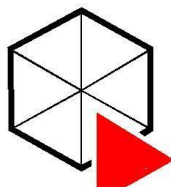




Universidade Federal do Triângulo Mineiro



PPGMQ-MG

Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais

Dissertação de Mestrado

DESENVOLVIMENTO DE MICRO E NANO COMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM
ATIVIDADE CATALÍTICA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Autor: Gabriel Badagnani de Carvalho

Orientador: Prof. Dr. Luís Carlos de Moraes

UBERABA

2023

GABRIEL BADAGNANI DE CARVALHO

DESENVOLVIMENTO DE MICRO E NANO COMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM
ATIVIDADE CATALÍTICA PARA PRODUÇÃO DE BODIESEL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, área de concentração Química, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para obtenção do título em Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Luís Carlos de Moraes

Co-Orientador: Prof. Dr. Daniel Pasquini

UBERABA

2023

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

C323d	<p>Carvalho, Gabriel Badagnani de Desenvolvimento de micro e nano compósitos poliméricos com atividade catalítica para produção de biodiesel / Gabriel Badagnani de Carvalho. – 2023. 112 f. : il., graf., tab.</p> <p>Dissertação (Mestrado Multicêntrico em Química de Minas Gerais) -- Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2023 Orientador: Prof. Dr. Luís Carlos de Moraes Coorientador: Prof. Dr. Daniel Pasquini</p> <p>1. Resíduos agrícolas. 2. Resíduos industriais. 3. Pirólise. 4. Processos químicos. 5. Esterificação. 6. Biocombustíveis. I. Moraes, Luis Carlos de. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU 62-665.9:620.91</p>
-------	--

GABRIEL BADAGNANI DE CARVALHO

Desenvolvimento de micro e nano compósitos poliméricos com atividade catalítica para produção de biodiesel

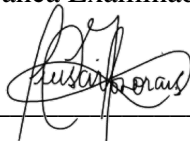
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, área de concentração Química, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para obtenção do título em Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Luís Carlos de Morais

Co-Orientador: Prof. Dr. Daniel Pasquini

Uberaba, 24 de julho de 2023

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Luís Carlos de Morais

Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Prof.^a Dr.^a Laura Ximena Lovisa de Oliveira

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Aristeu Gomes Tininis

Instituto Federal de São Paulo

Dedico este trabalho a todos que contribuíram diretamente e indiretamente para sua realização e para aqueles que de alguma forma possa ser proveitoso.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha força de vontade, clareza e perseverança para realização desse trabalho, foram tempos de muita transformação onde me doei de corpo e alma para a conclusão desse trabalho.

Sou muito grato as pessoas que estiveram ao meu lado e me proporcionaram desenvolver a minha melhor versão. Cada dia no laboratório, cada discussão, cada ideia, cada lição aprendida com vocês, levarei por toda minha vida.

Agradeço aos meus pais Maria Aparecida e José Osmar por todo amor, dedicação e motivação para realizar esse árduo trabalho.

Ao meu orientador Luís Carlos de Moraes na qual sou imensamente agradecido, me sinto honrado por poder ser orientado por uma pessoa tão nobre, honesta, humana e de sabedoria incomparável. Obrigado por ter confiado em mim, obrigado pelos conselhos e lições de vida, obrigado por me auxiliar tanto academicamente quanto pessoalmente.

Ao meu companheiro de laboratório e grande amigo Altamiro pela força, dedicação, amizade, reciprocidade e por compartilhar princípios de vida tão grandiosos.

A minha companheira de laboratório Camila pela amizade, força, alegria e gentileza.

Aos meus amigos Elso e Hernane, que estiveram próximos durante todo o período do mestrado, obrigado pelo apoio e por acreditarem em mim.

Agradeço a Lorraine, Raphael, Guilherme, Diógenes e outros técnicos que cooperaram diretamente e indiretamente, por estarem sempre dispostos a ajudar e pela realização das caracterizações dos compostos.

Agradeço à UFTM pela infraestrutura fornecida para realização do trabalho como também as demais instituições (UFU, USP, IFSP campus Sertãozinho) que contribuíram diretamente e indiretamente.

Agradeço as seguranças Carlos e Roberto e aos “dogs da universidade” que foram minha companhia durante o longo período de pandemia.

Agradeço ao Prof.Dr. Paulo Donato Frighetto do IFSP - Campus Sertãozinho pelas análises do MEV e ao pessoal do Laboratório de Bioengenharia da FMRP/USP, na pessoa do Chefe de laboratório Prof. Dr. José B. Volpon pelo uso do MEV.

Agradeço ao PPGMQ-MG pelo apoio e à CAPES pela bolsa concedida.

“O verdadeiro sucesso que um homem pode ter é nunca deixar de buscar a excelência para fazer da sociedade um lugar melhor, mesmo que não haja reconhecimento, mesmo que não tenha com quem contar. Sucesso é a faixa de chegada da corrida do desconhecido à excelência, sem plateia, sem holofotes, sem aplausos e mesmo assim, continuar a buscar a melhor versão de si mesmo”

Do Autor

RESUMO

A crise energética mundial afeta diversos setores da economia global, com a dependência e provável escassez dos recursos não renováveis, faz-se necessário a investigação de fontes energéticas alternativas e renováveis. O biodiesel demonstra ser um biocombustível promissor, porém, o alto custo de produção e métodos atuais adotados não viabilizam ainda a substituição completa do diesel comum. Nesse contexto, pesquisas por rotas alternativas são essenciais para um futuro com maior utilização de energia renovável. Nesse trabalho, através de um planejamento de experimentos são apresentados candidatos a catalisadores produzidos com resíduos agroindustriais, casca de soja (CS), lignina (Ln) e estes associados com polímero de alta performance polieterimida (PEI). A pirólise foi feita na CS a 400 °C por 2 horas com rampa de aquecimento de 10 °C/min. O carvão de casca de soja CCS e Ln foram sulfonados utilizando ácido sulfúrico concentrado como agente sulfonante. Os resultados dos testes de esterificação para os componentes sulfonados mostraram que o carvão de casca de soja sulfonado CCSS (5,827 meq/g) e Ln-S (8,552 meq/g) resultaram numa porcentagem de conversão de Ácido Oleico em Oleato de Metila de 99 e 99,8 % à 65 °C em 60 minutos, respectivamente. Os componentes sulfonados foram usados para formação de compósitos eletrofiados através das dispersões poliméricas. Dentre os resultados obtidos, os compósitos eletrofiados utilizando PEI puro foram mais promissores com destaque para o compósito produzido com PEI e CCSS (5,827 meq/g) PEICCSS (5,827 meq/g), com CTI de 2,998 meq/g foi capaz de obter uma porcentagem de conversão de 98,2 % em 60 minutos à 65 °C, superior ao valor mínimo de 96,5 % de teor de ésteres pelo método EN14103 da ANP. Possui uma espessura média de fios de 2-4 µm, o compósito também apresentou um aumento na eficiência de conversão de 17,7 vezes maior comparado com a quantidade de carvão sulfonado utilizada nos testes, em relação aos estudos cinéticos, o compósito obteve uma constante cinética de $4,6 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Através da produção dos compósitos, este trabalho demonstra a importância da investigação de novas formas de utilizar os resíduos agroindustriais, assim como, apresentá-los como candidatos a viabilização de produção de biocombustíveis.

Palavras-chave: Resíduos agroindustriais, pirólise, compostos sulfonados, compósitos eletrofiados, esterificação, biocombustível.

ABSTRACT

The world energy crisis affects several sectors of the global economy, owing to the dependence and probable scarcity of non-renewable resources, it is necessary to investigate alternative and renewable energy sources. Biodiesel proves to be a promising biofuel, however, the high cost of production and current methods adopted do not yet enable the complete replacement of common diesel. In this context, research on alternative routes is essential for a future with greater use of renewable energy. In this work, through experiment planning, are showed candidates for catalysts produced from agro-industrial residues of soybean hulls (CS) and lignin (Ln) and these associated with high-performance polymer like polyetherimide (PEI). Pyrolysis was performed on the CS at 400 °C for 2 hours with a heating ramp of 10 °C/min. Soybean hull carbon CCS and Ln were sulfonated using concentrated sulfuric acid as sulfonating agent. The results of the conversion tests for the appreciated sulfonated components that sulfonated soy hull charcoal CCSS(5.827 meq/g) and Ln-S(8.552meq/g) obtained a percentage conversion of oleic acid to methyl oleate of 99 and 99.8 % at 65 °C in 60 minutes, respectively. Sulfonated components were electrospun to form fiber composites through the polymeric dispersions. Among the results obtained, the electrospun composites using pure PEI were more promising, with emphasis on composite produced with PEI and CCSS (5.827 meq/g) PEICCSS(5.827 meq/g), with a CTI of 2.998 meq/g, which was able to convert about 98.2 % in 60 minutes at 65 °C higher than the minimum value of 96.5 % of ester content by the ANP method EN14103. The fibers have an average wire thickness of 2-4 μm, the composite also showed a 17.7-fold increase in conversion efficiency compared to the amount of sulfonated carbon used in the tests. Through the production of composites, this work demonstrates the importance of investigating new ways of using agro-industrial residues and presenting them as new candidates for the viability of biofuel production.

Keywords: Agroindustrial residues, pyrolysis, sulfonated compounds, electrospinning composites, esterification, biofuel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Equilíbrio químico da reação de esterificação do Ácido Oleico em Oleato de Metila.....	22
Figura 2 – Mecanismo genérico de esterificação por catálise ácida utilizando grupo sulfônico.	23
Figura 3 – Mecanismo de reação genérico para sulfonação.	24
Figura 4 – Mecanismo de formação do sulfato de acetila a partir do ácido sulfúrico e anidrido acético.....	25
Figura 5 – Estrutura do mero de Polieterimida (PEI).	26
Figura 6 – Estrutura e principais grupos funcionais do carvão ativado.....	27
Figura 7 – Precursores da lignina.	28
Figura 8 – Representação do processo de eletrofição.	30
Figura 9 – MEV da CS com aumento de 50 x (a), 1k x (b) e 5k x (c) respectivamente.	47
Figura 10 – MEV (a) CS e (b) CCS400 aumento de 5k x.	47
Figura 11 – MEV (a) CCS400 e (b) CCS550 aumento de 5x.	48
Figura 12 – (a) Termogramas e (b) Derivadas dos Termogramas - dTG da CS e dos CCS's.....	51
Figura 13 – Espectro Raman da CS, CCS400 e CCS550.	53
Figura 14 – Espectros de FTIR de CS, CCS400, CCS550.	55
Figura 15 – MEV (a) CCSS400 e (b) CCSS550, aumento de 5k x.	59
Figura 16 – MEV da Ln antes e após sulfonação: (a) Ln 5k x, (b) Ln 15k x, (c) Ln-S 5k x, (d) Ln-S 15k x.	60
Figura 17 – Espectros de FTIR de CCS antes e após a sulfonação.	61
Figura 18 – Espectros de FTIR de Ln antes e após a sulfonação.	62
Figura 19 – Espectro de FTIR do PEI antes e após a sulfonação.	63
Figura 20 – Espectro Raman das amostras de CCS400 e CCSS400.	65
Figura 21 – (a) Termogramas e (b) dTG do CCS antes e após a sulfonação.	68
Figura 22 – Termogramas (a) e dTG (b) da Ln antes e após a sulfonação.	69
Figura 23 – Termogramas (a) e dTG (b) do PEI e PEI-S.	70
Figura 24 – Curva de DSC do PEI antes e após a sulfonação.	72

Figura 25 – Cromatoplasmas dos compostos sulfonados na conversão de Ácido Oleico em Oleato de Metila. (a) PEI-S 0,666 meq/g, (b) Ln-S 0,612 meq/g (c) CCSS400 0,380 meq/g.	74
Figura 26 – Porcentagem de conversão de AO em OMe pelas amostras sulfonadas PEI-S 0,666 meq/g, Ln-S 0,612 meq/g e CCSS 0,380 meq/g à 65 °C.....	75
Figura 27 – MEV do compósito PEISCCSS400, aumento de 5k x e 15k x.	79
Figura 28 – Distribuição do tamanho dos fios de PEISCCSS400.....	80
Figura 29 – Porcentagem de conversão de AO em OMe para CCSS400 5,827 meq/g em 65 °C (a) e 25 °C (b).....	82
Figura 30 – Porcentagem de conversão de AO em OMe para Ln-S 8,552 meq/g à 65 °C (a) e 25 °C (b).	83
Figura 31 – Porcentagem de conversão em OMe para os compósitos PEICCCSS (5,827 meq/g) compósito I) (a) e [PEICCCSS(5,827 meq/g)]-S (b).	85
Figura 32 – Porcentagem de conversão [PEI]-S à 65°C.	86
Figura 33 – Modelo cinético de primeira ordem para o compósito PEICCCSS(5,827meq/g).....	87
Figura 34 – Micrografias CCSS 5,827 meq/g de 100x (a), 1k (b), 5k x (c) e 10k x (d)	88
Figura 35 – Micrografia PEICCCSS(5,827 meq/g) de 100x (a), 1k x (b), 10k x (c), 50k x (d) e 1k x (e) (outro ângulo).	89
Figura 36 – Distribuição do tamanho de fios para PEICCCSS(5,827 meq/g).	90
Figura 37 – Micrografias Ln-S 5,033 meq/g de 100x (a), 1k x (b) e 5k x (c).	90
Figura 38 – Micrografias PEILnS(5,033 meq/g) de 200x (a), 5k (b).	91
Figura 39 – MEV da amostra CCSSMnCl ₂ em 50x (a), 1k x (b), 5k x (c) e 15k v (d).	106
Figura 40 – MEV da amostra CCSSZnCl ₂ em 50x (a), 1k x (b), 5k x (c) e 15k v (d).	106
Figura 41 – MEV da amostra CCSSUM em 50x (a), 1k x (b), 5k x (c) e 15k v (d). .	107
Figura 42 – MEV da amostra CCSSNb ₂ O ₅ em 50x (a), 1k x (b), 5k x (c) e 15k v (d).	108
Figura 43 – Mev da amostra CSLnU em 50x (a), 1k x (b), 5k x (c) e 15k v (d).	108
Figura 44 – Difratoograma do porta amostras.....	109
Figura 45 – Difratoograma do carvão CCS400 antes e após a sulfonação.....	110
Figura 46 – Difratoograma da Ln antes e após a sulfonação.....	111

Figura 47 – DSC da Ln antes e após a sulfonação.	112
Figura 48 – Taxa de conversão para o compósito PEICCSS(5,827 meq/g) modelo de 2º ordem.....	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dispersões poliméricas com seus respectivos componentes.	36
Tabela 2 – Compósitos/Polímeros formados por eletrofiação.....	37
Tabela 3 – Composição centesimal da Casca de Soja (base seca).....	45
Tabela 4 – Rendimento gravimétrico do processo de pirólise da casca de soja em diferentes temperaturas.....	46
Tabela 5 – Propriedades texturais antes e após pirólise e sulfonação.	48
Tabela 6 – Carvões produzidos com precursores lignocelulósicos e seus respectivos métodos.....	49
Tabela 7 – Compostos obtidos por degradação térmica e os respectivos percentuais em massa (%) entre 300 e 600 °C.....	51
Tabela 8 – Índice de cristalinidade das amostras de CS e CCS's. Entre parênteses são mostrados os valores das respectivas intensidades máximas das bandas “D e G”.....	54
Tabela 9 – Principais estiramentos da casca de soja e carvões.....	55
Tabela 10 – Razão entre as intensidades dos picos de FTIR dos carvões.	56
Tabela 11 – Valores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre obtidos por análise elementar	57
Tabela 12 – Valores de CTI obtidos para diferentes condições de sulfonação da CCS.	58
Tabela 13 – Estiramentos característicos da lignina.	62
Tabela 14 – Estiramentos característicos do PEI e PEI-S.	63
Tabela 15 – Posição das bandas D e G, intensidade e razão entre as bandas. Entre parênteses são mostrados os valores das respectivas intensidades máximas das bandas “D e G”.	65
Tabela 16 – Atribuição de bandas do espectro Raman entre 1300 a 1700 cm ⁻¹ para lignina.....	66
Tabela 17 – Índice de cristalinidade da Ln e Ln-S.	67
Tabela 18 – Eventos de degradação da lignina.....	69
Tabela 19 – Ângulo de contato dos compostos utilizando água como fase líquida.	73
Tabela 20 – Condições de sulfonação dos carvões com respectivas porcentagens de conversão.	76
Tabela 21 – Condições de testes de esterificação.	77
Tabela 22 – Percentual de conversão em OMe utilizando compósitos a 65 °C.....	78

Tabela 23 – Razão mmols de OMe formado para cada nmol de amostras.....	79
Tabela 24 – Valores de CTI das amostras (compósitos/fibras puras) eletrofiados antes e após a sulfonação.	83
Tabela 25 – Dados cinéticos para o compósito PEICCSS(5,827 meq/g).	87
Tabela 26 – Razão mmols de OMe formado para cada mmols de amostras.	92
Tabela 27 – Carvões sulfonados produzidos por ativação química e seus respectivos valores de CTI.	105

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AC – Ângulo de contato

ANP – Agência Nacional de Petróleo

AO – Ácido Oleico

BET – Brunauer-Emmett-Teller

C/AS – Razão carbono/agente sulfonante

CCD – Cromatografia de Camada Delgada

CCS – Carvão de casca de soja

CCSS – Carvão de casca de soja sulfonado

CG – Cromatografia Gasosa

CP – Carbonização e/ou Pirólise

Dp – Diâmetro de poros

CP-A – Carbonização e/ou Pirólise com agente ativante

CH – Carbonização Hidrotermal

CS – Casca de Soja

CTI – Capacidade de troca iônica

DRX – Difractometria de raios-X

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

FTIR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

Ln – Lignina

Ln-S – Lignina sulfonada

Min – minuto(s)

m/m – razão massa/massa

m/v – razão massa/volume

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

NI – Não informado

NMP – N-metil Pirrolidona

OMe – Oleato de Metila

PEI – Polietirimida

PEI-S – Polietirmida sulfonada

Rf – Fator de retenção

Tg – Transição vítrea

TGA – Análise Termogravimétrica

Vp – Volume de poros

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	Matriz energética mundial	20
1.2	Biocombustíveis	20
1.3	Vias sintéticas para reação de esterificação	21
1.2	Sulfonação dos componentes com potencial catalítico.....	23
1.2.1	Polieterimida (PEI).....	25
1.2.2	Carvão ativado	26
1.2.3	Lignina Kraft.....	28
1.3	Eletrofiação.....	29
1.4	Compósitos.....	30
2	OBJETIVOS.....	32
2.1	OBJETIVO GERAL	32
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	32
3	MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1	Reagentes e Solventes	33
3.2	Preparação dos compostos sulfonados:	33
3.2.1	Preparo do Carvão de casca de soja	33
3.2.2	Reações de Sulfonação.....	34
3.2.2.1	Do carvão de casca de soja.....	34
3.2.2.2	Da polieterimida (PEI)	34
3.2.2.3	Da lignina	34
3.2.3	Determinação da Capacidade de Troca Iônica (CTI).....	35
3.2.3	Preparo dos catalisadores na forma de micro e nano fios	35
3.3	Delineamento Experimental	36
3.4	Caracterização das amostras	37
3.4.1.1	Teor de Umidade	38
3.4.1.2	Teor de Cinzas	38
3.4.1.3	Determinação Lignina Klason Total	38
3.4.1.4	Teor de Holocelulose.....	40
3.4.1	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	41
3.4.2	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	41
3.4.3	Difratometria de raios-X (DRX)	41
3.4.4	Espectrometria RAMAN.....	42

3.4.5	Análise Termogravimétrica (TGA)	42
3.4.6	Análise Elementar	42
3.4.7	Ângulo de contato (AC)	43
3.4.8	Análise via BET	43
3.4.9	Eletrofiação	43
3.4.10	Teste de Conversão.....	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1	Análise comparativa da casca de soja antes e após a pirólise	45
4.1.1	Composição centesimal da casca de soja	45
4.1.2	Rendimento percentual gravimétrico do processo de pirólise	46
4.1.3	– Microscopia Eletrônica de Varredura.....	46
4.1.4	Área superficial via BET.....	48
4.1.5	Análise Termogravimétrica	50
4.1.6	Espectroscopia Raman	53
4.1.7	Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier 54	
4.1.8	Análise Elementar	57
4.1.9	Determinação da CTI dos carvões antes e após a sulfonação	58
4.1.9	Determinação de CTI da lignina antes e a após sulfonação.....	59
4.2	Análise comparativa antes e após o processo de sulfonação.....	59
4.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	59
4.2.1.1	Carvão de Casca de Soja Sulfonado.....	59
4.2.1.2	Lignina	60
4.2.2	Infravermelho por transformada de Fourier	60
4.2.2.1	Carvão de casca de soja sulfonado.....	60
4.2.2.2	Lignina sulfonada.....	61
4.2.2.3	Polieterimida sulfonada.....	63
4.2.3	Espectrometria Raman.....	64
4.2.3.1	Carvão de casca de soja sulfonado	64
4.2.3.2	Lignina Sulfonada	66
4.2.4	Análise termogravimétrica	67
4.2.4.1	Carvão de Casca de soja.....	67
4.2.4.2	Lignina	68
4.2.4.3	Polieterimida	70
4.2.5	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	71
4.2.6	Ângulo de Contato (AC)	72
4.2.7	Análise de Cromatografia (CCD e CG) para testes de conversão	73

4.3	Análise dos compósitos	77
4.4	Resultados Adicionais.....	81
4.4.1	Novos componentes e compósitos sulfonados	81
4.4.2	Estudos cinéticos dos compósitos	86
4.4.3	Microscopia eletrônica de varredura dos novos componentes sulfonados e compósitos 88	
5	CONCLUSÃO.....	93
7	REFERÊNCIAS	94
8	APÊNDICE.....	105

1 INTRODUÇÃO

1.1 Matriz energética mundial

O crescimento exponencial da população mundial e o avanço tecnológico resulta no aumento da demanda energética, sendo os setores civis e industriais grandes consumidores de fontes de energia não renováveis, energia proveniente de combustíveis fósseis como petróleo, carvão e gás natural (OLABI, 2022).

Mudanças climáticas, poluição ambiental e atual crise energética causadas pela dependência de energia não-renovável tornam-se as principais razões na busca por fontes energéticas alternativas e renováveis (BAUTISTA *et al.*, 2016). Na busca de evitar um agravamento posterior de escassez energética, estima-se uma expansão da capacidade de produção de energia renovável líquida de 50 % até 2024, sendo que o Brasil representa o segundo maior produtor de energia renovável em biocombustíveis (IEA, 2019).

Dentre os tipos de avanços envolvendo o desenvolvimento de energia renovável, pode-se categorizar em seis grandes áreas: solar, eólica, geotérmica, biocombustíveis, biomassa e hidroenergia (HUSSAIN, ARIF, ASLAM, 2017). Tais avanços ajudam a redução do impacto ambiental, redução total ou parcial dos recursos não-renováveis e reutilização de materiais residuais.

No contexto da produção de energia renovável através dos biocombustíveis, estima-se um aumento de 3 e 5 % na produção para os anos de 2022 e 2023 respectivamente, diversos fatores influenciam para a produção não expandir de modo considerável como a pandemia, guerra entre Rússia e Ucrânia e o aumento dos preços das matérias-primas utilizadas (IEA, 2022). As características principais dos biocombustíveis são descritas a seguir:

1.2 Biocombustíveis

Biocombustíveis são combustíveis produzidos a partir de matérias-primas renováveis, podem ser distinguidos por diversas características como: tipo de matéria-prima, processos de conversão e especificações técnicas. São classificados como convencionais (produzidos por matérias-primas alimentares e processos já consolidados como destilação, fermentação e transesterificação) ou avançados (produzidos por matérias-primas não alimentares e processos em fase de pesquisa e desenvolvimento) (JESWANI, CHILVERS, AZAPAGIC, 2020).

Em relação a matéria-prima, os biocombustíveis podem ser classificados como 1º geração (precursores de culturas alimentares como cana-de-açúcar e milho), 2º geração (precursores de culturas energéticas e resíduos como gramíneas e restos de comida) e 3º geração (microalgas) (SHELAR et al., 2023; DHIMAN, MUKHERJEE, 2022; KAVITHA et al., 2023).

Dentre os biocombustíveis existentes, o biodiesel se apresenta como uma alternativa promissora, trata-se de um diesel produzido através matérias-primas como gorduras e óleos residuais ou de biomassas que podem ser utilizados para sintetizá-lo através de reações de esterificação e/ou transesterificação (NAYAB *et al.*, 2022).

Atualmente, o biodiesel é utilizado juntamente com o diesel comum nos postos de combustíveis, no Brasil, a obrigatoriedade de biodiesel é de 10 % em 2022, o marco regulatório estabelece a mistura de 15 % de biodiesel para 2023 (APROPIO, 2021). Visto que o biodiesel produzido por óleos vegetais gerou resultados satisfatórios e promissores frente à substituição dos combustíveis fósseis nos motores à óleo diesel (PARENTE, 2003).

Além de ser produzido por fontes renováveis, o biodiesel possui ponto de fulgor mais alto que o diesel convencional e contribui para o aumento da lubricidade, prolongando a vida útil dos motores e reduzindo a frequência de troca de peças. Sua composição beneficia a redução da emissão de dióxido de carbono, devido ao seu teor de oxigênio (10-11 %) (LOTERO *et al.*, 2005).

Vale ressaltar que o meio ambiente sofre graves problemas quanto ao descarte de resíduos gerados por óleo e gorduras residuais (OGR) de processos de fritura; a sociedade encontra dificuldades em instituir uma coleta seletiva desses óleos residuais, principalmente para residências devido ao problema logístico e falta de incentivo para manutenção dessa coleta, que acontece principalmente nas grandes cidades em locais como redes de *fastfood* e empresas de produtos alimentícios. De modo geral, esses resíduos são descartados de forma indevida na natureza, resíduos que, através de processos catalíticos em reações específicas, podem ser convertidos em energia renovável como biocombustível (FONSECA *et al.*, 2019).

