



**FACULDADE DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
LICENCIATURA EM ENGENHARIA QUÍMICA**

Trabalho de Licenciatura

**Transesterificação do óleo vegetal usando resina de troca catiónica
modificada**

Autora:

Zenilda Domingos Uchavo

Supervisor:

Prof. Doutor António José Cumbane, Eng^o

Maputo, Junho 2024

UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE
FACULDADE DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
LICENCIATURA EM ENGENHARIA QUÍMICA

Trabalho de Licenciatura

**Transesterificação do óleo vegetal usando resina de troca catiónica
modificada**

Autora:

Zenilda Domingos Uchavo

Supervisor:

Prof. Doutor António José Cumbane, Eng^o

Maputo, Junho 2024



FACULDADE DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
LICENCIATURA EM ENGENHARIA QUÍMICA

TERMO DE ENTREGA DO RELATÓRIO DE TRABALHO DE LICENCIATURA

Declaro que o estudante Zenilda Domingos Uchavo, entregou no dia ____/____/2024 às ____ cópias do seu relatório de Trabalho de Licenciatura intitulado: **Transesterificação do óleo vegetal usando resina de troca catiónica modificada.**

Maputo, ____ de _____ de 2024

A chefe da secretaria

DECLARAÇÃO DE HONRA

Eu, Zenilda Domingos Uchavo, declaro por minha honra que este relatório de trabalho de licenciatura é de minha autoria, e resulta da pesquisa bibliográfica. As experiências realizadas, o tratamento estatístico e interpretação dos resultados foram por mim efectuados. Estudos de outros autores foram usados no presente trabalho e devidamente referenciados de acordo com a Norma do Depósito Legal de Trabalho de Culminação do curso que rege a Faculdade de Engenharia da Universidade Eduardo Mondlane.

Maputo, ____ de _____ de 2024

(Zenilda Domingos Uchavo)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais que incansavelmente lutaram para que eu tivesse sucesso e que esse dia chegasse.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida, pela graça, amor e por permitir que eu me mantenha sempre em pé dianta dos obstáculos, “*Entrai pela porta estreita, porque larga é a porta e espaçoso o caminho que conduz à perdição e muitos são os que seguem por ele*” (Mateus 7, 13).

Aos meus pais por cuidarem de mim e me ensinarem como conduzir na estrada da vida. Em especial ao meu querido pai Domingos Uchavo pelo apoio incondicional durante a jornada académica e a minha amada avozinha Rafa Mondlane que dia e noite ora, pedindo para que o Senhor me proteja e não cesse o seu amor por mim. Aos meus irmãos em especial ao Duval Uchavo e Erzidio Uchavo pelo amor e carinho que depositam em mim. A todos os meus primos que ansiosamente aguardam por mais uma engenheira nas fileiras.

Ao meu supervisor Prof. Dr. António Cumbane, Engenheiro por acreditar, confiar e me motivar em momentos nos quais os desafios me colocavam distante do meu sonho, que a graça de Deus continue transbordando sobre si e que continue iluminando jovens sonhadores tal como eu.

A todos engenheiros do Departamento de Engenharia Química pela excelente formação e me tornarem um potencial para contribuir no desenvolvimento do país, esta pesquisa é fruto de todo trabalho e dedicação que os Doutores Engenheiros depositaram em nós, por isso, ***MUITO OBRIGADA***.

As técnicas do laboratório, aos engenheiros Prof. Dr. Adolfo Condo e Prof. Dr. Fernando Chichango pelas energias positivas e apoio. Aos meus amigos em especial Felizarda Romão, João Magul, Herson Mate, Clésio Nhaduco e Ivan Nhancuae e a aos demais colegas que juntos partilhamos diversos momentos durante a jornada académica.

A todos vocês um profundo e sincero ***KHANIMAMBO!***

“**MULHER**, acredite em si mesma, confie em suas habilidades e nunca pare de aprender. O mundo da engenharia está esperando por suas contribuições.”

RESUMO

O desenvolvimento da tecnologia relacionada com a modificação de superfícies poliméricas tem recebido especial atenção, devido à sua relevância na obtenção de variedades de materiais com propriedades adesivas, que podem ser utilizados em diversas aplicações. Neste sentido, o presente trabalho foi elaborado com o objectivo de preparar polipropileno modificado superficialmente utilizando H_2SO_4 como agente sulfonante, para uso como catalisador na produção do biodiesel. Foi medida a capacidade de troca catiónica e investigada a influência das variáveis temperatura, volume e tempo reacional, com objectivo de identificar as condições óptimas de operação. Os resultados indicaram que este parâmetro fortemente influenciado pela temperatura da reacção, obteve-se 3.158 mmol/g para PPS7 preparado a 120°C, 1 hora e 100 ml de ácido sulfúrico concentrado que é 50 vezes maior que o PPS1 preparado a 70°C, 1h e 50ml de ácido sulfúrico concentrado. O que permitiu o uso do PPS7 como catalisador na conversão do óleo em esteres etílicos em até 40.02% de rendimento em 4 horas a razão molar de 1:12 e 2% m/m de PPS7, revelando assim potencial para reacção de transesterificação e esterificação de óleos vegetais. A cinética da reacção foi investigada comparando-se NaOH e H_2SO_4 com PPS7, a catálise homogénea mostrou ser mais eficiente com constante de velocidade de 0.776/h (NaOH) e 0.175/h (H_2SO_4), mais rápida em relação a catálise utilizando PPS7 com constante de velocidade de 0.068/h.

Palavras-chaves: Resina de troca iónica, Polipropileno, Capacidade de troca catiónica, Catalisador.

ABSTRACT

The modified polymeric surfaces technology development has received special attention, due to its relevance from the point of view of obtaining varieties of materials with adhesive properties that can be used in various applications. In this sense, in the present work it was developed with the objective of preparing superficially modified polypropylene using H_2SO_4 as sulfonate agent, for use as a catalyst in biodiesel production. The cation exchange capacity was measured and the influence of the variables temperature, volume and reaction time were investigated in order to identify the optimal operating conditions. The results indicated that CEC is strongly influenced by the reaction temperature about 3.158 mmol/g was obtained for PPS7 prepared at 120°C, 1 hour and 100 ml of concentrated sulfuric acid which is 50 times higher than PPS1 prepared at 70°C, 1h and 50ml of concentrated sulfuric acid. This has allowed the use of PPS7 as a catalyst in the conversion of oil into ethyl esters at a conversion of 40.02% in 4 hours at a molar ratio of 1:12 and 2% w/w of PPS7, thus revealing potential for transesterification reaction and esterification of vegetable oils. The kinetics of the reaction were investigated by comparing NaOH and H_2SO_4 with PPS7. Homogeneous catalysts have shown to be more efficient with rate constant of 0.776/h (NaOH) and 0.175/h (H_2SO_4), faster than catalysis using PPS7 with rate constant of 0.068/h.

Keywords: Ion Exchange Resin, Polypropylene, Cation Exchange Capacity, Catalyst.

ÍNDICE

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO	1
1.1. Objectivos	3
1.2. Justificativa.....	3
1.3. Metodologia.....	4
CAPÍTULO II: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Biodiesel.....	5
2.1.1. Vantagens	8
2.1.2. Desvantagens.....	8
2.2. Produção do biodiesel por transesterificação.....	9
2.2.1. Variáveis que afectam a produção do biodiesel	10
2.2.1.1. Tipo de álcool	10
2.2.1.2. Razão molar álcool/ óleo	11
2.2.1.3. Temperatura	11
2.2.1.4. Tempo	11
2.2.1.5. Tipo de catalisador	11
2.3. Catálise em recção de produção de biodiesel.....	12
2.3.1. Catálise homogénea.....	12
2.3.2. Catálise heterogénea.....	14
2.4. Estudo da cinética da reacção de transesterificação	15
2.5. Resinas de troca iónica.....	16
2.5.1. Classificação das resinas de troca iónica	17
2.6. Sulfonação de superfícies poliméricas	18
2.6.1. Aspectos gerais	18
2.6.2. Sulfonação do polipropileno	19
CAPÍTULO III: METODOLOGIA EXPERIMENTAL	23
3.1. Métodos	23

3.1.1. Preparação da amostra	23
3.1.2. Planeamento estatístico dos ensaios laboratoriais para a preparação do polipropileno sulfonado.....	25
3.1.3. Preparação do polipropileno sulfonado	25
3.1.4. Determinação da capacidade de troca catiónica (CTC)	28
3.1.5. Produção do biodiesel utilizando polipropileno sulfonado como catalisador.	28
3.1.6. Determinação da constante de velocidade da reacção	30
CAPÍTULO IV: ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	31
4.1. Distribuição granulométrica do polipropileno.....	31
4.2. Sulfonação do Polipropileno.....	31
4.3. Avaliação da capacidade de troca catiónica	33
4.3.1. Influência do tempo e temperatura de reacção na CTC do PPS.....	35
4.3.2. Influência do volume e tempo da reacção na CTC do PPS.....	35
4.3.3. Influência do volume e temperatura da reacção na CTC do PPS	36
4.4. Avaliação potencial do uso de polipropileno sulfonado como catalisador na produção do biodiesel.....	37
4.4.1. Efeito da razão molar óleo/ etanol na produção do biodiesel	38
4.4.2. Efeito da quantidade do catalisador na produção do biodiesel.....	39
4.4.3. Efeito do tempo de reacção na produção do biodiesel.....	39
4.4.4. Estudos comparativos dos diferentes tipos de catalisadores	40
CAPÍTULO V: CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	43
5.1. Conclusões	43
5.2. Recomendações	44
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	45

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AGL's	Ácidos graxos livres
ASTM	Sociedade americana de testes e materiais
BHA	Butil-hidroxi-anisol
BHT	Butil-hidroxi-tolueno
CTC	Capacidade de troca catiónica
CO ₂	Dióxido de carbono
CO	Monóxido de carbono
C ₃ H ₆	Propeno
ds	Diâmetro de Sauter
EN	Norma europeia
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
H ₂ O	Água
HSO ₃	Ácido sulfónico
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
IEA	Agência internacional de energia
ISO	Organização internacional de normalização
k	Constante de velocidade
KOH	Hidróxido de potássio
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxidos de sódio
NO _x	Óxidos de nitrogénio
PAA	Poli (ácido acrílico)
PAH	Poli (alilamina de cloridrato)
PEI	Polietilenimina
PP	Polipropileno
PPS	Polipropileno sulfonado
PVS	Poli (vinil sulfónico)
(PS-DVB) S	Poli (estireno devinilbenzeno) sulfonado
PSS	Poliestireno sulfonado
TGA	Análise termogravimétrica
R	Rendimento

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ciclo do biodiesel	5
Figura 2: Estrutura química de éster metílico de ácido graxo	6
Figura 3: Molécula de triglicerídeo do óleo de soja	6
Figura 4: Reação de transesterificação dos triacilglicerol	9
Figura 5: Reação de saponificação de um ácido graxo.....	10
Figura 6: Reação de hidrólise do biodiesel.	10
Figura 7: Mecanismo da reação de transesterificação básica.....	13
Figura 8: Mecanismo da reação de transesterificação ácida	13
Figura 9: Reacção de transesterificação	15
Figura 10: Estrutura de uma resina troca catiónica e aniónica.....	16
Figura 11: Estruturas de resinas de troca iónica.	16
Figura 12: estruturas de resinas de troca iónica	17
Figura 13: Sulfonação heterogénea do copolimero estireno DVB.....	18
Figura 14: Polimerização do polipropileno	19
Figura 15: Mecanismo de sulfonação do PP	20
Figura 16: Mecanismo de sulfonação do polipropileno	21
Figura 17: Restruturação do β - sultona.....	21
Figura 18: Álcool secundário.....	22
Figura 19: Amostras de polipropileno em paletas (A) e triturado(B).....	23
Figura 20: Equipamentos utilizados: Moinho de martelos (A) e crivos (B)	24
Figura 21: Sistema(A) e progresso (B e C) da reação de sulfonação do polipropileno.	26
Figura 22: Amostras do polipropileno sulfonado.	26
Figura 23: Fluxograma do processo de sulfonação do polipropileno.	27
Figura 24: Sistema montado para síntese do biodiesel.....	29
Figura 25: Biodiesel (A) e óleo vegetal (B).....	29
Figura 26: Distribuição granulométrica da amostra do polipropileno.....	31
Figura 27: Polipropileno (A) e polipropileno sulfonado (B).	32
Figura 28: Mecanismo de sulfonação de polipropileno	32
Figura 29: Efeito Estimado Padronizado	33
Figura 30: Capacidade de troca catiónica das amostras de PPS preparadas.	34
Figura 31: Capacidade de troca catiónica em função temperatura e tempo.	35

Figura 32: Capacidade de troca catiónica em função do tempo e volume.	36
Figura 33: Capacidade de troca catiónica em função temperatura e volume.....	37
Figura 34: Efeito da razão molar óleo/ etanol.....	38
Figura 35: Efeito da quantidade do catalisador.	39
Figura 36: Efeito do tempo de reacção.	40
Figura 37: Comparação do efeito do tempo de reacção no grau de conversão dos diferentes catalisadores.	40
Figura 38: Amostras do produto não saponificado (A) e saponificado (B).	41
Figura 39: Determinação da constante de velocidade da reacção.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Especificações do biodiesel normas ASTM D6751 e EN.	7
Tabela 2: Grupos funcionais fixos de resinas de troca catiónica e aniónica.	18
Tabela 3: Lista dos materiais, reagentes e equipamentos/instrumentos necessários	23
Tabela 4: Distribuição granulométrica da amostra de polipropileno.	24
Tabela 5: Planeamento estatístico dos ensaios laboratoriais.	25
Tabela 6: Análise da variância da capacidade de troca catiónica do PPS.	34
Tabela 7: Característica do PPS7 preparado.	37

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO

A busca por fontes alternativas de energia, que sejam renováveis e sustentáveis, é impulsionada pela dependência energética e pelos problemas ambientais causados pelo uso dos combustíveis fósseis. Nesse contexto, o biodiesel se destaca. Ele é uma forma de energia limpa e renovável, que é considerada ambientalmente correta. Isso se deve ao fato de que o biodiesel permite estabelecer um ciclo fechado de carbono. Nesse ciclo, o CO₂ é absorvido pelas plantas durante a fotossíntese e, posteriormente, é liberado quando o biodiesel é queimado. Essa característica contribui para a mitigação dos efeitos das mudanças climáticas (de Lima, 2018).

A síntese de biodiesel é comumente catalisada por catalisadores homogêneos, tais como hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e ácido sulfúrico. Apesar de proporcionarem elevados rendimentos, esses catalisadores apresentam desvantagens significativas. Uma delas é a impossibilidade de recuperação para reutilização, o que aumenta os custos do processo. Além disso, as etapas de purificação associadas ao uso desses catalisadores são bastante onerosas, exigindo a realização de várias operações unitárias. Outro obstáculo é a necessidade de uma grande quantidade de água, o que resulta na geração de resíduos e encarece ainda mais o processo (de Rezende et al., 2005; Sobreira, 2016).

Diante dessas dificuldades, tem-se dado especial atenção aos catalisadores sólidos, como zeólitas, óxidos, compostos de coordenação e resinas de troca iônica. Esses catalisadores têm demonstrado vantagens técnicas e ambientais em relação aos catalisadores homogêneos, o que os torna uma alternativa promissora para a síntese de biodiesel.

Este trabalho tem como objetivo preparar e avaliar o potencial catalítico de uma resina de troca iônica baseada em polipropileno modificado superficialmente para a produção de biodiesel. Inicialmente, as resinas de troca iônica, que apresentavam alta eficiência e propriedades interativas com outros materiais, eram baseadas em polímeros perfluoroácidos. No entanto, apesar do alto desempenho desses polímeros em várias aplicações industriais, a sua síntese é complexa e dispendiosa, tornando-os materiais caros. Portanto, existe a necessidade de desenvolver novos materiais

que possam superar esses desafios. Nesse sentido, pesquisadores propuseram a utilização de um polímero baseado em sistemas de hidrocarbonetos. Acredita-se que a condutividade iônica e as propriedades interativas deste polímero podem ser melhoradas, tornando-o uma alternativa promissora para a produção de biodiesel.

Os polímeros, como poliestireno, polipropileno e polietileno, muitas vezes apresentam baixas propriedades de adesão. No entanto, a introdução de porções iônicas pode melhorar a capacidade de adesão, a condutividade iônica e a solubilidade desses polímeros em sistemas aquosos ou de alta polaridade. Isso permite que segmentos carregados da cadeia polimérica interajam entre si ou com pequenos íons presentes na solução (Porter, 1990).

Diversas técnicas têm sido utilizadas para a modificação química de polímeros, incluindo reações químicas, bombardeamento da superfície com feixe de íons, deposição e incorporação de metais, irradiação da superfície e tratamento térmico (Costa, 2018; Wang, 2005). Entre essas técnicas, as reações químicas são as mais comuns, sendo a reação de sulfonação um dos procedimentos mais utilizados e eficientes (Sobreira, 2016). Essas modificações permitem que um polímero menos reativo seja utilizado em diversas aplicações. Por exemplo, os floculantes poliméricos, usados no tratamento de águas, têm a vantagem de produzir flocos maiores, densos e compactos, com boas características de sedimentação, em comparação com os coagulantes inorgânicos.

Além disso, devido à alta densidade de carga e biocompatibilidade, esses polímeros modificados são aplicados como sistemas de distribuição de medicamentos e material genético. A quitosana e o PSS, por exemplo, são usados em biossensores e em sistemas de reconhecimento biomolecular. O Na-PSS é usado como medicamento para tratar níveis elevados de potássio no sangue, condição conhecida como hipercalemia (Visakh et al., 2014).

1.1. Objectivos

O objetivo principal deste estudo é preparar uma resina de troca catiónica à base de polipropileno, modificada superficialmente pela inserção de grupos sulfónicos na estrutura da cadeia polimérica, e avaliar o seu potencial catalítico na reação de transesterificação do óleo vegetal com etanol.

