em: <<https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/16796>>. Acesso em: 27. dez. 2023.

SKURTYS, O.; AGUILERA, J. M. Applications of microfluidic devices in food engineering. **Food Biophysics**, v. 3, n. 1, p. 1-15, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11483-007-9043-6>>. Acesso em: 15. nov. 2023.

SOLOMON, O. F.; CIUTA, I. Z. Détermination de la viscosité intrinsèque de solutions de polymères par une simple détermination de la viscosité. **Journal of applied Polymer Science** 6, 683, 1962. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/app.1962.070062414>>. Acesso em: 28. nov. 2023.

SOLOMONS, T. W. **Química Orgânica**, LTC, Rio de Janeiro, ed. 6, v. 2, p. 554, 1996.

SOLOMONS, G. W. T.; FRYHLE, B. C. **Química Orgânica**. v.1, 7 ed., Rio de Janeiro: LTC: 2002.

SOUZA, M. J. B. de. **Desenvolvimento de catalisadores de cobalto e molibdênio suportados em materiais tipo MCM-41 para a hidrodessulfurização de frações de petróleo**. 224f. 2005. Tese (Doutorado) – Engenharia Química, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005. Disponível em: <http://www.nupeg.ufrn.br/documentos_finais/teses_de_doutorado/teses/marcelo.pdf>. Acesso em: 28 de jul. de 2023.

SOUZA, M. V. N. de. Utilização do TEMPO (N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina) na oxidação de álcoois primários e secundários. **Química Nova**. v. 27. n.2. p. 287-292. 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000200019>>. Acesso em: 03. jul. de 2023.

SOUZA, S. F. de. **Obtenção de nanofibras de curauá e aplicação como reforço em compósitos baseados em PVA**. 80f. 2010. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências Agrônômicas da Universidade Estadual Paulista “Júlio De Mesquita Filho”, Câmpus de Botucatu. Botucatu, São Paulo, 2010. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/90547/souza_sf_me_botfca.pdf?sequence=1>. Acesso em: 26 de jul. de 2023.

SUZANO. **Nossa cadeia produtiva**. Site. 2023. Disponível em: <<https://www.suzano.com.br/a-suzano/cadeia-produtiva/>>. Acesso em: 27 de jul. de 2023.

TAO, M.-L., GUAN, H.-Y., WANG, X.-H., LIU, Y.-C., LOUH, R.-F. Fabrication of sulfonated carbon catalyst from biomass waste and its use for glycerol esterification. **Fuel Processing Technology**. 138, p. 355-360. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.06.021>>. Acesso em: 17. mar. 2023.

TICHIT, D.; LHOUTY, M. H.; GUIDA, A.; CHICHE, B. H.; FIGUERAS, F.; AUROUX, A.; BARTALINI, D.; GARRONE, E. Textural Properties and Catalytic Activity of Hydrotalcites. **Journal of Catalysis**, v. 151, ed. 1, p. 50-59, 1995. Disponível em: <<https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1007>>. Acesso em: 24 de jul. de 2023.

VALVERDE, J. M.; CASTELLANOS, A. Fluidization, bubbling and jamming of nanoparticle agglomerates. **Chemical Engineering Science**. v. 62, ed. 23, p. 6947-6956, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.08.050>>. Acesso em: 26 de jul. de 2023.

VIEIRA, S. S. **Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos**. 118 f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

VIEIRA, T. A. **Redução eletroquímica do óxido de grafeno utilizando sistemas de análise por injeção em batelada**. Trabalho de conclusão de curso, 2019. 46 f.

VLNIESKA, V. **Polímeros sulfonados como catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel de óleos e gorduras ácidas**. 2013. 121 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

VOIUTSKII, S. S. **Colloid chemistry**. 1. ed. Moscow: Mir, 1978.

WANG B.; SAIN M. Isolation of nanofibres from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. **Composites Science and Technology**, v. 67, p. 2521-2527, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.12.015>>. Acesso em: 26. jul. 2023.

WANG, D.; MCLAUGHLIN, E.; PFEFFER, R.; LIN, Y. S. **Separation and Purification Technology**, v. 99, p. 28– 35, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1071/EA9880459>>. Acesso em: 18. jun. 2023.

WANG, Y.; LIU, Y.; GU, B. COP: progress, challenges, and outlook. **Advances in atmospheric sciences**. v. 39. p. 1209-1216. 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00376-022-2097-z>>. Acesso em: 26 de jul. de 2023.

WANG, Z.; BARFORD, J. P.; HUI, C. W.; MCKAY, G. Kinetic and equilibrium studies of hydrophilic and hydrophobic rice husk cellulosic fibers used as oil spill sorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 961–969, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.002>>. Acesso em: 22. abr. 2023.

XIONG, X.; YU, I. K. M.; CHEN, S. S.; TSANG, D. C. W.; CAO, L.; SONG, H.; KWON, E. E.; OK, Y. S.; ZHANG, S.; POON, C. S. Sulfonated biochar as acid catalyst for sugar hydrolysis and dehydration. **Catalysis Today**, v. 314, n. 15, p. 52-61, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.034>>. Acesso em: 28. abr. 2023.

XU, C.; CAO, Y.; KUMAR, R.; WU, X.; WANG, X.; SCOTT, K. A polybenzimidazole/sulfonated graphite oxide composite membrane for high temperature

polymer electrolyte membrane fuel cells. **Journal of Materials Chemistry**. n.30, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c1jm11159k>>. Acesso em: 20 mai. 2023.