1.3 Vias sintéticas para reação de esterificação

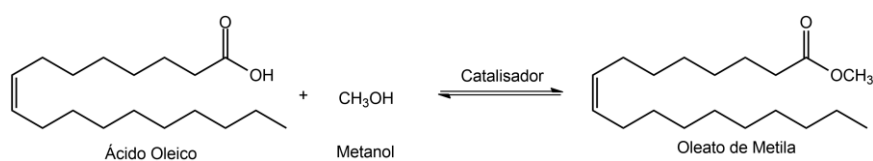
A síntese de biodiesel pode ser conduzida tanto por catálises ácidas quanto básicas, em fases homogêneas ou heterogêneas. A decisão por um dos meios sucede da análise entre as vantagens e desvantagens que influenciam nas variáveis como temperatura, proporção molar entre o álcool e o substrato graxo, tempo de reação, custo de produção e matéria-prima a ser empregada (VLNIESKA, 2013; SANTACESARIA *et al.*, 2012; MA, HANNA, 1999).

Apointa-se na literatura que 2 a 7 % dos óleos residuais de processos de fritura são ácidos graxos livres, de forma que, a utilização da catálise básica, seja homogênea ou heterogênea, assegura um menor rendimento e maior dificuldade na purificação dos produtos, pois a combinação água e ácidos graxos livres no meio básico beneficia a reação de saponificação, indesejável na formação do biodiesel (KNOTHE, VAN GERPEN, RAMOS, 2005; MA, HANNA, 1999; GNANAPRAKASAM *et al.*, 2013; VARÃO, 2017).

Quanto as vias de catálise ácida, o ácido sulfúrico é utilizado para conversão em biodiesel através de catálise ácida homogênea, porém, não há possibilidade de recuperação do catalisador após a reação, a purificação é onerosa e há riscos de corrosão dos equipamentos, desse modo, faz-se necessário a investigação da catálise desenvolvendo catalisadores ácidos que superem tais desvantagens (SYAZWANI, 2019).

Dentre os possíveis ácidos graxos constituintes dos óleos residuais, o Ácido Oleico se apresenta como um substrato modelo para a investigação de métodos de conversão em biodiesel, através de um grupo -OR proveniente de um álcool, o grupo hidroxila da carboxila pode ser substituído produzindo um éster, essa reação é conhecida como esterificação de Fisher e é amplamente utilizada no meio industrial para obtenção de uma variedade de ésteres (LOTERO *et al.*, 2005). No caso do Ácido Oleico, reagindo com metanol através da esterificação, pode formar Oleato de Metila (OMe) em uma reação de equilíbrio como mostra a Figura 1 a seguir:

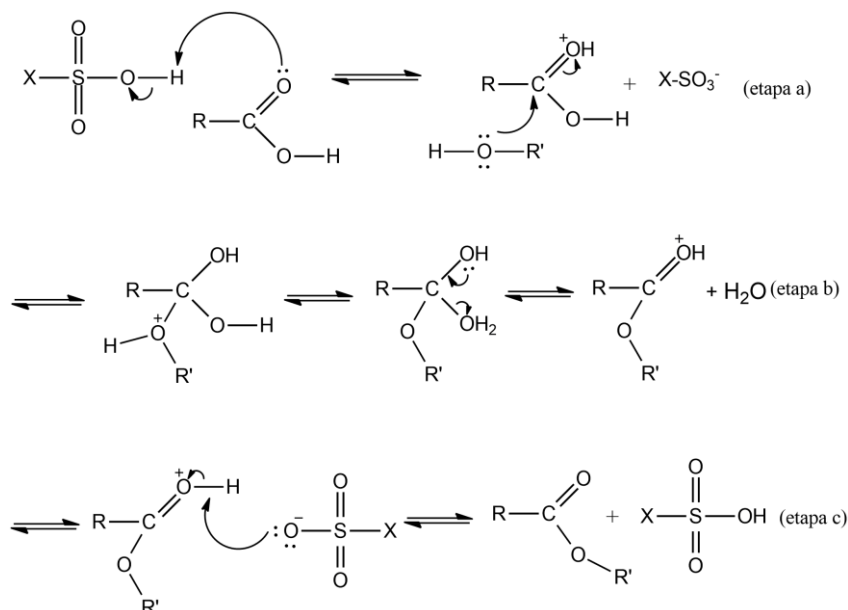
Figura 1 – Equilíbrio químico da reação de esterificação do Ácido Oleico em Oleato de Metila.



Fonte: Do autor.

Os catalisadores ácidos sólidos são uma alternativa para esterificação heterogênea do Ácido Oleico, de modo a gerar novos componentes com características ácidas. A sulfonação pode ser uma opção viável para produção de materiais com potencial catalítico. Segundo Lokman e colaboradores (2016; 2015), o processo de esterificação de ácidos graxos foi dado por catalisadores ácidos produzidos por reação de sulfonação. O mecanismo de esterificação através de um catalisador ácido sulfonado é representado pela Figura 2 a seguir:

Figura 2 – Mecanismo genérico de esterificação por catálise ácida utilizando grupo sulfônico.



Fonte: Baseado em SOLOMONS, 2002.

Através do grupo sulfônico ($-SO_3H$), o catalisador fornece o íon H^+ para o meio reacional protonando a carboxila (etapa a). Ao recuperar o par de elétrons pelo oxigênio a partir da dupla ligação, aumenta-se o poder de ataque nucleofílico dos pares de elétrons disponíveis do oxigênio do grupo hidroxila do álcool ao carbono. Na estrutura formada, um oxigênio perde um H^+ e outro oxigênio ganha H^+ , desse modo, um grupo H_2O é eliminado (etapa b). Desse modo, realiza-se a substituição dos grupos, resultando na formação do éster (SOLOMONS, 2002). O grupo sulfônico através de ataque nucleofílico recupera o H^+ retornando à condição de SO_3H (etapa c).

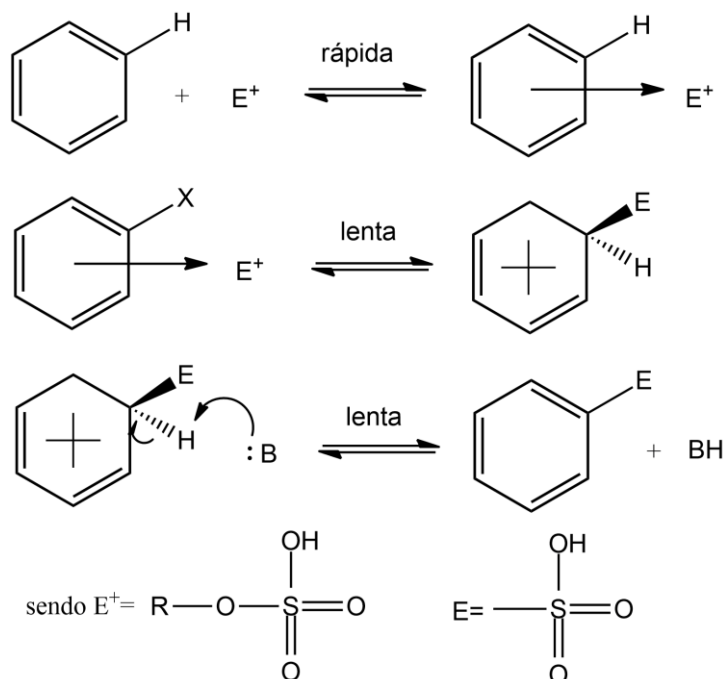
1.2 Sulfonação dos componentes com potencial catalítico

Segundo Almaraz e Ramirez Cruz, a sulfonação consiste na fixação química do grupo sulfônico $-SO_3H$ a um átomo de carbono de qualquer molécula orgânica, o que amplia o caráter hidrofílico do composto devido ao forte caráter polar desse grupo; de modo que, quando o grupo sulfônico se combina com uma fração lipossolúvel, os compostos que se originam podem ser utilizados como detergentes, emulsificantes e agentes dispersantes, além de funcionarem como ácidos fortes em algumas resinas trocadoras iônicas (ALMARAZ; RAMIREZ CRUZ, 2006).

Através no mecanismo de substituição eletrofílica aromática, o grupo sulfônico é inserido na molécula através de ligação química, substituindo um átomo de hidrogênio

constituente do anel aromático ou, de forma menos frequente, um átomo de nitrogênio do composto orgânico. Na Figura 3 é ilustrado o mecanismo genérico de inserção do grupo sulfônico a uma molécula, onde E^+ representa compostos capazes de ceder o grupo sulfônico para o anel aromático (KUCERA; JANCAR,1998).

Figura 3 – Mecanismo de reação genérico para sulfonação.

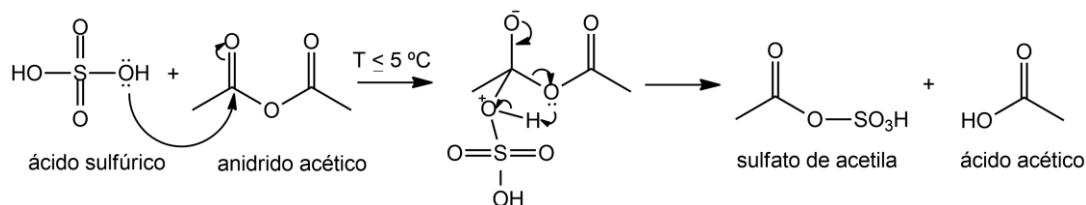


Fonte: adaptado de KUCERA. JANCAR, 1998.

Os agentes sulfonantes mais comuns são trióxido de enxofre (SO_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e a combinação de SO_3 em H_2SO_4 ; porém outros agentes, como ácido clorosulfônico (HSO_3Cl) e sulfato de acetila também são utilizados; a escolha pode ser dada com base no tipo de composto a ser sulfonado e o grau de sulfonação esperado, outras variáveis também influenciam na preparação do material sulfonado como temperatura, escolha do solvente, tempo de reação, atmosfera e finalização da reação (KHOMMEIN *et al.*, 2020).

O sulfato de acetila se apresenta como o mais adequado para sulfonação da polietermida (PEI) devido à simplicidade da obtenção do reagente e menor possibilidade de degradação da cadeia principal do polímero por ser uma opção de agente sulfonante mais branda. O sulfato de acetila pode ser formado através da reação entre ácido sulfúrico e anidrido acético em baixa temperatura ($\leq 5^\circ C$), o mecanismo de formação do sulfato de acetila é elucidado na Figura 4 (GOMES *et al.*, 2014).

Figura 4 – Mecanismo de formação do sulfato de acetila a partir do ácido sulfúrico e anidrido acético.



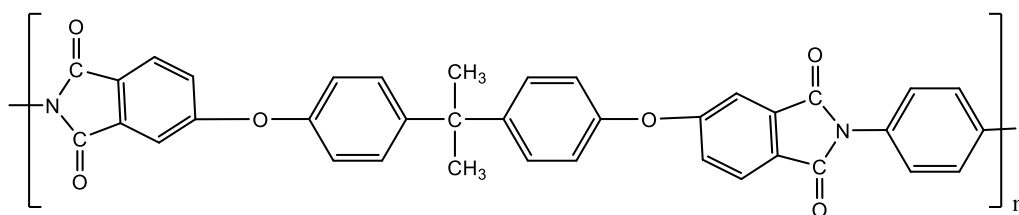
Fonte: Baseado em PINTO, SANTA MARIA E SENA, 2007.

Ainda segundo Gomes e colaboradores (2014), a sulfonação é uma rota apropriada para modificação de polímeros com anéis aromáticos em sua cadeia principal. Como a sulfonação é uma reação eletrofílica, sua realização dependerá dos tipos de grupos ligados ao anel aromático, dependendo, portanto, da estrutura química do polímero a ser modificado. Esta reação, porém, pode ser complexa devido sua reversibilidade e possibilidade de degradação do polímero (GOMES *et al.*, 2014). A utilização de compósitos na forma sulfonada se justifica pelos resultados demonstrados em estudos anteriores de esterificação, onde efetividade e tempos de reação foram observados (LIMA, 2018).

No meio a uma variedade de matérias-primas a serem utilizadas para sulfonação e posteriormente a formação de compósitos, escolheu-se empregar nesse trabalho a polieterimida (PEI), por ser um polímero de alta performance podendo assim obter uma grande variedade de produtos. Já a casca de soja (CS) para obtenção de carvão ativado e lignina (Ln), por serem biomassas residuais oriundas do agronegócio e de grande abundância e disponibilidade. E assim, podem ser transformados em produtos de valor agregado. Para as biomassas escolhidas pode haver o emprego de agentes sulfonantes mais agressivos como ácido sulfúrico concentrado (LATHIYA, BHATT, MAHERIA, 2018) e ácido sulfúrico fumegante (DORA *et al.*, 2012). Tais componentes e suas características são descritos a seguir:

1.2.1 Polieterimida (PEI)

A polieterimida é, segundo Gomes e colaboradores, um termoplástico amorfo com temperatura de transição vítrea de aproximadamente 215 °C e com excelente resistência mecânica e química (Gomes *et al.*, 2014). Sua estrutura é ilustrada a partir do mero a seguir:

Figura 5 – Estrutura do mero de Polieterimida (PEI).

Fonte: Do autor

Os polímeros de engenharia são polímeros de alta performance, além da alta resistência mecânica e química, possuem também resistência térmica, elétrica e ao intemperismo, não necessitam de lubrificação, reduzindo os custos de manutenção. Na temática proposta nesse trabalho, o PEI apesar do seu custo, permite um ganho na propriedade final dos materiais produzidos, evitando a degradação nas condições de uso de produção de biodiesel conferindo melhores efeitos catalíticos.

Nesse trabalho a polieterimida sulfonada (PEI-S) foi utilizada como matriz para receber os outros componentes sulfonados. O PEI-S foi utilizado com dois propósitos, o primeiro é de ser a fase em que os componentes estarão dispersos e em segundo, possuir as propriedades que permitem a formação de fios na escala de micro e nano diâmetros, o que eleva a área superficial dos catalisadores, promovendo a ação catalítica dos componentes dispersos.

Outra amostra que foi sulfonada e usada em mistura com o PEI-S é o carvão oriundo da casca de soja e será apresentado a seguir.

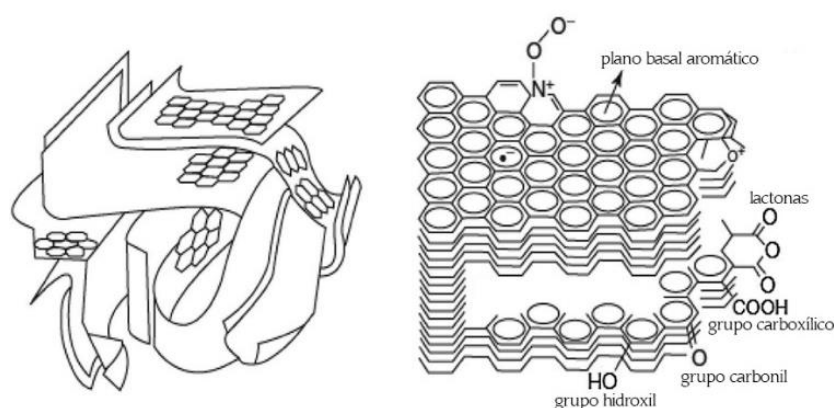
1.2.2 Carvão ativado

O carvão ativado (CA), conforme a Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC) é um material carbonáceo poroso que foi submetido a reação de ativação com gases e/ou produtos químicos durante sua carbonização para o aumento de sua adsorvidade (FITZER *et al.*, 1995).

O CA pode ser produzido por uma variedade de materiais carbonáceos como madeira, lignina, açúcares e biomassas em geral, sua estrutura é composta por lâminas distorcidas constituída por anéis aromáticos, que estão empilhadas irregularmente e unidas mutuamente produzindo uma rede tridimensional, que, separada de forma variável, são responsáveis pelas dimensões moleculares e pela formação de poros. Esses poros podem ser classificados como: macroporos ($d > 50$ nm), mesoporos ($2,0 \text{ nm} < d < 50,0$ nm) e microporos ($d < 2,0$ nm) (STOECKLI, 1990; SING *et al.*, 1985).

Heteroátomos podem ser encontrados na sua composição como oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e grupos funcionais como lactonas, carbonilas, carboxilas e hidroxilas nas extremidades dos planos basais (MATTSON *et al.*, 1969; PAN, 1996; KURZWEIL, 2009). Tais grupos funcionais influenciam na absorvidade e reatividade dos carvões ativados (KARANFIL, KILDUFF, 1999).

Figura 6 – Estrutura e principais grupos funcionais do carvão ativado.



Fonte: Adaptado de KURZWEIL, 2009.

A produção de CA a partir de fontes lignocelulósicas envolve duas etapas essenciais: a carbonização e ativação (TAY, UCAR, KARAGÖZ, 2009). A carbonização fundamenta-se na inserção do precursor ao tratamento térmico em atmosfera inerte a temperatura em torno de 400 °C, para retirada de componentes voláteis e obtenção de um material com alta proporção de carbono e macroporosidade considerável (SOARES *et al.*, 2011). A ativação pode ser dividida em ativação física e química; etapa esta que efetua um aumento de área superficial e porosidade do carbono obtido na carbonização (HEIDARINEJAD *et al.*, 2020).

Uma das fontes lignocelulósicas mais abundantes no Brasil é a soja, a qual faz partes das commodities mais cultivadas e consumidas do mundo, e somente no Brasil, estima-se uma colheita de 139 milhões de toneladas métricas entre 2022/23 (U.S.D.A., 2022). Sendo que 8 % de sua massa é de casca e 86 % de carboidratos complexos (GNANASAMBANDAM, 1999 apud SNYDER, KNOWN, 1987).

Dentre suas aplicações, a CS é utilizada na alimentação animal por ser uma fonte rica em fibra bruta (cerca de 42 %) (ZAMBOM *et al.*, 2001). Porém, a CS foi utilizada para obtenção de produtos de alto valor agregado como a produção de pectinas comerciais sendo utilizada a

extração ácida (GNANASAMBANDAM, PROCTOR, 1999). Nesse contexto, a CS se apresenta como uma biomassa residual abundante e viável para obtenção do CA, é um subproduto do processamento da soja que ainda é subutilizado para formação de produtos de valor agregado.

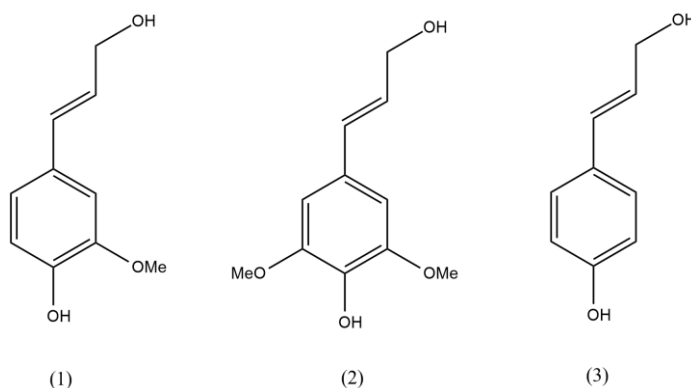
O outro componente utilizado nesse trabalho e que também foi sulfonado é a lignina e será apresentada a seguir.

1.2.3 Lignina Kraft

A lignina (Ln) é uma macromolécula vegetal que está presente na parede celular das plantas, conferindo rigidez, impermeabilidade e estabilidade ao vegetal. É resultado de processos metabólicos da planta rica em fenólicos (unidades C₉) que permitem reações de sulfonação. Por ser subproduto da indústria de celulose no processo de polpação da madeira, a lignina é abundante, representando cerca de 20 % de toda biomassa lignocelulósica e a maior fonte renovável de grupos aromáticos da natureza (DOS SANTOS *et al.*, 2014; CHUNG; WASHBURN, 2016; MOOD *et al.*, 2013).

Sua estrutura é composta a partir de 3 unidades fenilpropano, unidas por ligações carbono-carbono e éter, sendo álcoois aromáticos os seus precursores monoméricos: coniferílico (1), sinapílico (2) e *p*-cumarílico (3) (MENDES, 2010; LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014; UPTON; KASKO, 2016). A partir de desidrogenação enzimática é favorecida a macromolecularização de seus precursores, formando uma estrutura altamente irregular (SAKAKIBARA, SANO, 2001).

Figura 7 – Precursores da lignina.



Fonte: SAKAKIBARA, SANO, 2001.

A sulfonação da Ln é uma modificação relevante para aumentar a quantidade e tipos de grupos ácidos em sua estrutura macromolecular o que agrega valor devido a obtenção de estruturas com propriedades únicas (INWOOD, 2014). A inserção de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$, OH , NH_2 , COOH , $\text{C}=\text{O}$ na estrutura da Ln possibilita que a mesma seja utilizada como um catalisador ácido alternativo aos ácidos líquidos para catálise de muitas reações químicas (LIU, JIANG, YU, 2015).

Os componentes sulfonados serão misturados e processados na forma de micro e nanofios pela técnica de eletrofiação (do inglês *Electrospinning*).

1.3 Eletrofiação

A técnica de eletrofiação é uma técnica versátil para produção de fibras contínuas variando de micrômetros a poucos nanômetros e é aplicada a todos os polímeros solúveis ou fusíveis, modificados quimicamente ou adaptados com aditivos. O método fornece acesso a materiais inéditos com estruturas químicas complexas, podendo ser amplamente aplicado. (GREINER, WENDORFF, 2007).

A partir de uma dispersão polimérica submetida à alta pressão, a técnica produz fibra/fios tornando o material produzido propício a catálises devido à alta razão comprimento/diâmetro das estruturas (LIMA, 2018).

Sistemas catalíticos necessitam de suportes de alta área específica e razoável estabilidade. Costa e colaboradores indicam que sistemas poliméricos preparados com adição de partículas metálicas, enzimas ou ancoramento de grupos, podem formar fibras/fios com essas características (COSTA *et al.*, 2012).

Segundo Lima (2018), o método em si consiste em submeter um fluido polimérico condicionado no interior de uma seringa que ao ser impulsionado por uma bomba de infusão, faz com que o fluido saia na ponta da agulha metálica na forma de gotículas e por efeito da alta-tensão gera-se um jato de nanofios poliméricos que são coletados numa placa metálica aterrada, como na Figura 8 a seguir:

Figura 8 – Representação do processo de eletrofição.



Fonte: Empresa INOVENSO - adaptado da internet

No processo de eletrofição, é criada uma diferença de potencial entre a agulha e o coletor de fibras, na qual a intensidade do campo elétrico é determinante para que a dispersão coloidal adquira forma cônica da gota e conseqüentemente a atração para a área de menor potencial elétrico.

É possível controlar parâmetros como: voltagem aplicada, distância do alvo coletor, solvente utilizado e concentração da dispersão polimérica, vazão da dispersão, e tais possibilidades permitem que a fibra possa ser manipulada na ampliação das características desejadas para reações de interesse (COSTA *et al.*, 2012).

Através desses parâmetros, neste trabalho buscou-se condições de preparar compósitos eletrofiados capazes de catalisar reações de conversão de Ácido Oleico em biodiesel, que sejam eficientes e capazes de serem reutilizados.

Há duas principais formas de preparar misturas com polímeros, a que envolve misturas entre polímeros-polímeros tendendo a formar blendas poliméricas ou compósitos, como também, misturas polímeros-outros componentes que tendem a formar puramente compósitos, que nesse último caso é objetivo desse trabalho.

1.4 Compósitos

De acordo com a definição de CALLISTER e RETHWISCH (2009). “De um modo geral, um compósito é considerado qualquer material multifásico que exhibe uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases constituintes, de modo que uma melhor

combinação de propriedades seja formada. De acordo com este princípio de ação combinada, melhores combinações de propriedades são criadas pela combinação criteriosa de dois ou mais materiais distintos”.

A partir dessa definição, nesse trabalho foram preparados compósitos a partir de PEI e de duas fontes de resíduos agroindustriais (CS e Ln oriunda de atividades industriais) propiciando um mecanismo de associação sinérgica, isto é, em que cada componente contribui para melhorar a propriedade do produto final; de modo que a combinação dos compostos sulfonados gerem compósitos com capacidade de se comportar como catalisadores sólidos ácidos para viabilizar a esterificação do Ácido Oleico em Oleato de Metila.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir compósitos a partir de polímeros modificados quimicamente com lignina sulfonada e/ou carvão sulfonado visando a produção de micro e nano fios que apresentem atividade catalítica na conversão de Ácido Oleico em biodiesel.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter carvão a partir da casca de soja e sulfonar;
- Sulfonar lignina Kraft de eucalipto;
- Sulfonar o polímero polieterimida (PEI);
- Produzir micro e nano fibras de compósitos formados entre PEI sulfonado, carvão sulfonado e lignina sulfonada;
- Caracterizar as amostras de partida, as modificadas quimicamente e dos compósitos produzidos pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FTIR-ATR), espectroscopia Raman, ângulo de contato (CA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise de área superficial e porosidade via BET e análise termogravimétrica (TGA);
- Fazer estudos qualitativos, quantitativos e cinéticos de esterificação do Ácido Oleico com os materiais sulfonados;

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes e Solventes

- Acetato de Etila P.A CAS: [141-78-1]
- Ácido Acético P.A (Glacial) 99,7% Vetec Cód. 141
- Ácido Oléico P.S CAS: [112-80-1]
- Ácido Sulfúrico P.A. 98,0% Synth Lote:225607
- Álcool Metílico (Metanol) P.A 99,8% Synth Lote: 194183
- Anidrido Acético P.A 97% Dinâmica CAS:[1089-24-7]
- Cloreto de Metileno (Diclorometano) P.A Êxodo Científica CAS:[75-09-2]
- Clorito de Sódio 80% Sigma Aldrich CAS: [7758-19-2]
- Hexano P.A 98,5% Lote: 206879
- 1-Metil – 2 Pirrolidona (NMP) P.S CAS: [872-50-4]
- Polietierimida Sigma Aldrich CAS: [61128-46-9]

O desenvolvimento do trabalho ocorreu em quatro estágios distintos: A) Determinação da metodologia para preparação dos compostos sulfonados; B) Preparação e caracterização dos compostos sulfonados e dos compostos de partida; C) Preparação e caracterização dos micros e nano fios na forma de compósitos eletrofiados; D) Realização dos testes de esterificação utilizando os compostos sulfonados e compósitos eletrofiados.