Os objetivos específicos do trabalho são os seguintes:

1. Reduzir o tamanho das partículas e Caracterizar granulometricamente o polipropileno;
2. Preparar polipropileno sulfonado usando ácido sulfúrico concentrado;
3. Investigar a influência do tempo, volume e temperatura da reação na capacidade de troca catiónica do polipropileno sulfonado;
4. Investigar a influência da quantidade do catalisador, razão molar óleo/etanol e tempo de reação na produção do biodiesel catalisada por polipropileno sulfonado;
5. Comparar da cinética de catalisadores homogêneos (NaOH e H₂SO₄) com o catalisador heterogêneo (PPS).

1.2. Justificativa

As resinas de troca iónica alcançaram um nível comercial devido às suas vantagens tecnológicas, são geralmente baseadas em polímeros perfluoro sulfonados, como Nafion e Flemion. Estes polímeros são conhecidos pelas suas excelentes propriedades químicas, térmicas e condutoras. No entanto, a sua produção é complexa e dispendiosa, o que resulta em custos de produção elevados. Por isso, muitos estudos têm sido desenvolvidos com o objetivo de encontrar substitutos para esses polímeros.

Neste contexto, pesquisadores japoneses propuseram a utilização de um polímero baseado em sistemas de hidrocarbonetos. A condutividade e as propriedades interativas deste polímero podem ser melhoradas através da introdução de grupos funcionais na estrutura polimérica. O presente trabalho propõe a modificação superficial do polipropileno, um dos materiais poliméricos mais utilizados devido às suas excelentes propriedades físico-químicas. O polipropileno apresenta

custos e aplicações que podem ser mais adequados em comparação com materiais convencionais, como metais e cerâmicos.

No entanto, a ausência de grupos funcionais na estrutura polimérica, que melhoram as propriedades adesivas e permitem a interação em ambientes nos quais são inseridos, tem limitado a sua utilização. Este trabalho visa superar essa limitação, tornando o polipropileno um material com múltiplas aplicações, incluindo o uso como catalisador na produção de biodiesel.

1.3. Metodologia

Este trabalho propõe a preparação de uma resina de troca iônica à base de polipropileno modificada superficialmente pela inserção de grupos sulfônicos na estrutura da cadeia polimérica. O objetivo é avaliar o potencial catalítico desta resina na produção de biodiesel.

O trabalho foi desenvolvido em duas partes principais:

1. **Revisão bibliográfica:** Esta parte envolve a revisão de literatura relevante para entender o contexto e as técnicas existentes relacionadas à preparação de resinas de troca iônica e à produção de biodiesel.
2. **Carácter experimental:** Esta parte é essencialmente prática e envolve a implementação da metodologia proposta para preparar a resina de troca iônica e avaliar o seu potencial catalítico na produção de biodiesel. A metodologia específica a ser seguida será detalhada nesta parte do trabalho.

Desta forma, o trabalho combina uma abordagem teórica, através da revisão bibliográfica, com uma abordagem prática, através da realização de experimentos. A expectativa é que esta combinação permita uma avaliação abrangente do potencial da resina de troca iônica à base de polipropileno na produção de biodiesel.

CAPÍTULO II: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biodiesel

Grande parte da energia consumida no mundo provém de fontes não renováveis, nomeadamente, petróleo, carvão mineral e gás natural. Estas fontes são responsáveis por boa parte da economia global, contudo, também são responsáveis por gerar os maiores problemas ambientais na actualidade, como por exemplo, o aquecimento global e as alterações climáticas.

De acordo com a agência internacional de energia (IEA), serão necessários 60% a mais de energia até 2030 e se esta tendência continuar o mundo será confrontado por uma crise energética, pois as reservas de petróleo estarão esgotadas em menos de 45 anos em todo mundo (da Conceição, 2008).

A dependência energética e os problemas ambientais causados pelo uso dos combustíveis fósseis são factores que impulsionam a busca por fontes alternativas de energia baseados em fontes renováveis e sustentáveis. Neste contexto, o biodiesel vem ganhando relevância, por ser uma forma de energia limpa e de fonte renovável, sendo considerado ambientalmente correto, por permitir que se estabeleça um ciclo fechado de carbono no qual o CO₂ é absorvido pelas plantas por fotossíntese e liberado quando o biodiesel é queimado conforme ilustra o ciclo do biodiesel na

Figura 1, minimizando assim o impacto da combustão do biodiesel no efeito estufa (de Lima, 2018).

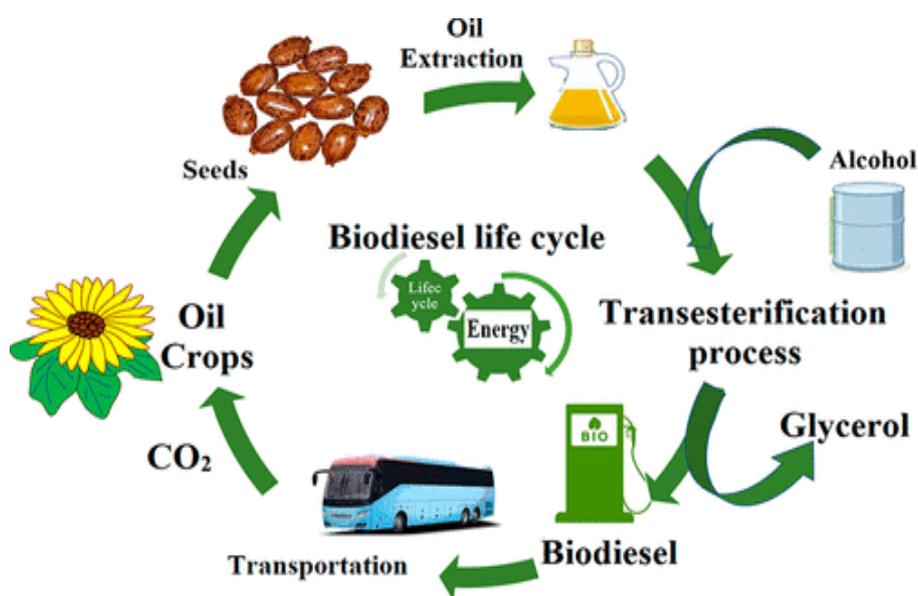


Figura 1: Ciclo do biodiesel (Ayoola et al., 2021).

A ASTM define o biodiesel (Figura 2) como sendo uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, obtidos de matérias-primas de fontes renováveis (óleos vegetais ou gorduras animais) por exemplo, óleo de amendoim, óleo de palma, óleo de rícino, óleo de soja, sebo bovino, óleos de peixes e banha de porco, substâncias formadas predominantemente por ésteres de triacilglicerol (Figura 3). É considerado um combustível bastante promissor por apresentar propriedades semelhantes ao diesel permitindo que seja utilizado em motores diesel sem nenhuma modificação ou misturado ao diesel (Romano & Sorichetti, 2011).

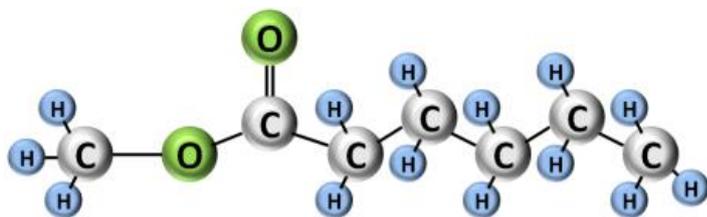


Figura 2: Estrutura química de éster metílico de ácido graxo (de Koff, 2014).

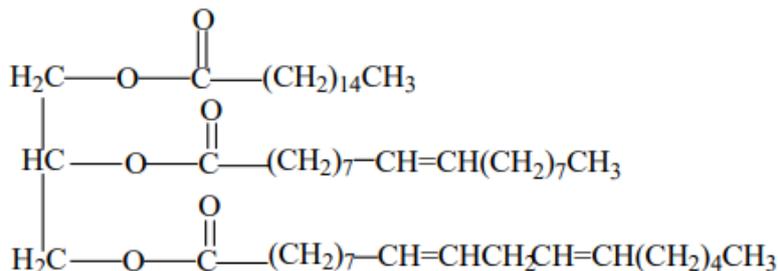


Figura 3: Molécula de triglicerídeo do óleo de soja (de Pietre, 2006).

Diferentes métodos de produção podem ser empregues dependendo da disponibilidade das matérias-primas e da facilidade da aplicação da tecnologia de produção. A redução da viscosidade dos óleos vegetais ou gorduras animais pode ser feita pelos seguintes métodos:

- ❖ **Pirólise** que consiste na quebra das moléculas de triglicerídeos através da aplicação de energia térmica (ocorre na faixa de 400 a 600 °C) na ausência de oxigênio, resultando na formação de uma variedade de pequenas moléculas.

- ❖ **Microemulsão** consiste na dispersão da água, óleo e surfactantes, a sua formação é uma das potenciais soluções para resolver o problema da viscosidade e dos óleos e gorduras (de Lima, 2018).
- ❖ **Transesterificação** que consiste em uma reacção entre mistura de ácidos graxos e um álcool na presença de um catalisador. É a rota comumente utilizada, por ser mais prática do ponto de vista do custo, eficiência e facilidade nas operações (Ayoola et al., 2021).

Para garantir um produto de qualidade e que preserve o meio ambiente, é necessário que este esteja de acordo com as especificações do padrão internacional como a ASTM 6751 e EN 14214, apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Especificações do biodiesel normas ASTM D6751 e EN.

Propriedade	Limite	Método	
		ASTM D6751	EN 14214/ ISO
Densidade 20°C (kg/m ³)	850-900	1298/4052	4675/12185
Visc.cinemática a 40°C (mm ² /s)	3,0-6,0	445	3104
Teor de água (mg/kg)	≤ 500	6304	12937
Contaminação total (mg/kg)	≤ 24	-	12662
Ponto de fulgor (°C)	≥ 100	93	3679
Teor de éster (%m/m)	≥ 96,5	-	14103
Resíduos de carbono (%m/m)	≤ 0,05	4530	-
Cinzas sulfatadas (%m/m)	≤ 0,02	874	3987
Enxofre total (mg/kg)	≤ 50	5453	20846
Sódio + potássio (mg/kg)	≤ 5,0	15554/ 15555	14108/14109
Cálcio + magnésio (mg/kg)	≤ 5,0	-	14538
Corrosividade ao cobre 3h 50°C	≤ 1,0	130	2160
Número de cetano	Anotar	613	5165
Índice de acidez (mg KOH/g)	≤ 0,5	664	14104
Glicerol total (%m/m)	≤ 0,25	6584	14105
Mono, di e triacilglicerol (%m/m)	Anotar	6584	14105
Etanol ou metanol (%m/m)	≤ 0,2	-	14110
Índice de iodo (g/ 100g)	Anotar	-	14111

Fonte: (de Rezende et al., 2005).

Existem vantagens e desvantagens na utilização do biodiesel como substituto do combustível diesel que devem ser levados em consideração, porém deve-se notar que as desvantagens são significativamente reduzidas quando o biodiesel é usado em misturas com diesel. Algumas das vantagens e desvantagens da utilização do biodiesel em substituição ao óleo diesel são listadas a seguir:

2.1.1. Vantagens

- É um combustível obtido de fontes renováveis (óleo vegetal ou gordura animal), pode ser utilizado puro, em motor diesel convencional sem nenhuma modificação ou misturado ao diesel em qualquer proporção;
- É biodegradável, minimiza as consequências ambientais de derramamento de combustível; reduz as emissões de CO e CO₂ líquido em 78%, e é essencialmente livre de enxofre e aromáticos, menos tóxico quando comparado com o diesel;
- Prolonga a vida útil do motor e reduz a necessidade de manutenção, devido às melhores qualidades lubrificantes em relação ao diesel, e é mais seguro para o transporte e armazenamento devido ao seu elevado ponto de inflamação (de Lima, 2018);
- A produção do biodiesel permite reduzir a dependência das importações de diesel, o que apresenta uma vantagem estratégica de ponto de vista económico.

2.1.2. Desvantagens

- O consumo do biodiesel é ligeiramente superior devido ao seu menor poder calorífico (cerca de 9% inferior), e a sua queima provoca aumento das emissões NOx (cerca de 10-23%).
- O biodiesel é suscetível a oxidação o que pode levar a formação de compostos indesejados que causam problemas no desempenho no motor (isto pode ser resolvido pela utilização de antioxidantes tais como BHT e BHA);
- A produção do biodiesel compete com as culturas alimentares e pode desviar a produção de alimentos, consequentemente, causar a escassez de alimento e aumento dos preços.
- Apesar de apresentar viabilidade técnica como substituto do diesel não é economicamente viável devido ao seu custo que é 1.5 a 3 vezes maior que o custo do diesel.

2.2. Produção do biodiesel por transesterificação

Transesterificação é a forma mais comum de produzir biodiesel, consiste na reação de triacilglicerol com um álcool na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol como mostra a Figura 4. Em princípio, a reação transesterificação é uma reação reversível, embora durante a formação dos ésteres alquílicos a reação reversa seja consideravelmente negligenciável, porque o glicerol formado não é miscível no produto levando a um sistema de duas fases (Alfredo, 2022).

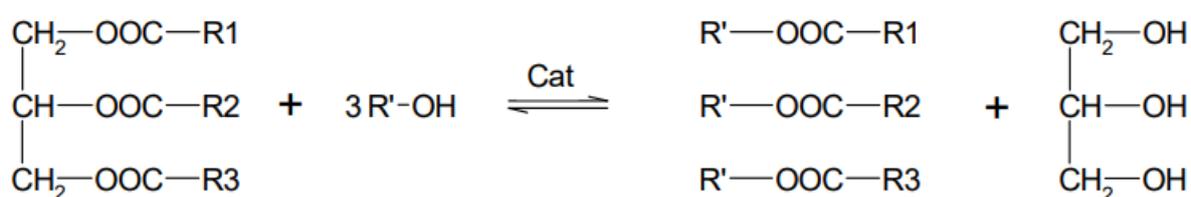


Figura 4: Reação de transesterificação dos triacilglicerol (Serra, 2010).

A razão molar estequiométrica entre o álcool e óleo é de 1:3 (um mol de triacilglicerol para três moles de álcool), entretanto, um excesso de álcool é utilizado para deslocar o equilíbrio para formação dos produtos promovendo um aumento no rendimento do biodiesel.

Os radicais representados por R1, R2 e R3 na figura 4, que podem ser diferentes entre si, são cadeias de ácidos graxos que estão ligados ao glicerol, sendo mais comumente encontrados os ácidos graxos listados na tabela A1-1, enquanto na molécula do biodiesel o radical R e R4 representam a cadeia de hidrocarboneto do álcool utilizado como reagente.

Geralmente, a seleção do catalisador depende da quantidade de ácidos graxos livres presentes no óleo, matérias-primas com elevados teores de ácidos graxos livres (superiores a 2 % m/m) favorecem a reação de saponificação (Figura 5) quando catalisadores básicos homogêneos são utilizados, diminuindo a formação do biodiesel e conseqüentemente, o rendimento da reação. Enquanto o emprego de catalisadores ácidos homogêneos leva a problemas na corrosão dos reatores e a reação é lenta (de Lima, 2018).

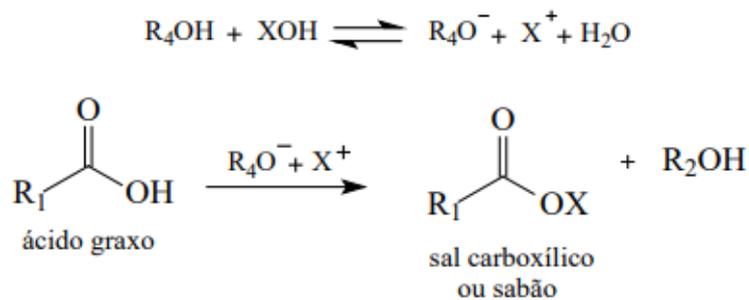


Figura 5: Reação de saponificação de um ácido graxo (Vlnieska, 2013).

Além disso, presença da água é indesejável pois causa hidrólise do triacilglicerol formando ácido graxo livre e um álcool, o que contribui no aumento do teor de ácidos graxos livres prejudicando assim o processo de transesterificação como indica o esquema na Figura 6.



Figura 6: Reação de hidrólise do biodiesel (Vlnieska, 2013).

2.2.1. Variáveis que afectam a produção do biodiesel

Processo de produção do biodiesel é influenciado por diversas variáveis, de acordo com às condições reacionais utilizadas para seu processamento. A seguir são listadas algumas dessas variáveis.

2.2.1.1. Tipo de álcool

Diversos álcoois de cadeia curta como o metanol, etanol, propanol e butanol podem ser utilizados na reacção de transesterificação dos óleos vegetais ou gordura animal. Embora o etanol seja ecologicamente correto e menos tóxico, o metanol é largamente utilizado na produção do biodiesel por razões técnicas e económicas, o metanol ataca o triacilglicerol com maior facilidade e rapidez devido a alta reactividade. Enquanto com o etanol a reacção é mais lenta, e além disso, ele é um agente solubilizante entre o biodiesel e a glicerina, melhor que o metanol, desfavorecendo a reacção directa e a separação dos produtos finais (de Rezende et al., 2005).

2.2.1.2. Razão molar álcool/ óleo

Para uma reacção bem-sucedida é necessário um excesso de álcool em relação ao óleo, pois desta forma o equilíbrio da reacção é deslocado para o sentido da formação dos produtos. A razão molar (6:1) álcool/óleo é normalmente usada em processos industriais para obter ésteres metílicos com rendimentos acima de 98 %. Por outro lado, proporções maiores o álcool difunde-se no biodiesel dificultando a sua separação (Alfredo, 2022).

2.2.1.3. Temperatura

A velocidade da reacção é fortemente afectada pela temperatura de reacção. Entretanto, se for dado tempo suficiente, a reacção se processará por completo à temperatura ambiente. No entanto apesar das temperaturas elevadas serem atrativas no processo de transesterificação, a temperatura de operação deve ser sempre inferior à temperatura de evaporação do álcool usado, de modo a evitar a evaporação do álcool (de Pietre, 2006).