YU, H.; NIU, S.; BAI, T.; TANG, X.; LU, C. Microwave-assisted preparation of coal-based heterogeneous acid catalyst and its catalytic performance in esterification. **Journal of Cleaner Production**, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.145>>. Acesso em: 19. fev. 2023.

ZANINI, M. **Aerogéis Hidrofóbicos de nanofibras de celulose**. 2016. 82 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, Universidade de Engenharia de Processos, Caxias do Sul, 2016. Disponível em: <<https://repositorio.ucs.br/xmlui/bitstream/handle/11338/1199/Dissertacao%20Marcia%20Zanini.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 17. fev. 2022.

ZHANG, F., REN, H., TONG, G.; DENG, Y. Ultra-lightweight poly (sodium acrylate) modified TEMPO-oxidized cellulose nanofibril aerogel spheres and their superabsorbent properties. **Cellulose**, v. 23, p. 3665-3676, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10570-016-1041-8>>. Acesso em: 26. jul. 2023.

ZHANG, J.; JIANG, W.; JIANG, J.; WU, M.; SHI, Y.; MAO, P.; DENG, Q. **One-Pot Synthesis of Sulfonated Carbon/Palygorskite Solid-Acid Catalyst for the Esterification of Oleic Acid with Methanol**. Vol. 69, n° 3:389-396, 2021. Issue 3. 10.1007/s42860-021-00137-6. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s42860-021-00137-6>>. Acesso em: 23. ago. 2023.

ZHAO, L. Purification of Engineered Graphite for Advanced Application, Stockholm, Sweden, 2022. **Degree project in Materials Science and Engineering**. 41 f. KTH Royal Institute of Technology.

ZHAO, S.; MALFAIT, W. J.; ALBUQUERQUE, N. G.; KOEBEL, M. M.; NYSTROM, G. Biopolymer Aerogels and Foams: Chemistry, Properties, and Applications. **Angewandte Chemie - International Edition**, [s. l.], v. 57, n. 26, p. 7580–7608, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/anie.201709014>>. Acesso em: 14. mai. 2023.

ZHOU, S.; WEI, D.; SHI, H.; FENG, X.; XUE, K.; ZHANG, F.; W. Sodium dodecyl benzene sulfonate functionalized graphene for confined electrochemical growth of metal/oxide nanocomposites for sensing application. **Talanta**, v. 107, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.01.041>>. Acesso em: 21. dez. 2023.

ZHU, J.; JIANG, W.; YUAN, Z.; DING, J. Esterification of tall oil fatty acid catalyzed by Zr⁴⁺- CER in fixed bed membrane reactor. **Renewable Energy**. v. 221, n. 119760, p. 1-13, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.119760>>. Acesso em: 05. jul. 2023.

ZHU, P., KUANG, Y., WEI, Y., LI, F., OU, H., JIANG, F., & CHEN, G. Electrostatic self-assembly enabled flexible paper-based humidity sensor with high sensitivity and superior durability. **Chemical Engineering Journal**. v. 404, n. 127105. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127105>>. Acesso em: 06. jun. 2023.

ZHU, Y.; LI, W.; LU, Y.; ZHANG, T. JAMEEL, H.; CHANG, H.; MA, L. Production of furfural from xylose and corn stover catalyzed by a novel porous carbon solid acid in γ -valerolactone. **RSC Advances**, v.7, p.29916 - 29924, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C7RA03995F>>. Acesso em: 24. nov. 2023.

APÊNDICE A – CÁLCULO DAS MASSAS DE AMOSTRAS DE GRAFITE E GRAFITE FUNCIONALIZADO UTILIZADAS PARA PRODUÇÃO DOS AEROGÉIS

Partindo-se da concentração de 3% (m/m) de NFC contida em solução aquosa, calculou-se a quantidade de NFC existente em 20 g de solução.

$$\begin{array}{l} 100 \text{ g de solução aquosa de NFC} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 3 \text{ g de NFC} \\ 20 \text{ g} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad y \text{ g} \end{array}$$

$$y = 0,6 \text{ g de NFC}$$

Posteriormente, calculou-se a massa de GP necessário para a produção de aerogel com proporção de 10% (m/m) de GP em relação as NFC.

$$\begin{array}{l} 0,6 \text{ g de NFC} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 100\% \\ x \text{ g} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 10\% \end{array}$$

$$z = 0,06 \text{ g de GP}$$

O cálculo da massa de GP necessário para a produção de aerogel com as proporções de 20%, 30%, 40% e 50% se baseou no cálculo que utilizou **proporção de 10% (m/m) de GP em relação as NFC. Assim, com os cálculos realizados, obteve-se as proporções abaixo.**

- **Proporção de 10% (m/m) = 0,6 g;**
- **Proporção de 20% (m/m) = 0,12 g;**
- **Proporção de 30% (m/m) = 0,18 g;**
- **Proporção de 40% (m/m) = 0,24;**
- **Proporção de 50% (m/m) = 0,3 g.**

APÊNDICE B – CÁLCULO DA QUANTIDADE DE ÁCIDO OLEICO, METANOL E CATALISADOR UTILIZADOS NA ESTERIFICAÇÃO

Primeiramente, é necessário descrever as propriedades estequiométricas do metanol e ácido oleico utilizadas no processo de esterificação.