3.2 Preparação dos compostos sulfonados:

3.2.1 Preparo do Carvão de casca de soja

Carvão de casca de soja (CCS) foi obtido através de pirólise, onde a casca de soja foi previamente triturada (granulometria 18 mesh) e colocada sob alta temperatura (400 °C, 500 °C e 550 °C) numa mufla com adaptação de gases para propiciar atmosfera inerte (N₂) com rampa de aquecimento de 10 °C/min e tempo de 2 horas. Após a pirólise, determinou-se o rendimento, lavou-se o CSS com água destilada e secou-se a 100 °C em estufa por 48 h. O rendimento gravimétrico do processo de pirólise pode ser obtido pela equação 1 (eq. 1):

$$R_p(\%) = \frac{m_{CCS(g)}}{m_{CS(g)}} \times 100 \quad (\text{eq. 1})$$

Onde:

R_p=rendimento gravimétrico da pirólise

m_{CCS}=massa de carvão de casca de soja seca

mCS= massa de casca de soja utilizada no processo.

3.2.2 Reações de Sulfonação

3.2.2.1 Do carvão de casca de soja

A sulfonação do carvão de casca de soja foi realizada em balão de fundo redondo com ácido sulfúrico concentrado na proporção CCS/H₂SO₄ de 1:15 (m/v) em atmosfera oxidante, com sistema de controle de temperatura a 105 °C por 2 horas. Através do mecanismo de substituição eletrofílica aromática, insere-se os grupos sulfônicos (-SO₃H) nos anéis aromáticos da estrutura do carvão (FRAGA, 2013), (ALDANA-PÉREZ *et al.*, 2012). A finalização e lavagem do CCSS foi feita com água destilada e seco em estufa a 65 °C.

3.2.2.2 Da polieterimida (PEI)

A polieterimida foi sulfonada de acordo com procedimento adaptado descrito na literatura (De Paoli, 2003). Solubiliza-se o PEI em diclorometano na proporção 1:20 (massa de PEI/ volume de diclorometano) sob atmosfera inerte (N₂) à temperatura de 45 °C utilizando sistema de refluxo. O agente sulfonante (acetilsulfato) foi preparado de acordo com procedimento adaptado da literatura conforme (PINTO, 2007) com anidrido acético e ácido sulfúrico concentrado na razão 0,58:1 (v/v) em banho de gelo a 2 °C, com adição gota-a-gota de ácido sulfúrico no anidrido acético sob agitação por 30 minutos. Após esse período, o agente sulfonante foi lentamente transferido para o meio reacional e mantido sob agitação por 90 minutos a 45 °C, a finalização da reação foi feita com adição da mistura reacional em álcool 95 % com banho de gelo. A lavagem do polímero foi feita utilizando álcool 95 % aquecido (60 °C), após a lavagem, a polieterimida sulfonada (PEI-S) foi seca em estufa com temperatura de 55 °C até a vaporização total do álcool residual.

3.2.2.3 Da lignina

Foi utilizada lignina de madeira *hardwood*, derivada de eucalipto e extraída por polpação Kraft. A sulfonação da Ln foi feita de forma similar à do carvão, isto é, usando ácido sulfúrico concentrado nas mesmas proporções e condições de reação. A finalização e lavagem foram feitas em água destilada, a lignina sulfonada (Ln-S) foi colocada em diálise e posteriormente seca em estufa à 65 °C.

3.2.2.4 Dos compósitos eletrofiados

A sulfonação heterogênea dos compósitos eletrofiados (Tabela 2) foi feita utilizando acetilssulfato como agente sulfonante na proporção VAn.Ac/VH₂SO₄ (10/3) e 200 mg de amostra, o sistema foi submetido a agitação e aquecimento por 90 minutos à 55 °C. Os compósitos sulfonados foram lavados com solução 0,1 M de ácido sulfúrico e posteriormente com água destilada, secou-se em estufa a 48 °C. Os compósitos eletrofiados sulfonados são apresentados na Tabela 3.

3.2.3 Determinação da Capacidade de Troca Iônica (CTI)

Em procedimento adaptado de AUD e colaboradores (2020), cerca de 0,150 g de amostra são transferidas para Erlenmeyer de 25 mL e adicionado 10 mL de solução NaCl 1,0 M, a amostra é colocada em banho ultrassônico por 16 minutos e titulada com solução padrão de NaOH 0,1 M e indicador fenolftaleína. O cálculo da CTI pode ser feito com a seguinte expressão (eq. 2), o procedimento foi feito inicialmente em duplicata (AUD *et al.*, 2020).

$$CTI\left(\frac{meq}{g}\right) = \frac{V_{NaOH} \cdot M_{NaOH}}{Mas} \quad (\text{eq. 2})$$

Onde:

VNaOH: Volume de NaOH gasto na titulação

MNaOH: Molaridade da solução padrão de NaOH

Mas: Massa de amostra seca em gramas

3.2.3 Preparo dos catalisadores na forma de micro e nano fios

Conhecendo previamente a capacidade de fiação das dispersões e quantidade significativa de componentes nos compósitos, os compostos sulfonados (Ln-S e CCSS) foram misturados nas dispersões com PEI-S na proporção 4,8 % (m/m) e colocados em uma seringa de vidro com uma agulha metálica. Na ponta da agulha metálica liga-se o polo positivo de uma fonte de alta tensão com variação de zero a 60 mil volts, com amperagem menor que 1 mili ampère. A seringa é colocada numa bomba de infusão com velocidade controlada de injeção numa distância entre 12 a 20 centímetros, coloca-se um coletor metálico aterrado, em que os micros e nano fios gerados serão depositados. Após a coleta, os fios foram lavados com água destilada e secos a 55 °C e assim, estão prontos para serem usados nos testes de conversão.

3.3 Delineamento Experimental

A pesquisa foi delineada de forma a viabilizar o volume de trabalho e a disponibilidades dos equipamentos para as caracterizações necessárias dentro do prazo do mestrado (24 meses), a partir das respostas de sulfonação e conversão (CTI e CCD), as condições foram estabelecidas e as amostras caracterizadas:

Foram testadas inicialmente 3 temperaturas de pirólise, 400 °C, 500 °C, 550 °C, e realizando reações de sulfonação, definindo o melhor carvão pela CTI obtida.

Para as reações de sulfonação do carvão, os tempos de reação foram testados de 120 minutos a 600 minutos, definindo a melhor condição. O método também foi utilizado para definir a condição de sulfonação da Ln.

Para a polieterimida, foram testadas diferentes proporções de agente sulfonante (sulfato de acetila) como também tempos de reações distintos, finalização da reação e purificação do polímero sulfonado para estabelecer a condição de sulfonação.

Para os testes de conversão foram fixadas as seguintes condições experimentais: temperatura (65 °C), catalisador (5 % m/m), proporção Ácido Oleico/metanol (1:10 m/m) e tempos para coleta de amostragem (1 – 3 – 5 – 10 – 15 – 30 e 60 minutos).

Para a eletrofiação, foram selecionadas diferentes dispersões de acordo com a Tabela 1 a seguir:

Tabela 1 – Dispersões poliméricas com seus respectivos componentes.

Nome do Polímero/Compósito	Composição
A	PEI-S
B	PEI-S+CCSS
C	PEI-S+Ln-S
D	PEI-S+CCSS+Ln-S

Do autor. Obs: NMP foi utilizado como solvente em todas as dispersões.

Na segunda fase do trabalho, foram selecionadas novas condições de obtenção dos compósitos, utilizou-se a proporção 80/20 (NMP/PEI) com adição de 10 % de componentes

sulfonados em relação a massa de PEI, eletrofiados com agulha de 0,6 mm e voltagem de 17 kV, os compósitos formados são apresentados na Tabela 2 a seguir:

Tabela 2 – Compósitos/Polímeros formados por eletrofição.

Nome do Polímero/Compósito	Composição
E	PEI
F	PEI+LnS(0,612 meq/g)
G	PEI+CCSS(0,380 meq/g)
H	PEI+CCSS(0,380 meq/g)+LnS(0,612 meq/g)
I	PEI+CCSS(5,827 meq/g)

Fonte: Do autor. Obs: NMP foi utilizado como solvente em todas as dispersões.

Após a eletrofição, os compósitos foram lavados com água destilada e secos em estufa por 24 horas. Os compósitos eletrofiados sulfonados são apresentados na Tabela 3 a seguir:

Tabela 3 – Compósitos/Polímeros formados por eletrofição sulfonados.

Nome do Polímero/Compósito	Composição	Compósito de Origem
J	[PEI]-S	E
K	[PEI+LnS(0,612 meq/g)]-S	F
L	[PEI+CCSS(0,380 meq/g)+LnS(0,612 meq/g)]-S	H
M	[PEI+CCSS(5,827 meq/g)]-S	I

Fonte: Do autor. Obs: os [] representam a sulfonação heterogênea dos compósitos eletrofiados.

Os resultados de amostras que não foram utilizadas para continuação desse trabalho bem como caracterizações que não forneceram informações relevantes estão contidos no Apêndice deste trabalho.

3.4 Caracterização das amostras

A casca de soja (material de partida) foi caracterizada buscando analisar sua composição centesimal dos componentes majoritários de acordo com os procedimentos descritos a seguir:

3.4.1.1 Teor de Umidade

Cerca de 1,0000 g de casca de soja foi colocado em béquer (peso previamente conhecido), foi colocado em estufa à 100 °C por 2 horas, o teor umidade é determinado pela seguinte equação 3 (eq. 3):

$$TU(\%) = \frac{Mu - Ms}{Ms} \times 100 \quad (\text{eq. 3})$$

Onde:

%TU: Teor de umidade.

Mu: massa de amostra úmida.

Ms: massa de amostra seca.

3.4.1.2 Teor de Cinzas

Com cadinhos de porcelana com massa previamente conhecida (peso medido após secagem em estufa), foram pesados 1,0000 g de casca de soja e colocado na Mufla por 2 horas à 800 °C. Após a carbonização, os cadinhos foram colocados no dessecador até adquirir massa constante, o teor de cinzas pode ser determinado pela equação 4 (eq. 4):

$$TC(\%) = \frac{Mcs}{Mi} \times 100 \quad (\text{eq. 4})$$

Onde:

%TC= Teor de cinzas.

Ms= massa de cinza seca.

Mi= massa inicial seca da amostra.

3.4.1.3 Determinação Lignina Klason Total

A Lignina Klason Total é determinada pela soma do teor da Lignina Klason insolúvel e Lignina solúvel

Cerca de 1,000 g de Ln previamente seca foram pesados em erlenmeyers de 50 mL com tampa. Adicionou-se 15 mL de solução de ácido sulfúrico 72% (m/m) e colocados sob agitação mecânica por 2 horas, posteriormente adicionou-se 550 mL de água destilada e colocado sob agitação e refluxo por 4 horas. A mistura foi filtrada em funil de vidro sinterizado nº4, o retido foi seco em estufa à 105 °C por 12 horas e pesado para determinar o teor de Lignina Klason

insolúvel (Cipriano, 2015). O teor de Lignina Klason insolúvel é determinado pela equação 5 (eq. 5):

$$LKi(\%) = \frac{mLK}{ms} \times 100 \quad (\text{eq. 5})$$

Onde:

LKi= teor de Lignina Klason insolúvel.

mLK= massa de lignina Klason insolúvel seca.

Ms= massa seca da amostra.

As fases aquosas foram diluídas para 1 L (em balão volumétrico), uma solução de referência foi preparada nas mesmas proporções para determinar linha de base (H_2SO_4 0,005 M). No equipamento UV-vis foi determinado os picos correspondes a lignina Klason solúvel (280-215 nm). O teor de lignina Klason solúvel foi determinado pela equação 6 (eq. 6):

$$C \left(\frac{g}{L} \right) = \frac{4,53 \times A_{215} - A_{280}}{300} \quad (\text{eq. 6})$$

Onde:

C= concentração de Lignina Klason solúvel, dado em g/L.

A_{215} = Absorbância observada em 215 nm.

A_{280} = Absorbância observada em 280 nm.

A eq. 6 segue os princípios da lei de Lambert-Beer. Tais valores de absorbância requerem a necessidade de correção para os derivados de furfural que são produzidos pela hidrólise. A absorbância de 280 nm é a medida de correção desses derivados de furfural enquanto a medida de 215 nm trata-se da concentração de lignina solúvel. Dessa forma, a eq. 6 é resultado da resolução concomitante das equações 7 (eq. 7) e 8 (eq. 8) a seguir:

$$A_{280} = 0,68C_D + 18C_L \quad (\text{eq. 7})$$

$$A_{215} = 0,15C_D + 70 C_L \quad (\text{eq. 8})$$

Onde:

A_{280} = valor de absorbância em 280 nm.

A_{215} = valor de absorbância em 215 nm.

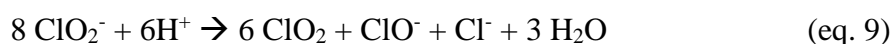
C_D =concentração de carboidratos (g.L^{-1}).

C_L =concentração da lignina solúvel (g.L^{-1}).

Os valores 0,68 e 0,15 correspondem a adsorvidade molar dos derivados de carboidrato em 280 e 215 nm, respectivamente, e os valores de 18 e 70 correspondem a adsorvidade molar da lignina solúvel em 280 e 215 nm, respectivamente.

3.4.1.4 Teor de Holocelulose

A Holocelulose é composta por celulose e polioses e foi determinada por análise gravimétrica, esse processo utiliza clorito de sódio e baseia-se na reação entre a lignina do material lignocelulósico e ClO_2 , ClO^- , que formados na reação redox de ClO^- em meio ácido e pode ser descrita pela equação 9 (eq. 9) a seguir:



Segundo método descrito por Browning (BROWNING, 1967). Pesou-se uma massa de cerca de 5,0000 g de casca de soja previamente seca e transferiu-se para um Erlenmeyer de 1 L, adicionou-se 100 mL de água destilada, 2,0 mL de ácido acético glacial e 3,0 g de clorito de sódio, o meio reacional foi fechado com um Erlenmeyer colocado invertido sobre a boca do frasco reacional e com uso de barra magnética promoveu a agitação em temperatura de 75 °C.

A cada uma hora de reação, adicionou-se 2 mL de ácido acético glacial e 3,0 g de clorito de sódio resultando em 3 horas totais de reação. A finalização foi feita colocando o Erlenmeyer em banho gelado e posteriormente a mistura foi filtrada em papel de filtro no funil de Büchner com vácuo, lavando a fração sólida com água destilada gelada (± 5 °C) até o pH do líquido eluído fosse semelhante ao da água de lavagem. A fração sólida foi colocada na estufa à temperatura de 105 °C por 6 horas. Depois foi colocada em dessecador até obtenção de massa constante. A expressão do teor de Holocelulose pode ser dada pela equação 10 (eq. 10) a seguir:

$$H(\%) = \frac{m_{hs}}{m_{as}} \times 100 \quad (\text{eq. 10})$$

Onde:

H: teor de Holocelulose.

M_{hs}: massa de Holocelulose seca.

M_{as}: massa de amostra seca.

Vale ressaltar que todo o resíduo clorado e de lavagem foi colocado em frascos apropriados e identificados para se fazer o descarte correto, posteriormente.

3.4.1 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Os aspectos morfológicos como presença de poros, rugosidades superficiais, grau da dispersão dos componentes nas matrizes poliméricas e comprimento dos compósitos eletrofiados foram observados por microscopia eletrônica de varredura utilizando o aparelho CARL ZEISS MOD EVO MA10 disponível na UFU (Departamento de Engenharia Química). As amostras foram fixadas na superfície metálica do suporte e metalizadas com banho de ouro e o equipamento foi operado na faixa de tensão de 20 kV.

Para que as barras de medição nas imagens fossem proporcionais e permitissem uma melhor comparação entre as amostras nas diferentes ampliações, as “distâncias de trabalho” (WD) foram fixadas para todas as análises.

Na segunda etapa do trabalho, as micrografias foram feitas pelo aparelho Marca: Carl Zeiss; Modelo EVO MA 10 na Bioengenharia da FMRP/USP. Sem uso de metalizadora própria. Metalizadora utilizada: Leica; Modelo: EM SCD-050. As amostras foram inicialmente recobertas com carbono pelo processo de evaporação e, sequencialmente, com ouro pelo processo de pulverização catódica no tempo de recobrimento de 150 s ou 20 nm de espessura.

As amostras foram inicialmente recobertas com carbono pelo processo de evaporação e, sequencialmente, com ouro pelo processo de pulverização catódica no tempo de recobrimento de 150 s ou 20 nm de espessura.

3.4.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A razão entre os picos das amostras antes e após a pirólise como também a alteração na relação dos grupos funcionais antes e após a sulfonação foram observadas pelos espectros de FTIR. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas de KBr, na proporção de 1:100, e analisadas em um equipamento de Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier Shimadzu IR Prestige-21 disponível na UFU, na região de 350 a 4500 cm^{-1} , resolução 4 cm^{-1} , 32 varreduras, por absorbância.

3.4.3 Difratomia de raios-X (DRX)

Afim de observar picos característicos de cristalinidade como também modificações no padrão das bandas de regiões amorfas das amostras, utilizou-se o difratômetro XRD-6000 Shimadzu disponível na UFU, onde cerca de 3 mg de cada amostra foram finamente macerados,

formando uma pastilha sobre uma lâmina de metal própria do equipamento. Depois de inseridas no difratômetro, a leitura foi realizada em uma faixa de ângulos 2θ , em uma variação de 5 - 80 graus, com passos de 2° por minuto. Scan mode: scan contínuo | condição: voltagem 40 kV; corrente 45-30 mA.

3.4.4 Espectrometria RAMAN

A espectrometria Raman foi utilizada como ferramenta para determinação e comparação do grau de organização estrutural das amostras, antes e após a pirólise e antes e após a sulfonação. As medidas foram efetuadas a temperatura ambiente em espectrofotômetro da marca Horiba, modelo Labram HR Evolution equipado com detector CCD (detector de silício, multicanal, e sensível à luz UV, visível e infravermelho próximo). Os espectros Raman foram obtidos na linha de excitação de 532 nm (DAMODAR *et al.*, 2019), resolução espectral de $0,01\text{ cm}^{-1}$, potência de incidência de 1,7 mW, sendo realizadas quatro acumulações com tempo de 20 s para cada espectro na região de 800 a 2200 cm^{-1} . Os defeitos estruturais do CCS foram avaliados antes e depois do processo sulfonação foram determinados pela relação entre as intensidades das bandas ID/IG.

3.4.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas foram determinadas afim de comparar a variação no padrão de degradação térmica das amostras, antes e após a pirólise e antes e após a sulfonação utilizando Equipamento SHIMADZU, Modelo DTG- 60H disponível na UFU. Os experimentos foram realizados com variação de temperatura de $\sim 20^\circ\text{C}$ até $\sim 900^\circ\text{C}$, em atmosfera oxidante, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Através dessa técnica pretende-se avaliar como a presença dos componentes afetam a estabilidade térmica dos compósitos, permitindo avaliar a variação de massa em função do aumento de temperatura.

3.4.6 Análise Elementar

Os conteúdos de Carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio e Enxofre (S), foram determinados por Análise Elementar (CHNS) em equipamento 2400 Series II CHNS/O (Perkin Elmer) de forma a comparar a porcentagem de enxofre das amostras de carvão e lignina antes e após a sulfonação, como também determinar o teor de proteínas na casca de soja. Foi utilizado padrão cistina (%C= 29,88; %H= 4,95; %N=11,66; %S= 26,66). O cálculo para o teor de

proteínas é descrito por Medeiros e Marino através da equação 11 (eq.11) a seguir (MEDEIROS; MARINO, 2015).

$$\text{Teor de proteínas (\%)} = \%N \times 6,25 \quad (\text{eq. 11})$$

3.4.7 Ângulo de contato (AC)

O ângulo de contato das amostras produzidas foi feito de modo a comparar a molhabilidade antes e após a sulfonação através do equipamento Theta Lite Optical Tensiometer TL100 com CCD de 60 frames/seg disponível na UFTM. As medidas foram realizadas gotejando-se os líquidos desejados sobre as superfícies das amostras, de modo que o software do equipamento (OneAttension) faça a leitura entre o ângulo de contato formado pela gota líquida e a superfície sólida utilizando uma linha de base.

3.4.8 Análise via BET

As propriedades morfológicas das amostras como energia superficial, volume de poros e diâmetro de poros foram avaliadas por isotermas de adsorção de nitrogênio a $-195,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ usando um instrumento de fisissorção automático ASAP2020 Plus (Micromeritics, Norcross, GA, EUA) na faixa de pressões relativas (P/P_0) de 0 a 0,995. Antes das medidas, todas as amostras foram submetidas a pré-tratamento a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 12 h para eliminação de voláteis, até obtenção de vácuo de $10\text{ }\mu\text{m Torr}$ no frasco porta-amostra. A área superficial específica (S_{BET}) foi determinada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) usando dados de adsorção na faixa P/P_0 de 0,05 a 0,30 (BRUNAUER, EMMETT, TELLER, 1938). O diâmetro médio de poros (d_p) foi calculado método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) ($d_p = 4V/S_{\text{BET}}$, onde V_p é o volume total de poros) (BARRETT, JOYNER, HALENDA, 1951). O volume total de poros foi calculado pela conversão da quantidade de gás N_2 adsorvido a P/P_0 de 0,995 para o volume do adsorbato líquido.

O volume total de poros foi determinado pelo método do ponto único através da conversão do volume de nitrogênio adsorvido na p/p_0 (pressões relativas) de 0,995 para o volume do adsorbato líquido. O diâmetro médio dos poros foi calculado a partir dos valores de volume total de poros e da área superficial BET.

3.4.9 Eletrofiação

O processo de eletrofiação foi realizado utilizando os seguintes parâmetros: voltagem em 15 kva, agulha de 0,7 mm, fluxo de injeção de 1,5 mL/min e distância do coletor entre 12 a 20 cm.

3.4.10 Teste de Conversão

Os compostos sulfonados foram submetidos primeiramente a testes qualitativos de conversão, utilizando 10 mg de catalisador, 2 mL de álcool metílico e 0,2 mL de Ácido Oleico em sistema de refluxo com agitação e temperatura de 65 °C por 2 horas. Ao final da reação, a verificação da formação do produto foi feita por cromatografia de camada delgada com fase móvel na proporção 9:1 (hexano/acetato de etila) com revelação química por sublimação de Iodo. A formação de Oleato de Metila é observado pelo fator de retenção (R_f), isto é, pela razão entre as distâncias percorridas entre a amostra e fase móvel após o desenvolvimento na cromatoplaca.

3.4.11 Cromatografia Gasosa

Constatando a formação de produto, os testes quantitativos foram realizados utilizando 20 mg de catalisador, 2 mL de álcool metílico e 0,2 mL de Ácido Oleico em sistema de refluxo com agitação na temperatura de 65 °C. Alíquotas (50 µL) foram retiradas nos tempos de 1,3,5, 10, 15, 30 e 60 minutos foram completadas com 450 µL de álcool metílico afim de injetá-las no cromatógrafo.

Os testes foram acompanhados por cromatografia gasosa (CG-FID modelo Thermo Scientific Trace 1310 disponível no IFSP Campus Sertãozinho) com injeção de 0,5 µL de amostra, forno à 180 °C por 2 minutos seguido por rampa de aquecimento 25 °C por minutos até 280 °C com tempo de 6 minutos, injetor à 230 °C, razão split 1:30 e fluxo de coluna 1,2 mL/min. Detector à 250 °C com fluxo de H₂, ar e N₂ de 35, 350 e 25 mL/min respectivamente, coluna cromatográfica NST5 95 % dimetilpolisiloxano 5 % difenil.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os compostos obtidos nesse trabalho foram caracterizados e discutidos em duas etapas, a primeira etapa relacionada com o a composição centesimal e pirólise da CS e a segunda etapa com o processo de sulfonação do PEI, Ln e carvões.

4.1 Análise comparativa da casca de soja antes e após a pirólise

4.1.1 Composição centesimal da casca de soja

A composição da casca de soja foi determinada por análises de teor de umidade, teor de cinzas, teor de Holocelulose e determinação de lignina por método Klason. Exceto para determinação do teor de umidade, todas as amostras de partida foram secas previamente, o que implica que os resultados são expressos em relação a massa seca de amostra. Os resultados percentuais das determinações são apresentados na Tabela 3 a seguir:

Tabela 3 – Composição centesimal da Casca de Soja (base seca).

Método	Percentual obtido (%)
Teor de cinzas	4,5 ±0,1
Teor de proteínas	12,1
Lignina Klason Total insolúvel	4,7±0,9
Lignina Klason solúvel)	2,8±0,1
Holocelulose	72,0
Total	96,1

Fonte: Do autor.* Dado de teor de proteínas obtido por análise elementar (Tabela 11).

Diversos fatores podem influenciar na composição da matéria lignocelulósica como tipo de soja (fator genético) e ambientais (clima, adubação, irrigação) IPHARRAGUERRE, CLARK, 2003).