2.2.1.4. Tempo

A conversão aumenta com o tempo reacional, no início constata-se que a mesma ocorre mais lentamente devido a dificuldade de dispersão do álcool. Tempos reacionais inferiores a 90 minutos são suficientes para atingir altas conversões, porém o excesso de tempo leva a redução da conversão devido ao retardamento da reacção de transesterificações (Kautz, 2010).

2.2.1.5. Tipo de catalisador

A síntese de biodiesel geralmente é catalisada por catalisadores homogêneos alcalinos, ácidos ou enzimático. A sua selecção apropriada é um parâmetro necessário para melhorar a viabilidade económica da produção do biodiesel. Em geral, a obtenção do biodiesel catalisada por uma base ocorre em condições de baixas temperaturas, pressão e concentração do catalisador, apesar deste método apresentar altas conversões, o mesmo apresenta limitações devido ao elevado grau de pureza dos reagentes.

2.3. Catálise em reacção de produção de biodiesel

Industrialmente as reacções têm de ser rápidas, o que se dá através do uso de catalisadores, segundo Fogler (2009) catalisador é uma substância que altera a velocidade da reacção química sem ser consumido durante a reacção, cria mecanismo alternativo com menor energia de activação sem modificar a constante de equilíbrio da reacção. Em geral, os catalisadores podem ser classificados em catalisadores homogéneos ou heterogéneos dependendo das fases envolvidas no processo.

2.3.1. Catálise homogénea

O catalisador e os reagentes se apresentam na mesma fase. As reacções são mais rápidas e quase todas moléculas do catalisador são utilizadas durante a acção catalítica, possui alta selectividade e o controle de temperatura e pressão é fácil. A grande desvantagem é apresentarem elevados custos nas etapas de separação e recuperação do catalisador, problemas de corrosão e ocasionam a geração de resíduos (Ma et al., 2017).

São utilizados preferencialmente catalisadores básicos, normalmente bases fortes como KOH, NaOH, carbonatos, alcóxidos entre outros, por apresentarem altos rendimentos em tempos mínimos de reacção. Entretanto, podem ser utilizados catalisadores ácidos como o ácido sulfúrico, sulfónico, fosfórico, hidrocloreto entre outros (Sobreira, 2016; Ma et al., 2017).

Na Figura 7 é indicado o mecanismo da catálise básica, no qual a base reage com o álcool formando o alcóxido e de seguida a carbonila do triacilglicerol sofre um ataque nucleofílico do alcóxido, formando um intermediário tetraédrico onde é formado o éster. Este composto intermediário regenera o catalisador que se torna apto para reagir novamente, agora com a segunda molécula do álcool (Alves, 2012).

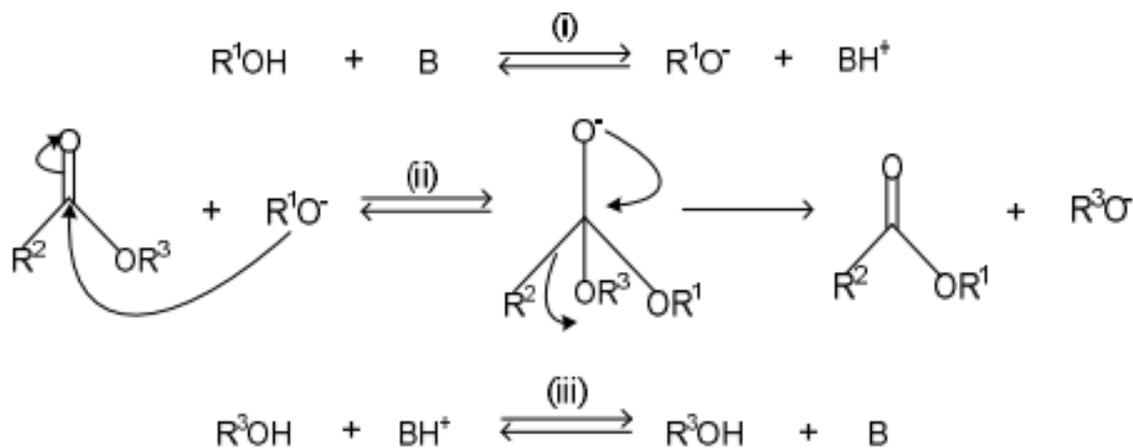


Figura 7: Mecanismo da reação de transesterificação básica (Alves, 2012).

De acordo com a Figura 8, o mecanismo para a reação em meio ácido inicia-se com o ataque eletrofílico do H^+ ao grupo carbonila formando um carbocatião. Em seguida, este carbocatião sofre um ataque nucleofílico do álcool, formando um intermediário tetraédrico, este composto regenera o catalisador e este torna-se apto para reagir novamente (Alves, 2012).

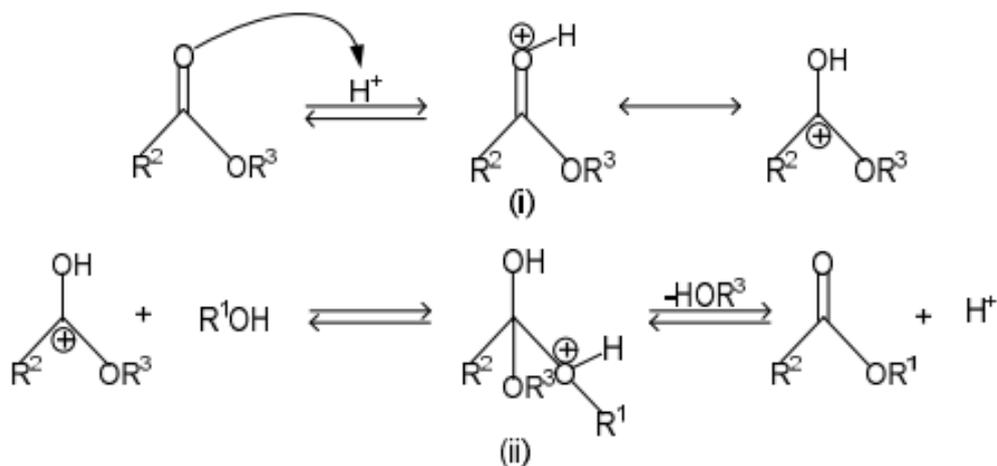


Figura 8: Mecanismo da reação de transesterificação ácida (Alves, 2012).

2.3.2. Catálise heterogênea

A catálise heterogênea ocorre quando o catalisador se encontra em fase distinta dos demais reagentes, também é conhecida por fenômeno de contato onde a reação se concretiza entre as espécies adsorvidas na superfície do catalisador (Botelho et al., 2008). Dois tipos de mecanismos podem ser gerados numa reação de superfície sólida, nomeadamente, os mecanismos de Langmuir-Hinshelwood que afirmam que os dois tipos de reagentes são simultaneamente adsorvidos na superfície do catalisador, formando um complexo ativado que à posterior transforma-se em produto. E o mecanismo de Eley-Rideal que afirma que apenas um tipo de molécula de reagente é adsorvido na superfície do catalisador e as outras moléculas reagentes reagem com as moléculas adsorvidas na fase líquida, transformando-se em produtos (Ma et al., 2017).

Em função das características, pode-se especificar os fatores que devem ser considerados para a escolha de um suporte catalítico, nomeadamente: área específica; porosidade; estrutura; tamanho de partícula; e estabilidade durante as condições de reação. A catálise heterogênea possui, maior facilidade em separar o catalisador do meio reacional, eliminação dos problemas de corrosão e de tratamento de efluentes. Porém, também possui algumas desvantagens, como a dificuldade em controlar a temperatura para reações muito exotérmicas e as limitações de transferência de massa dos reagentes e produtos, seja na interface das partículas, seja dentro dos poros do catalisador.

Por outro lado, apresenta baixa velocidade reacional inicial proveniente principalmente da dificuldade de difusão dos reagentes através dos poros do catalisador, Isso é resultado das várias fases que surgem no processo, devido ao fato de os óleos vegetais e álcoois não serem miscíveis, formando um sistema bifásico (de Rezende et al., 2005; Soares Cordeiro et al., 2011).

2.4. Estudo da cinética da reacção de transesterificação

Várias etapas podem afectar significativamente a velocidade global da reacção (Botelho et al., 2008). nomeadamente:

- ✓ difusão dos reagentes,
- ✓ adsorção nos sítios ativos presentes na superfície do catalisador,
- ✓ reacção química,
- ✓ dessorção dos produtos da superfície do catalisador; e
- ✓ difusão dos produtos.

De acordo com Tesser et al. (2010), Ilgen (2014) e Ma et al. (2017) a influência da difusão interna e externa são insignificantes e podem ser omitidas. Em relação a difusão externa os reagentes são adsorvidos na superfície externa do catalisador e geram uma camada laminar que pode ser destruída com uma forte agitação.

Ilgen (2014), utilizou o modelo cinético pseudo-homogénea para propor o mecanismo no qual a taxa de reacção é definida como:

$$-r_A = k_1 C_A C_B - k_2 C_C C_D \quad \text{Equacção 1}$$

O excesso de álcool permite deslocar o sentido da reacção para os produtos pretendidos. Neste sentido, a concentração do álcool é constante durante a reacção. A equacção da taxa de reacção é simplificada.

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} \quad e \quad -r_A = k \cdot C_A \quad \text{Equacção 2}$$

Onde: onde C_A , C_B , C_C e C_D representam as concentrações da molécula do triacilglicerol, álcool, glicerol e esteres alquílicos como indica a Figura 9, e k_1 e k_2 são as constantes da velocidade da reacção direta e reversa, respectivamente.

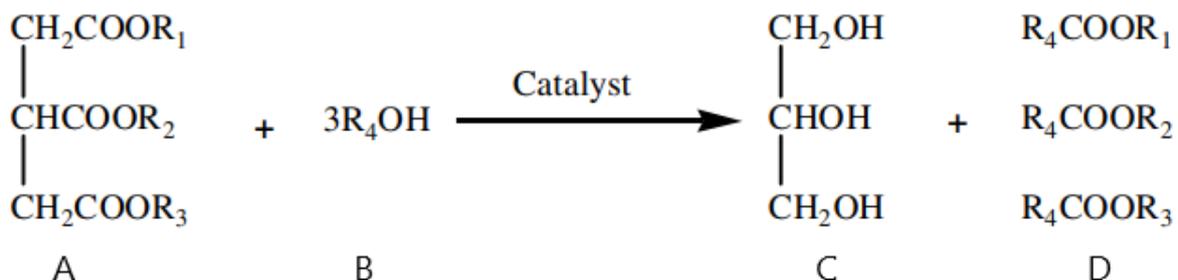


Figura 9: Reacção de transesterificação (Ma et al., 2017).

2.5. Resinas de troca iônica

Define-se resinas de troca iônica polímeros de elevado peso molecular contendo grupos funcionais como parte integral da estrutura polimérica. Em contacto com soluções aquosas ou de alta polaridade, a matriz elástica adsorve o fluido dando lugar ao processo de troca iônica (Figura 11), enquanto os entrecruzamentos limitam o esticamento entre as cadeias restringindo o inchamento de rede polimérica. (Visakh et al., 2014; Arcanjo, 2014).

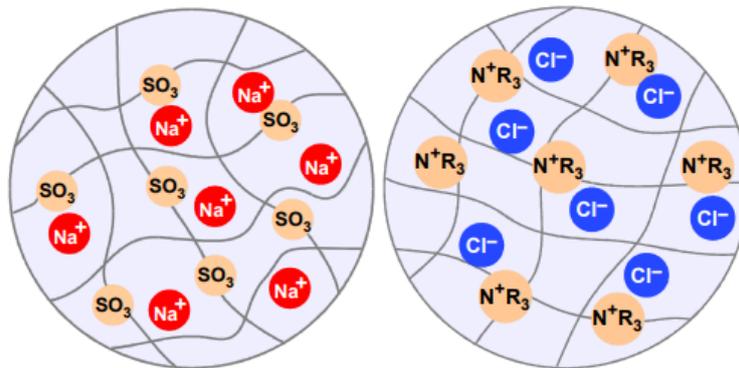


Figura 10: Estrutura de uma resina troca catiônica e aniônica (www.lenntech.com).

O avanço da tecnologia conduziu ao aperfeiçoamento das resinas (Figura 11) permitindo o seu uso em muitas aplicações, tais como, floculantes/coagulantes para o tratamento de águas, medicamento para o tratamento de níveis elevados de potássio no sangue (hipercalcemia), adsorventes, catalisadores, e na tecnologia células a combustível (Visakh et al., 2014). Sua importância significativa no mercado é devido a excelente resistência aos ataques químicos e corrosão, baixa densidade, boa estabilidade térmica, e além disso, apresenta baixos custos de produção (Borges, 2004)).

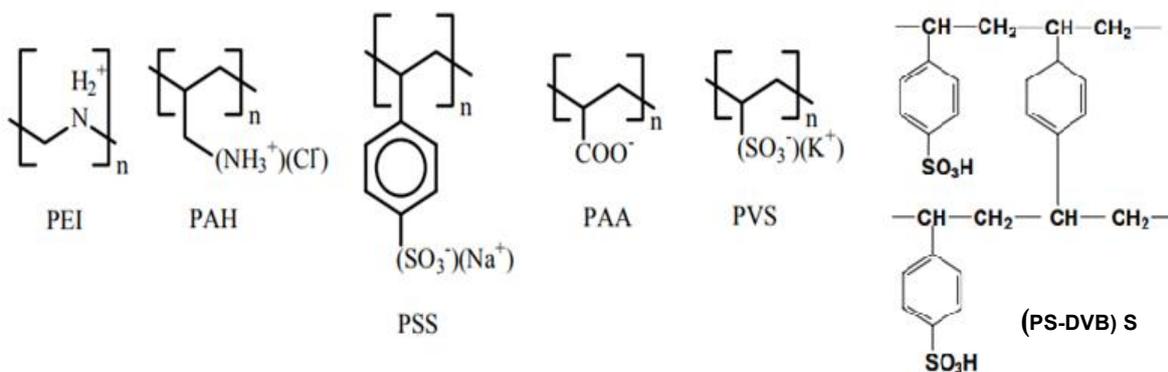


Figura 11: Estruturas de resinas de troca iônica (de Sousa, 2010; Amado, 2002).

O desempenho das resinas de troca iônica é afectado por diversos factores, nomeadamente: densidade específica; humidade; capacidade de troca iônica; temperatura; selectividade; pH da solução; força iônica na solução; tamanho das partículas da resina entre outros. Porém, a selectividade e a capacidade de troca iônica são propriedades intrínsecas da resina de grande importância, (Anand et al., 2001; SILVEIRA, 2006 apud Arcanjo, 2014).

2.5.1. Classificação das resinas de troca iônica

a) Quanto a sua estrutura

As resinas de troca iônica podem ser classificadas como microporosas ou macroporosas, onde a diferença estrutural pode ser vista na Figura 12. As resinas macroporosas (usualmente usadas em processos de catalíticos) possuem uma grande área de superfície e são mais rígidas por possuírem uma grande quantidade de ligações cruzadas, o que não afeta a sua capacidade de troca, já que elas possuem poros e canais (Riani, 2008; Anand et al., 2001).

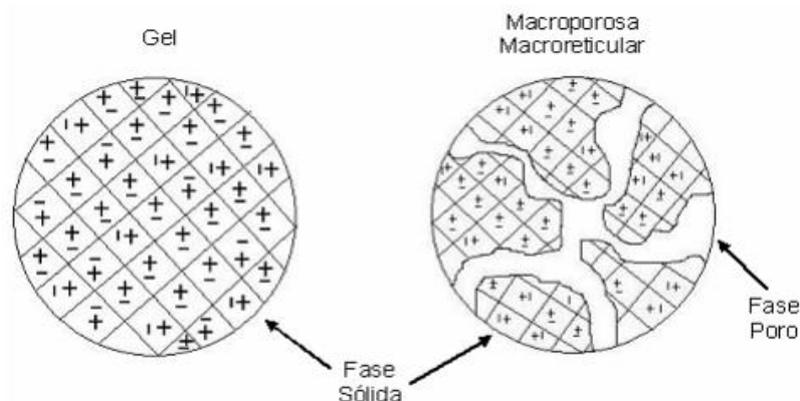


Figura 12: Estruturas de resinas de troca iônica (Wheaton e Lefevre, 2000 apud Riani, 2008)

b) Quanto ao grupo de troca iônica

Grupos funcionais ácidos e básicos são quimicamente ligados à estrutura da resina, dando a elas características de trocadores iônicos. Os trocadores portadores de cátions são chamados de trocadores catiónicos e os portadores de aniões denominados aniônicos diferindo apenas quanto aos grupamentos ionizáveis presos às cadeias carbônicas. De acordo com a Tabela 2 os grupos funcionais mais utilizados nas estruturas das resinas são ácidos sulfônicos (trocados catiónicos) e

aminas quaternárias (trocadores aniônicos) (Porter, 1990; Guedes, 2010; Riani, 2008).

Tabela 2: Grupos funcionais fixos de resinas de troca catiónica e aniônica.

	Tipo	Grupo funcional	pH de operação	Capacidade de troca iônica mmol/g
Catiónica	Ácido forte	-SO ₃ ⁻	1.0 – 14.0	4.0
Catiónica	Ácido fraco	-COO ⁻ e -PO ₃ ²⁻	5.0 – 14.0	9.0 – 10.0
Aniónica	Base forte	-N ⁺	1.0 – 14.0	4.0
Aniónica	Base fraca	-NH ₂ ⁺ , -NH ₃ ⁺	1.0 – 9.0	4.0

Fonte: (Abrão, 2014).

2.6. Sulfonação de superfícies poliméricas

2.6.1. Aspectos gerais

A modificação química pelo método de sulfonação de polímeros pode ser realizada de duas formas, reação de sulfonação homogênea (quando o polímero e o agente sulfonante estão na mesma fase - líquida) e heterogênea (o polímero permanece sólido e o agente sulfonante líquido como indica a Figura 13), a vantagem da rota homogênea é o emprego de baixas concentrações de ácido sulfúrico, enquanto a vantagem em meio heterogêneo é a não utilização de solventes, o que facilita a separação dos produtos finais.