Tabela 17 – Propriedades estequiométricas da reação de esterificação utilizando ácido oleico e metanol

Propriedades Estequiométricas	Ácido Oleico	Metanol
a) Massa Molar (g/mol)	282,46	32,04
b) Razão Molar	1	10
a x b (g/mol)	282,46	320,40

Fonte: O autor (2023)

A partir dos dados apresentados, calculou-se a quantidade de metanol necessária para manter a razão molar metanol: ácido oleico de 10:1, utilizando 10 g de ácido oleico.

$$\begin{array}{l} 282,46 \text{ g/mol de ácido} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 320,4 \text{ g/mol de metanol} \\ 10 \text{ g de ácido oleico} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad x \text{ g de metanol} \\ x = 11,34 \text{ g de metanol} \end{array}$$

Como os reagentes se encontravam na forma líquida, a massa (g) foi convertida para volume (mL). Densidade do ácido oleico: Densidade do metanol:

Para o ácido oleico:

$$\begin{array}{l} 0,895 \text{ g/mL de ácido oleico} = 10 \text{ g} \times \text{volume (mL)} \\ V = 11,1731 \text{ mL} \end{array}$$

Para o metanol:

$$\begin{array}{l} 0,792 \text{ g/mL de metanol} = 11,34 \text{ g} \times \text{volume (mL)} \\ V = 14,3182 \text{ mL} \end{array}$$

Para a massa de catalisador utilizada, considerando o carregamento de catalisador de 5% (m/m) em relação a massa do ácido oleico, utilizou-se o cálculo a seguir:

$$5\% \times 10 \text{ g} = 0,5 \text{ g de catalisador}$$

APÊNDICE C – VALORES DE REFERÊNCIA PARA ANÁLISE DE FTIR

Tabela 18 - Valores de referência para identificação das ligações químicas existentes na FTIR

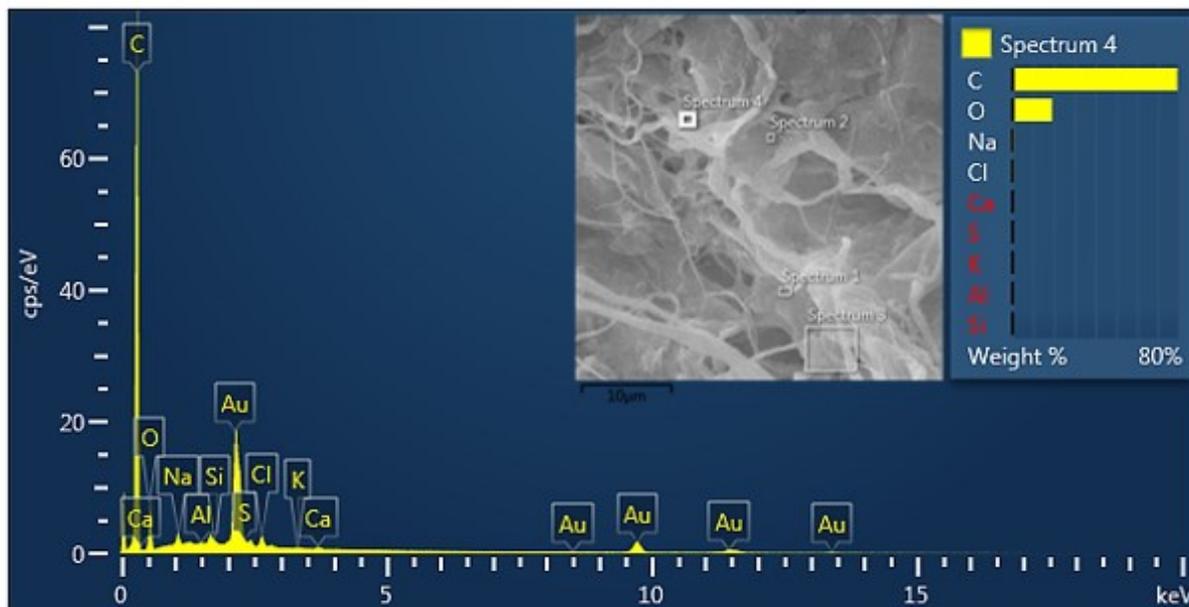
Grupos orgânicos	Valor de referência (cm⁻¹)
Grupamento hidrocarboneto aromático mononuclear	
Deformação angular no plano C-H	1.300-1.000
Grupamento hidrocarboneto aromático polinuclear	
Deformação angular fora do plano C-H	900-675
Deformação axial da ligação C=C	1.600-1.400
Combinação harmônica	2.000 -1.650
Grupamento álcool e fenol	
Deformação axial O-H	3.500-3100
Deformação angular O-H	1.420-1.330
Deformação axial C-O	1.260-1.000
Grupamento aldeído	
Deformação axial C-H	2.830-2.695
Grupamento aldeído em aromáticos	
Deformação axial C-H	2.900
Grupamento ácido carboxílico	
Deformação angular C-O-H	1.440-1.395
Deformação axial C = O	1720 – 1706
Ânion carboxilato	
Deformação axial assimétrica	1650 – 1550
Deformação axial simétrica	1400
Hidroxila livre	
Deformação axial O-H	3.650-3.584
Epóxido	
Deformação axial assimétrica C-O-C	1150 - 1085
Grupamento sulfeto	
Deformação axial C-S	700 -600
Grupamento tiocarbonila	
Deformação axial de C=S	1563-700
Grupamento mercaptan	