O teor de umidade para a CS foi de 5,36 %, no entanto, para iniciar a caracterização as amostras foram secadas previamente. A CS apresentou valores de teor de umidade e teor de cinzas próximos ao trabalho de Martins e colaboradores (2015) que obtiveram valores de 4,58 % e 4,06 %, respectivamente. Já os resultados de percentual de lignina Klason insolúvel foram próximo com o que são relatados sendo 0,2 % menor comparado aos resultados obtidos por Martins e Mienlenz; a Holocelulose apresentou uma quantidade de 6,5 % menor que os obtidos por Martins e colaboradores. (MARTINS, MATOS, ASCHERI, 2015; MIENLENZ, BARDSLEY, WYMAN, 2009). Em relação aos teores de proteína, os resultados se encontram

próximos aos descritos na literatura onde é relatado valores de proteína bruta na casca de soja entre 10,7 % e 13,9 % (SENAR, 2022).

A soma do percentual dos constituintes na base seca (cinzas, Holocelulose, proteína e lignina) foi de 96,1 %, indicando que há outros componentes que não foram mensurados, como por exemplo, os extrativos.

4.1.2 Rendimento percentual gravimétrico do processo de pirólise

O rendimento (R_p) dos CCS's obtidos por processo de pirólise são apresentados na Tabela 4, as comparações entre as estruturas dos carvões obtidos foram feitas por TGA, Raman, DSC, MEV e FTIR.

Tabela 4 – Rendimento gravimétrico do processo de pirólise da casca de soja em diferentes temperaturas.

Carvão de casca de soja	Temperatura (°C)	R_p (%)
CCS400	400	36
CCS500	500	29
CCS550	550	25

Fonte: Do autor.

Dentro da delimitação desse trabalho, avaliou-se a correlação da formação de carvões ativados com a presença dos hidrocarbonetos da estrutura que são degradados na temperatura entre 400 °C e 550 °C. O rendimento gravimétrico é maior no CCS à 400 °C (36 %) comparado a pirólise à 550 °C (25 %). Dentro da faixa de 400 °C a 550 °C, a degradação térmica é associada a perda de hidrocarbonetos da estrutura o que possivelmente acarretou menor rendimento gravimétrico do CCS550, resultados dos rendimentos gravimétricos são semelhantes aos apresentados no trabalho de TORO-TROCHEZ e colaboradores (2019).

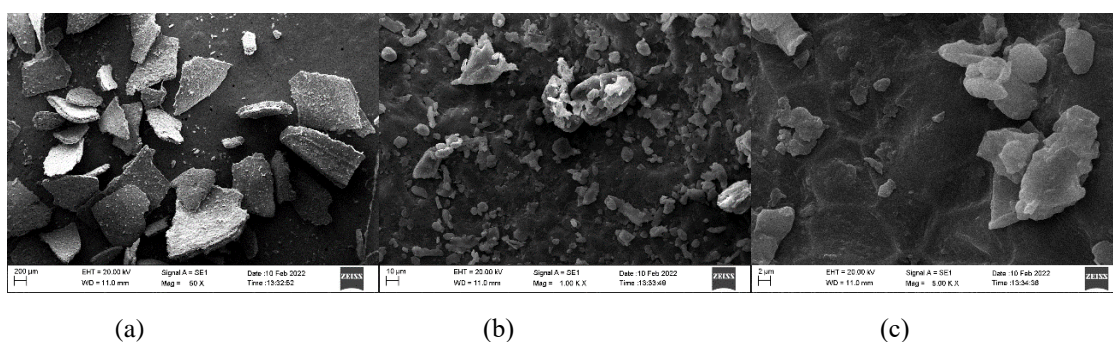
4.1.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que através de um feixe de elétrons, realiza a varredura na superfície da amostra, fornecendo informações sobre os aspectos

morfológicos. Relacionado a CS, sua aplicação foi pautada em comparar modificações morfológicas causadas pela pirólise e pela sulfonação.

Com o MEV foi possível comparar os aspectos morfológicos da CS antes e após a pirólise e observar diferenças morfológicas entre os carvões obtidos em diferentes temperaturas:

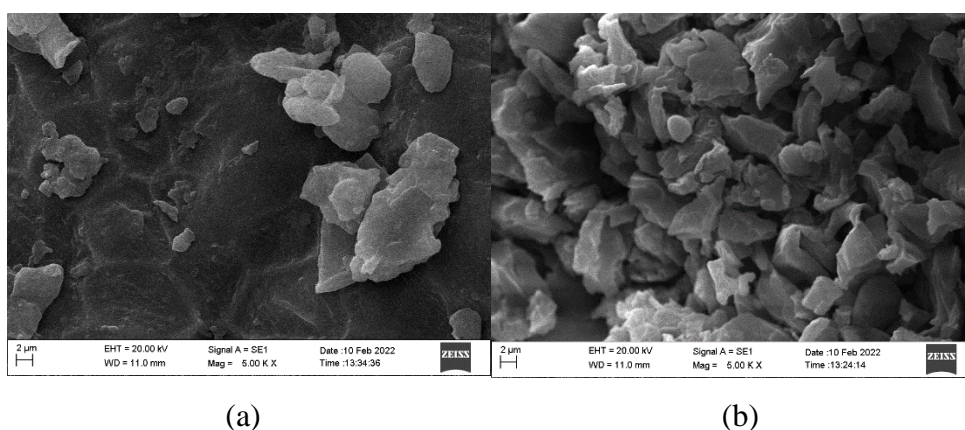
Figura 9 – MEV da CS com aumento de 50 x (a), 1k x (b) e 5k x (c) respectivamente.



Fonte: Do autor

As micrografias apresentam partículas de CS com granulometria inferior ou igual a 1 mm (≥ 18 Mesh), através do aumento de 5k x (5000 vezes), é possível observar a irregularidade da superfície, a partir da magnitude de 5k x, pode-se comparar a modificação estrutural causada no processo de pirólise como é mostrada na Figura 10 a seguir:

Figura 10 – MEV (a) CS e (b) CCS400 aumento de 5k x.

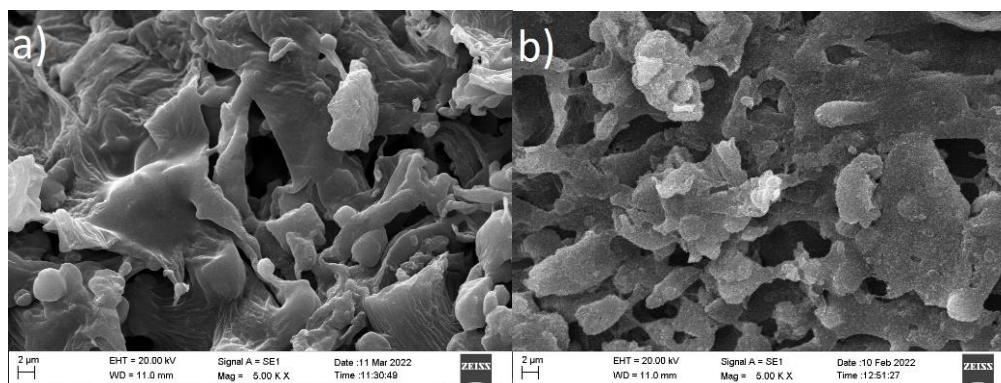


Fonte: Do autor

Através da pirólise em 400 °C, o CCS apresenta erosão superficial e fragmentação de partículas, resultado do tratamento térmico obtendo assim uma superfície com mais

particulados (Figura 10b) comparado com a CS (Figura 10a). Toro-Trochez e colaboradores (2022) apontam que as partículas são menores no carvão devido ao encolhimento causado após volatilização de componentes da CS. As modificações também podem ser comparadas entre as micrografias dos carvões CCS400 e CCS550 na Figura 11 a seguir:

Figura 11 – MEV (a) CCS400 e (b) CCS550 aumento de 5x.



Fonte: Do autor.

Na reação de pirólise, a CS sofre modificações estruturais distintas em 400 e 550 °C, observa-se nos carvões que o carvão CCS400 apresenta regiões onde sua superfície está mais alisada comparada com a superfície do carvão CCS550 onde há formação de pequenas escamas.

Tais modificações nos CCS's são relatadas por Gnanasambandam e colaboradores (1998), onde descrevem que essas modificações são resultantes da expansão do carvão no processo de pirólise devido a liberação gases.

4.1.4 Área superficial via BET

As propriedades texturais das amostras também foram avaliadas pela área superficial obtida via BET, através da adsorção e dessorção de um gás (normalmente gás nitrogênio) obtém-se áreas superficiais específicas das amostras, as propriedades das amostras antes e após a pirólise são apresentados na Tabela 5 seguir:

Tabela 5 – Propriedades texturais antes e após pirólise e sulfonação (CS, CCS e CCSS).

Amostras	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_p ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	d_p (nm)
CS	0,0023	0,0021	3580,87
CCS400	0,0496	0,0024	196,45
CCSS400	0,0037	0,0029	3064,83

CCS550	0,4912	0,0020	15,92
CCSS550	0,3237	0,0014	17,14

Fonte: Do autor. S=área superficial, V_p = volume dos poros, d_p =diâmetro dos poros.

Após o processo de pirólise, a CS apresenta um aumento da área superficial, as temperaturas distintas do processo de pirólise produziram carvões com diferentes áreas superficiais, o carvão produzido a 550 °C (CCS550) possui uma área superficial dez vezes maior que o produzido a 400 °C (CCS400). Em relação aos poros, observa-se a redução do diâmetro dos poros com o aumento da área superficial, correlacionando os dados de BET com a Figura 11, verifica-se menores poros em CCS550 comparado ao CCS400. A sulfonação também contribuiu para diminuir os tamanhos de poros nos carvões, da mesma forma que também diminui as áreas superficiais.

A análise das propriedades texturais, embora feita nesse trabalho por BET, possui suas limitações (MATA, 1998). Pois ao se observar o diâmetro de poros obtidos para o carvão CCSS400 (3094,83 nm), pode-se deduzir que seria aconselhável a utilização da técnica de porosimetria de mercúrio, visto que o macroporo produzido pode não condizer com o comportamento de isoterma de adsorção/dessorção esperado. Nesse perfil, a interação entre adsorvente e adsorbato pode não ser forte o bastante para identificação da formação da monocamada (THOMMES *et al.*, 2015).

Os carvões obtidos por resíduos lignocelulósicos podem apresentar valores muito distintos de área superficial e volume de poros de acordo com a temperatura, uso de agentes ativantes e tempo de reação. Fonseca e colabores (2022) fizeram um levantamento de diversos carvões produzidos a partir de diferentes fontes de matéria-prima e os resultados são mostrados na Tabela 6 a seguir:

Tabela 6 – Carvões produzidos com precursores lignocelulósicos e seus respectivos métodos.

Método	Precursor	Agente Ativante	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Área superficial ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Volume poro ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
CP	D-glicose	-	400	900	1-2	NI
CP	Casca de arroz	-	450	900	1233	0,74
CP	Casca de amendoim	-	450	900	12	0,34
CP	Casca de mandioca	-	400	60	423	0,21
CP	Semente de pinhão-manso	-	350	240	2	0,32

CP	D-glicose	-	400	720	4	NI
CP	D-glicose/amido	-	400	120	98	NI
CP-A	Resto de palma	H ₃ PO ₄	400	720	4-10	NI
CP-A	Espiga de milho	H ₃ PO ₄	500	720	10-12	3,6-3,61
CP-A	Bambu	H ₃ PO ₄	200-550	120	270-372	0,65-1,61
CP-A	Borra de café	ZnCl ₂	600	60	730	NI
CP-A	Lignina	H ₃ PO ₄	400	30-240	1207	0,64
CP-A	Bolo de azeitona	H ₃ PO ₄	400	60	11	NI
CP-A	Fermento de cerveja	H ₃ PO ₄	650	300	889	NI
HC	Xilose	-	190	1440	86	0,09
HC	D-glicose	-	195	1140	7	NI
HC	Casca de laranja	KOH	180	360	44	0,07

Fonte: Adaptado de Fonseca et al., 2022. CP= Carbonização e/ou pirólise, CP-A= Carbonização e/ou pirólise com agente ativante, CH= Carbonização hidrotermal. NI= não informado.

Observa-se uma grande variação de área superficial resultante, sendo o carvão de D-glicose com menor área superficial obtida entre 1-2 m².g⁻¹, enquanto a produção de carvão a partir de casca de arroz se obtém uma área superficial de 1233 m².g⁻¹, ambos os métodos não utilizam agentes ativantes.

Para os CCS's produzidos nesse trabalho, observa-se uma grande variação de área superficial após a pirólise e também entre as temperaturas em que foram produzidos, o carvão CCS550 apresentou uma área superficial 9,9 vezes maior e tamanho de poros 12,3 vezes menor que o carvão CCS400.

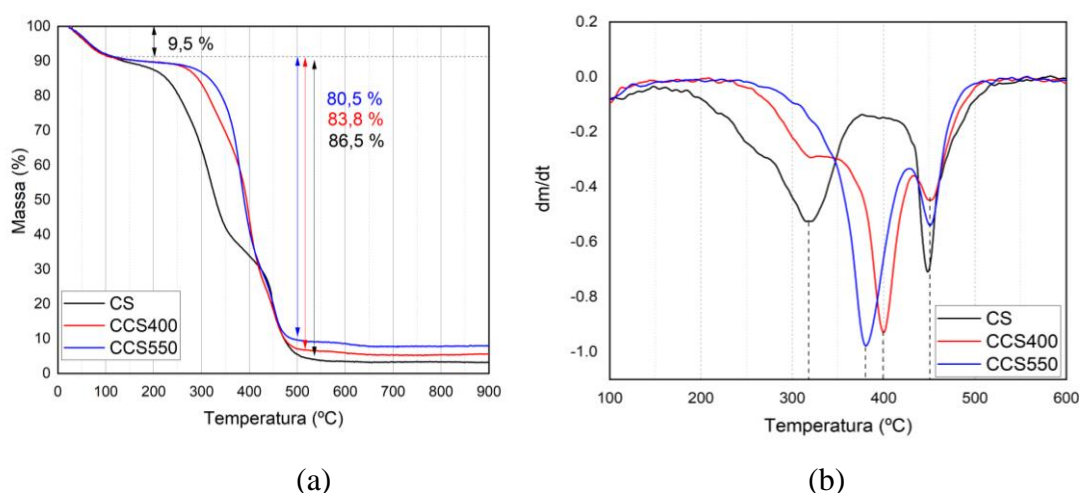
Teoricamente, em temperatura mais altas, é possível obter carvões com maiores áreas superficiais devido a maior capacidade da extração de voláteis (DAUD, ALI, SULAIMAN, 2000). Porém, observa-se nos carvões obtidos por diferentes resíduos, que alguns materiais não seguem esse princípio como a borra de café e o levedo de cerveja, que mesmo utilizando agente ativantes, obtiveram áreas superficiais abaixo de 900 m².g⁻¹. Outro fato importante é o resíduo do agente ativante que fica retido, que pode em algum momento comprometer uma certa aplicação ou mesmo diminuir o potencial para o qual o material foi concebido.

Essas informações nos levam a pensar que cada amostra, mesmo sendo oriunda de lignocelulósicos, possuem suas características intrínsecas que necessitam ser melhor avaliadas para maximizar as propriedades desejadas, como por exemplo, maior área superficial e poros menores.

4.1.5 Análise Termogravimétrica

O uso da análise termogravimétrica teve como objetivo nessa etapa, corroborar para um melhor entendimento do comportamento de degradação térmica mediante ao aumento de temperatura da CS e dos CCS's. Os resultados são mostrados na Figura 12 a seguir:

Figura 12 – (a) Termogramas e (b) Derivadas dos Termogramas - dTG da CS e dos CCS's.



Fonte: Do autor.

Pela Figura 12a, observa-se que o primeiro evento de variação de massa é semelhante para as três estruturas, como a primeira região de variação de massa refere-se a perda de água na estrutura, sugere-se que todas as estruturas possuem absorvidade de água semelhantes. Porém, a pirólise modifica a estrutura resultando em degradação térmicas diferentes na região entre 200 °C a 500 °C. Através de cromatografia gasosa acoplada a massa (CG-MS), Toro-Trochez e colaboradores (2019) determinam a composição dos carvões, os principais componentes obtidos na degradação térmica são apresentados na Tabela 7 a seguir:

Tabela 7 – Compostos obtidos por degradação térmica e os respectivos percentuais em massa (%) entre 300 e 600 °C.

Classificação	Composto	Temperaturas °C			
		300	350	400	600
Ácidos	Ácido acético	28,7	23,3	22,9	23,6
	Ácido Propanóico	0,6	1,7	1,3	1,1
Furanos	Furfural	9,9	4,0	3,9	4,1
	3-metilfurano	1,0	1,9	2,1	2,2
	Álcool furfural	12,2	11,7	11,4	11,7
	2(3H)-Furanona	1,3	1,9	1,8	1,6
	2-Furaldeído, 5-metil-	2,4	0,9	0,9	1,0
Alcoóis	2-hexadecanol	0,1	0,1	0,1	0,1
	ciclopentanol	0,8	0,8	0,7	1,1

Cetonas	2-propanona, 1-acetona	3,2	2,2	2,2	2,4
	2-ciclopentenona, 2-metil	0,5	1,1	1,2	1,5
	1,2-ciclopentadiona	3,5	3,9	4,1	3,9
	Ciclopetona, 1-metil	2,5	4,5	4,8	4,2
	2-ciclopent-1-ona, 2,3-dimetil	1,1	1,0	0,9	1,0
	2-ciclopentona-1-ona, 2,3-hidroxi-3- etil	2,4	2,7	2,7	2,5
Fenóis	2-butanona,1-hidroxil	1,2	1,1	1,1	1,2
	Fenol	0,6	0,9	1,2	1,3
	Fenol,2-metil-	0,5	0,3	0,3	0,4
	Fenol, 3-metil-	0	0,9	0,9	1,6
Aldeídos	Guaiacol	1,5	1,9	1,6	1,0
	Butanodial	4,1	3,6	3,5	3,8
Carboidratos	Glicose	1,2	1,0	1,3	1,2
	Levoglicosano	0,3	1,1	1,4	1,0
	1,4,3,6-dianidro-D-Glicopirasone	0,1	0,7	1,5	0,8

Fonte: Adaptado de TORO-TROCHEZ, 2019.

Observa-se que o ácido acético é formado na degradação térmica da hemicelulose, junto com o furfural são os produtos de degradação majoritários. O furfural representa o composto com maior variação de perda de massa de 5,8 %, sendo os grupos furanos e cetonas também atribuídos a degradação da hemicelulose (MACHADO *et al.*, 2016). Outros grupos de minoritária composição e variação percentual de degradação térmica são atribuídos a depolimerização e degradação de hemicelulose. Lembrando que o furfural, considerado um reagente de grande importância para produção de derivados de alto valor agregado com diversas aplicações.

Além da diferença de degradação, há uma formação maior de resíduos do carvão CCS550, a partir da dTG (Figura 12b), é possível observar semelhanças dos picos dos eventos térmicos para os carvões. O pico largado para a CS com máximo de degradação na região de 320 °C está relacionado com a perda de voláteis como monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂) como também a degradação da estrutura celulósica da casca de soja.

Na região entre 400 °C e 600 °C, os compostos 1,4,3,6-dianidro-D-glicopirasone, guaiacol, ácido acético, 3-metilfenol apresentam maior variação de massa, representados pelo pico em 450 °C e pela intensidade dos picos de dTG (Figura 12b), sugere-se que as amostras de CCS400, CCS550 e CS possuem um percentual de massa desses compostos em ordem crescente respectivamente na sua composição. Segundo Toro-Trochez e colaboradores (2019), as condições adequadas para pirólise devem se situar entre 300 °C à 600 °C utilizando atmosfera

inerte (N_2) onde a temperatura possui um efeito crítico para obtenção de diferentes produtos e rendimentos (TORO-TROCHEZ *et al.*, 2019).

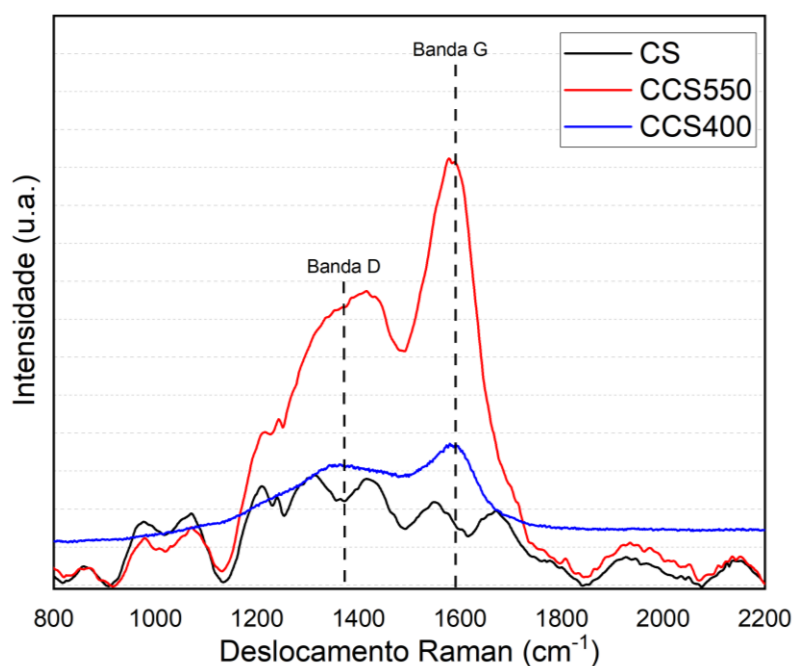
4.1.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é amplamente utilizada para caracterização de materiais carbonosos encontrados na natureza (BEYSSAC *et al.*, 2003). A modificação estrutural do carvão também pode ser observada pela razão entre as intensidades de bandas D e G obtidas na espectroscopia Raman. Na região espectral entre 1000 cm^{-1} a 1800 cm^{-1} , encontra-se essas duas bandas características de compostos carbonáceos (Banda-D e Banda-G), suas características são apresentadas a seguir:

Banda D: situada na região de 1350 cm^{-1} , está associada a desorganização dos átomos de carbono causando as irregularidades na estrutura carbonácea, a banda está relacionada com as vibrações do carbono sp^3 , formadora de regiões amorfas na estrutura.

Banda G: situada na região de 1590 cm^{-1} , está associada a organização dos átomos de carbono formando os planos gráfiticos, a banda está relacionada principalmente com a vibrações dos carbonos com hibridização sp^2 do anel aromático (FERRARI, 2007; MACEDO *et al.*, 2008). Dessa forma, pode-se comparar o grau de cristalinidade das amostras antes e após a pirólise, os espectros das amostras de CS, CCS400 e CCS550 são apresentados na Figura 13 seguir:

Figura 13 – Espectro Raman da CS, CCS400 e CCS550 (intensidade normalizada).



Fonte: Do autor

Observa-se que a amostra de CS apresenta perfis de curvas diferentes dos CCS's em relação a estes nas regiões das bandas D e G, demonstrando que após a pirólise há a formação dos planos grafíticos que favorecem a redução da desordem da estrutura, os índices de cristalinidade das amostras são apresentados na Tabela 8 a seguir:

Tabela 8 – Grau de organização estrutural das amostras de CS e CCS's. Entre parênteses são mostrados os valores das respectivas intensidades máximas das bandas “D e G”.

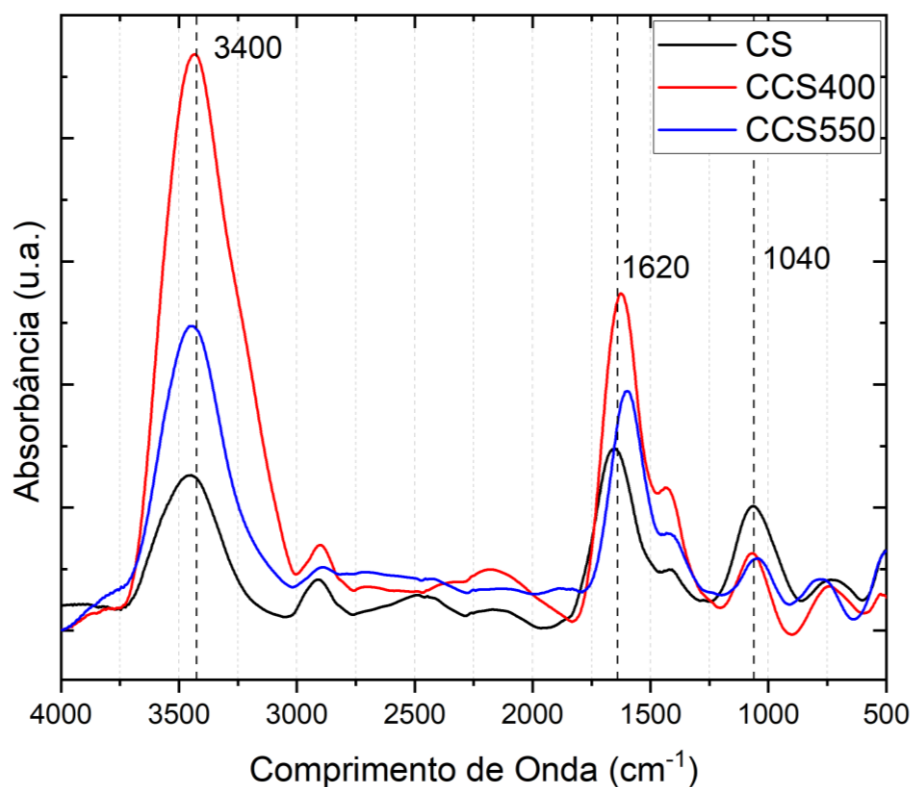
Amostras	Banda-D (cm ⁻¹)	Banda-G (cm ⁻¹)	I _D /I _G
CS	1372(2210)	1590(1585)	1,39
CCS400	1362(5082)	1581(3700)	0,84
CCS550	1372(8126)	1579(11287)	0,65

Fonte: Do autor.