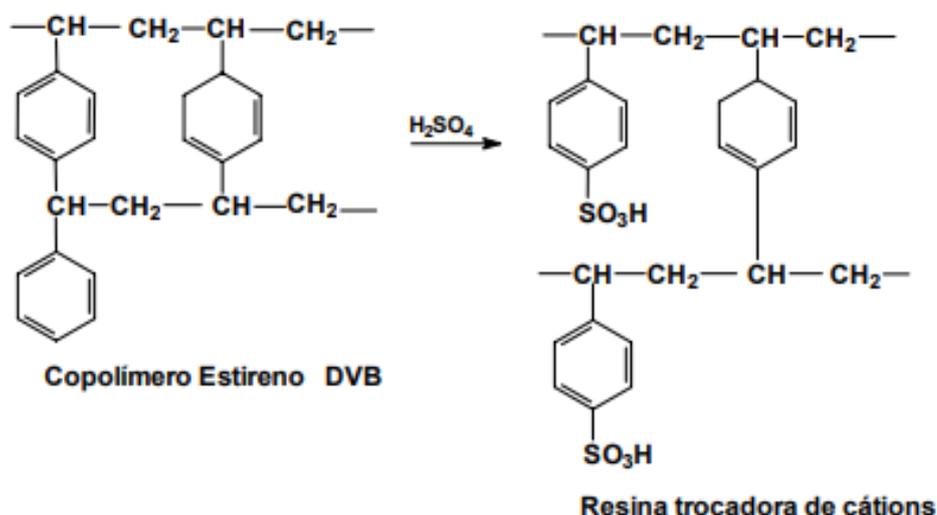


Figura 13: Sulfonação heterogênea do copolímero estireno DVB (Amado, 2002).

Os agentes sulfonantes podem ser o ácido sulfúrico (H₂SO₄), trióxido de enxofre (SO₃) ou ainda derivados desses dois compostos como acil ou alquil sulfatos (Ex. C₂H₆SO₄), ácido clorosulfônico (HClO₃S), dióxido de enxofre (SO₂), sulfitos (R₂SO₃) e ácido sulfídrico (H₂S). Estes são reagentes eletrofílicos agressivos, que reagem rapidamente com qualquer composto orgânico que contenha um grupo electrodoador (Kučera e Jančář, 1998).

Sulfonação é uma reacção de substituição eletrofílica no qual um grupo SO₃H liga-se a uma molécula de um composto orgânico via ligação ao carbono, ou menos frequentemente a um átomo de nitrogênio do composto orgânico. Existe uma diferença entre o mecanismo de sulfonação de um composto aromático e alifático, a sulfonação acontece muito mais facilmente em compostos aromáticos apesar da maior energia de dissociação da ligação C-H (428 kJ/mol), em relação aos compostos alifáticos (379-384 kJ/mol). Contudo, mais de um grupo SO₃H podem ser incorporados ao átomo de carbono da cadeia alifática, enquanto apenas um grupo pode ser incorporado ao átomo de carbono do anel aromático (Kaneko e Sato, 2005; Kučera e Jančář, 1998).

2.6.2. Sulfonação do polipropileno

O polipropileno (PP) é um homopolímero termoplástico, da classe das polieolefinas reciclável e de grande importância industrial obtido através da polimerização do gás propeno (monômero), um hidrocarboneto insaturado de fórmula molecular C₃H₆ (Figura 14). Apresenta como características principais a baixa densidade (0,905 g/cm³), alta resistência química aos solventes e a uma variedade de produtos químicos, resistente a temperaturas relativamente elevadas e praticamente insolúvel em todos os solventes orgânicos à temperatura ambiente, a elevada cristalinidade do polipropileno confere ao polímero elevada resistência à tração, rigidez e dureza.

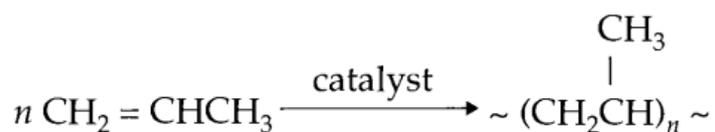


Figura 14: Polimerização do polipropileno (Malpass e Band, 2012).

Sulfonação do polipropileno é realizada através da substituição eletrofílica de SO_3 no átomo de hidrogénio da ligação (C-H) ou qualquer um da cadeia principal (C-C) ou ainda do grupo metílico (CH_3) onde o hidrogénio é removido e substituído por um grupo SO_3 que subseqüentemente é hidrogenado para formar ácido sulfónico (SO_3H) (Karacan e Benli, 2012; Wanke, 2012).

Pesquisadores que estudaram a reacção de sulfonação do polipropileno, confirmaram a sulfonação do polímero, embora apresentem resultados diferentes em relação ao mecanismo envolvido. Como exemplo, Tada e Ito (1997) revelaram que SO_3 age como um centro eletrofílico reagindo com átomos de carbono negativamente carregados através da adição eletrofílica. Devido a alta carga dos átomos do carbono no lado do grupo metílico, a sulfonação tem lugar no grupo metílico do que em átomos de carbono da cadeia polimérica. De acordo com este princípio, os caminhos 2 e 3 como mostra o esquema na Figura 15, não seriam considerados e apenas o caminho 1 mantém-se como a única possibilidade para a incorporação do SO_3 os caminhos 2 e 3 teriam mais energia de ativação em relação ao caminho 1.

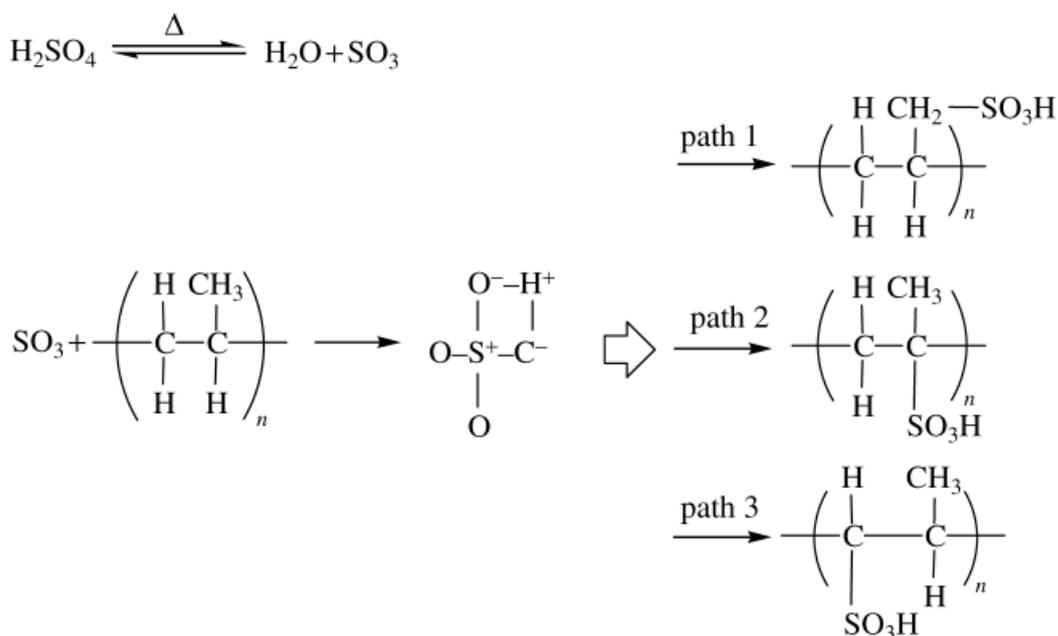


Figura 15: Mecanismo de sulfonação do PP proposto por Tada e Ito (1997).

Kaneko e Sato (2005), revelaram que a sulfonação do polipropileno é uma reacção altamente electrofílica, isto é, a probabilidade de ocorrer é maior no local onde a densidade electrónica é maior, deste modo o carbono terciário é o local de ataque mais provável como indica a Figura 16 (A e B).

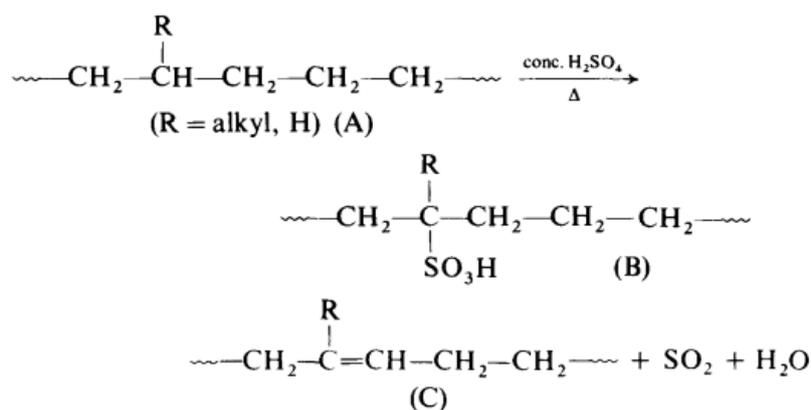


Figura 16: Mecanismo de sulfonação do polipropileno (Gordon e Main, 1985).

A sulfonação ocorre com a formação de dupla ligação como resultado da dessulfonação na formação dos sítios de ácidos sulfônicos, nesta fase Figura 16 (C), a dupla ligação torna-se um potencial local para o ataque devido a elevada densidade electrónica. Sulfonação da dupla ligação leva a formação de β -sultona que é produzida através da reacção de ciclo adição eletrofílica, o producto formado é geometricamente instável e rapidamente é convertido em ácidos alceno sulfônicos pela quebra da estrutura do anel como indica o esquema na Figura 17. Porém se SO_3 não estiver disponível o polipropileno pode reagir com a água do sistema para formar um álcool secundário como indica a Figura 18 (Asthana, 1997; Gordon e Main, 1985)).

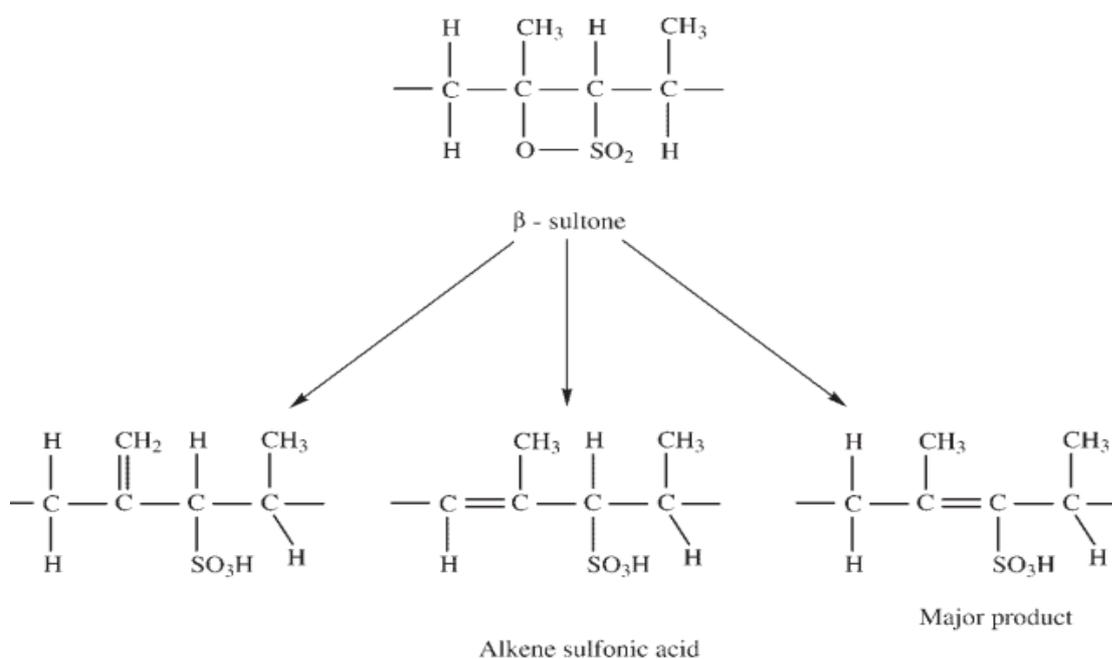


Figura 17: Restruturação do β -sultona (Kaneko e Sato, 2005).

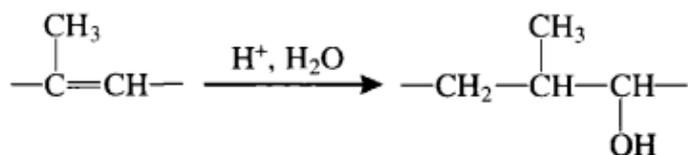


Figura 18: Álcool secundário (Asthana, 1997).

Ecevit et al. (2008) investigaram a sulfonação de filmes de polipropileno com H_2SO_4 concentrado, variando a temperatura (10, 25, 120 °C) e o tempo (30 min, 1, 2 e 3 h) de modo a encontrar as condições ótimas para a sulfonação superficial do polipropileno, os resultados mostraram que a reação de sulfonação a baixas temperaturas e curtos períodos de tempo melhoraram a polaridade superficial e a molhabilidade do polipropileno, enquanto as altas temperaturas e longos períodos de tempo causam a degradação e carbonização do polímero.

Karacan e Benli (2012), desenvolveram fibras de polipropileno isotático termicamente estabilizadas usando o procedimento de sulfonação antes da etapa de carbonização. A sulfonação foi realizada usando ácido sulfúrico concentrado a temperatura de 120 °C em tempos de reação de 0.5 a 8h. Os autores observaram que a sulfonação do polipropileno ocorria com a mudança de cor do polímero de branco para uma cor preta. Por outro lado, análises mostram que a sulfonação ocorria com a perda de peso com o tempo de reação que resultava no aumento do rendimento do carbono.

Choi e Park (2008) prepararam polipropileno sulfonado a partir de polipropileno clorado por meio de tioração e oxidação sucessiva, conseguiram melhorar a capacidade de coloração da poliolefina. A reação de sulfonação foi realizada usando ácido sulfúrico concentrado, a uma temperatura de 120 °C em tempos que variaram de 0,5 a 8h.

CAPÍTULO III: METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. Métodos

A metodologia e as condições experimentais empregues na preparação do polipropileno sulfonado basearam-se nos trabalhos de Karacan e Benli (2011) e Tada e Ito (1997). Os materiais, reagentes, equipamentos e instrumentos utilizados estão listados na Tabela 3.

Tabela 3: Lista dos materiais, reagentes e equipamentos/instrumentos necessários.

Materiais		Reagentes	Equipamentos/instrumentos
Balão volumétrico	Bureta	Polipropileno	Agitador magnético com placa de aquecimento
Provetas	Erlenmeyer	Água destilada	Moinho de martelos
Copo Béquer	Pipeta	H ₂ SO ₄ (98.08%)	Balança analítica
Espátula	Suporte	NaCl	Estufa
Condensador	Frascos de vidro	Fenolftaleína	pH-metro
Peneiros	Frascos plásticos	NaOH	Termopar e termómetro
		Etanol (91,0%)	
Vidro de relógio	Funil de separação	Óleo vegetal	

3.1.1. Preparação da amostra

A preparação da amostra consistiu na redução prévia do tamanho das partículas do polipropileno (Figura 19).

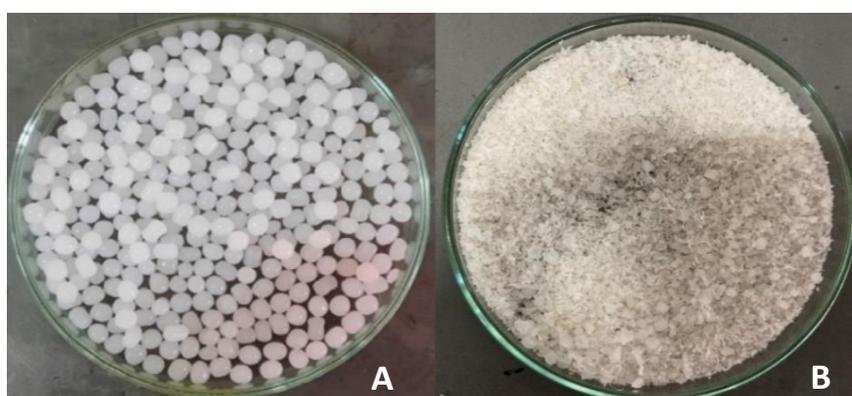


Figura 19: Amostras de polipropileno em paletas (A) e triturado(B).

De seguida fez-se a análise da distribuição granulométrica da amostra, na qual, recorreu-se a técnica de peneiração que consistiu na organização prévia dos peneiros com as seguintes aberturas 2.83; 2.00; 1.00 e 0,60 mm. A amostra foi introduzida nos peneiros, recorreu-se a agitação manual durante 5 minutos, pesou-se a massa retida em cada peneiro e determinou-se o diâmetro médio da amostra pelo método de diâmetro médio Sauter (equação 3). As quantidades das fracções retidas em cada peneiro estão listadas na Tabela 4.

$$d_s = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{D_i}} \quad \text{Equação 3}$$

d_s – diâmetro médio Sauter (mm);

x_i – fração da massa retida;

D_i – diâmetro médio entre os peneiros (mm).

Tabela 4: Distribuição granulométrica da amostra de polipropileno.

Abertura (mm)	Massa retida(g)	Fracção retida (%)
+ 2.83	11.981	7.684
- 2.83 + 2.00	1.2206	0.7825
- 2.00 + 1.00	36.0879	23.1351
-1.00 + 0.60	73.9932	47.4352
- 0.60	32.7000	20.9632
Total	155.9878	100



Figura 20: Equipamentos utilizados: Moinho de martelos (A) e crivos (B)

3.1.2. Planeamento estatístico dos ensaios laboratoriais para a preparação do polipropileno sulfonado

Para garantir que os resultados obtidos sejam confiáveis e que os recursos disponíveis sejam utilizados de forma otimizada, foi aplicado o planeamento factorial 2^k com três factores (tempo reacção, volume do ácido e temperatura de reacção), onde investigou-se a contribuição das variáveis do processo na capacidade de troca catiónica. A Tabela 5, fornece informações relativas ao plano estatístico executado na preparação do polipropileno sulfonado. Os gráficos e os estudos estatísticos, foram elaborados com o auxílio do *software STATISTICA 8.0*.