Deformação axial S-H	2.600-2.550
Grupamento sulfonato	
Deformação axial S-O-C	1.000-769
Grupamento sulfóxido	
Deformação axial S=O	1.070-1.030
Grupamento ácido sulfônico	
Deformação axial S=O	1.230-1.120

Fonte: Adaptado de Silverstein, Bassler e Morrill (1994)

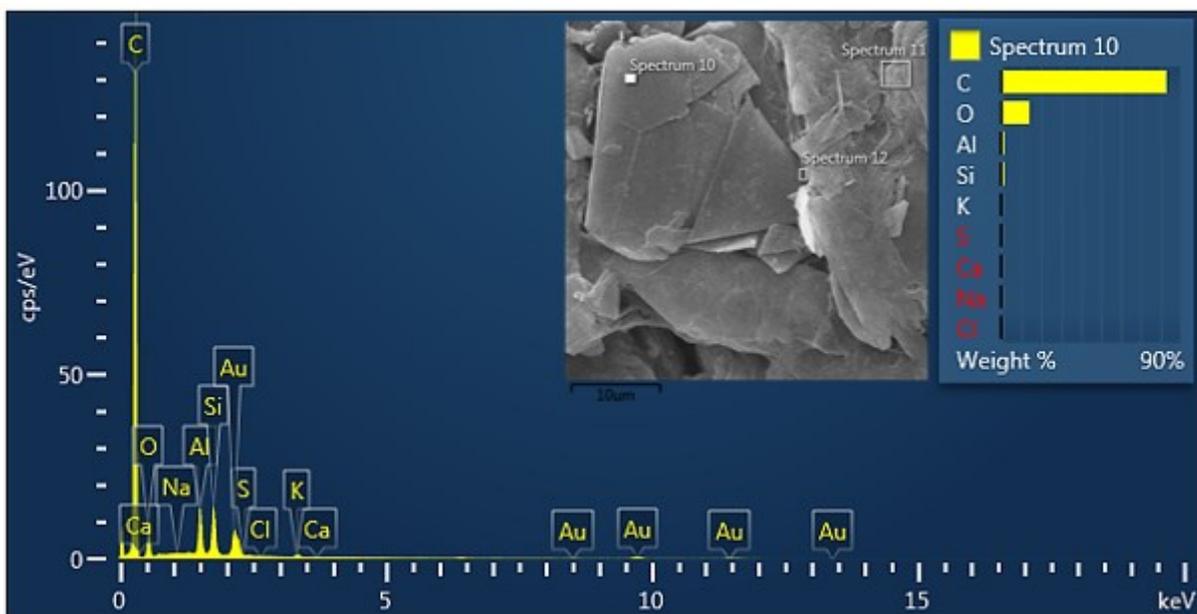
APÊNDICE D – GRÁFICOS DA ANÁLISE DE EDS DOS AEROGÉIS

Figura 52 – Espectro de Elementos da amostra NFC



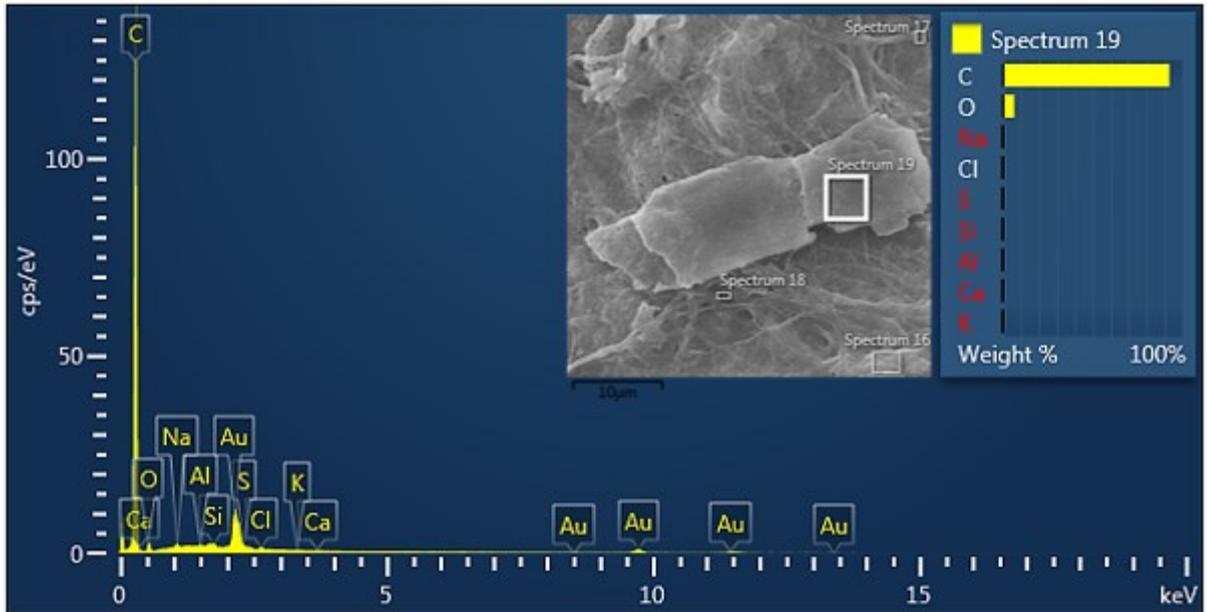
Fonte: O autor (2023)