A pirólise produz modificações químicas e estruturais na estrutura carbônica da CS resultando na formação dos planos grafíticos que aumentam os graus de organização estrutural das amostras, quanto menor o valor de I_D/I_G, maior o grau de organização estrutural da amostra. Relacionando com os termogramas apresentados anteriormente (Figura 12), sugere-se o aumento no grau de organização estrutural é devida à formação dos planos grafíticos causados pela redução dos grupos hidrocarbonetos que são degradados acima de 400 °C sendo o CCS400 com maior grau de organização estrutural.

4.1.7 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho por Transformada de Fourier

O espectro de FTIR teve como finalidade elucidar as alterações das estruturas químicas a partir de diferentes tratamentos. A razão de intensidade entre os principais picos foi determinada na região de 3400, 1620 e 1040 cm⁻¹, utilizando o pico em 2900 cm⁻¹ como referência, uma vez que ele é um sinal que aparece em todos os espectros. O espectro de FTIR de CS e CCS's é apresentado na Figura 14 seguir:

Figura 14 – Espectros de FTIR de CS, CCS400, CCS550.

Fonte: Do autor

Nos espectros de FTIR, observa-se a modificação da relação entre os grupos funcionais causados pela pirólise, picos relacionados com a presença de grupos oxigenados refere-se aos substituintes das extremidades do plano basal do CA como grupos carboxílicos, carbonilas, hidroxilas e lactonas, que influenciam a absorvidade e reatividade dos carvões (KARANFIL, KILDUFF, 1999). Os principais estiramentos do FTIR são apresentados na Tabela 9 a seguir:

Tabela 9 – Principais estiramentos da casca de soja e carvões.

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Atribuído a:
3400	Vibrações do grupo -O-H, adsorção de água
2900	Vibrações simétricas e assimétricas C-H
1740	Éster-acetil
1650	C=O (de lactonas, carboxílicos e oxidação de C-O)
1514	Alongamento C=C
1053	Deformação C-O e C-H de estruturas celulósicas

Fonte: Adaptado de GNANASAMBANDAM, PROCTOR, 1997; NURUDDIN et al., 1999; KARANFIL, KILDUFF, 1999.

Observa-se que nos espectros de FTIR os CCS's possuem estiramentos nos grupos oxigenados e estes grupos podem sofrer um aumento após o processo de pirólise (GNANASAMBANDAM, PROCTOR, 1997). Todos apresentam estiramentos em torno de 3400 cm^{-1} correspondente a adsorção de água e alongamento simétrico dos grupos -OH, os carvões possuem picos em 1740 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} atribuídos aos grupos éster-acetil e a grupos carbonilas. Os espectros também demonstram a degradação da estrutura celulósica após a pirólise com a redução dos picos dos CCS's em 1030 cm^{-1} , correspondente a ligação C-O de estruturas celulósicas (NURUDDIN *et al.*, 2015; KARANFIL, KILDUFF, 1999).

Como as intensidades dos sinais também são dependentes da concentração de amostra e esse é um fator de difícil controle quando se trata de espectroscopia no infravermelho, então, para eliminar esse efeito de concentração foi feita a relação entre as intensidades das bandas dentro de um mesmo espectro. O resultado expressa se, com o tratamento térmico ou modificação química, ocorreu aumento ou redução de um referido sinal. Para isso foram escolhidos três sinais que estão presentes nos espectros de FTIR das amostras analisadas. Dessa forma, na Tabela 10 são apresentadas as razões entre os picos de 2900 cm^{-1} (pico referência) com os picos em 3400 , 1620 e 1040 cm^{-1} .

Tabela 10 – Razão entre as intensidades dos picos de FTIR de CS, CCS400 e CCS550.

Amostra	Razão entre picos e referência em 2900 cm^{-1}		
	3400	1620	1040
CS	0,3278	0,2889	0,4117
CCS400	0,1492	0,2547	1,1877
CCS550	0,2062	0,2627	0,8754

Fonte: Do autor.

A partir da Tabela 10 é possível observar as razões entre os sinais de referência e em 1040 cm^{-1} , observa-se que após a pirólise, a intensidade desses sinais para as amostras de CCS400 e CCS550 diminuiu, porém, a intensidade é menor para o CCS440 comparado ao CCS550. Como a intensidade dos sinais em 1040 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} envolvem as ligações C-H, não é possível determinar (somente através do sinal de 1040 cm^{-1}) o grau de modificação da matriz celulósica da amostra CS pelo processo de pirólise, sendo necessário também a análise comparativa dos sinais em 1620 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} em relação ao pico de referência para as três amostras.

Os sinais em 1620 cm^{-1} referem-se a os grupos funcionais oxigenados, tais grupos sofrem variações na intensidade após a pirólise e estão relacionados com a reatividade desses

carvões, conforme os dados da Tabela 10, observa-se uma maior intensidade desse sinal para CCS400 seguido de CCS550.

Em relação aos sinais em 3400 cm^{-1} (estiramento O-H) mostram que esse sinal diminuiu para pirólise realizada em 400°C (CCS400) e depois aumentou a intensidade quando realizada em 500°C (CCS550). Já a amostra CS apresenta que o valor da intensidade do sinal de O-H é maior em relação ao sinal em 2900 cm^{-1} comparado com as amostras CCS400 e CCS550. Como os picos em 3400 cm^{-1} estão relacionados com a absorvidade da amostra, é possível relatar que após a pirólise de CS, os carvões produzidos possuem maior capacidade absorviva comparado à CS.

4.1.8 Análise Elementar

A variação do conteúdo de enxofre e outros elementos das amostras antes e após a sulfonação pode ser avaliado por análise elementar, os resultados são observados pela Tabela 11 a seguir:

Tabela 11 – Valores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre obtidos por análise elementar.

Amostra	Massa (mg)	%C	%H	%N	%S
Cystine (Padrão)	1,538	29,85	5,13	11,62	26,93
CCS400	1,536	50,38	5,36	2,92	0,93
CCS550	1,712	66,88	3,6	3,3	0,65
CCSS400 0,380 meq/g	1,699	50,45	4,34	2,79	5,23
CS	1,389	40,42	7,33	1,93	1,19
Ln	1,439	60,13	6,53	0,46	2,83
Ln-S 0,612 meq/g	1,612	47,65	3,85	0,35	5,64

Fonte: Do autor.

Após a pirólise o conteúdo de carbono (%C) aumenta enquanto o conteúdo de hidrogênio (%H) e nitrogênio diminui. TORO-TROCHEZ e colaboradores descrevem em seu trabalho sobre esse comportamento, à medida que a temperatura da pirólise aumenta, há maiores porcentagens de carbono e menores porcentagens de hidrogênio e nitrogênio nos carvões, sugere-se que a redução da porcentagem de nitrogênio seja causada pela degradação das proteínas contidas na estrutura carbonácea (TORO-TROCHEZ, 2022).

A lignina apresentou 2,83 % de enxofre em sua composição que pode ser associada pelo método de polpação (Kraft para lignina Hardwood), Lourençon e colaboradores (2015)

apontam em seu trabalho sobre fracionamento de lignina uma variação de 2,4 a 3,4 % de enxofre para frações de lignina extraídas no pH entre 9 e 3 (LOUREÇON *et al.*, 2015).

Em comparação com o processo de sulfonação, observa-se que a inserção dos grupos sulfônicos resulta no aumento do conteúdo de enxofre, esse aumento foi observado em outros estudos (LIN *et al.*, 2018; TANG, NIU, 2018).

4.1.9 Determinação da CTI dos carvões antes e após a sulfonação

Os resultados obtidos de CTI para os carvões CCS400 e CCS550 antes e após a sulfonação são mostrados na Tabela 12 a seguir:

Tabela 12 – Valores de CTI obtidos para diferentes condições de sulfonação da CCS.

Amostras de CCS	CTI (meq/g)
CCS400*	Não mensurável
CCSS400*	0,380
CCSS550*	Não mensurável
CCSS400(5)	0,069
CCSS400(10)	0,612

Fonte: Do autor. * = tempo de reação = 120 minutos

Os resultados apontam que as condições de sulfonação foram mais favoráveis para o CCS pirolisado a 400 °C. Já no CCSS550, após a sulfonação o diâmetro de poros pouco variou, foi de 15,92 para 17,14 nm, evidenciando que para carvão nessa temperatura a reação de sulfonação ocasiona mais significativamente mudança estrutural química (inserção de grupos sulfônicos) do que física (alteração nos poros).

Em relação ao tempo de sulfonação foram testadas com o carvão CCS400, reações com tempo de 5 horas (CCSS400(5)) e 10 horas (CCSS400(10)). Embora o CTI do carvão CCSS400(10) corresponda com uma contribuição ácida 51 % maior que o carvão CCSS400, é necessário 5 vezes mais tempo de reação para ser produzido, dentre os valores encontrados e pensando na viabilidade de obtenção dos produtos. Diante disso, resolveu-se eleger as condições de sulfonação do carvão pirolisado a 400 °C e de sulfonação em 120 minutos para o trabalho.

4.1.9 Determinação de CTI da lignina antes e a após sulfonação

A Ln-S apresentou um CTI de 0,612 meq/g e foi estabelecida com os parâmetros obtidos para o carvão, isto é, utilizando as mesmas condições de obtenção do carvão CCSS400 com 120 minutos de reação, considerando a contribuição ácida inicial da Ln determinada pelo CTI (0,069 meq/g). Outros trabalhos descrevem a formação da lignina sulfonada a partir de pré-modificações, Gao e colaboradores (2019) realizam a fenolação seguida de sulfonação para produção de um composto com alto CTI (3,72 meq/g) utilizando como agente sulfonante sulfito de sódio (NaSO_3) com tempos de reação variando entre 1 e 7 horas e temperatura de reação entre 50 e 95 °C (GAO, INWOOD, FATEHI, 2019).

4.2 Análise comparativa antes e após o processo de sulfonação

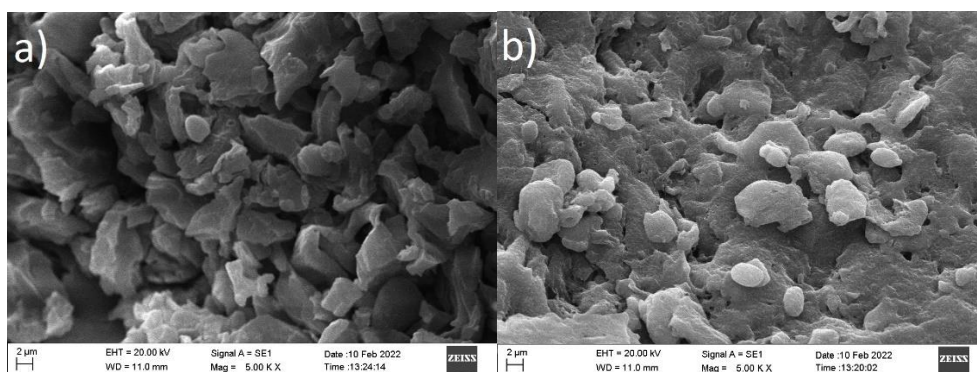
As amostras de CCS, Ln e PEI foram caracterizados por MEV, FTIR, Raman, DRX, DSC antes e após a sulfonação, os resultados são apresentados a seguir:

4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

4.2.1.1 Carvão de Casca de Soja Sulfonado

Os carvões CCS400 e CCS550 (Figura 11) foram utilizados para reações de sulfonação de modo a definir o melhor carvão a ser usado no trabalho pelo valor de CTI. A morfologia dos CCSS's pode ser observada pela Figura 15 a seguir:

Figura 15 – MEV (a) CCSS400 e (b) CCSS550, aumento de 5k x.



Fonte: Do autor

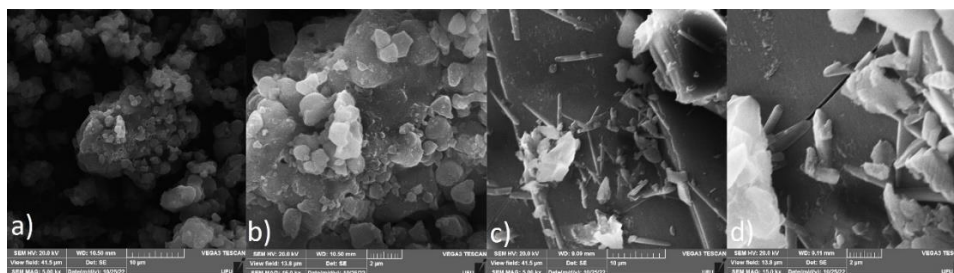
Comparando os CCSS's que foram pirolisados em temperaturas distintas antes da sulfonação, o carvão sulfonado que foi pirolisado a 400 °C (CCSS400) apresenta particulados

distintos em relação ao CCSS550, este último apresenta uma massa mais compacta, comparando com os resultados obtidos por BET (Tabela 5), observa-se uma menor alteração morfológica no carvão CCSS550, embora o carvão CCSS550 possua uma maior área superficial, o carvão CCSS400 apresentou um aumento de 15 vezes no diâmetro dos poros sugerindo que houve uma significativa alteração estrutural no processo de sulfonação.

4.2.1.2 Lignina

As modificações morfológicas da Ln causadas pela sulfonação foram observadas por MEV conforme a Figura 16 a seguir:

Figura 16 – MEV da Ln antes e após sulfonação: (a) Ln 5k x, (b) Ln 15k x, (c) Ln-S 5k x, (d) Ln-S 15k x.



Fonte: Do autor.

As alterações morfológicas são oriundas do processo de sulfonação, inicialmente a Ln se apresentou em aglomerados floculados, após o processo de sulfonação a Ln-S apresentou formação de algumas estruturas alongadas e cilíndricas. A literatura carece de exemplos que justifiquem tais modificações morfológicas pelo MEV, portanto, é necessário a utilização e interpretação de outras técnicas para caracterização da Ln-S que serão apresentadas a seguir:

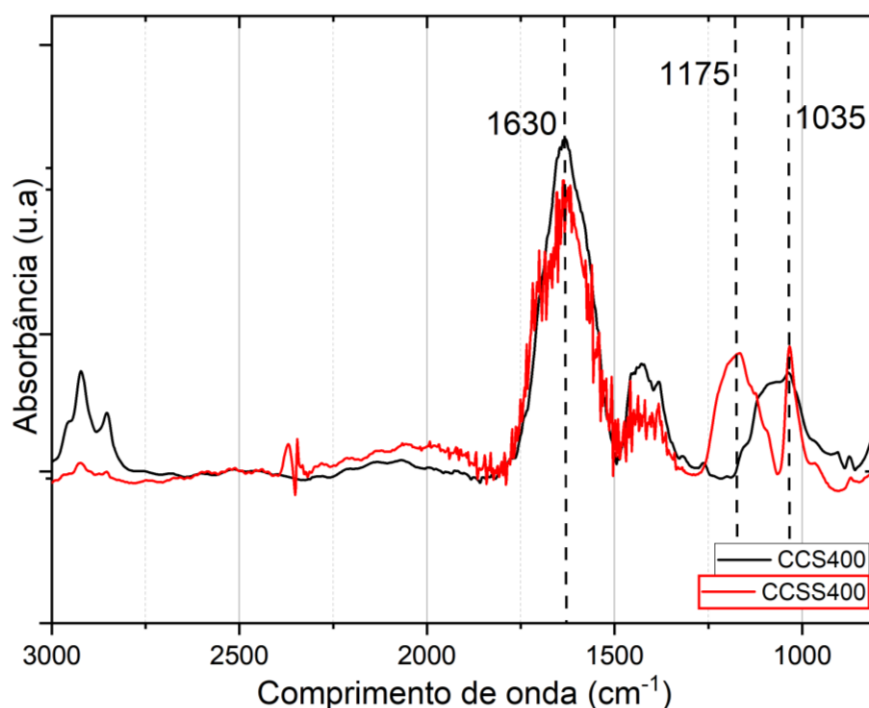
4.2.2 Infravermelho por transformada de Fourier

Os compostos foram caracterizados antes e após a sulfonação por FTIR de modo que foi possível avaliar os sinais referentes a esses grupos, como também foi possível fazer relações entre os sinais de grupos funcionais para melhor entender o que ocorreu após as sulfonações. Os resultados são apresentados a seguir:

4.2.2.1 Carvão de casca de soja sulfonado

Através da espectroscopia de infravermelho foi possível comparar as modificações estruturais nos carvões pela sulfonação, os espectros são apresentados na Figura 17 a seguir:

Figura 17 – Espectros de FTIR de CCS antes e após a sulfonação.



Fonte: Do autor.

Na Figura 17 definiu-se o intervalo entre 3000 cm^{-1} e 800 cm^{-1} por conter as informações mais relevantes.

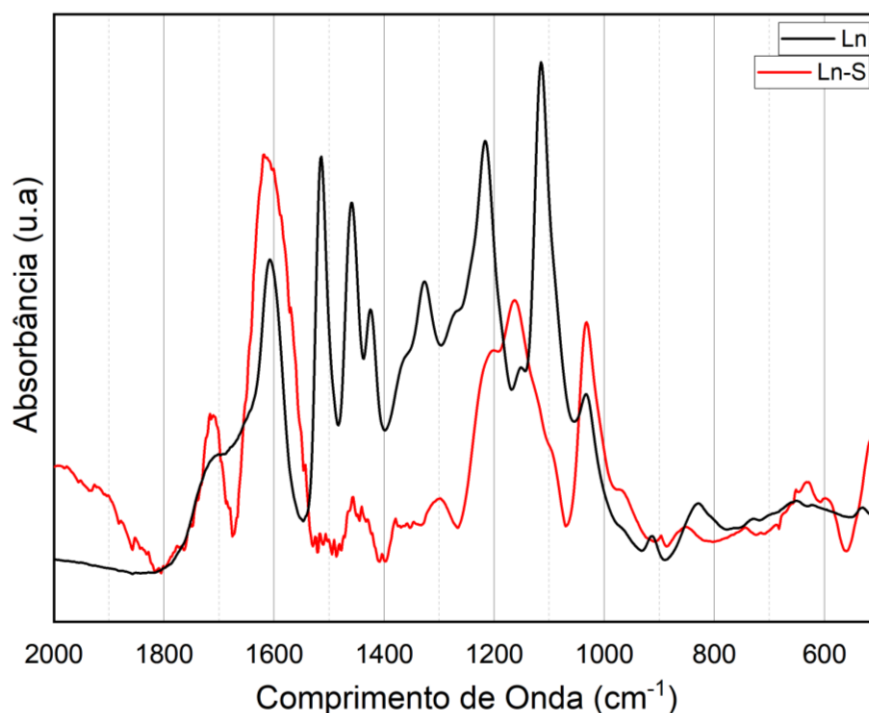
Os CCSS's apresentam picos característicos gerados pela inserção do grupo do grupo sulfônico, Fonseca e colaboradores (2022) realizaram o levantamento na literatura dos principais picos presentes em CCSS's. Os estiramentos em torno de 1650 cm^{-1} estão relacionados com os modos de vibração das ligações C=C dos planos gráfiticos, 1175 cm^{-1} com os alongamentos simétricos e em torno de 1035 cm^{-1} dos alongamentos assimétricos, referentes aos grupos sulfonas (FONSECA et al., 2022).

4.2.2.2 Lignina sulfonada

Os espectros de FTIR elucidam os grupos funcionais para Ln e Ln-S sendo um indicativo para interpretação de possíveis interações. Os espectros de Ln antes e após a sulfonação são apresentados na Figura 18 a seguir e, de acordo com Oliveira e colaboradores

(2018), o detalhamento dos modos de vibrações característicos da Ln são apresentados na Tabela 13 a seguir:

Figura 18 – Espectros de FTIR de Ln antes e após a sulfonação.



Fonte: Do autor

Tabela 13 – Estiramentos característicos da Ln.

Estiramento (cm ⁻¹)	Origem do estiramento
1740-1710	Alongamento de =C (cetonas, ésteres ou carboxilas não conjugadas)
1675-1660	Alongamento C=O conjugado a anel aromático
1605-1600	Vibrações do anel aromático
1515-1505	Vibrações aromáticas do anel
1470-1460	Deformação assimétrica C-H alifática
1430-1425	Vibrações C=C do anel aromático
1370-1365	Deformação simétrica CH ₃
1330-1325	Deformação axial de C-O de unidades siringil e/ou guaiacil
1275-1265	Deformação do anel proveniente de guaiacil
1230-1214	ligações C-C, C-O com estiramento de C-O sensível a substituição
1172	C-O, estiramento de grupos éster conjugados de ligninas de gramíneas
1168	Estiramento de lignina (p-hidroxifenila, guaiacila, siringila)

1088-1035	Deformações C-H aromática, C-O de álcool secundário e éter alifático
1040	Estiramento assimétrico S=O
835	Deformação C-H fora do plano em unidades p-hidroxifenil

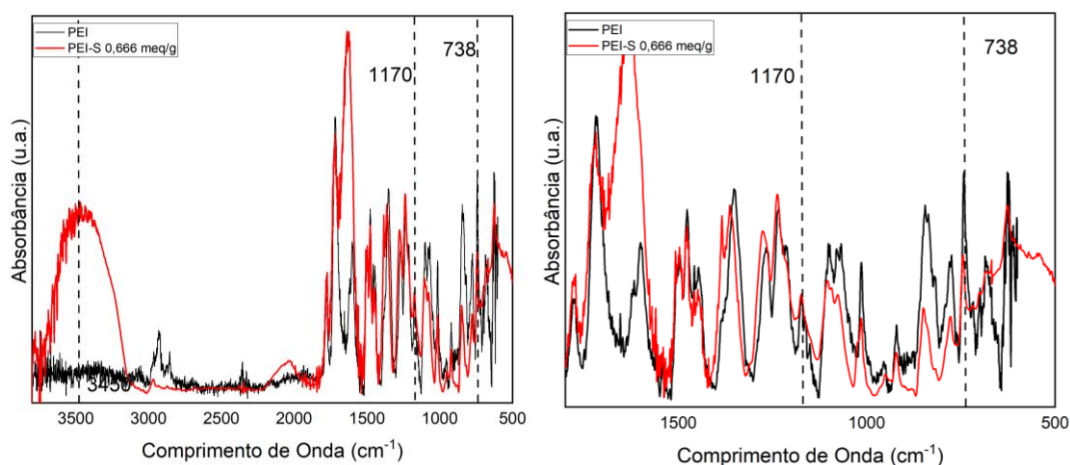
Fonte: Adaptado de OLIVEIRA *et al.*, 2018; SILVA, 2014, XIAO *et al.*, 2021.

A Ln apresentou mudanças no padrão dos picos na região entre 1600 cm^{-1} a 900 cm^{-1} correspondentes aos grupos cetonas, carboxilas, éteres e precursores de sua estrutura, após a sulfonação, a Ln-S apresentou picos bem mais intensos em 1040 cm^{-1} que são característicos da vibração assimétrica do grupo S=O. Xiao e colaboradores (2021) apontaram para esse pico como indicativo de sulfonação.

4.2.2.3 Polietirimida sulfonada

Comparando os espectros de FTIR do PEI antes e após a sulfonação foi possível verificar as modificações estruturais ocorridas na estrutura do polímero. Os espectros antes e após a sulfonação do polímero são mostrados na Figura 19 e o detalhamento dos modos de vibração são mostrados na Tabela 14.

Figura 19 – Espectro de FTIR do PEI antes e após a sulfonação.



Fonte: Do autor.

Tabela 14 – Estiramentos característicos do PEI e PEI-S.

Estiramento (cm^{-1})	Atribuição do estiramento
3450-3400	Alongamento OH do grupo $\text{SO}_2\text{-OH}$
1775 e 1715	C=O imidas
1684	Interação do H (SO_3H) com C=O

1650	C=O
1360	C-N (C-N-C)
1250	Alongamento assimétrico C-O
1173-1149	Alongamento simétrico S=O
1100	Anel ftaloimida
860	Deformação do anel aromático
840	Anel aromático substituído
779 e 746	Alongamento simétrico do S-O
733	Deformação angular H adjacentes

Fonte: Adaptado de LAKSHIMI, BHATTACHARYA, VARMA, 2006; BEATRICE *et al.*, 2019; PINTO, SANTA MARIA, SENA, 2007).

Há presença dos grupos funcionais carbonilas de imidas na região de 1775 cm^{-1} e 1715 cm^{-1} , ligações N-C na região de 1355 cm^{-1} e 740 cm^{-1} , ligações C-O na região de 1270 cm^{-1} e 1238 cm^{-1} e ligações C-C para aromáticos na região de 833 cm^{-1} . Após a sulfonação, sinais em 3544 , 3484 e 3416 cm^{-1} evidenciam a inserção dos grupos $\text{SO}_2\text{-OH}$ na estrutura do polímero, outros sinais em 1683 e 1152 cm^{-1} caraterísticos da ligação $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ e 1014 e 950 cm^{-1} , estiramentos duplos em 779 e 746 cm^{-1} da ligação $\text{S}=\text{O}$, característicos da ligação S-O são observados no espectro da PEI-S (LOREDO, PAREDES, SENA, 2008).

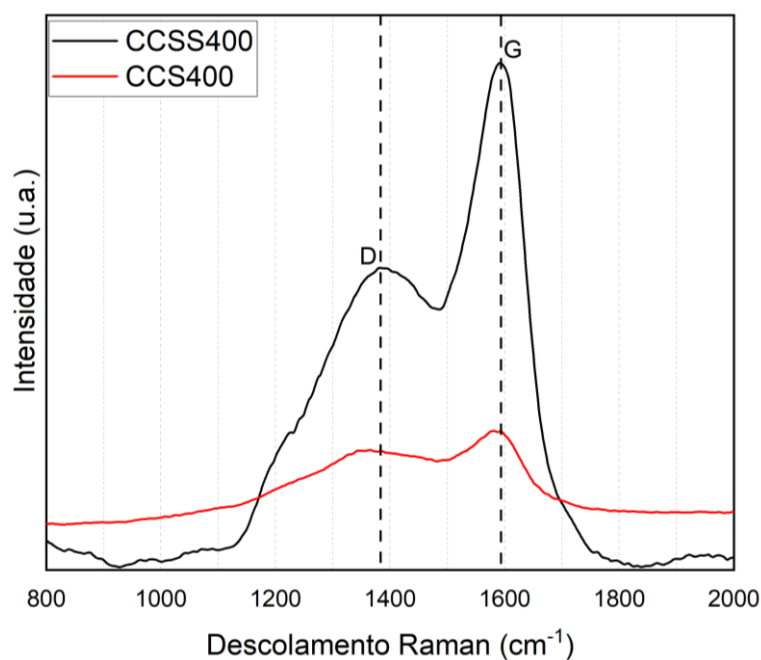
4.2.3 Espectrometria Raman

Os parâmetros abordados nos espectros Raman para determinação do índice de cristalinidade das amostras pirolisadas também foram utilizados para elucidar as modificações estruturais antes e após a sulfonação do CCS e da Ln.