Tabela 5: Planeamento estatístico dos ensaios laboratoriais.

Variáveis do processo			
Experiência	t (h)	V (ml)	T (°C)
1	1	50	70
2	3	50	70
3	1	100	70
4	3	100	70
5	1	50	120
6	3	50	120
7	1	100	120
8	3	100	120

3.1.3. Preparação do polipropileno sulfonado

A preparação do polipropileno sulfonado foi realizada em um balão volumétrico de 500ml sob aquecimento e agitação magnética como mostra o sistema na Figura 21 (A), a reacção foi realizada de acordo com o planeamento estatístico apresentado na Tabela 5 utilizando-se ácido sulfúrico (98.08%) como agente sulfonante e 5g de polipropileno.

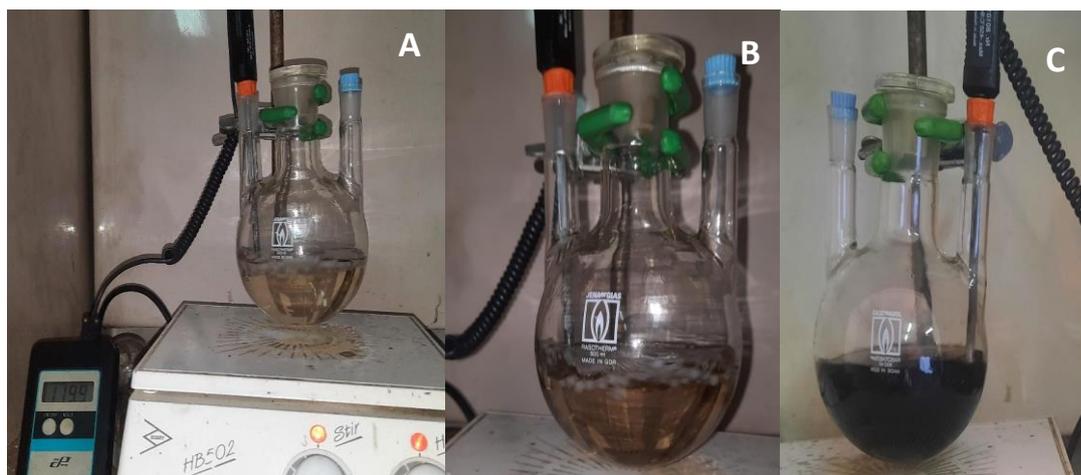


Figura 21: Sistema(A) e progresso (B e C) da reação de sulfonação do polipropileno.

A evolução da incorporação dos grupos sulfônicos ao longo do tempo pode ser observada na Figura 21, na qual há mudança da coloração da mistura reacional. Após término do tempo estimado para a reação, o polímero foi precipitado em água destilada a 5°C, com o objectivo de dar fim a reacção, lavado com água destilada de modo a remover o excesso de ácido sulfúrico presente na superfície e secado na estufa a temperatura de 70°C durante 24h como pode ser visto de forma simplificada na Figura 23.



Figura 22: Amostras do polipropileno sulfonado.

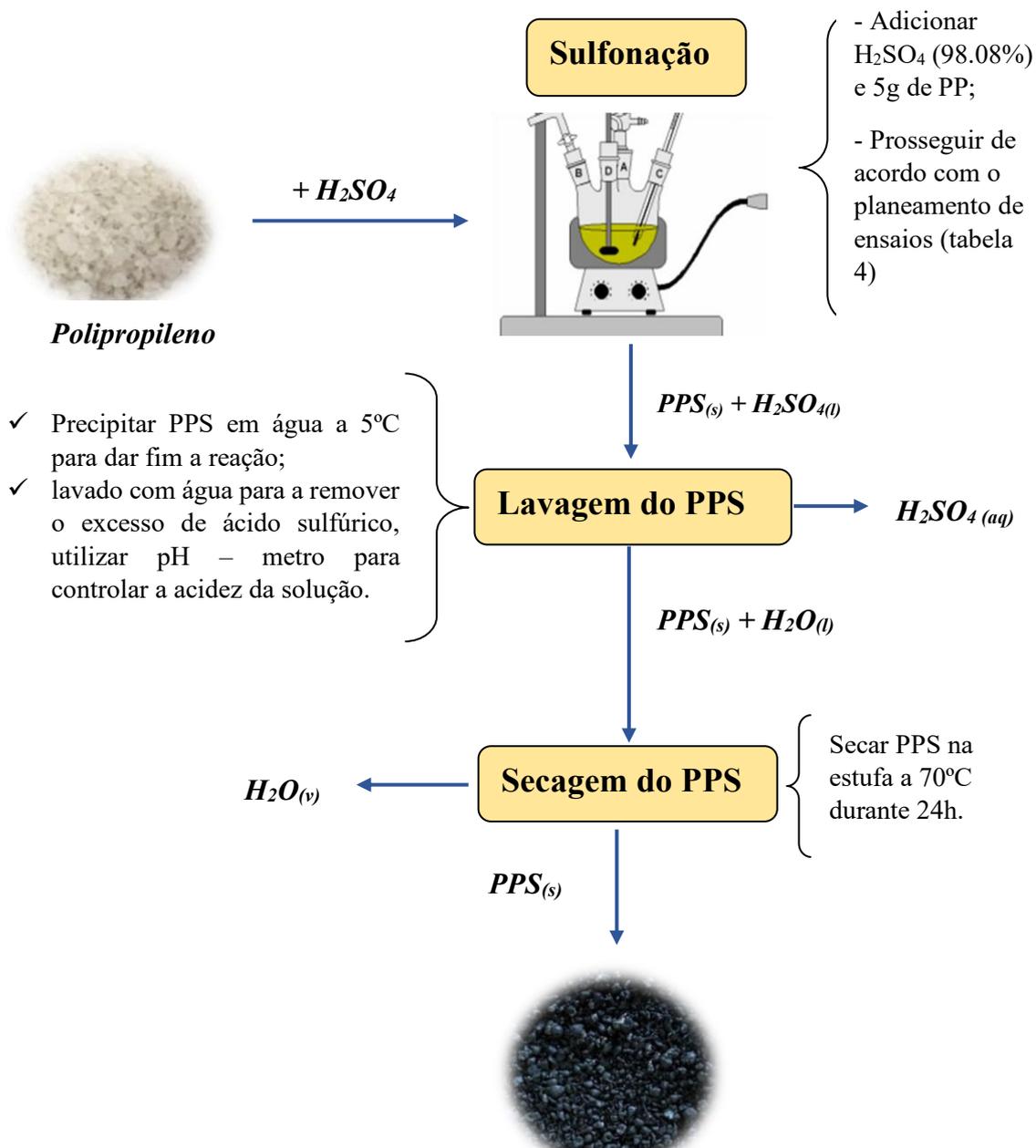
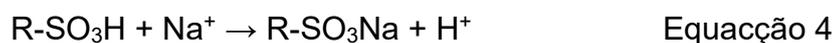


Figura 23: Fluxograma do processo de sulfonação do polipropileno.

3.1.4. Determinação da capacidade de troca catiónica (CTC)

A capacidade de troca catiónica tem a finalidade de determinar a quantidade de sítios activos para a troca catiónica disponíveis na estrutura polimérica por unidade de massa de polímero seco, foi determinada pelo método de titulação que consistiu na imersão prévia de 0,2 g da amostra de PPS em uma solução de 20 ml de NaCl (1M) previamente preparada, durante 24h de modo a promover a troca dos iões H⁺ por iões Na⁺.

Titulou-se com uma solução padronizada de NaOH (0,5M) usando fenolftaleína como indicador, este ensaio foi repetido três vezes, para minimizar os erros experimentais do procedimento. O valor da CTC (mmol/g) foi calculado a partir do volume consumido na titulação por unidade de massa de polímero seco utilizando-se a equação 4.



$$CTC = \frac{C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{\text{Massa do polímero seco}} \quad \text{Equacção 5}$$

Onde: C_{NaOH} – concentração do titulante (mol/l);

V_{NaOH} – volume do titulante (l).

3.1.5. Produção do biodiesel utilizando polipropileno sulfonado como catalisador.

Para avaliar a actividade catalítica do polipropileno sulfonado, foram realizadas reacções de transesterificação do óleo de vegetal (60 g) a 80°C utilizando etanol como agente de transesterificação, em um sistema *batch* com refluxo sob agitação magnética e aquecimento conforme está indicado na Figura 24 .

As reacções foram conduzidas de modo a avaliar-se o efeito da quantidade do catalisador, razão molar óleo/ etanol e o efeito do tempo de reacção, paralelamente foram utilizando catalisadores homogéneos (H₂SO₄ e NaOH) com o objectivo de comparar a cinética da reacção.



Figura 24: Sistema montado para síntese do biodiesel.

Decorrida a reacção, o catalisador (PPS) foi separado dos produtos líquidos por filtração, de seguida a mistura reacional foi introduzida num funil de decantação de modo a separar o biodiesel da glicerina, do excesso de etanol e óleo não convertido. O rendimento da reacção foi determinado através da equação 5.

$$\text{Rendimento}(\%) = \frac{\text{Massa do biodiesel real}}{\text{Massa do biodiesel teorica}} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

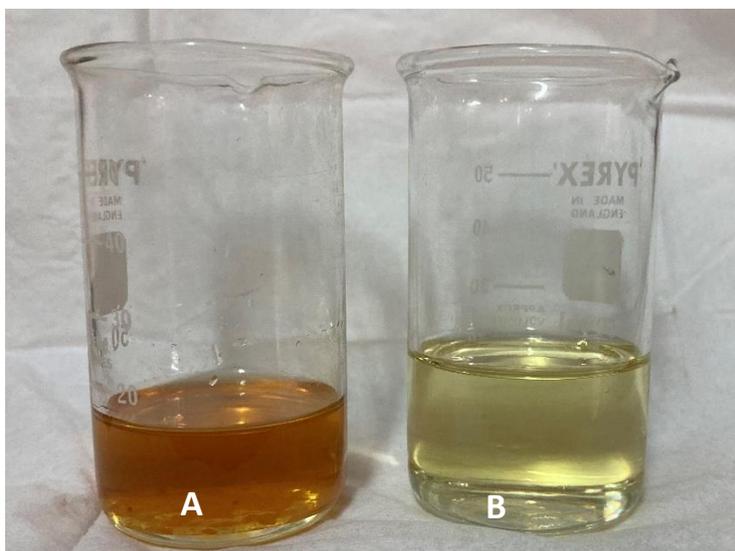


Figura 25: Biodiesel (A) e óleo vegetal (B).

3.1.6. Determinação da constante de velocidade da reação

A lei velocidade da reação de transesterificação foi formulada tendo como base as seguintes hipóteses:

- Não há resistência a difusão externa, isto é, a concentração na superfície do catalisador é igual a concentração *bulk*, isto ocorre porque a elevada velocidade de rotação reduz a espessura da camada limite a um filme laminar, e não há resistência a difusão interna. A reação ocorre na superfície do catalisador na qual a molécula de triacilglicerol é adsorvida nela;
- A reação de transesterificação é irreversível, pois foi utilizado maior razão molar entre óleo e etanol, o que permite deslocar o sentido da reação para os produtos pretendidos. Deste modo, a concentração do álcool é constante durante a reação, a cinética da reação tem dependência da concentração do óleo.
- Considera-se reação pseudo-homogenea de primeira ordem.

Neste sentido, a cinética da reação é descrita da seguinte forma:

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} \quad e \quad -r_A = k \cdot C_A^m \quad \text{Equação 7}$$

$$-\ln(1 - X) = k \cdot t \quad \text{Equação 8}$$

Onde: k é a constante de velocidade, m=1 representa a ordem da reação.

CAPÍTULO IV: ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. Distribuição granulométrica do polipropileno

Este passo envolveu a análise da distribuição de tamanho das partículas do polipropileno. A Figura 26 apresenta a distribuição granulométrica cumulativa da amostra do polipropileno, na qual observa-se que cerca de 50% das partículas do polímero têm dimensões menores que 0.850 mm de diâmetro, o que também foi confirmado pelo método de diâmetro de Sauter cujo obteve-se partículas com o tamanho médio de 0.8873 mm.

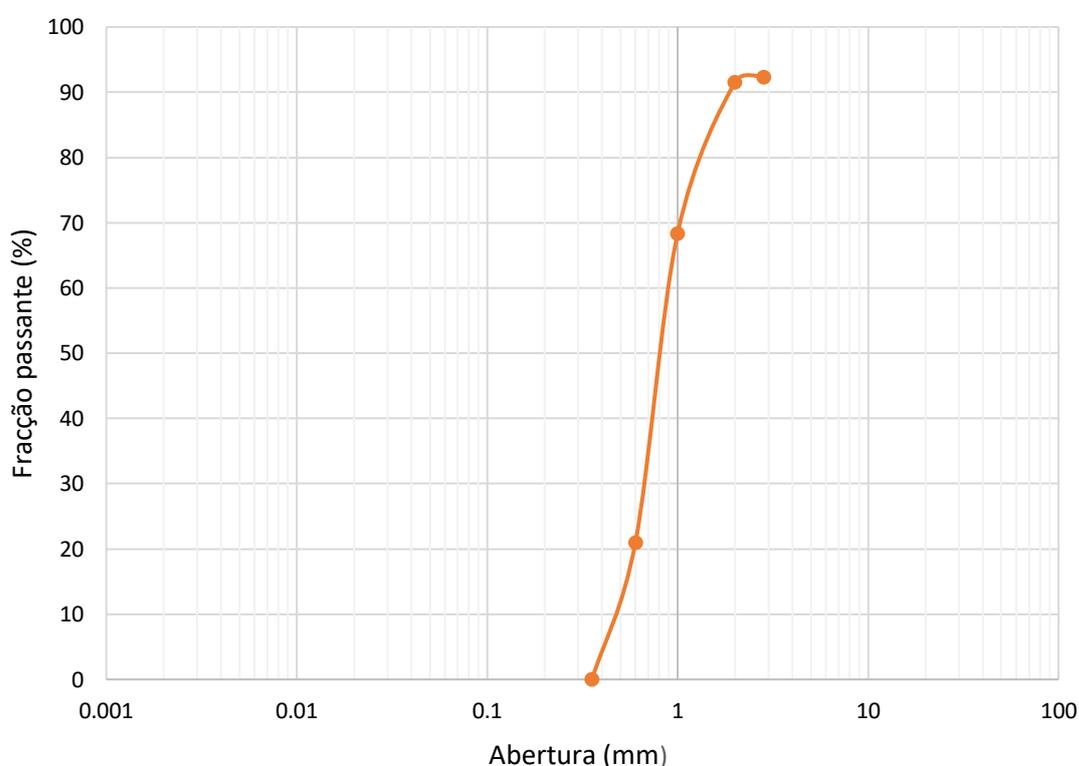


Figura 26: Distribuição granulométrica da amostra do polipropileno.

4.2. Sulfonação do Polipropileno

A inserção dos grupos SO_3H no material polimérico é realizada via reação de substituição electrofílica onde átomos de hidrogénios são substituídos por grupos sulfônicos na cadeia polimérica. A evolução da reação de sulfonação do polipropileno pode ser acompanhada pela mudança de coloração da superfície do PP a medida que o tempo de reação aumenta. Na Figura 27, observa-se que a cor do PP mudou de branco para cor preta, que segundo Tada e Ito (2008), isto sugere a formação de

ligações C=C conjugadas devido ao tratamento com H₂SO₄ quente. Gordon e Main (1985), revelaram que na região de 100°C a reação de sulfonação do polipropileno é seguida de um grau de oxidação, formação de ligações C=C e carbonização, e ocorre simultaneamente com a dessulfonação no local dos sítios devido a instabilidade térmica dos grupos sulfônicos, levando a formação de grupos de olefinas (alcenos) como indica a Figura 28.

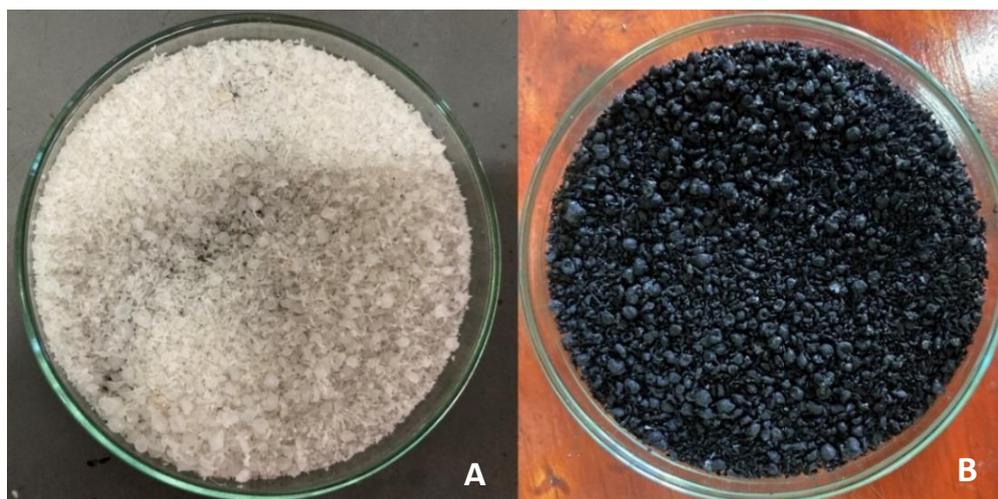


Figura 27: Polipropileno (A) e polipropileno sulfonado (B).