Figura 53 – Espectro de Elementos da amostra NFC/GP



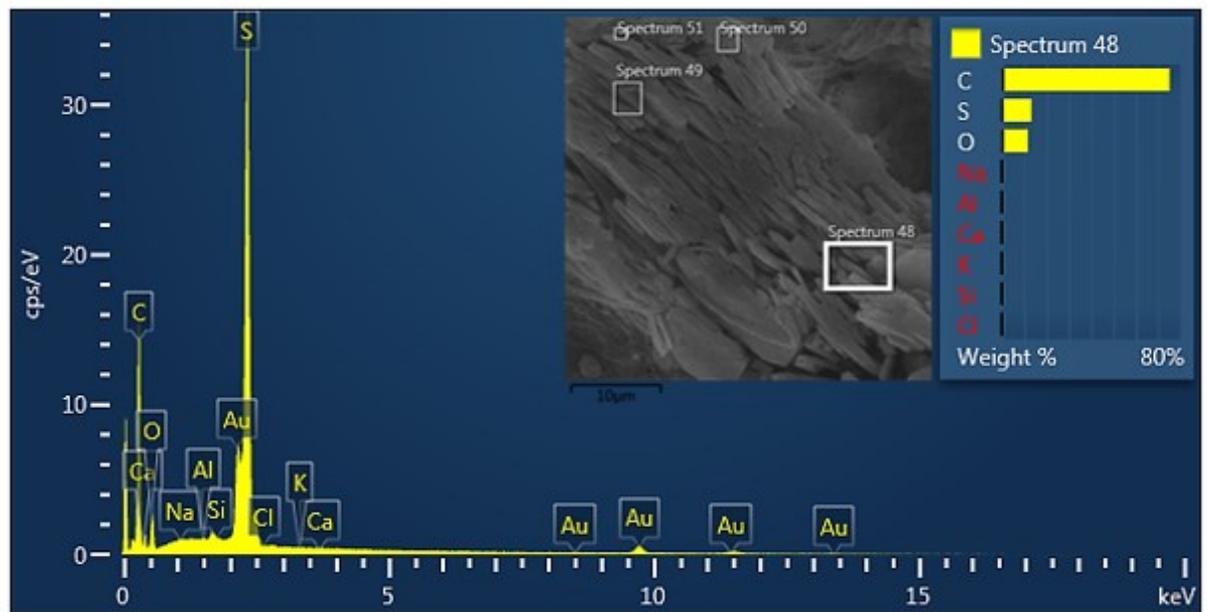
Fonte: O autor (2023)

Figura 54 – Espectro de Elementos da amostra NFC/GO



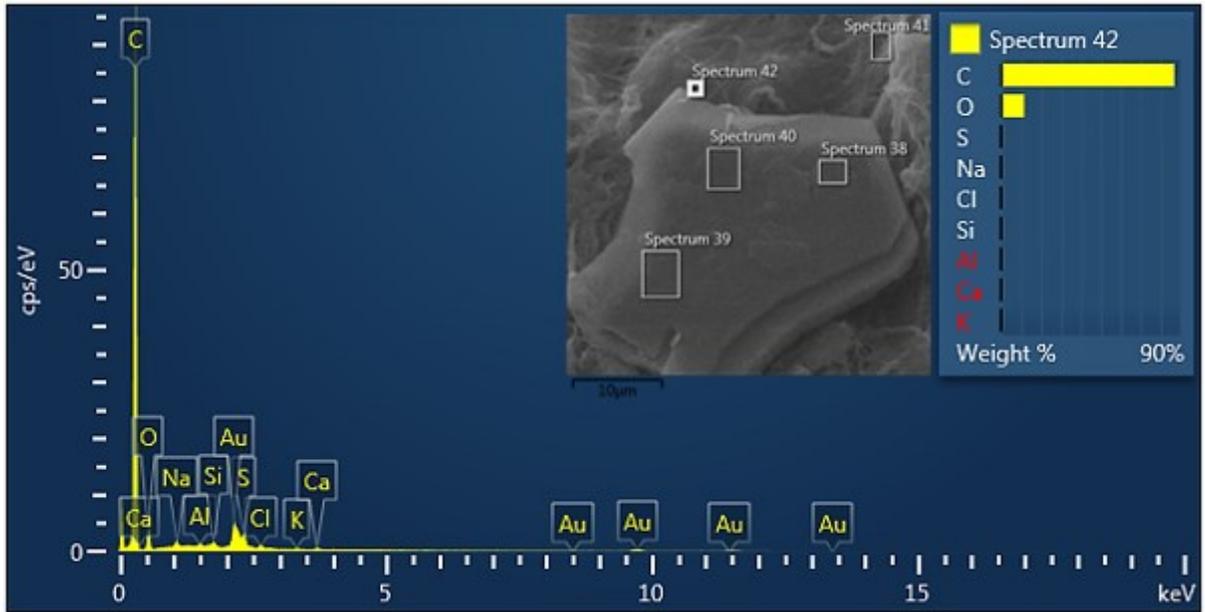
Fonte: O autor (2023)