4.2.3.1 Carvão de casca de soja sulfonado

Foi possível observar mudanças nos espectros Raman da do CCS antes e após a sulfonação, o espectro é apresentado na Figura 20 a seguir:

Figura 20 – Espectro Raman das amostras de CCS400 e CCSS400 (intensidade normalizada).



Fonte: Do autor

Dessa forma, uma razão de intensidades entre as bandas D e G (I_D/I_G) fornece informações sobre a quantidade de defeitos estruturais no material carbonáceo; quando $(I_D/I_G) > 1$, há predominância na desorganização do material apresentando grande quantidade de defeitos enquanto $(I_D/I_G) < 1$, representa uma estrutura com maior regularidade, inferindo em uma rede gráfica mais organizada (OLIVEIRA *et al.*, 2019; SERAFIN *et al.*, 2022). Os valores de I_D/I_G dos carvões são apresentados na Tabela 15 a seguir.

Tabela 15 – Grau de organização estrutural das amostras de CCS400 e CCSS400. Entre parênteses são mostrados os valores das respectivas intensidades máximas das bandas “D e G”.

Amostras	Banda-D (cm ⁻¹)	Banda-G (cm ⁻¹)	I _D /I _G
CCS400	1352(5082)	1581(6416)	0,79
CCSS400	1381(8126)	1594(13682)	0,59

Fonte: Do autor

Observa-se que após a sulfonação, há uma redução no valor da razão entre a intensidade das bandas, devido ao aumento da intensidade da banda G em relação a banda D. A redução da razão entre as intensidades das bandas D e G após a sulfonação são apresentadas no trabalho de

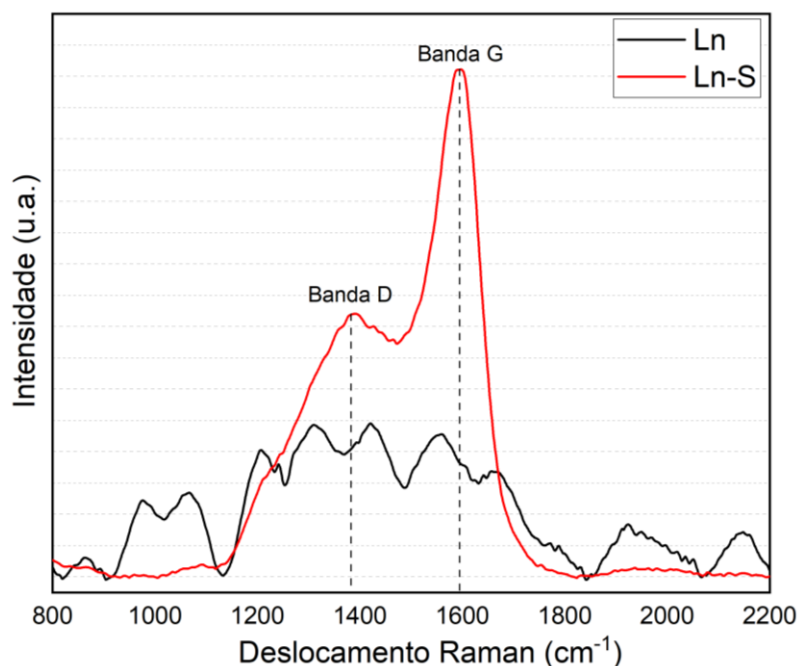
Nahavandi e colaboradores (2019) onde é observado variação na organização da estrutura gráfica utilizando o carvão ativado oxidado para a sulfonação (NAHAVANDI *et al.*, 2019).

É esperado que a inserção do grupo sulfônico não altere a natureza da hibridização do carbono gráfico formado, isto é, de sp^2 para sp ou sp^3 , condizente com o observável e de acordo com o mecanismo ilustrativo mostrado na Figura 3.

4.2.3.2 Lignina Sulfonada

A Ln-S também apresenta modificações em sua estrutura que pode ser observável no espectro Raman, como pode ser observado na Figura 20 a seguir:

Figura 20 – Espectro Raman das amostras de Ln e Ln-S.



Fonte: Do autor.

A partir do espectro Raman da Ln, Agarwal e Atalla (1992) realizam em seu trabalho, o levantamento do detalhamento vibracional dos modos de vibração da Ln, os modos de vibração entre 1300 cm^{-1} a 1700 cm^{-1} do espectro Raman da Ln são apresentados na Tabela 16 a seguir:

Tabela 16 – Atribuição de bandas do espectro Raman entre 1300 a 1700 cm^{-1} para lignina.

Deslocamento Raman (cm^{-1})	Atribuído a:
1597-1595 e 1508-1501	Alongamento simétrico de anéis aril

1453-1455 e 1430-1426	Deformação O-CH, vibrações do anel guaiacil/siringil
1395-1392	Ligação O-H em fenólicos
1363-1367	Ligação C-H em RC-H
1334-1331	Ligação OH em alifáticos

Fonte: adaptado de AGARWAL, ATALLA, 1992.

Nessa faixa do espectro, observa-se a variação na intensidade das bandas antes e após a sulfonação, apontando que houve uma modificação estrutural da Ln no processo de sulfonação, observa-se também um aumento da intensidade da banda G, resultando em um menor valor da razão de intensidade das bandas D e G. Através da razão de intensidade entre das bandas D e G, foram determinados os índices de cristalinidade como mostra a Tabela 17 a seguir:

Tabela 17– Grau de organização estrutural das amostras da Ln e Ln-S.

Amostra	Banda D	Banda G	I _D /I _G
Ln	1381(2032)	1593(1837)	1,10
Ln-S	1385(4198)	1594(8108)	0,51

Fonte: Do autor.

A literatura carece de exemplos nos quais evidenciam a mudança nas bandas do espectro Raman de lignina após a sulfonação, porém, observa-se que a utilização de recursos lignocelulósicos como o lignossulfonato de sódio carbonizado para sulfonação apresenta um padrão espectral semelhante ao CCSS, o que também é observado no espectro da lignina sulfonada. Chen e colaboradores (2022) evidenciaram em seu trabalho uma redução no valor da razão entre as bandas D e G de 0,87 para 0,83 inferindo que a sulfonação resulta em um maior grau de organização estrutural do material (CHEN et al., 2022).

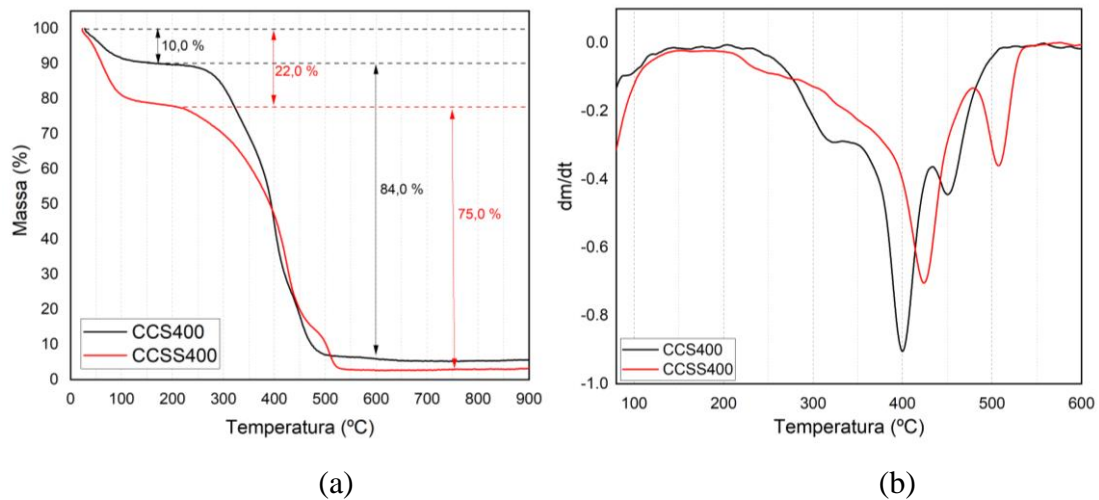
4.2.4 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica permitiu constatar a diferença de degradação das amostras de carvão, PEI e Ln antes e após a sulfonação com o aumento de temperatura, os termogramas são apresentados a seguir:

4.2.4.1 Carvão de Casca de soja

O perfil de degradação térmica dos carvões foi analisado antes e após a sulfonação, os termogramas são apresentados na Figura 21 a seguir:

Figura 21 – (a) Termogramas e (b) dTG do CCS antes e após a sulfonação.



Fonte: Do autor

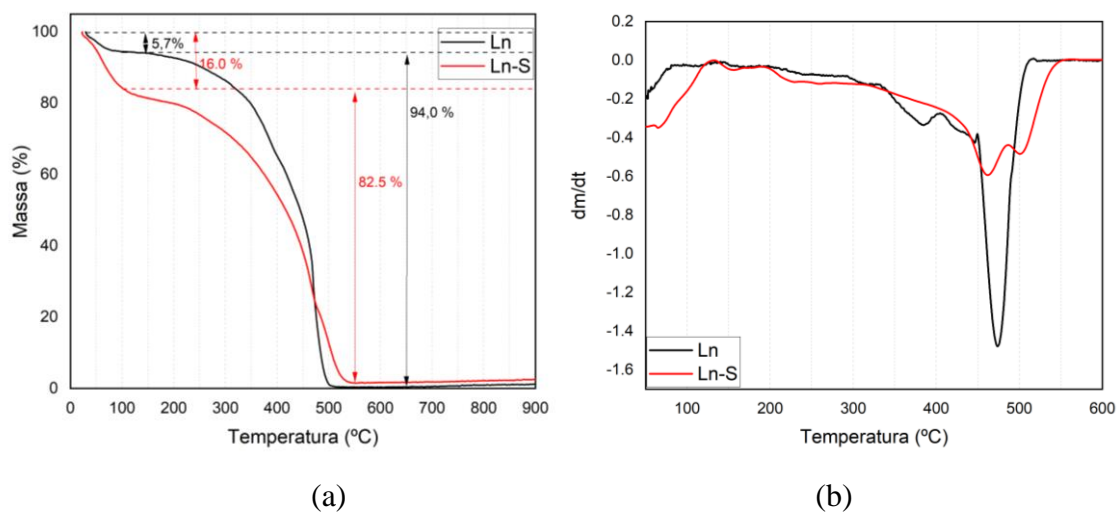
A partir dos termogramas (Figura 21a), dois eventos semelhantes são observados nas curvas de CCS e CCSS, até 100 °C, o primeiro evento de variação em massa é atribuído a perda de água adsorvida na estrutura, observa-se que o CCS possui uma perda corresponde a 10 % da amostra enquanto o CCSS de 22 % devido ao aumento do caráter hidrofílico com a inserção dos grupos sulfônicos. Sendo que uma simples exposição dessas amostras em um ambiente de maior umidade vai afetar as quantidades de água adsorvida em cada amostra.

O segundo evento refere-se à degradação da estrutura carbonácea restando somente cinzas residuais ao final da varredura. Observa-se que o perfil do termograma do CCSS começa a perder massa antes do CCS na faixa de 250 °C devido a quebra e liberação dos grupos sulfônicos. O segundo evento é observado até a região de 525 °C, pela dTG (Figura 21b), é observado que o decréscimo de massa na região entre 400 e 450 °C acontece primeiramente no CCS400 e posteriormente no CCSS400, sugere-se que a mudança observada no termograma para o CCSS esteja associada a formação das ligações cruzadas que favorece enrijecimento da estrutura carbônica e conseqüentemente a alteração no perfil de variação de massa (KASTNER *et al*, 2012; ROCHA, OLIVEIRA, FRANCA, 2019).

4.2.4.2 Lignina

O perfil de degradação térmica da Ln foi analisado antes e após a sulfonação, os termogramas são apresentados na Figura 22 a seguir:

Figura 22 – Termogramas (a) e dTG (b) da Ln antes e após a sulfonação.



Fonte: Do autor

Analisando os termogramas das amostras (Figura 22a), é possível observar dois eventos de degradação térmica, o primeiro evento, até 100 °C, correspondente a perda de água da amostra e outro de 200 °C a 600 °C que, segundo Collard e colaboradores (2014), dada a grande variedades de constituintes da macromolécula da Ln, diversas partes da estrutura sofrem degradação térmica concomitantemente, a liberação de voláteis é causada principalmente pela instabilidade de cadeiras propil e ligações de metoxila substituintes do anel aromático. Os principais eventos de degradação da Ln são descritos na Tabela 18 seguir:

Tabela 18 – Eventos de degradação da Ln.

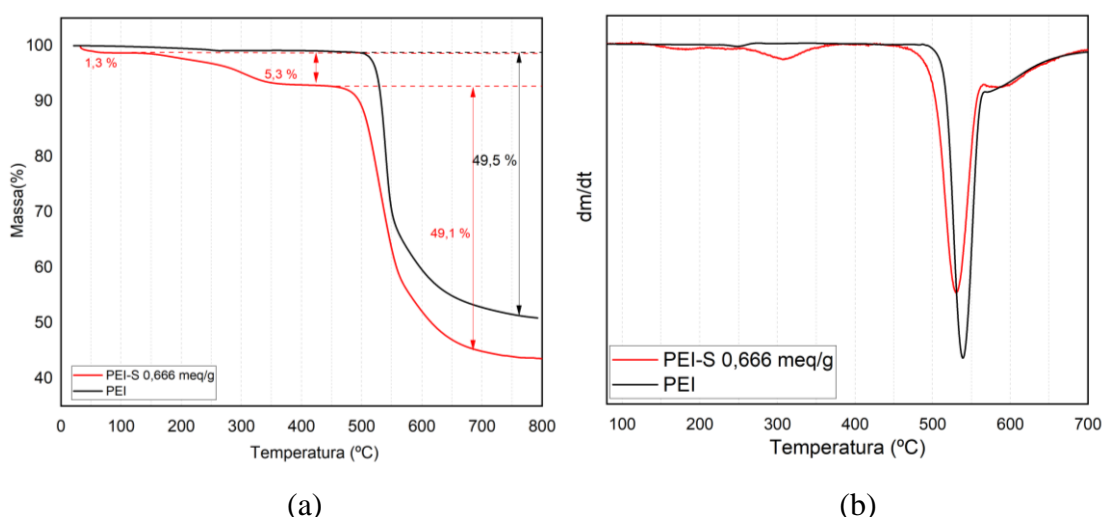
Zona de degradação térmica (°C)	Atribuído a:
180-270	Quebra das ligações C-C
180-420	Desidratação da cadeia alquílica
200-320	Quebra de ligação aril-éter
300-430	Conversão de cadeias alquílicas em CO, CO ₂ , CH ₄ , CH ₃ COOH e CH ₃ CHO
380-800	Conversão de pequenos substituintes do anel benzênico em CH ₃ OH, CH ₄ , CO e H ₂
Acima de 500	Rearranjo e degradação da estrutura macromolecular

Fonte: COLLARD, BLIN, 2014.

Como a sulfonação afeta a relação dos substituintes da estrutura, conseqüentemente ocorre modificação no perfil de degradação, a perda de massa de água adsorvida na estrutura é 2,8 vezes maior na Ln-S devido a caráter hidrofílico do grupo sulfônico como também a diferenciação no perfil da perda de massa entre as zonas de degradação térmica descritas na Tabela 18. Analisando o comportamento da dTG (Figura 22b), observa-se uma modificação acentuada no perfil de degradação na região de 475 °C, onde pode-se sugerir que a sulfonação promove a alteração no anel benzênico.

4.2.4.3 Polietermida

Figura 23 – Termogramas (a) e dTG (b) do PEI e PEI-S.



Fonte: Do autor.

Com os termogramas das amostras (Figura 23a) é possível verificar que a degradação do PEI praticamente acontece em um único evento que se inicia em aproximadamente 520 °C, característico da degradação da cadeia polimérica resultando na perda de 49,5 % de sua massa total até a temperatura final em 800 °C.

Já o PEI-S demonstra possuir três degraus de degradação térmica característicos, o primeiro, entre 30 °C a 90 °C responsável pela perda de água (1,3 % da estrutura), o segundo degrau iniciando em 190 °C está relacionado com a degradação do grupo sulfônico (5,3 % da estrutura) e o terceiro em 520 °C com a degradação da estrutura polimérica (49,1 % da estrutura) deixando uma massa residual de 43,4 % (BEATRICE *et al.*, 2019), em relação a dTG (Figura 23a), uma pequena diferença entre os sinais é observada na região em 520 °C.

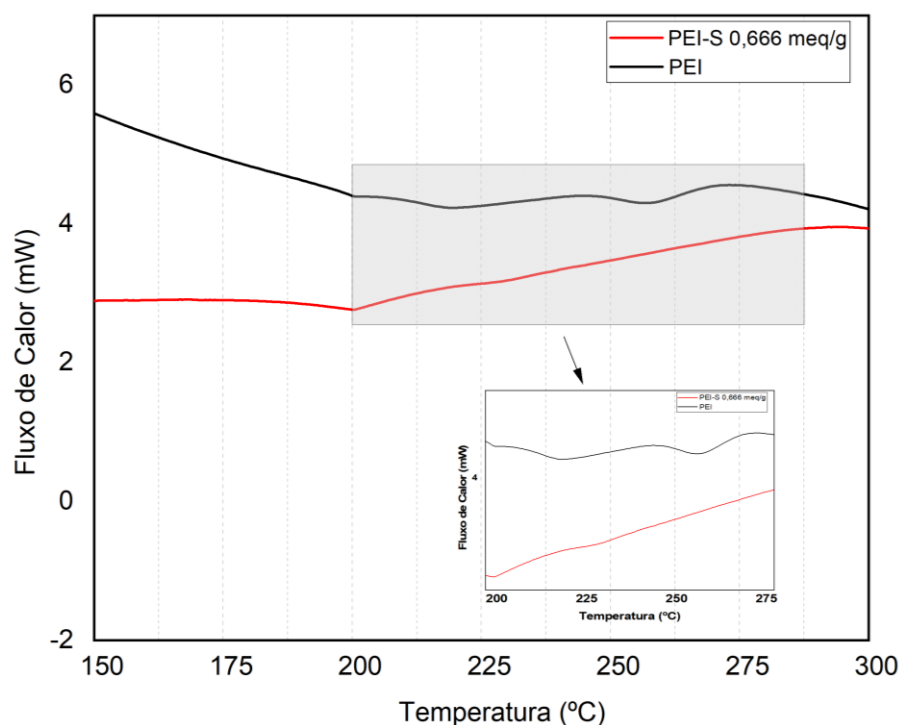
Associar um perfil de termograma com uma amostra polimérica sulfonada fica sujeito aos efeitos de alterações estruturais ocasionado pela sulfonação. Isso quer dizer que se considerarmos uma amostra de PEI com CTI de 0,05 meq/g, outra de 0,30 meq/g e assim por diante, certamente os perfis de degradação térmica serão muito diferentes. O que pode impactar em não se manter as regiões de degradação térmica vistos num termograma quando comparado com outro. No caso estudado, visto na Figura 23, o CTI por titulação de neutralização obtido após a sulfonação para a polieterimida foi de 0,666 meq/g, vale ressaltar que, diferentes métodos de sulfonação do PEI resulta em diferentes graus de sulfonação mensuráveis pelo CTI, a mudança nas variáveis como tempo de sulfonação, tipo de agente sulfonante e método de purificação alteram a quantidade de grupos sulfônicos inseridos na estrutura polimérica (BEATRICE *et al.*, 2019). Shen e colaboradores (2003) demonstram em seu trabalho a sulfonação do PEI com ácido clorosulfônico obtendo valores de CTI por titulação de neutralização ainda mais altos (2,51 a 2,81 meq/g) (SHEN *et al.*, 2003).

4.2.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Através da Calorimetria exploratória diferencial, identificou-se as transições que ocorrem em grupos químicos e segmentos de cadeias macromoleculares. Nesse trabalho o DSC foi usado para verificar e identificar a temperatura de transição vítrea (T_g) no PEI-S, se há variação fluxo de calor e se o mesmo foi endotérmico ou exotérmico, observou-se onde ocorre a variação de entalpia na amostra com fluxo de calor endotérmico ou exotérmico, como também foi avaliado se houve a mudança de propriedades do material pela variação do ponto de transição vítrea antes e após a sulfonação.

A polieterimida demonstra variação no fluxo de calor antes e após a sulfonação, as curvas de amostras são apresentadas na Figura 24 a seguir:

Figura 24 – Curva de DSC do PEI antes e após a sulfonação.



Fonte: Do autor.

É possível de acordo com o resultado de DSC, relacionar a mudança de Tg do polímero e a viscosidade do material. Importantes propriedades do PEI podem ser observadas na curva de DSC entre 150 °C a 300 °C como a temperatura de transição vítrea, o PEI antes da sulfonação apresenta descontinuidade na linha de base com paralelismo em suas respectivas projeções na região entre 200 °C a 275 °C corresponde a transição vítrea do material, nesta faixa de temperatura, a estrutura polimérica sofre mudança na sua conformação, resultando na alteração do fluxo de calor da amostra com o aumento da temperatura.

Lakshimi e colaboradores (2006) relataram a perda do grupo sulfônico com aumento endotérmico no fluxo de calor na região de 265 ± 5 °C. Aponta-se a perda do grupo sulfônico para o PEI-S 0,666 meq/g para a região em torno de 275 °C onde há ponto de máximo para o fluxo calor.

4.2.6 Ângulo de Contato (AC)

Esse método (AC) permitiu avaliar a interação de líquidos polares (água) com as superfícies das amostras por observância do espalhamento das gotas. Com isso foi possível avaliar o grau de modificação da superfície dos componentes que foram usados como

catalisadores nesse trabalho. Os dados foram obtidos utilizando água para determinação dos ângulos de contato, os dados são apresentados na Tabela 19 a seguir.

Tabela 19– Ângulo de contato dos compostos utilizando água como fase líquida.

Amostra	Ângulo Θ (°)
PEI	80,33
PEI-S 0,666 meq/g	68,55
CCS400	104,34
CCSS400 0,380 meq/g	22,64
Ln	104,58
Ln-S 0,612 meq/g	36,22

Fonte: Do autor.

Quando a gota de um líquido entra em contato com uma superfície, pode-se observar o resultado desse fenômeno, quando a superfície sólida possui uma alta energia de superfície em relação a gota, predomina propriedades coesivas gerando um maior ângulo de contato ($\Theta > 90^\circ$).

Porém, quando há afinidade entre as fases, a energia de superfície é menor e predominam as forças adesivas resultando em um ângulo de contato menor ($\Theta < 90^\circ$). Dessa forma, observa-se que as amostras sulfonadas possuem maior afinidade com a fase líquida (água) comparado com as amostras antes da sulfonação (GAO, McCARTHY, 2006).

4.2.7 Análise de Cromatografia (CCD e CG) para testes de conversão

Primeiramente, os testes de conversão foram realizados de forma qualitativa a partir do uso da cromatografia de camada delgada (CCD) com os compostos sulfonados para avaliar a capacidade de conversão (Figura 25). E assim eles foram usados como norteadores para tomadas de decisões nas posteriores análises de CG, como será discutido a seguir.

Figura 25 – Cromatoplasmas dos compostos sulfonados na conversão de Ácido Oleico em Oleato de Metila. (a) PEI-S 0,666 meq/g, (b) Ln-S 0,612 meq/g (c) CCSS400 0,380 meq/g.



(a)

(b)

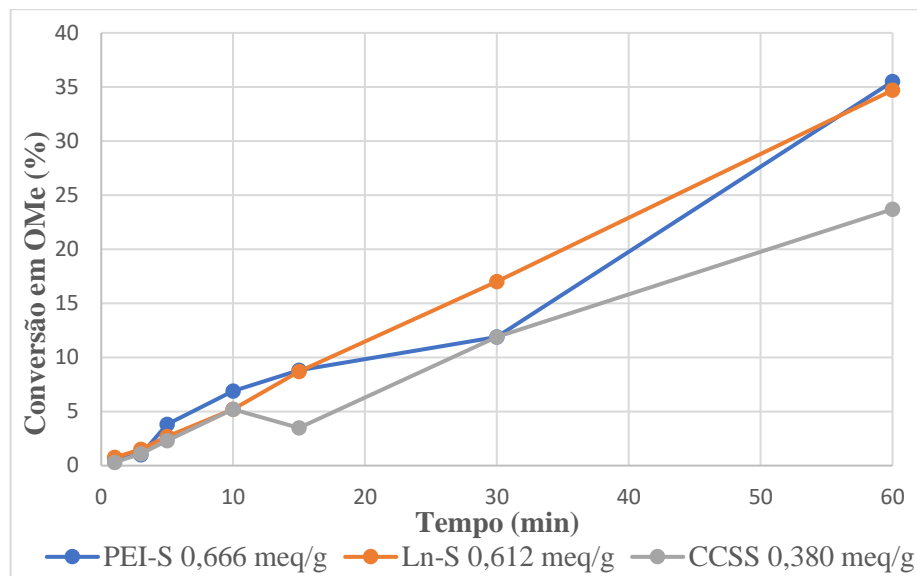
(c)

Fonte: Do autor

Nas três cromatoplasmas foram feitas marcações para identificação das posições mencionadas a seguir: marcação à esquerda, com uso de um capilar de vidro foi adicionado Ácido Oleico na cromatoplasma (AO); no centro, a amostra sulfonada (R), e à direita, o padrão (referência) de Oleato de Metila (OMe). O desenvolvimento das amostras na cromatoplasma é realizado a por ação capilar, favorecido pela fase móvel. A comparação da formação de OMe na reação pode ser observada pelo fator de retenção (R_f) semelhantes entre a reação e o padrão de OMe, observa-se pelas imagens, que os compostos sulfonados são capazes de viabilizar a esterificação do Ácido Oleico.