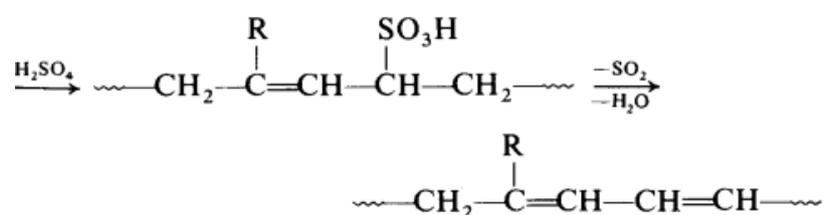


Figura 28: Mecanismo de sulfonação de polipropileno (Asthana, 1997).

As amostras do PPS apresentavam fissuras devido ao ataque do ácido quente em tempos de reação prolongados, o que constitui vantagem como catalisador visto que a acção ocasionou o aumento da área superficial do material polimérico possibilitando que mais grupos sulfônicos se incorporem na estrutura polimérica. Contudo, tempos prolongados levam a formação de uma camada de proteção na superfície do PP impedindo que o H₂SO₄ alcance outros pontos do polipropileno, isto deve-se a alta resistência ao ataque do ácido ocasionada pelo seu elevado grau de cristalinidade (70%) que confere ao material polimérico uma medida de proteção, uma vez que somente as regiões amorfas são preferencialmente atacadas.

4.3. Avaliação da capacidade de troca catiónica

Com o objectivo de entender como diferentes parâmetros da reacção afetam a capacidade de troca catiónica do polipropileno sulfonado. A influência de cada variável na capacidade de troca catiónica do PPS é descrita na Figura 29. Observa-se que nos intervalos estudados as variáveis do processo são todas significativas a 95% de confiança, entretanto, a temperatura e o volume apresentam efeito positivo, indicando que para uma melhor eficiência na CTC do PPS estes parâmetros devem ser mantidos no nível superior enquanto a variável tempo apresentou um efeito negativo devendo este ser mantido no baixo nível. Verifica-se que a temperatura é o principal fator que dita a formação do polipropileno sulfonado com maior capacidade de troca catiónica.

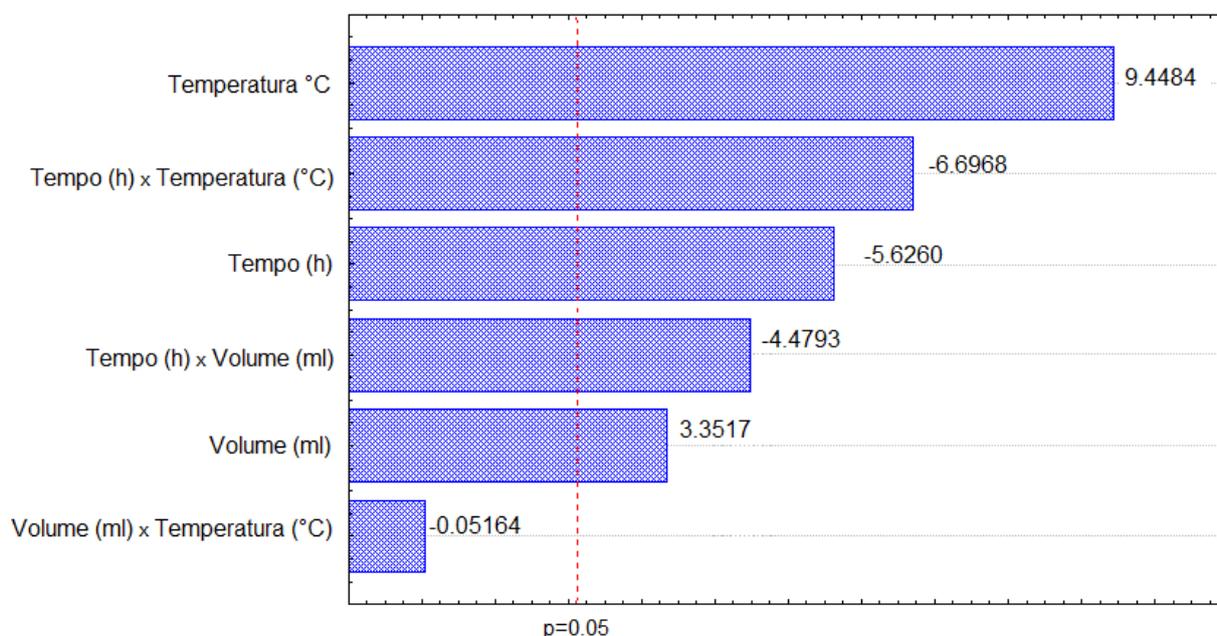


Figura 29: Efeito Estimado Padronizado (Valor Absoluto).

A análise de variância na Tabela 6, indicou que os parâmetros volume, tempo, temperatura e as interações tempo/volume e tempo/ temperatura são significativas, isto é, tem influência na capacidade de troca catiónica do PPS, enquanto a interação volume/temperatura apresentou $p > 0.05$. Deste modo, não é significativa o que pode ser visto na Figura 29.

Tabela 6: Análise da variância da capacidade de troca catiónica do PPS.

Factor	SQ	GL	MQ	F	p	Observação
Tempo(h)	3.16620	1	3.1662	31.6524	0.00003	Significativo
Volume (ml)	1.12370	1	1.1237	11.2336	0.0038	Significativo
Temperatura (°C)	8.93088	1	8.9309	89.2819	0.0000	Significativo
t(h) x V(ml)	2.00709	1	2.0071	20.0648	0.00033	Significativo
t(h) x T(°C)	4.48616	1	4.4862	44.8481	0.000004	Significativo
V(ml) x T(°C)	0.00027	1	0.0003	0.00267	0.95941	Não significativo
ERRO	1.70051	17	0.1003			
Total	21.4148	23				

Na Figura 30, verifica-se que os valores de CTC aumentaram consideravelmente com o aumento das variáveis do processo, de 0.0625 mmol/g á 3.1588 mmol/g. Enquanto que Aud (2022) obteve o valor máximo de 0.7211 mmol/g realizando a sulfonação do PP utilizando ácido sulfúrico concentrado à 120°C durante 4h. Constatou-se que as diferenças entre os valores da CTC foram influenciadas pelo emprego de elevada temperatura em longos períodos de reacção, de acordo com a Figura 29. A optimização deste parâmetro pode ser feita através da aplicação da elevada temperatura e volume em tempos mínimos de reacção

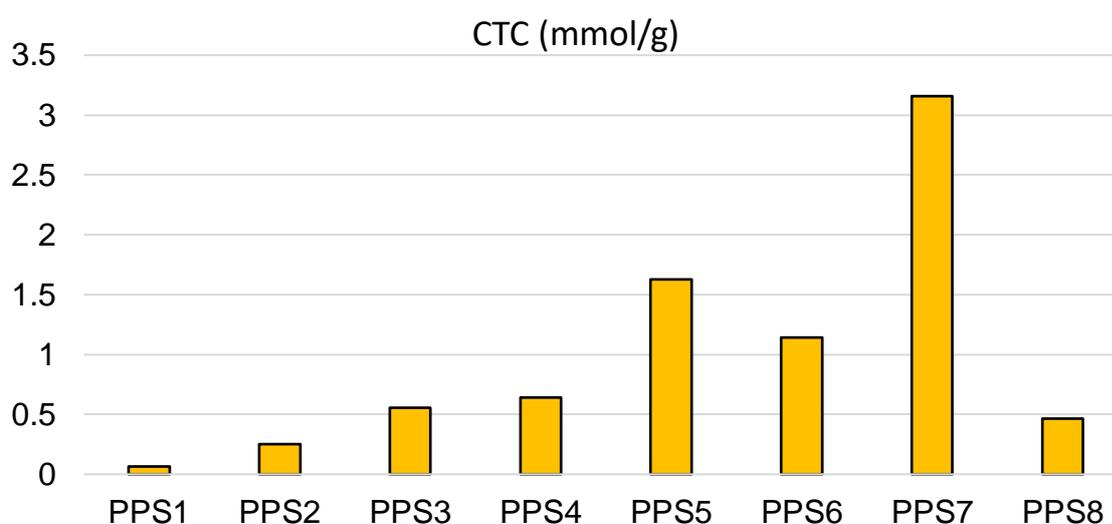


Figura 30: Capacidade de troca catiónica das amostras de PPS preparadas.

4.3.1. Influência do tempo e temperatura de reação na CTC do PPS

A Figura 31 apresenta o gráfico da capacidade de troca catiónica em função do tempo e temperatura da reacção, no qual observa-se que curtos períodos e elevadas temperaturas contribuem para o incremento da capacidade de troca catiónica. Segundo pesquisadores, a CTC aumenta com o aumento destas variáveis, no entanto, quando elevadas temperaturas e tempos severos foram utilizados, o processo apresentou um efeito oposto do esperado.

Por exemplo, à 120 °C e variando o tempo de 1 a 3 horas verifica-se que o aumento do tempo da reacção reduziu a CTC de 3 mmol/g à 0.5mmol/g, isto ocorreu devido ao tratamento do polipropileno com H₂SO₄ quente por tempos prolongados que geralmente é acompanhado pela formação de ligações C=C, ocasionado pela desincorporação dos grupos SO₃H na cadeia polimérica diminuindo assim a quantidade dos sítios activos acessíveis (Gordon e Main 1985).

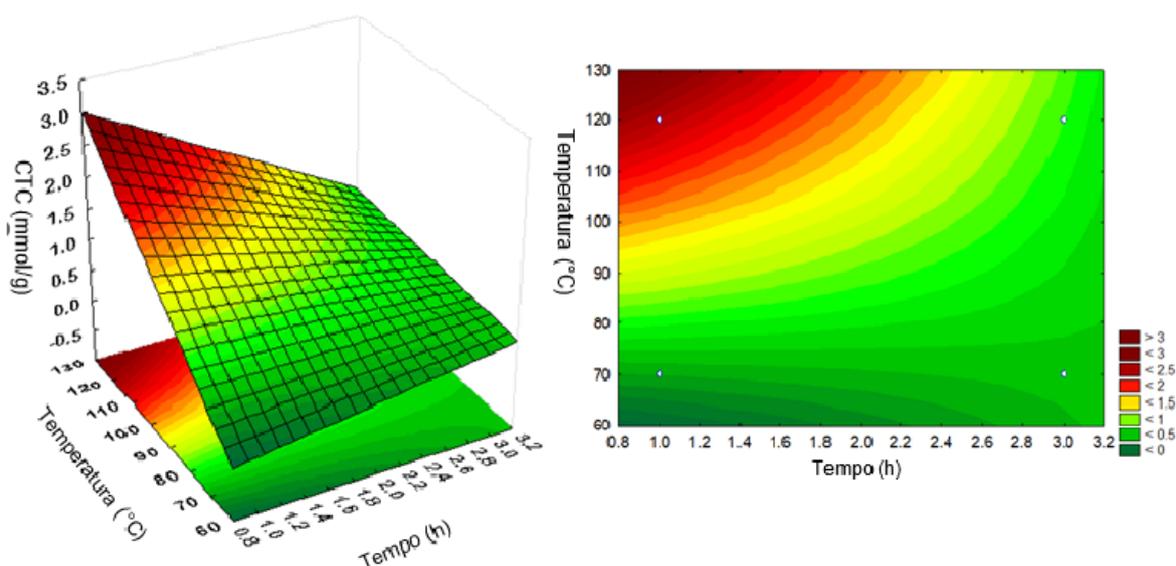


Figura 31: Capacidade de troca catiónica em função temperatura e tempo.

4.3.2. Influência do volume e tempo da reacção na CTC do PPS

A Figura 32 apresenta o gráfico da capacidade de troca catiónica em função do volume e do tempo de reacção, no qual observa-se que o aumento do volume e curtos períodos de reacção contribuem para o aumento da capacidade de troca catiónica, isto deve-se ao facto do volume da reacção apresentar um efeito positivo, enquanto o uso do variável tempo num nível superior apresenta um efeito negativo.

Por exemplo, quando o tempo de reacção é de 2 horas a CTC aumenta com o aumento do volume do processo de valores de 0.5 mmol/g a 1.5 mmol/g, isto ocorre porque o aumento do volume proporciona o incremento da quantidade de SO_3H disponíveis para a incorporação.

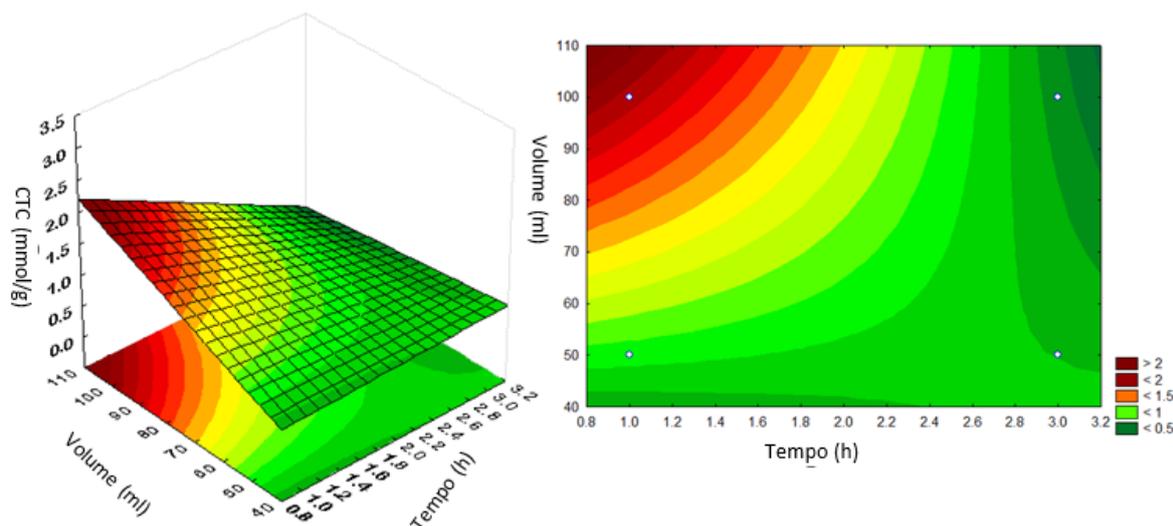


Figura 32: Capacidade de troca catiónica em função do tempo e volume.

4.3.3. Influência do volume e temperatura da reacção na CTC do PPS

A Figura 33 relata a variação da capacidade de troca catiónica do material modificado quando o volume e a temperatura da reacção variam, constata-se que a CTC aumenta consideravelmente, com o aumento do volume e da temperatura do processo. Observa-se que a 120 °C e 100 ml a CTC atinge valores de até 2,6 mmol/g e reduz para valores de 0.5mmol/g a 1.0 mmol/g quando a temperatura é reduzida para 80 °C.

De igual modo, a redução do volume conduz a redução da CTC, nota-se que mantendo-se a temperatura de 120 °C e reduzindo o volume de 100ml para 70ml os valores estão entre 1,5 mmol/g e 2 mmol/g. De forma sucinta, pode-se afirmar que a capacidade de troca catiónica é fortemente influenciada pela temperatura do processo, isto é, elevadas temperaturas conferem ao polímero elevados valores de CTC.

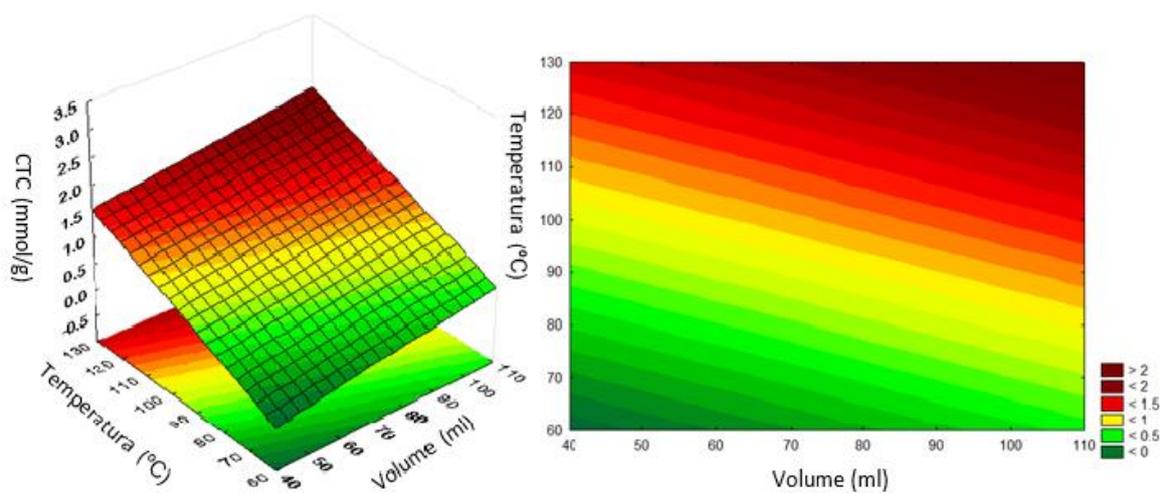


Figura 33: Capacidade de troca catiónica em função temperatura e volume.

4.4. Avaliação potencial do uso de polipropileno sulfonado como catalisador na produção do biodiesel

O estudo do efeito dos parâmetros tempo de reacção, quantidade da massa do catalisador e razão óleo/etanol, possibilita definir as melhores condições de actividade do catalisador e, como resultado, promover uma maior conversão. Após verificar que os materiais produzidos apresentam actividade catalítica, a influência das variáveis supracitadas na reacção de transesterificação catalisada por PPS7 com as características apresentadas na Tabela 7 na foi investigada.

Tabela 7: Característica do PPS7 preparado.

Características	PPS 7
Aparência	Sólido preto
Grupo funcional	-SO ₃ H
Tamanho das partículas	>0.8mm e <0.6mm
Capacidade de troca iónica	3.1583 mmol/g
Estrutura da matriz polimérica	Macroporosa
Tipo de troca iónica	Trocador catiónica (H ⁺)

4.4.1. Efeito da razão molar óleo/ etanol na produção do biodiesel

A avaliação da influência da razão molar óleo /etanol foi realizado a 80°C, utilizando-se uma quantidade de 2% m/m de PPS7 durante 4 horas em razões molares óleo /etanol de (1:03; 1:06;1:09 e 1:12). Na Figura 34, constata-se que o rendimento da reacção pode ser melhorado através do incremento da quantidade do etanol, isto é, menor razão molar óleo /etanol resultará em altas quantidades de esteres etílicos.