Figura 55 – Espectro de Elementos da amostra NFC/GPS – ác. sulfanílico



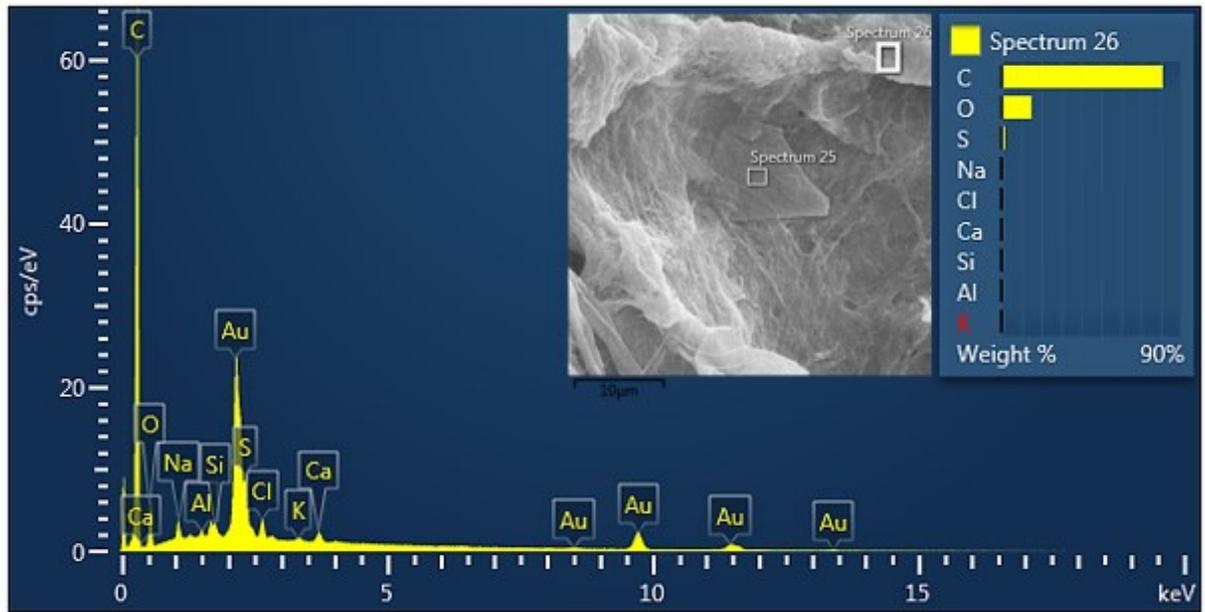
Fonte: O autor (2023)

Figura 56 – Espectro de Elementos da amostra NFC/GOS – ác. sulfanílico



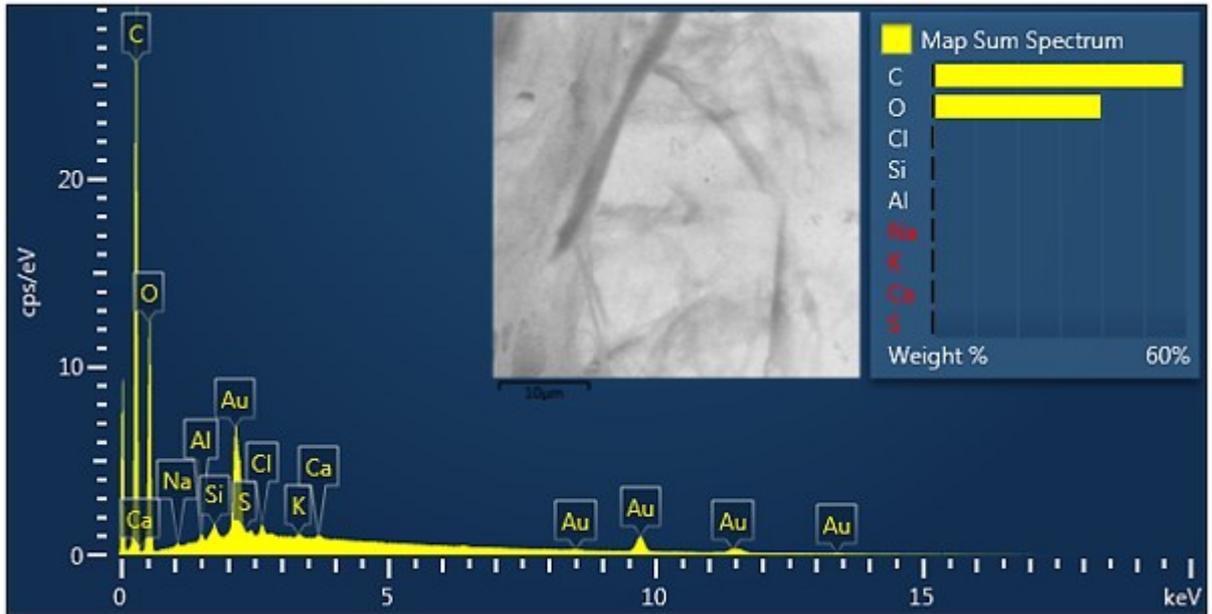
Fonte: O autor (2023)