Após a verificação por CCD, as amostras foram testadas com acompanhamento da reação por CG, na Figura 26 a seguir é representado a porcentagem de conversão de AO em OMe com tempo fixo de reação de 60 minutos à 65 °C.

Figura 26 – Porcentagem de conversão de AO em OMe pelas amostras sulfonadas PEI-S 0,666 meq/g, Ln-S 0,612 meq/g e CCSS 0,380 meq/g à 65 °C.



Fonte: Do autor

Analisando o gráfico de conversão (Figura 26), foi possível avaliar a capacidade catalítica dos compostos sulfonados até 60 minutos, os compostos foram usados na forma de pó. Observa-se que os compostos com CTI próximos exibem resultados de conversão semelhantes, o PEI-S 0,666 meq/g e Ln-S 0,612 meq/g apresentam conversão de 35,5 % e 34,7 % respectivamente. O que infere que a conversão é estrita à natureza do grupo sulfônico e não na natureza da amostra em si. Enquanto o CCSS400 meq/g, com valor menor de CTI obteve uma conversão de 23,7 % em 60 minutos. Porém, se considerarmos teoricamente que o carvão tem o mesmo CTI da amostra de Ln-S, o valor estimado de conversão seria de 38 %, o que fica próximo aos outros valores e reforçando a ideia de que o grupo sulfônico apenas é o responsável pela catálise. Ainda dentro dessa estimativa teórica e considerando a linearidade na conversão, estima-se que se o carvão tiver um CTI de 1,61 meq/g a conversão seria próxima a 100 %. Nos minutos iniciais (0 a 10 minutos) os compostos sulfonados apresentam porcentagem de conversão semelhantes, posteriormente, é observado a variação na porcentagem de conversão para os compostos com valores de CTI distintos. A maior variação é observada no tempo de 60 minutos com uma diferença de 11,8 % entre o PEI-S 0,666 meq/g e o carvão CCSS 0,380 meq/g.

Os resultados dos compostos sulfonados podem ser comparados com os encontrados na literatura, Fonseca e colaboradores (2022) abordam em seu trabalho as porcentagens de

conversão para carvões sulfonados, obtidas com as variáveis: agente sulfonante, temperatura, tempo, razão carvão/ agente sulfonante e CTI. Os dados são apresentados na Tabela 20 a seguir:

Tabela 20 – Condições de sulfonação dos carvões com respectivas porcentagens de conversão.

Agente sulfonante	T (°C)	t (min)	Razão (C/AG)	CTI (meq/g)	Conversão(%)
H ₂ SO ₄ concentrado	150	600	1:10 (m/v)	2,8-4,2	84-87
Ácido p-toluenosulfônico	150	300	1:0,5 (m/m)	0,6-1,0	73-76
H ₂ SO ₄ fumegante	150	600	1:5 (m/v)	2,33	94
H ₂ SO ₄ concentrado	200	1440	1:20 (m/v)	1,5	91
H ₂ SO ₄ concentrado	250	720	1:50 (m/v)	11,35	95
Sulfato de Amônio	235	60	1:75 (m/v)	8,87	88
Ácido clorossulfônico	70	240	1:50 (m/v)	9,63	89
H ₂ SO ₄ concentrado	90	30	1:10 (m/v)	2,46	98
H ₂ SO ₄ concentrado	90	300	1:8 (m/v)	2,24	99
H ₂ SO ₄ concentrado	150	720	1:20 (m/v)	2,21	84
H ₂ SO ₄ fumegante	80	240	0,8:10 (m/v)	2,64	NI
H ₂ SO ₄ concentrado	150	480	1:10 (m/v)	5,25	91
H ₂ SO ₄ concentrado	120	600	1:8 (m/v)	NI	95
H ₂ SO ₄ concentrado	150	900	1:20 (m/v)	1,38	NI
Ácido sulfanílico	30-80	2-60	0,1:1,5 (razão molar)	1,39-1,69	43-90
H ₂ SO ₄ concentrado	150	300-900	1:25 (m/v)	0,18-4,23	12-81
H ₂ SO ₄ concentrado	75-135	30-480	1:15 (m/v)	0,41-1,28	81-95
H ₂ SO ₄ concentrado	140-200	NI	1:20 (m/v)	0,93-1,01	48-71
H ₂ SO ₄ concentrado	150	60-600	1:10 (m/v)	4,13-4,55	44-56
H ₂ SO ₄ concentrado	200	600	1:100 (m/v)	6,85	90
H ₂ SO ₄ concentrado	50-140	30-300	1:2-1:8 (m/v)	0,99-2,66	47
H ₂ SO ₄ concentrado	150	900	NI	1,4	NI
H ₂ SO ₄ fumegante				2,5	

Fonte: Adaptado de FONSECA et al., 2002. T: temperatura, t:tempo, C/AS: razão carbono/agente sulfonante

Diversos agentes sulfonantes podem ser usados para inserção dos grupos sulfônicos à estrutura basal dos carvões, os resultados de CTI e porcentagem de conversão obtidos neste trabalho se assemelham aos apontados para reações de sulfonação feitas a 150 °C, razão 1:25 carbono-agente sulfonante. Porém, destaca-se o grande potencial do material se for produzido a temperaturas e tempos de reação distintos, como mencionado por Fonseca e colaboradores

(2022), obtendo valores altos de CTI com porcentagem máxima de conversão de até 99 %, com condições de reação mais agressivas como temperatura de 250 °C e razão 1:50 carvão/agente sulfonante por até 1440 minutos.

Ainda segundo Fonseca e colaboradores (2022), diversas formas de realizar os testes de esterificação foram descritos podendo haver variáveis como: tipo de óleo, precursor do catalisador, temperatura da reação, tempo de reação, razão molar (óleo:álcool), tipo de álcool e quantidade de catalisador, na Tabela 21 a seguir, são apresentadas condições levantadas por Fonseca e colaboradores (2022) que utilizam Ácido Oleico e metanol para os testes de esterificação.

Tabela 21 – Condições de testes de esterificação.

Precursor	Temperatura °C	Tempo (min)	Razão molar (AO, metanol	Quantidade de catalisador(%)	% OMe
Casca de arroz	110	120	1:4	5	98
Bio-óleo	100	180	1:10	2,5	97
Pó de bambu	65	120	1:10	10	95
Pó de bambu	65	480	1:8	10	98

Fonte: Adaptado de FONSECA et al., 2022.

Analisando os dados da Tabela 21, aponta-se para a possibilidade de utilização do Ácido Oleico em temperaturas mais altas, como também, considerar tempos maiores de reação. Também é possível constatar que há uma baixa variação de rendimento onde as esterificações utilizando o precursor pó de bambu como catalisador varia de 120 minutos a 480 minutos.

Tang e Niu (2018) demonstram em seu trabalho com pó de bambu, algumas condições para produção dos catalisadores próximas a utilizadas nesse trabalho como a carbonização a 350 °C por 2 horas e temperatura de sulfonação de 105 °C por 4 horas, resultando em um carvão sulfonado com CTI de 1,28 meq/g. Nos testes de conversão foi utilizado tempo de 120 minutos, razão molar de 1:10 e 10 % de catalisador para uma porcentagem de conversão de 95 % (TANG, NIU, 2018).

4.3 Análise dos compósitos

Após as caracterizações das amostras sulfonadas, foram preparadas quatro dispersões poliméricas distintas para eletrofição e formação dos compósitos, utilizando NMP como solvente na proporção mássica (75/25) sob PEI-S, e a quantidade de carvão sulfonado e lignina sulfonada foi de 4,8 % em relação ao PEI-S. Após os testes de conversão com os mesmos, observou-se que a atividade catalítica ocorria somente com o compósito PEISCCSS400. Os resultados das conversões em 60 minutos de reação a 65 °C são apresentados na Tabela 22 a seguir:

Tabela 22 – Percentual de conversão em OMe utilizando compósitos a 65 °C.

Amostra de compósito eletrofiado	Percentual de conversão em OMe em 1 hora (%)
PEI-S	0,7
PEISCCSS400	11,3
PEISLnS	1,0
PEISCCSS400LnS	1,0

Fonte: Do autor.

Antes de discutir propriamente os dados da Tabela 22 há de se levar em consideração que a quantidade de carvão sulfonado usado inicialmente para formar as misturas foi de 4,8%, no entanto, há de se dizer que na eletrofição não há a garantia que esse percentual estará presente. E sabendo que a unidade do CTI expressa mili equivalentes por grama de amostra, um CTI de 0,380 meq terá esse valor quando se tiver 1,0 grama de amostra. Diante desta informação, as considerações a seguir serão feitas:

Com cerca de 4,8 % de massa de CCSS para formação dos compósitos, o CCSS400 representa equivalente a 0,96 mg na amostra usada no teste de conversão (20 mg), relacionando com seu valor de CTI (0,380 meq/g), foi possível obter uma concentração de contribuição ácida de 342 nmols.

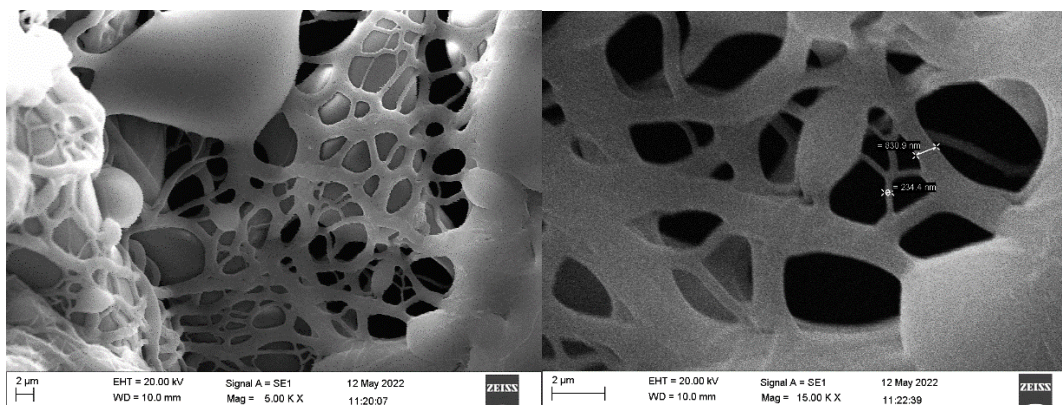
Convertendo os valores de % de OMe e observando o comportamento do composto utilizado no compósito, temos que 342 nmols de espécies do composto sulfonado CCSS400 catalisaram a reação de forma a obter 0,0166 mols de produto de reação (OMe), enquanto na amostra de CCSS400 de 20,5 mg, temos 7790 nmols que converteram 0,037 mols de OMe. A relação da formação de produto com o número de espécies é apresentada na Tabela 23 a seguir:

Tabela 23 – Razão mmols de OMe formado para cada nmol de amostras.

Amostra	mmolOMe/mmolAmostra
CCSS400	0,0047
PEISCCSS400	0,047

Fonte: Do autor.

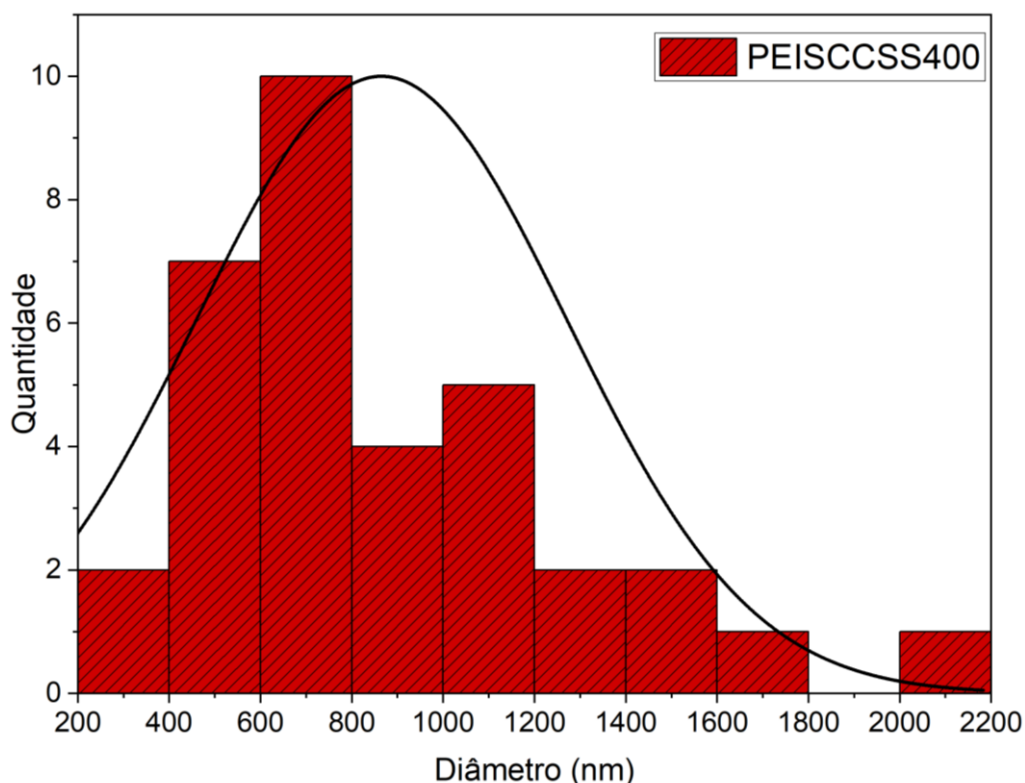
Após a eletrofiação é observado para o compósito PEISCCSS400 um aumento de 10 vezes na formação de OMe comparado ao CCSS400, o que corrobora no possível aumento da área superficial do material e o que reforça e valoriza o conceito de desenvolvimento de catalisadores na forma de fios em escalas de micro e até nanômetros. A estrutura do compósito PEISCCSS400 é apresentada na Figura 27 a seguir:

Figura 27 – MEV do compósito PEISCCSS400, aumento de 5k x e 15k x.

Fonte: Do autor.

Pelas micrografias foi possível observar a formação de redes como também medir a espessura os fios, obtidos pela eletrofiação, houve a formação de uma rede constituída por múltiplos fios entrelaçados entre si, com o aumento de 15k x, foi possível medir o comprimento de dois fios com 234 nm e 830,9 nm, o que corrobora com o possível aumento da área superficial, viabilizando um maior contato dos grupos ácidos ao meio reacional favorecendo a conversão, a distribuição gaussiana do tamanho dos fios foi determinada pelo software ImageJ (de domínio de livre acesso) que é apresentada na Figura 28 a seguir:

Figura 28 – Distribuição do tamanho dos fios de PEISCCSS400.



Fonte: Do autor

A eletrofiação proporcionou a formação de fios com diferentes comprimentos, esses fios formam uma rede juntamente com algumas contas. Através da distribuição gaussiana, observa-se a variação no comprimento dos fios de 200 nm (dimensão ultra) até 2200 nm (micra) onde a maior parte dos fios analisados possuem comprimento de 600-800 nm.

Compostos eletrofiados são amplamente utilizados como candidatos a catalisadores em diferentes reações químicas, Hassan e colaboradores (2022) descrevem um aumento de até 90 % de eficiência em reações de esterificação utilizando compósito formado por poliacrilonitrila (PAN) com tamanho médio de fios de 200-250 nm, viabilizando a reação como um ácido de Lewis (HASSAN et al., 2022). Em comparação com o compósito produzido nesse trabalho, o PEISCCSS400 apresenta comprimentos médios maiores uma maior variedade de tamanho de fios. Foi analisado a viscosidade das soluções como um parâmetro do processo. Composições diferentes, viscosidade diferentes, maior resistência ou não na fiação, pode influenciar na morfologia dos fios (diâmetro, tamanho, irregularidades na superfície).

A polieterimida eletrofiada também favorece uma gama de aplicações para os compostos produzidos como remoção de metais pesados, aplicação em materiais dentários e

supercapacitores (GUO *et al.*, 2022; KUKULKA *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2022). Porém, em relação a eletrofiliação de compósitos a base de PEI sulfonado, a literatura carece de informações, e é observado experimentalmente que há maior dificuldade de obtenção de fios por eletrofiliação de PEI-S com alto CTI.

Visando a obtenção de compósitos catalíticos com maior grau de CTI, novas metodologias foram testadas, dessa forma, adotou-se no planejamento a formação de novos componentes sulfonados com maior CTI e a utilização da sulfonação heterogênea após o processo de eletrofiliação dos compósitos.

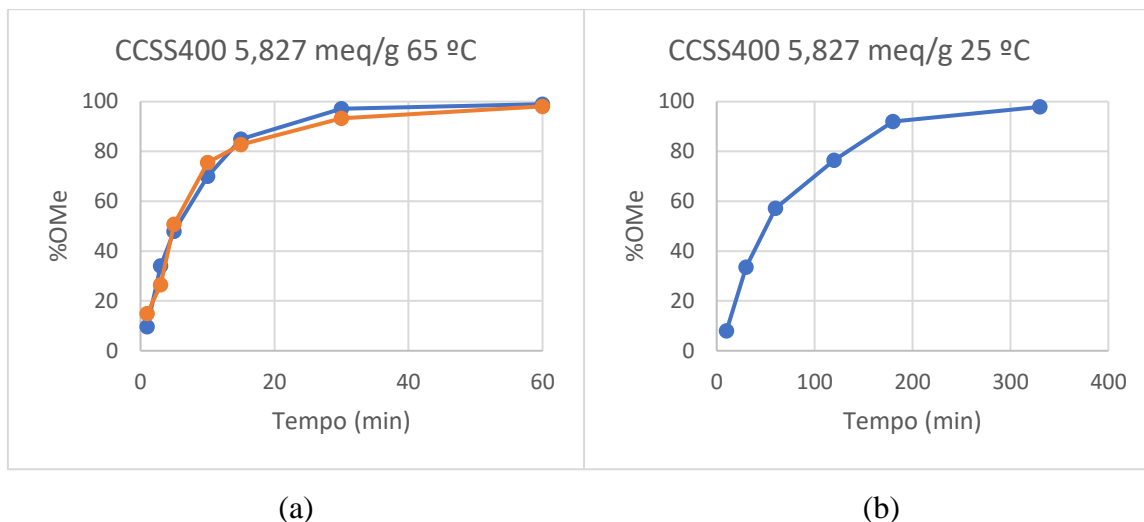
4.4 Resultados Adicionais

Essa parte foi pensada após o exame de qualificação. Os examinadores fizeram comentários e questionamentos que nos levaram a refletir sobre a fase em que o trabalho se encontrava e assim, foi tentado produzir amostras com melhor potencial, de forma a valorizar ainda mais o uso das amostras como catalisadores em potenciais.

4.4.1 Novos componentes e compósitos sulfonados

De modo a alcançar valores mais altos de CTI, algumas modificações nos processos de preparação dos componentes sulfonados foram investigadas como a lavagem das amostras. Como as estruturas obtidas com alto grau de sulfonação são mais hidrofílicas e podem ser facilmente arrastadas pelas etapas de lavagem, um limiar de quantidade de água destilada foi investigado e estabelecido para favorecer a recuperação dessa fração. Os novos componentes sulfonados CCSS400 de 5,827 meq/g e Ln-S de 8,552 meq/g foram produzidos e seus respectivos testes de esterificação são apresentados na Figura 29 seguir:

Figura 29 – Porcentagem de conversão de AO em OMe para CCSS400 5,827 meq/g em 65 °C (a) e 25 °C (b)

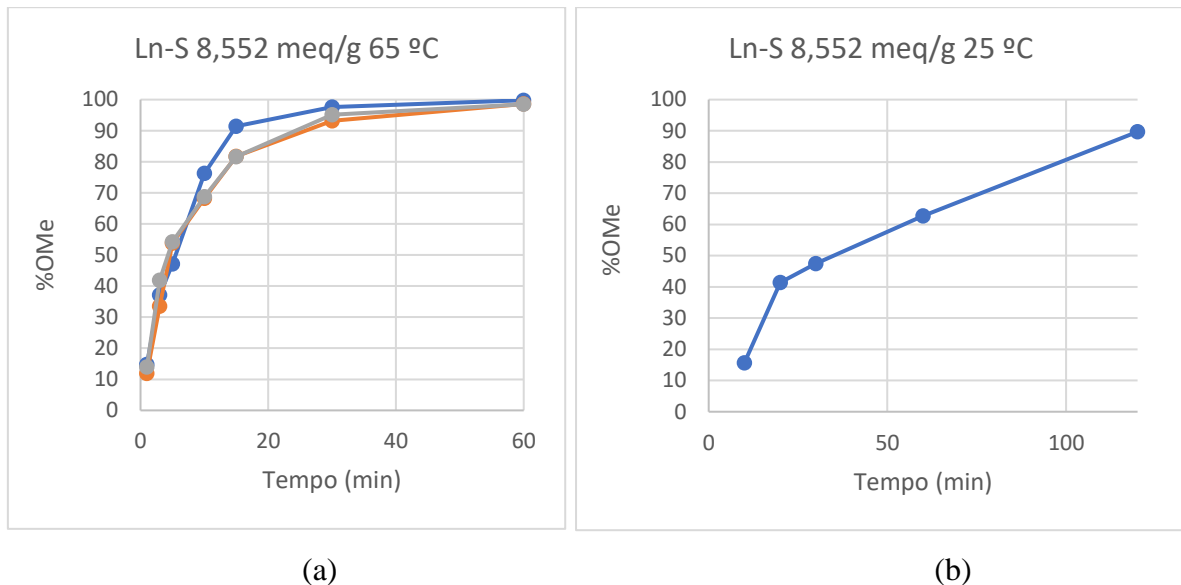


Fonte: Do autor.

Os resultados obtidos corroboram com a correlação entre o CTI e a porcentagem de Oleato de Metila obtido, as amostras com CTI mais alto comparados aos componentes sulfonados anteriormente apresentam maior capacidade de conversão. O carvão CCSS400 5,827 meq/g apresenta valores próximos a conversão total em 30 e 60 minutos (Figura 29a) com 97,2 % e 98,1 % respectivamente. Os altos valores de conversão também podem ser encontrados realizando a esterificação à 25 °C, onde a conversão máxima foi alcançada após 330 minutos com 97,9 % (Figura 29b).

A Ln-S também apresentou altos valores de conversão, os resultados são apresentados na Figura 30 a seguir:

Figura 30 – Porcentagem de conversão de AO em OMe para Ln-S 8,552 meq/g à 65 °C (a) e 25 °C (b).



Fonte: Do autor.

A Ln-S 8,552 meq/g em 65 °C (Figura 30a) apresentou valores próximos conversão total em 30 e 60 minutos, os valores máximos de %OMe para cada experimento foi de 98,5; 98,6 e 99,8. Em 25 °C (Figura 30b) foi possível obter uma conversão de 89,7 % em 120 minutos de reação. Observa-se que o carvão e lignina sulfonada podem ser produzidos com alto grau de sulfonação, corroborando com a interpretação dos difratogramas apresentados no apêndice, sugere-se que a variação no grau de sulfonação pode ser dada pela forma de lavagem das amostras, visto que as amostras de CCSS400 0,380 meq/g e Ln-S 0,612 meq/g foram lavadas com cerca de 10 litros de água destilada, as amostras de CCSS400 5,827 meq/g e Ln-S 8,552 meq/g foram lavadas com 4 litros de água destilada cada.

Em relação a formação dos compósitos, foram obtidos com PEI puro e os componentes sulfonados e posteriormente submetidos a sulfonação heterogênea, o método buscou a formação de amostras eletrofiadas que pudessem ter um acréscimo no valor de CTI mantendo a sua estrutura de fios. Os resultados de CTI dos compósitos eletrofiados antes e após a sulfonação são apresentados na Tabela 24 a seguir:

Tabela 24 – Valores de CTI das amostras (compósitos/fibras puras) eletrofiados antes e após a sulfonação.

Antes da Sulfonação	Depois da Sulfonação
---------------------	----------------------

Amostra	CTI (meq/g)	Amostra	CTI (meq/g)
E	0	J	1,746
F	0,865	K	0,196
G	1,328	-----	-----
H	0	L	0,351
I	2,998	M	0,477

Fonte: Do autor.

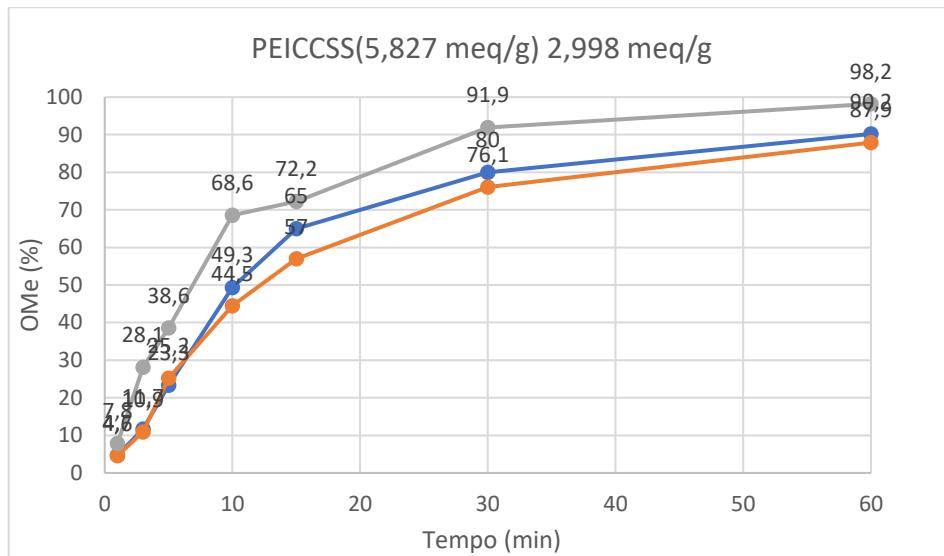
Na tabela 24 é apresentado as amostras antes e após a sulfonação heterogênea, observa-se que o valor de CTI variou dependendo da natureza da amostra, as amostras E e H tiveram um acréscimo no valor de CTI após a sulfonação (de 0 para 1,746 meq/g e 0 para 0,351 respectivamente). A amostra H possivelmente não resultou em um valor mensurável de CTI devido as etapas de lavagens ou baixa concentração de componentes sulfonados após a eletrofição.