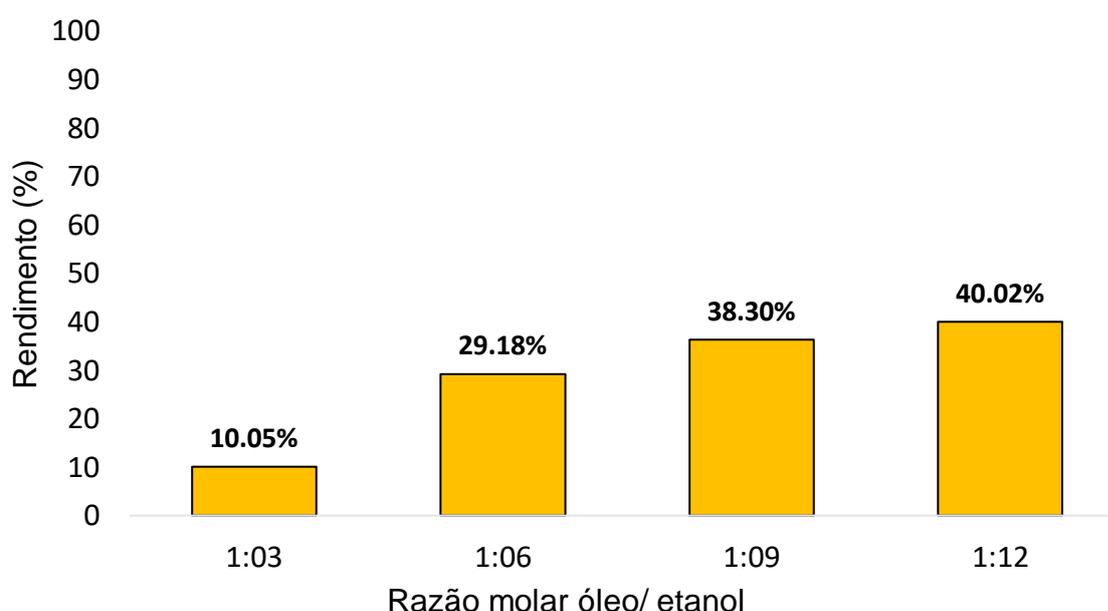


Figura 34: O efeito da razão molar óleo/ etanol.

Observa-se um aumento de 10.05% à 40.02% em função do incremento da quantidade do etanol de 1:03 à 1:12 respectivamente, indicando que o excesso do álcool se faz necessário para deslocar o equilíbrio para formação dos productos, promovendo assim o aumento no rendimento. Entretanto, o gráfico evidência que o rendimento se mantém estável a partir de razão molar de 1:09 em valores a volta de 38.30%, indicando que o acréscimo do álcool já não se faz necessário, levando ao desperdício do reagente. De acordo com Ilgen (2014), a elevada quantidade de álcool pode impedir a interação entre o óleo e o catalisador bloqueando os sítios activos.

4.4.2. Efeito da quantidade do catalisador na produção do biodiesel

O efeito da quantidade do catalisador (0.5; 1.0; 2.0 e 5.0 %) em relação ao óleo foi avaliado a uma razão molar óleo/etanol de 1:06 à 80°C durante 4 horas. Na Figura 35, observa-se que o rendimento aumenta em função da quantidade da massa do catalisador de 13.22% à 30.11%, isto ocorre porque o aumento da quantidade de catalisador proporciona maior quantidade de sítios activos disponíveis para a reacção. Contudo, nota-se que quantidades superiores à 2% m/m não apresentam um aumento significativo tornando evidente que quantidades superiores não são necessárias.

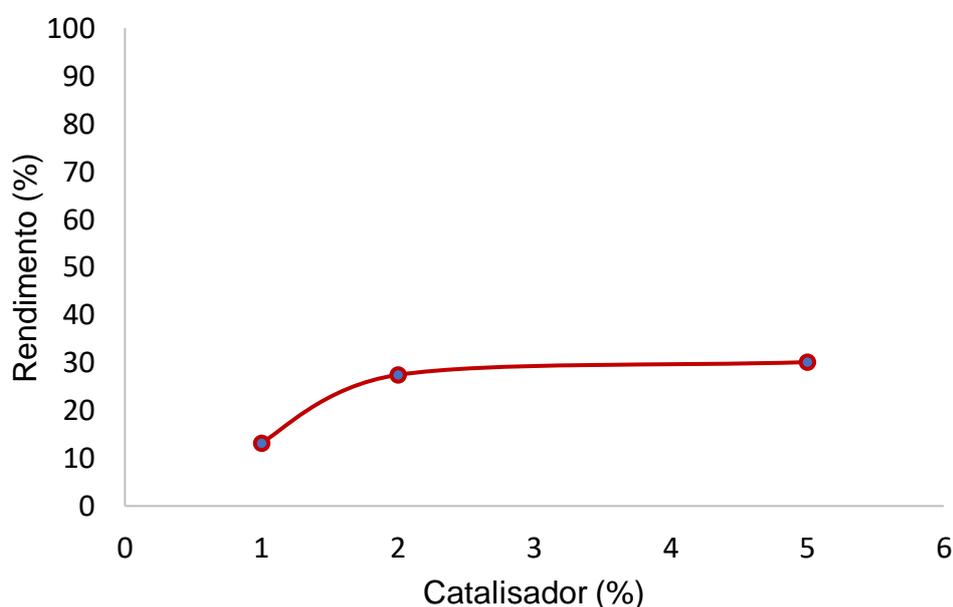


Figura 35: Efeito da quantidade do catalisador.

4.4.3. Efeito do tempo de reacção na produção do biodiesel

O efeito do tempo de reacção na actividade catalítica do PPS foi avaliada a razão molar de 1:06 e 2% m/m de catalisador à 80°C em tempos de 1 à 6 horas. Na Figura 36, constata-se que o rendimento melhora com o aumento do tempo de reacção atingindo 35% em 6 horas. Nota-se que depois de certo período se mantem constante, segundo de Rezende et al. (2005) este comportamento indica que o equilíbrio foi atingido ou possivelmente este comportamento deve ter resultado da saturação dos sítios activos e, portanto, um tempo excedente não se faz necessário.

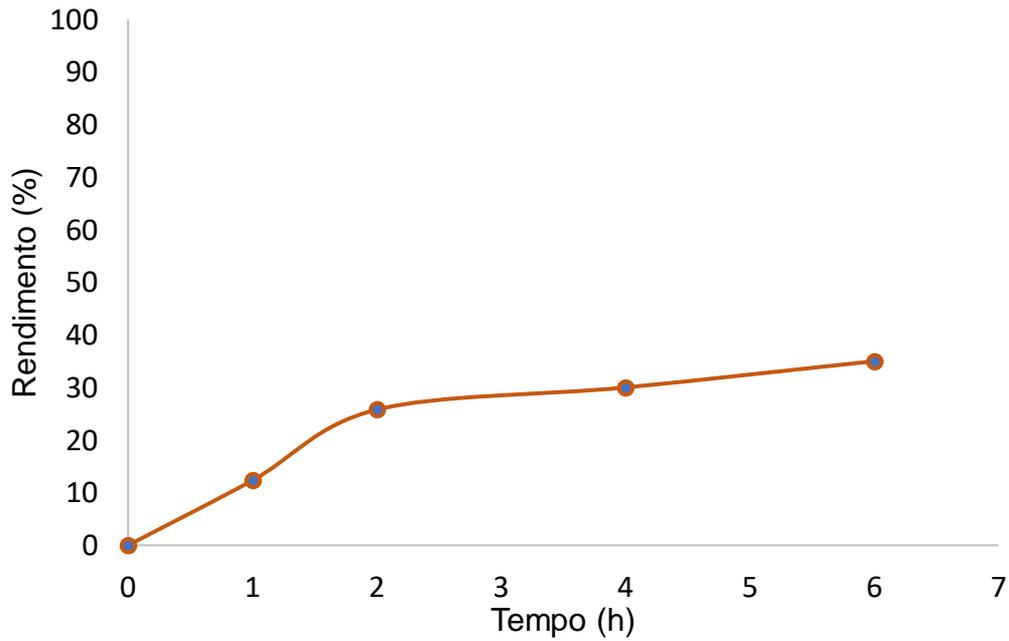


Figura 36: Efeito do tempo de reacção.

4.4.4. Estudos comparativos dos diferentes tipos de catalisadores

Para estudos comparativos foram testados em paralelo catalisadores NaOH e H₂SO₄. De forma geral na Figura 37, observa-se que o rendimento dos esteres etílicos (biodiesel) aumenta com o incremento do tempo reacional.

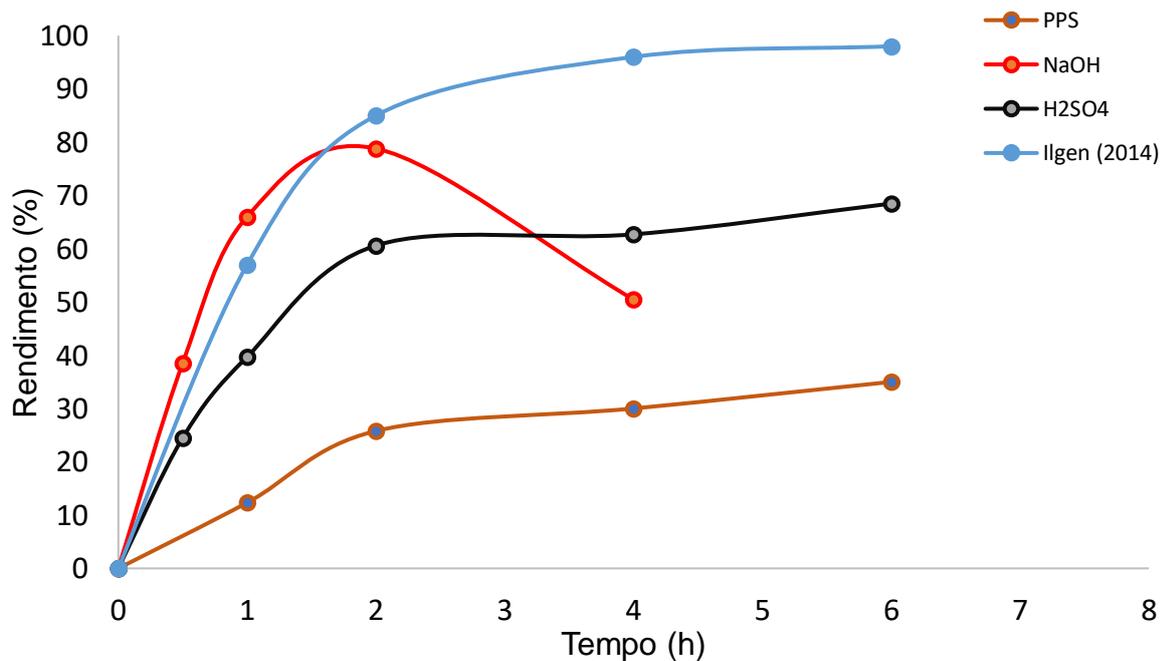


Figura 37: Comparação do efeito do tempo de reacção no grau de conversão dos diferentes catalisadores.

Comparando-se a catálise ácida (H_2SO_4 e PPS7) da catálise básica (NaOH), observa-se que a catálise ácida necessita de longos períodos de reacção para alcançar elevados rendimentos, enquanto na reacção catalisada por NaOH em praticamente 2 horas obteve-se 80%. Nota-se que na catálise básica (NaOH), a utilização de tempos severos resulta na diminuição da quantidade do biodiesel, devido a ocorrência de reacções concorrentes, como é o caso da reacção de saponificação que foi evidenciada pelo aumento da viscosidade do producto final como indica a Figura 38.

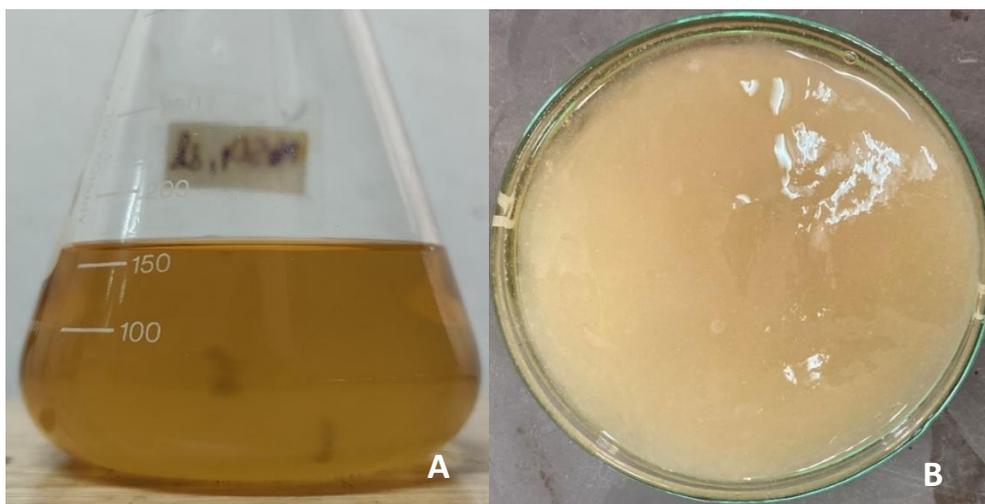


Figura 38: Amostras do produto não saponificado (A) e saponificado (B).

Em relação à PPS7 e H_2SO_4 , constata-se que o rendimento aumentou consideravelmente durante um certo período, atingindo-se 35% em 6 horas e 68.47% em 4h, respectivamente.

Observando-se os resultados obtidos neste trabalho, nota-se que a actividade catalítica do PPS7 (35%) foi menor comparada aos resultados de Ilgen (2014), que obteve uma conversão de 98% utilizando o catalisador ácido heterogêneo Amberlyst 46 para esterificação de ácido oleico com metanol. Esta diferença pode estar relacionada a quantidade de sítios activos disponíveis em cada catalisador 3.158 mmol/g (PPS7) < 4.53 mmol/g (Amberlyst 46) uma vez que este parâmetro reflete diretamente na eficiência do mesmo.

A determinação da constante de velocidade foi realizada através do ajuste linear dos dados experimentais na figura 39. A inclinação dos gráficos evidencia que a reacção catalisada pelo PPS7 (heterogêneo) apresenta menor velocidade em

relação as reacções catalisadas por NaOH e H₂SO₄ (homogéneo). A baixa velocidade da reacção do catalisador PPS7 está relacionada com as etapas de difusão do reagente uma vez que a catálise heterogénea envolve: difusão dos reagentes; adsorção dos reagentes; reacção química; dessorção dos produtos; difusão dos productos.

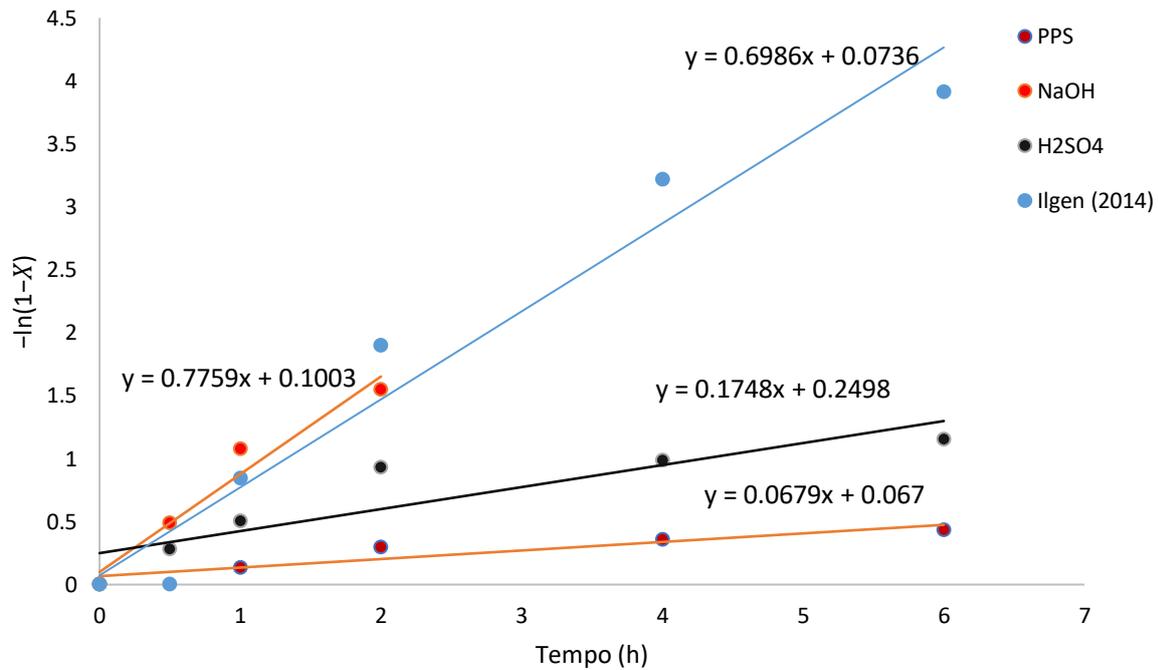


Figura 39: Determinação da constante de velocidade da reacção.