Figura 57 – Espectro de Elementos da amostra NFC/GPS – ác. sulfúrico



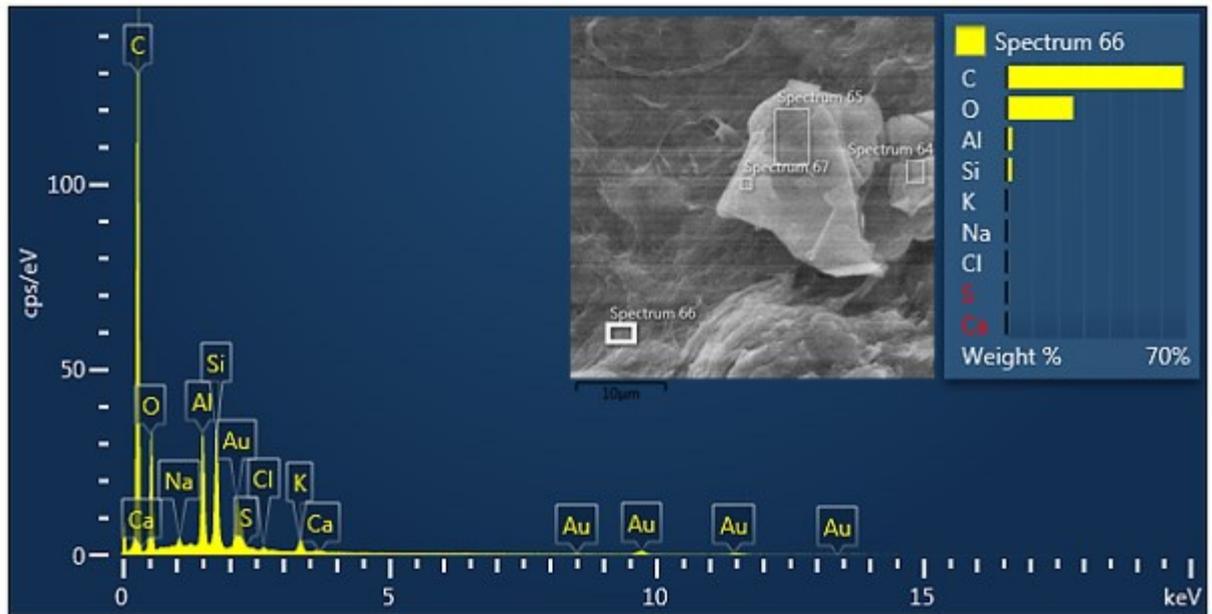
Fonte: O autor (2023)

Figura 58 – Espectro de Elementos da amostra NFC/GOS – ác. sulfúrico



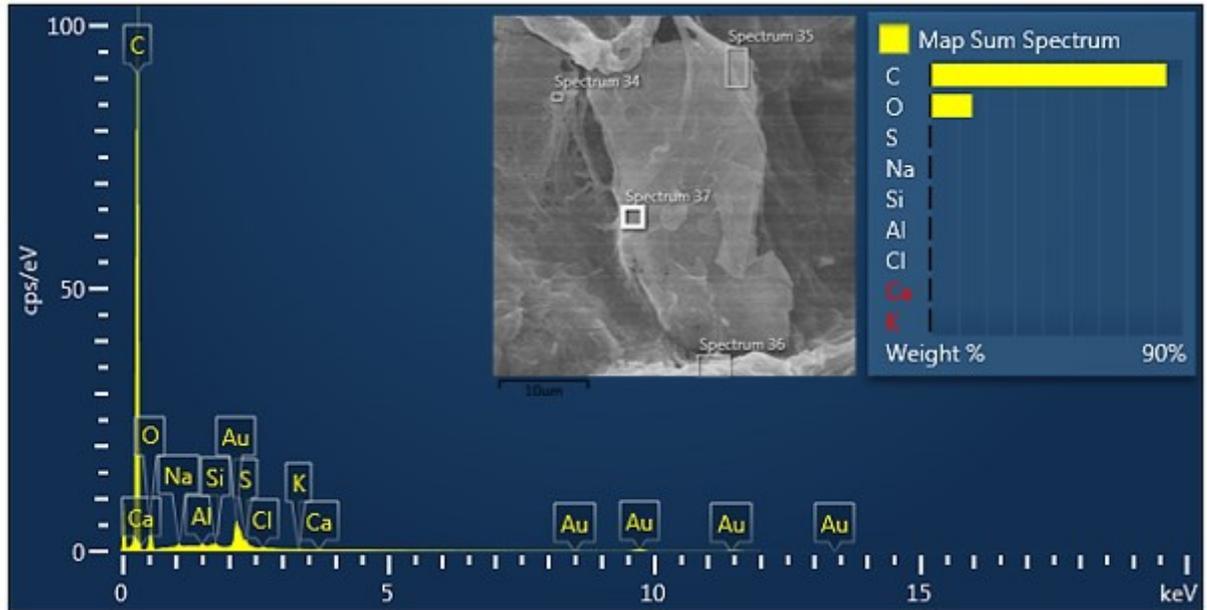
Fonte: O autor (2023)

Figura 59 – Espectro de Elementos da amostra NFC/GPS – SDBS



Fonte: O autor (2023)

Figura 60 – Espectro de Elementos da amostra NFC/GOS – SDBS



Fonte: O autor (2023)

APÊNDICE E – DADOS UTILIZADOS PARA ANÁLISE DE CROMATOGRAFIA GASOSA

As concentrações das soluções de oleato de metila empregadas na construção da curva analítica são apresentadas na Tabela 19.