CAPÍTULO V: CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

5.1. Conclusões

De acordo com os objectivos traçados e resultados obtidos no estudo do potencial de catalisadores a base de polipropileno sulfonado na síntese do biodiesel conclui-se que:

- A análise da capacidade de troca catiónica evidenciou que o tratamento do polipropileno com H_2SO_4 promoveu a modificação superficial do polipropileno, tornando-se capaz de promover a troca catiónica e potencial catalisador ácido heterogéneo para reacção de transesterificação e esterificação;
- O tratamento estatístico indicou que as variáveis do processo são significativas e para optimização da capacidade de troca catiónica é necessário manter a temperatura e o volume no nível superior e o tempo da reacção no nível inferior por este apresentar efeito negativo, uma vez que a sulfonação do PP ocorre simultaneamente com a dessulfonação devido a instabilidade dos grupos sulfónicos levando a formação de ligações C=C, quando tempo prolongado a elevada temperatura são utilizados. De forma sucinta, obteve-se 3.158 mmol/g á 120 °C e 100 ml durante 1 hora;
- A modificação superficial utilizando H_2SO_4 proporcionou propriedades interativas ao polipropileno e por conseguinte, foi possível sua aplicação como catalisador na reacção de transesterificação e esterificação do óleo vegetal;
- A análise dos efeitos (razão molar óleo/ etanol, quantidade do catalisador e tempo) que forneceu melhores resultados foi a razão molar óleo/ etanol no qual obteve-se rendimento de 40.02% à razão molar de 1:12 durante 4 horas;
- A catálise com NaOH e H_2SO_4 mostraram ser mais eficientes (maior velocidade de reacção em tempos mínimos, 0.776/h e 0.175/h respectivamente), em relação ao PPS (0.068/h). Contudo este apresentou vantagens técnicas e ambientais que podem tornar o processo de produção do biodiesel económico e sustentável, visto que tem a vantagem de ser catalisador ácido, facilita a purificação dos produtos permite a reciclagem do catalisador e minimiza a geração de efluentes.

5.2. Recomendações

- Caracterizar o polipropileno sulfonado através das técnicas de espectroscopia na região de infravermelho (FTIR), microscopia electrónica de varredura e análise termogravimétrica;
- Estudar a influência do tamanho das partículas na eficiência do processo de sulfonação e seu comportamento catalítico;
- Avaliar o potencial de catalisadores ácidos heterogéneo preparados á base de polipropileno reciclado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abrão, A. (2014). *Operações de Troca Iônica*. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares - CNEN/SP.
- Alfredo, F. G. A. (2022). *Monitorização da reação de transesterificação de óleos vegetais por medidas da viscosidade*. Universidade de Coimbra.
- Alves, C. T. (2012). *Transesterificação de óleos e gorduras residuais via rotas metálica e etilica utilizando o catalisador Aluminato de Zinco, em presença ou não de CO₂ supercrítico*. Universidade Federal da Bahia.
- Amado, F. D. R. (2002). *Produção e caracterização de membranas catiônicas para eletrodialise com polímeros convencionais e polianilina dopada com diferentes ácidos orgânicos*. Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul.
- Arcanjo, M. R. A. (2014). *Estudo da adsorção de ácido láctico por cromatografia de troca iônica*. Universidade Federal Do Ceará.
- Ayoola, A. A., Fayomi, O. S. I., Adegbite, O. A., & Raji, O. (2021). Biodiesel Fuel Production Processes: A Short Review. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1107(1), 012151. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/1107/1/012151>
- Borges, S. G. (2004). *Síntese e Caracterização de Resinas Fenólicas Líquidas do Tipo Novolaca Aplicáveis no Processo de Pultrusão*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- Botelho, J., Augusto, S. J., & Rodrigues, J. (2008). *Caracterização de materiais catalíticos*.
- Choi, Y. B., & Park, O. O. (2008). *Preparation of sulfonated polypropylene and its dyeability: Thiol as a functionalization template of polypropylene*. *Journal of Applied Polymer Science*, 109(2), 736–748.
<https://doi.org/10.1002/app.28054>
- da Conceição, T. F. (2008). *Poli (éter éter cetona) Modificado quimicamente: preparação, caracterização e obtenção de membranas de condução protônica*. Universidade Federal de Santa Catarina.

de Lima, A. P. (2018). *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.*

Universidade Federal de Uberlândia. <https://doi.org/10.14393/ufu.te.2018.762>

de Pietre, M. K. (2006). *Produção de biodiesel usando catalisadores homogêneos e heterogêneos ácidos e básicos.*

de Rezende, S. M., Soares, B. G., Coutinho, F. M. B., dos Reis, S. C. M., Reid, M. G., Lachter, E. R., & Nascimento, R. S. V. (2005). *Aplicação de resinas sulfônicas como catalisadores em reações de transesterificação de óleos vegetais. Redalyc, 186–192.*

<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47015307>

Dourado, L. O. (2019). *Preparação, caracterização e aplicação de polissulfona sulfonada como catalisador heterogêneo na reação de esterificação do ácido oleico com metanol.* Universidade Federal da Uberlândia.

Ecevit, S. T., Aras, L., & Tinçer, T. (2008). *Synthesis and characterization of surface sulfonated polypropylene films. Journal of Adhesion Science and Technology, 22(12), 1285–1299.*

<https://doi.org/10.1163/156856108X319818>

Fogler, H. S. (2009). *Elementos de Engenharia das Reações Químicas* (4th ed.). Pearson Education.

Gordon Cameron, G., & Main, B. R. (1985). *The Action of Concentrated Sulphuric Acid on Polyethylene and Polypropylene: Part 2 Effects on the Polymer Surface.* In *Polymer Degradation and Stability* (Vol. 11).

Ilgen, O. (2014). *Investigation of reaction parameters, kinetics and mechanism of oleic acid esterification with methanol by using Amberlyst 46 as a catalyst. Fuel Processing Technology, 124, 134–139.*
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.02.023>

- Kaneko, M., & Sato, H. (2005). *Sulfonation of poly(propylene) films with fuming sulfuric acid. Macromolecular Chemistry and Physics*, 206(4), 456–463. <https://doi.org/10.1002/macp.200400312>
- Karacan, I., & Benli, H. (2012). *Use of sulfonation procedure for the development of thermally stabilized isotactic polypropylene fibers prior to carbonization. Journal of Applied Polymer Science*, 123(1), 234–245. <https://doi.org/10.1002/app.34454>
- Kautz, J. (2010). *Síntese de biodiesel etílico a partir do óleo de Tungue (Aleurites fordii)*.
- Kučera, F., & Jančář, J. (1998). *Homogeneous and heterogeneous sulfonation of polymers: A review. Polymer Engineering and Science*, 38(5), 783–792. <https://doi.org/10.1002/pen.10244>
- Ma, Y., Wang, Q., Sun, X., Wu, C., & Gao, Z. (2017). *Kinetics studies of biodiesel production from waste cooking oil using FeCl₃-modified resin as heterogeneous catalyst. Renewable Energy*, 107, 522–530. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.02.007>
- Riani, J. C. (2008). *Utilização de resinas de troca iônica em efluentes de galvanoplastia*. Escola politécnica da universidade de São Paulo.
- Rohm and Haas. (2008). *Ion Exchange for Dummies*. www.lenntech.com
- Romano, S. D., & Sorichetti, P. A. (2011). *Dielectric Spectroscopy in Biodiesel Production and Characterization. Green Energy and Technology*, 29, 7–27. https://doi.org/10.1007/978-1-84996-519-4_2
- Sobreira, H. de A. (2016). *Preparação de catalisadores para reações de esterificação do ácido oleico baseados em matrizes poliméricas sulfonadas poli(1-feniletileno) (PS) e poli(1-cloroetileno) (PVC)*. Universidade Federal De Uberlândia.
- Tada, H., & Ito, S. (1997). *Conformational Change Restricted Selectivity in the Surface Sulfonation of Polypropylene with Sulfuric Acid*.

Tesser, R., Casale, L., Verde, D., Di Serio, M., & Santacesaria, E. (2010). *Kinetics and modeling of fatty acids esterification on acid exchange resins*. *Chemical Engineering Journal*, 157(2–3), 539–550.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.12.050>

Visakh, P., Oguz Bayraktar, P. M., & Picó, G. A. (2014). *Engineering Materials*. <http://www.springer.com/series/4288>

ANEXOS

Anexo 1: Composição química dos óleos vegetais

Tabela A1-1. Principais tipos de AGL's presentes nos óleos vegetais.

Ácido graxo		Óleo de Palma	Óleo de Oliva	Óleo de Amendoim	Óleo de Soja	Óleo de Girassol	Óleo de Amêndoa	Óleo de Milho
Láurico	C12:0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Palmítico	C16:0	36,7	11,6	8,0	11,3	6,2	10,4	6,5
Palmitoleico	C16:1	0,1	1,0	0,0	0,1	0,1	0,5	0,6
Esteárico	C18:0	6,6	3,1	1,8	3,6	3,7	2,9	1,4
Oleico	C18:1	46,1	75,0	53,3	24,9	25,2	77,1	65,6
Linoleico	C18:2	8,6	7,8	28,4	53,0	63,1	17,6	25,2
Linolênico	C18:3	0,3	0,6	0,3	6,1	0,2	0,8	0,1
Aracnídeo	C20:0	0,4	0,3	0,9	0,3	0,3	0,3	0,1
Gadoleico	C20:1	0,2	0,0	2,4	0,3	0,2	0,0	0,1
Erucico	C22:1	0,0	0,0	0,0	0,3	0,1	0,0	0,1
Lignocérico	C24:0	0,1	0,5	1,8	0,1	0,2	0,2	0,1

Fonte: (Dourado, 2019).

Anexo 2: Distribuição granulométrica

Tabela A1-1. Determinação do diâmetro médio de Sauter da amostra.

Abertura (mm)	Massa retida (g)	Fracção retida (g/g)	Fracção passante(g/g)	Di(mm)	(xi/Di)
2.83	11.981	0.0768098	0.9231902	2.83	0.0271413
2	1.2206	0.007825227	0.91536497	2.415	0.0032403
1	36.0879	0.231358349	0.68400662	1.5	0.1542389
0.6	73.9932	0.474367991	0.20963863	0.8	0.59296
Base	32.7	0.209638633	0	0.6	0.3493977
Total	155.9827	1			1.127

$$dp_s = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{D_i}} = \frac{1}{1.127} = 0.88mm$$

Onde: d_s – diâmetro médio Sauter;

x_i – fração da massa retida;

D_i – diâmetro médio entre os peneiros.

Anexo 2: Preparação do polipropileno sulfonado

Preparação das soluções utilizadas:

- **Preparação da solução aquosa de NaOH (0.5M)**

Pesar 2 g de hidróxido de sódio, adicionar a massa pesada em balão volumétrico contendo cerca de 50 ml de água, dissolver completamente e adicionar água até 100 ml.

- **Preparação da solução aquosa de NaCl (1.0M)**

Pesar 5.844 g de cloreto de sódio, adicionar a massa pesada em balão volumétrico contendo cerca de 50 ml de água, dissolver completamente e adicionar água até 100 ml.

- **Preparação de solução de fenolftaleína**

Pesar 1.0 g de fenolftaleína, adicionar a massa pesada em balão volumétrico contendo cerca de 50 ml de etanol (99%), dissolver completamente e adicionar o álcool até 100 ml.

Tabela A2-1. Determinação da capacidade de troca iônica.

Experiência	Tempo (h)	Volume (ml)	Temperatura (°C)	Volume (ml) de NaOH	CTC (mmol/g)
1	1.00	50.00	70.00	0.0232	0.0580
2	3.00	50.00	70.00	0.1032	0.2580
3	1.00	100.00	70.00	0.2184	0.5460
4	3.00	100,00	70.00	0.2572	0.6430
5	1.00	50.00	120.00	0.6204	1.5510
6	3.00	50.00	120.00	0.4696	1.1740
7	1.00	100.00	120.00	1.2368	3.0920
8	3.00	100.00	120.00	0.1896	0.4740
9	1.00	50.00	70.00	0.0272	0.0680
10	3.00	50.00	70.00	0.1032	0.2580
11	1.00	100.00	70.00	0.2292	0.5730
12	3.00	100.00	70.00	0.2572	0.6430
13	1.00	50.00	120.00	0.6860	1.7150
14	3.00	50.00	120.00	0.4608	1.1520
15	1.00	100.00	120.00	1.3100	3.2750
16	3.00	100.00	120.00	0.1824	0.4560
17	1.00	50.00	70.00	0.0244	0.0610
18	3.00	50.00	70.00	0.0972	0.2430
19	1.00	100.00	70.00	0.2172	0.5430
20	3.00	100.00	70.00	0.2536	0.6340
21	1.00	50.00	120.00	0.6468	1.6170
22	3.00	50.00	120.00	0.4392	1.0980
23	1.00	100.00	120.00	1.2432	3.1080
24	3.00	100.00	120.00	0.1832	0.4580

Tabela A2-2: Capacidade de troca catiónica média do PPS.

Ensaio	Variáveis			Resposta
	t (h)	V (ml)	T (°C)	CTC (mmol/g)
1	1	50	70	0.0625 ± 0.0050
2	3	50	70	0.2528 ± 0.0089
3	1	100	70	0.5539 ± 0.0168
4	3	100	70	0.6402 ± 0.0055
5	1	50	120	1.6275 ± 0.0827
6	3	50	120	1.1411 ± 0.0394
7	1	100	120	3.1583 ± 0.1014
8	3	100	120	0.4625 ± 0.0101

Tabela A2-3. Anova dos ensaios da capacidade de troca iónica de PPS.

Factor	SQ	GL	MQ	F	p
(1) Tempo	3.16620	1	3.166196	31.65245	0.000300
(2) Volume	1.12370	1	1.123700	11.23363	0.003783
(3) Temperatura	8.93088	1	8.930876	89.28194	0.000000
1by2	2.00709	1	2.007088	20.06486	0.000330
1by3	4.48616	1	4.486159	44.84812	0.000004
2by3	0.00027	1	0.000267	0.002670	0.959419
Error	1.70051	17	0.100030		
Total	21.41480	23			

Anexo 3: Influência das variáveis do processo de produção do biodiesel.

O óleo de soja é composto maioritariamente pelo triacilglicerol apresentado na figura a seguir.

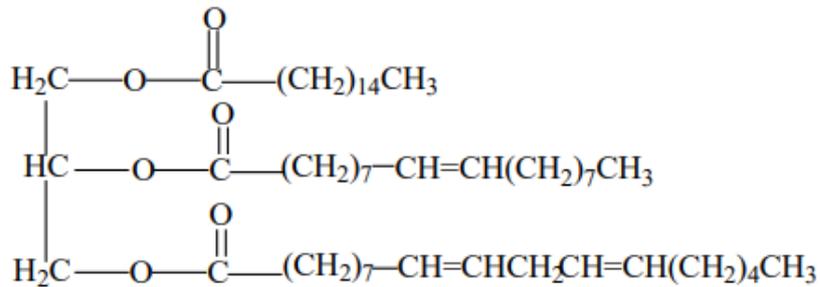


Figura A3-1: Molécula do triacilglicerol.



Figura A3-2: Separação da glicerina do biodiesel.

- Massa molar do triacilglicerol do óleo de soja ($MM_{\text{óleo}}$) = 856 g/mol
- Massa do óleo utilizada ($m_{\text{óleo}}$) = 60 g
- Massa molar do biodiesel ($MM_{\text{biodiesel}}$) = 902 g/mol

$$m_{\text{Biodiesel teórica}} = \frac{m_{\text{óleo}} \cdot MM_{\text{biodiesel}}}{MM_{\text{óleo}}} = \frac{60\text{g} \cdot 902\text{g/mol}}{856\text{g/mol}} = 63.22\text{g}$$

$$R(\%) = \frac{m_{\text{Biodiesel real}}}{m_{\text{Biodiesel teórica}}} \cdot 100$$

- **Efeito da razão molar óleo/ etanol.**

A quantidade do etanol usado foi determinada pela seguinte expressão:

$$\frac{m_{etanol}}{y \cdot MM_{etanol}} = \frac{m_{oleo}}{x \cdot MM_{oleo}}$$

$$m_{etanol} = y \cdot MM_{etanol} \cdot n_{oleo}$$

$$m_{etanol} = y \cdot 46,07 \cdot \frac{60}{856}$$

$$V_{etanol} = \frac{m_{etanol}}{\rho_{etanol}}$$

Onde:

m_{etanol} - massa do etanol;

y- proporção do etanol;

x- proporção do óleo;

MM_{etanol} - massa molar do etanol;

n_{oleo} – número de moles do óleo;

ρ_{etanol} - densidade do etanol.

Tabela A3-1: Efeito da razão molar óleo/ etanol.

Razão molar	Volume do etanol (ml)	Massa biodiesel (g)	Rendimento (%)
1:03	12.2778	6.3538	10.0503
1:06	24.5556	18.7763	29.6999
1:09	36.8336	24.2132	38.2999
1:12	49.1111	25.3010	40.0105

- **Efeito da quantidade do catalisador.**

Tabela A3-2: Efeito da quantidade do catalisador.

Q.catalisador (%)	Quantidade (g)	Massa biodiesel (g)	Rendimento (%)
0.5	0.3	-	-
1	0.6	7.9341	13.2235
2	1.2	16.4625	27.4375
5	3	18.0681	30.1135

- **Efeito do tempo de reacção.**

Tabela A3-3: Efeito do tempo de reacção.

Tempo (h)	Massa do biodiesel (g)	Rendimento (%)
0	0	0
1	7.3973	12.3288
2	15.4743	25.7938
4	18.0109	30.0181
6	21.0011	35.002

Anexo 4: Estudos comparativos dos diferentes tipos de catalisadores

Tabela A4-1: Rendimento da reacção e Determinação da constante de velocidade.

Tempo (h)	$-\ln(1-X)_{PPS}$	X_{NaOH}	$-\ln(1-X)_{NaOH}$	$X_{H_2SO_4}$	$-\ln(1-X)_{H_2SO_4}$
0.5		38.55	0.48695	24.52	0.28104
1.0	0.20641	66.31	1.07881	49.71	0.68716
2.0	0.28077	78.80	1.55117	60.64	0.93140
4.0	0.39690	50.46	0.70239	65.75	1.06995
6.0	0.43094	-		68.53	1.15432

Tabela A4-2: Determinação da constante de velocidade.

Catalisador	Equação linear	k (h ⁻¹)	R ²
PPS7	$y = 0.0679x + 0.067$	0.0679	0.8708
NaOH	$y = 0.7759x + 0.1003$	0.7759	0.9555
H ₂ SO ₄	$y = 0.1748x + 0.2498$	0.1748	0.8005
Ilgen (2014)	$y = 0.6986x + 0.0736$	0.6986	0.9549