Tabela 19 - Dados para construção da curva analítica do oleato de metila (OM)

[OM] / $\mu\text{g/mL}$	[PI] / mg/L	$A_{\text{OM}}/A_{\text{PI}}(1)$	$A_{\text{OM}}/A_{\text{PI}}(2)$	$A_{\text{OM}}/A_{\text{PI}}(\text{m\u00e9dia})$
87,4	500	0,2693	0,2655	0,2674
218,5	500	0,3924	0,3991	0,3958
437,0	500	0,8317	0,8343	0,8330
655,5	500	1,2054	1,2201	1,2127
874,0	500	1,6263	1,6372	1,6317
1311,0	500	2,2548	2,2535	2,2541

A_{OM} : \u00e1rea do pico do oleato de metila

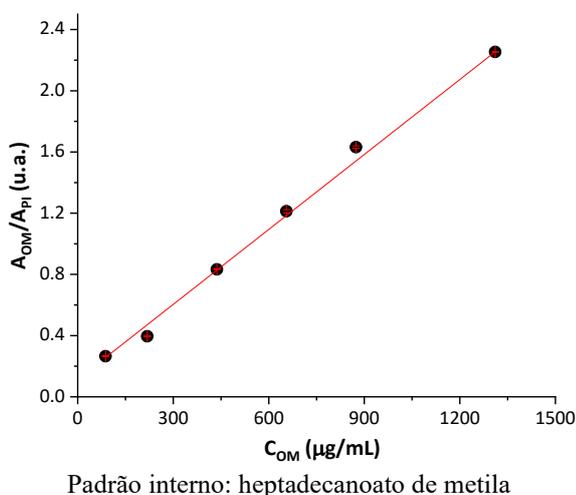
A_{PI} : \u00e1rea do pico do padr\u00e3o interno

$A_{\text{OM}}/A_{\text{PI}}$: raz\u00e3o entre as \u00e1reas do pico do Oleato de Metila e do padr\u00e3o interno (heptadecanoato de metila)

Fonte: O autor (2023)

Elaborou-se uma curva anal\u00edtica para a quantifica\u00e7\u00e3o da concentra\u00e7\u00e3o de oleato de metila gerado no processo de esterifica\u00e7\u00e3o, conforme demonstra a Figura 61.

Figura 61 - Curva anal\u00edtica obtida pelo m\u00e9todo do padr\u00e3o interno para o oleato de metila em n-heptano.



Fonte: Laborat\u00f3rio de Pesquisas em Materiais de Separa\u00e7\u00e3o e Cromatografia (2023)

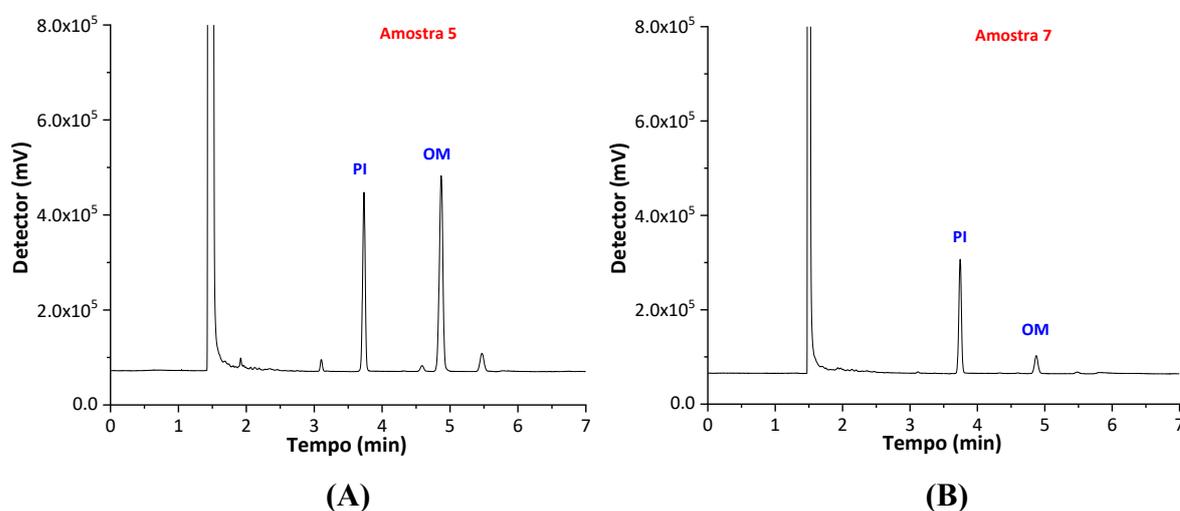
A regressão linear demonstrou uma excelente adaptação aos dados, apresentando um coeficiente de regressão linear de 0,99978, mediante a aplicação do método do padrão interno, como demonstrado na Equação 10.

Equação 10 – Equação da curva analítica obtida pelo padrão interno para o oleato de metila em n-heptano

$$A_{OM}/A_{PI} = 0,00163 * C_{OM} (\mu\text{g/mL}) + 0,11407 \quad (r = 0,99978) \quad (10)$$

Os cromatogramas representativos das amostras podem ser observados na Figura 62.

Figura 62 – Cromatogramas das amostras



(A) Cromatograma do biodiesel obtido com o aerogel NFC/GO

(B) Cromatograma do biodiesel obtido com o aerogel NFC/GOS – ác. sulfanílico

Fonte: Laboratório de Pesquisas em Materiais de Separação e Cromatografia (2023)