O PEI puro eletrofiado (Amostra E) foi submetido a sulfonação heterogênea resultando em um PEI eletrofiado sulfonado de 1,746 meq/g, é importante destacar que pela sulfonação homogênea, apenas em baixos valores de CTI é possível obter PEI sulfonado em forma de fios enquanto pela sulfonação heterogênea, foi possível obter PEI eletrofiados sulfonado com alto valor de CTI resultando em uma amostra eficiente para reação de conversão.

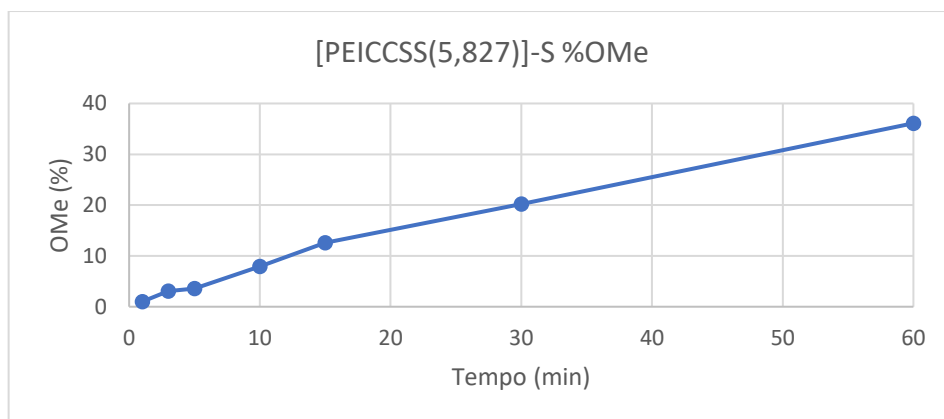
As amostras F e I, após a sulfonação, resultaram em amostras (K e M) com menores valores de sulfonação (0,196 e 0,477 meq/g respectivamente), sugere-se que a sulfonação heterogênea viabiliza um acréscimo no CTI dependendo na natureza da amostra, já a amostra G não foi obtida após o processo de sulfonação, visto que a reação de sulfonação despedaçou a amostra eletrofiada no meio reacional, impossibilitando sua recuperação.

As amostras com CTI mais altos foram escolhidos para os testes de esterificação, dentre os novos compósitos produzidos, é apresentado na Figura 31 a porcentagem de conversão do compósito PEICCSS(5,827 meq/g) (compósito I) e [PEICCSS(5,827 meq/g)]-S (compósito M):

Figura 31 – Porcentagem de conversão em OMe para os compósitos PEICCSS (5,827 meq/g) compósito I) (a) e [PEICCSS(5,827 meq/g)]-S (b).



(a)

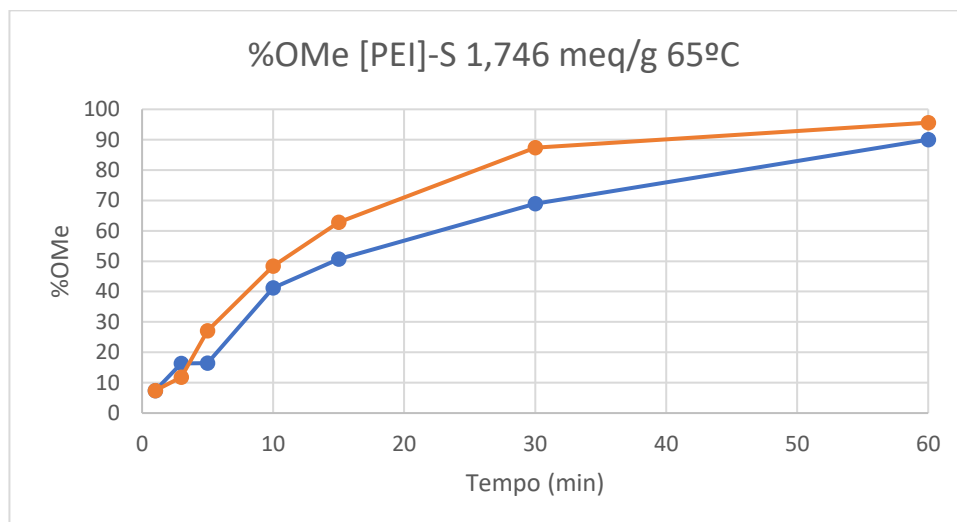


(b)

Fonte: Do autor.

Segundo os valores de CTI relatados na Tabela 24 e os dados de conversão apresentados na Figura 31 demonstram a variação no CTI pela sulfonação heterogênea após a eletrofiação, a porcentagem máxima de OMe obtida nas replicatas ficaram entre 87,9 e 98,2 % para o PEICCSS(5,827 meq/g) (Figura 31a) enquanto para seu correspondente sulfonado, a porcentagem máxima de OMe formado foi de 36,1 % (Figura 31b). Já o PEI pode ser obtido com alto CTI após a sulfonação heterogênea. Os dados de esterificação para o [PEI]-S são apresentados na Figura 32 a seguir:

Figura 32 – Porcentagem de conversão [PEI]-S à 65°C.



Fonte: Do autor.

Conforme a Figura 32, os resultados máximos de conversão são de 95,6 e 90 % em 60 minutos à 65 °C respectivamente, mostrando que através da sulfonação heterogênea é possível obter uma eficiência de conversão 2,7 vezes maior comparando com os resultados obtidos para o PEI-S 0,66 meq/g (Figura 26), onde a sulfonação homogênea favoreceu um máximo de 35,5 % em 60 minutos à 65 °C.

De acordo com as especificação técnicas da ANP para teor de ésteres (método ABNT NBR 15724 EM 14103), o mínimo aceito é de 96,5 %, comparando com os dados de conversão dos componentes sulfonados (Figura 29 e 30) e o compósito eletrofiados (Figura 31), observa-se que os materiais atingiram a porcentagem necessária.

4.4.2 Estudos cinéticos dos compósitos

Para entender como o consumo de Ácido Oleico é dado na reação com a presença do compósito, o estudo cinético foi realizado testando modelos de primeira (eq.12) e segunda ordem (eq.13).

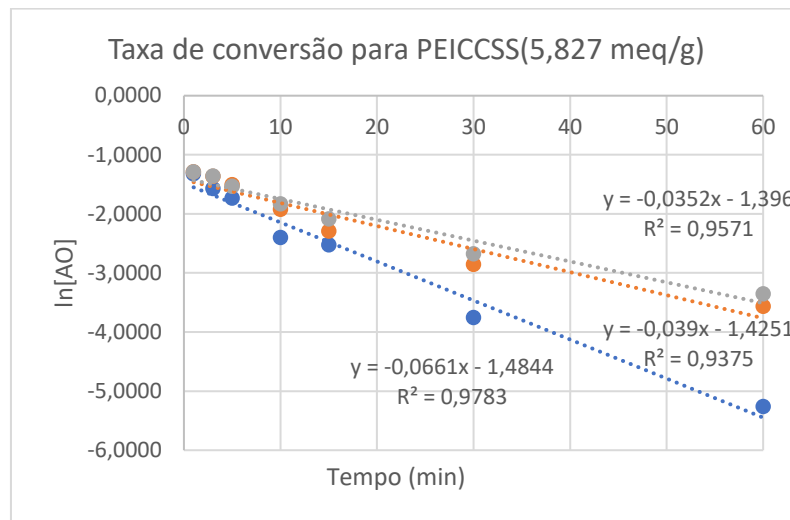
$$\ln[\text{AO}]_t = \ln[\text{AO}]_0 - k \cdot t \quad \text{eq. 12}$$

$$1/[\text{AO}]_t = kt + 1/[\text{AO}]_0 \quad \text{eq.13}$$

Ambos modelos podem ser representados por uma equação de reta ($y=ax+b$) onde o coeficiente angular (x) é a constante cinética. Por meio das reações de esterificação, foi possível investigar a cinética de reação para o compósito PEICCSS(5,827 meq/g). Os resultados de

conversão se ajustaram melhor para um modelo cinético de primeira ordem, sendo apresentados na Figura 33 a seguir. No apêndice pode ser visto o modelo de cinética de 2ª ordem que foi aplicado, visto na Figura 48.

Figura 33 – Modelo cinético de primeira ordem para o compósito PEICCSS(5,827meq/g).



Fonte: Do autor.

Tabela 25 – Dados cinéticos para o compósito PEICCSS(5,827 meq/g).

Replicatas	K_1 (min^{-1})	K_1 , médio	K_1 , desvio padrão	R^2 de cada curva
amostra 1	0,0352			0,9571
amostra 2	0,039	0,0468	0,0169	0,9375
amostra 3	0,0661			0,9783

Fonte: Do autor.

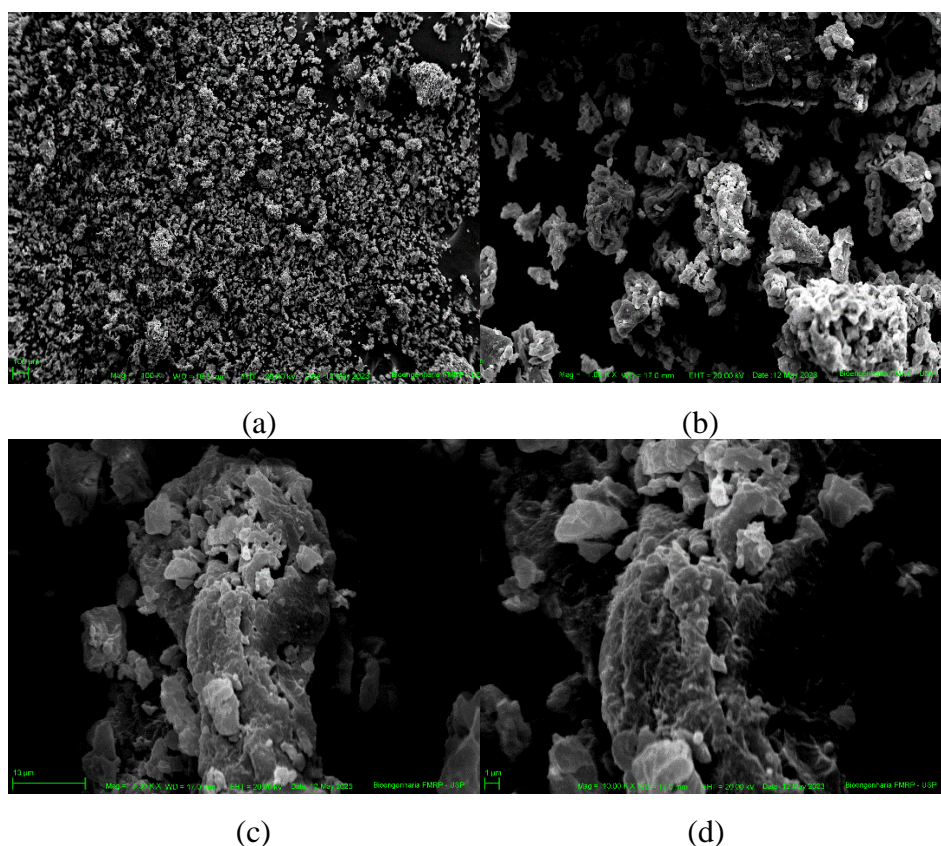
Os modelos foram produzidos baseados nos três experimentos (replicatas, ver Tabela 25) feitos com o compósito PEICCSS(5,827 meq/g) com tempo máximo de 60 minutos à 65 °C. Visto pela Figura 33 evidencia-se uma pequena divergência na taxa de conversão a partir do tempo de 15 min, para uma amostra em relação às demais, o modelo com melhor ajuste resultou na equação $y = -0,661x - 1,4844$ com $R = 0,9891$, em relação a constante cinética obteve-se o valor de $0,0661 \cdot \text{min}^{-1}$. Vale ressaltar que os compósitos formados não possuem a mesma homogeneidade na distribuição dos componentes nas matrizes poliméricas e que assim, durante o processo de eletrofiação essa divergência pode se manter ou até mesmo aumentar. Aplicando-se a média aritmética obteve-se $0,0468 \pm 0,0169 \text{ min}^{-1}$, como valor de constante cinética.

Comparando com os dados da literatura, Suprarukmi e colaboradores (2015) realizam estudos cinéticos onde os melhores valores de conversão (87 %) foram encontrados utilizando 1,4 % de catalisador H_2SO_4 (em relação ao Ácido Oleico), 45 minutos de reação e temperatura de 70 °C. Para o modelo de primeira ordem, a constante cinética obtida foi de $0,215 \text{ min}^{-1}$, observa-se que parâmetros próximos foram utilizados para obtenção de OMe, porém o composto PEICCSS(5,827 meq/g), mesmo com valores médios de constante cinética 4,6 vezes menor, obteve 12,9 % a mais de conversão comparado a sulfonação heterogênea com ácido sulfúrico (SUPRARUKMI, SUDRAJAT, WIDAYAT, 2015).

4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura dos novos componentes sulfonados e compósitos

Foram obtidas micrografias dos novos componentes sulfonados e compósitos, as micrografias do CCSS 5,827 meq/g é apresentado a seguir:

Figura 34 – Micrografias CCSS 5,827 meq/g de 100x (a), 1k (b), 5k x (c) e 10k x (d)

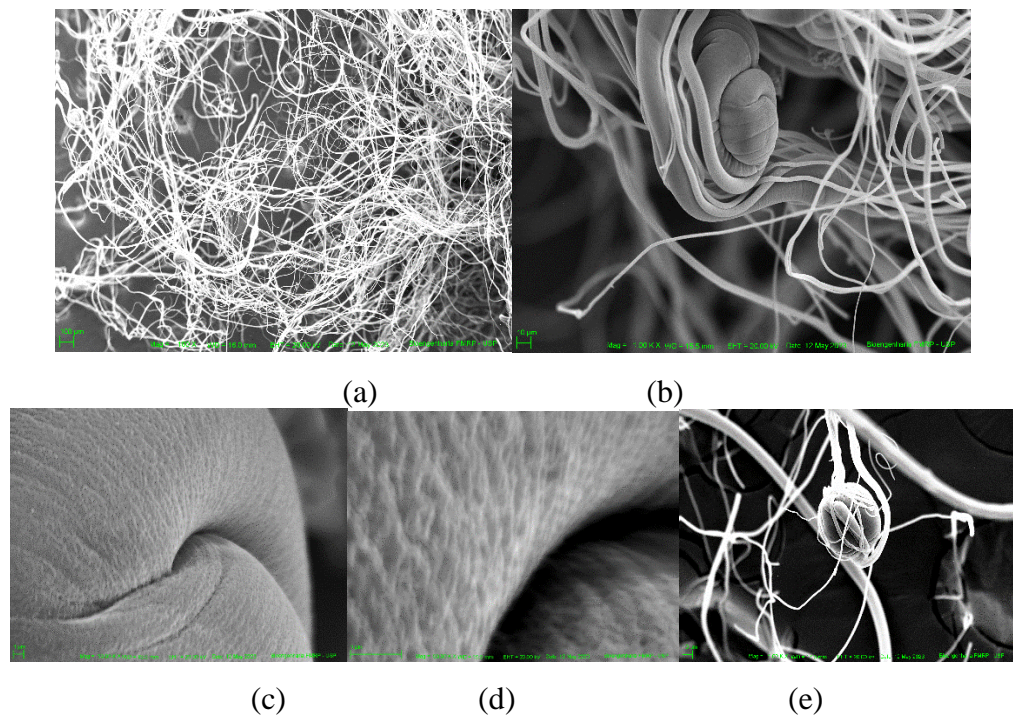


Fonte: Do autor.

Na Figura 34, é possível observar que o componente sulfonado apresenta uma maior erosão de superfície e formação de particulados comparado com as micrografias dos CCSS's com menor grau de sulfonação (Figura 15), o que sugere-se que para os CCS's, quanto maior o grau de sulfonação, maior erosão da superfície da amostra, desde modo.

O CCSS foi utilizado para produção de compósitos eletrofiados, é apresentado na Figura 35 a seguir, as micrografias referentes ao compósito PEICCSS(5,827 meq/g):

Figura 35 – Micrografia PEICCSS(5,827 meq/g) de 100x (a), 1k x (b), 10k x (c), 50k x (d) e 1k x (e) (outro ângulo).

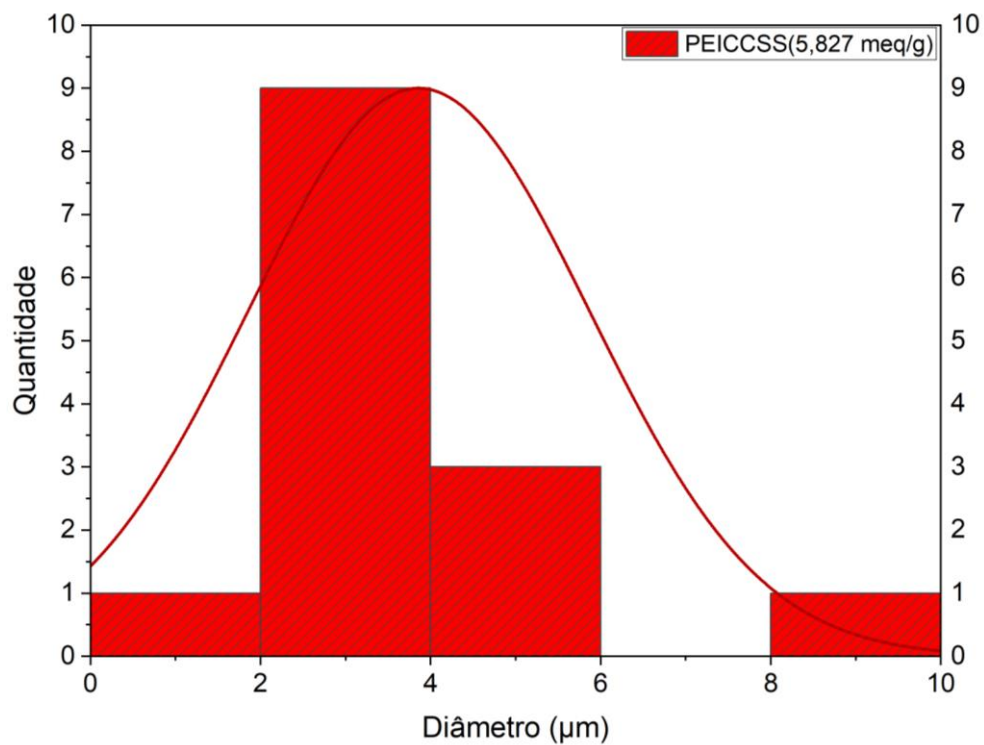


Fonte: Do autor.

Com as micrografias (Figura 35) é possível observar a formação do compósito eletrofiado com considerável regularidade de espessura dos fios, o compósito apresenta a formação de pequenos novelos que ficam presos no emaranhado de fios (Figura 35b), esses novelos apresentam uma superfície rugosa (Figura 35c e Figura 35d) Na Figura 35e é possível observa-se a disposição do novelo na estrutura do compósito, o PEI conferiu estabilidade na formação do compósito como matriz polimérica podendo reter as partículas do CCSS.

Também foi possível, utilizando o software ImageJ para as micrografias (Figura 35), determinar a distribuição do tamanho de fios, os dados para PEICCSS(5,827 meq/g) é apresentado na Figura 36 a seguir:

Figura 36 – Distribuição do tamanho de fios para PEICCSS(5,827 meq/g).

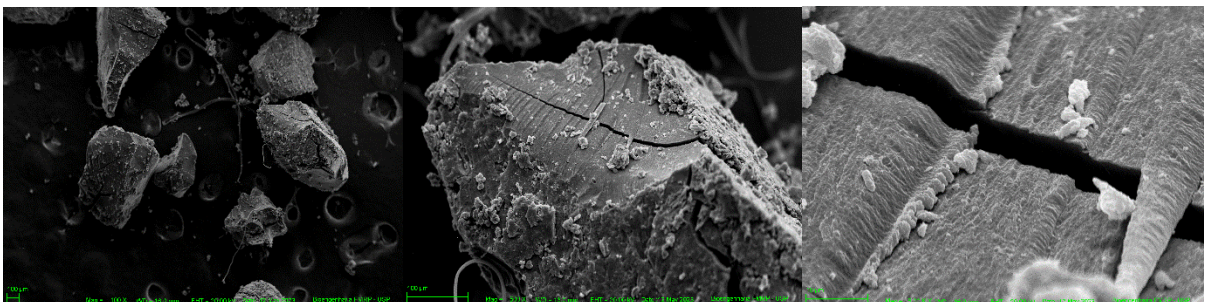


Fonte: Do autor.

Observa-se na Figura 36 que o compósito eletrofiados se encontra na escala micrométrica, o comprimento dos fios varia entre 1 a 9 μm com maior parte dos fios com espessura entre 2 e 4 μm.

Em relação a Ln-S, foram feitas micrografias de uma amostra de Ln-S 5,033 meq/g, as imagens são apresentadas na Figura 37 a seguir:

Figura 37 – Micrografias Ln-S 5,033 meq/g de 100x (a), 1k x (b) e 5k x (c).



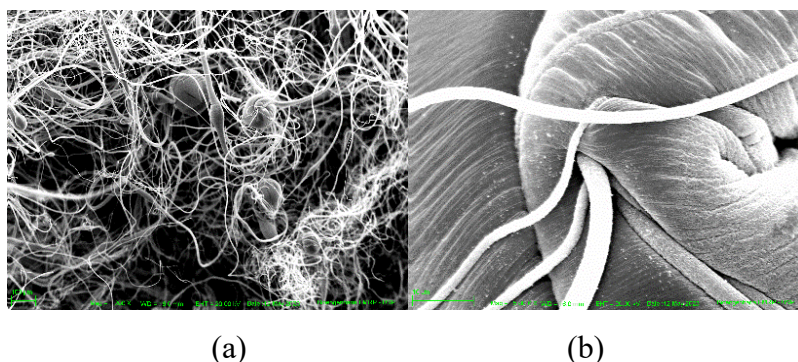
(a) (b) (c)

Fonte: Do autor.

Observa-se na Figura 37 os particulados de lignina sulfonada, na sua superfície é possível observar a formação de estruturas rugosas e ranhuras (Figura 36b), com o aumento de 5k x observa-se algumas fraturas na amostra em torno de $5\mu\text{m}$ (Figura 36c). Comparando com as amostras de ligninas sulfonadas anteriormente com menor grau de sulfonação (Figura 16) percebe-se uma grande mudança na natureza da amostra. É válido ressaltar que a macromolécula de lignina possui vários sítios onde a substituição pelo grupo sulfônico é favorecida, o que sugere-se que o grau de modificação da lignina pelos grupos sulfônicos causam consideráveis modificações em seus aspectos morfológicos.

A Ln-S 5,033 meq/g foi utilizada para formação de compósitos eletrofiados, é apresentado na Figura 38 a seguir, micrografias do compósito PEILnS(5,033 meq/g) (Compósito F):

Figura 38 – Micrografias PEILnS(5,033 meq/g) de 200x (a), 5k (b).



Fonte: Do autor.

É possível observar na Figura 38 a formação de pequenos novelos presos a um emaranhado de fios semelhante a estrutura obtida do compósito PEICCSS 5,827 meq/g (Figura 35), a estrutura do compósito também evidencia a entrada de fios nos pequenos (Figura 37b).

Comparando-se a %OMe entre o componente sulfonado CCSS(5,827 meq/g) e o compósito sulfonado PEICCSS(5,827 meq/g) de 2,998 meq/g, foi calculado a razão entre o número de mmols de H_3O^+ pelo mmols de OMe formado na reação, os dados são apresentados na tabela 26 a seguir:

Tabela 26 – Razão mmols de OMe formado para cada mmols de amostras.

Amostra	mmolOMe/mmolAmostra
CCSS(5,827 meq/g)	4921
PEISCCSS400	87216

Fonte: Do autor.

De acordo com a Tabela 26, quanto maior o valor, menor a quantidade de componente utilizado para obter a mesmo número de mmols de OMe. Com 0,0221 g de amostra de CCSS(5,827 meq/g) foi possível obter $1,28 \cdot 10^{-4}$ mmols de H_3O^+ envolvidos na reação produzindo 0,676 mmols de OMe, a razão obtida é de 4921.

Para o compósito PEISCCSS(5,827 meq/g), foi utilizando 10 % de CCSS(5,827 meq/g) em relação ao PEI, dessa forma, em 0,0238 g de amostra possui cerca de 0,00238 g de componente sulfonado, foi possível obter $7,135 \cdot 10^{-6}$ mmols de H_3O^+ envolvidos na reação produzindo 0,6222 mmols de OMe, a razão obtida é de 87216.

Comparando os valores do componente sulfonado e do compósito, é possível afirmar que com a formação com compósito eletrofiado, o aumento na eficiência da conversão foi de 17,7 vezes, o que demonstra a importância da eletrofiação para produção de amostras com melhor atividade catalítica. Sugere-se que durante o processo de eletrofiação, fluxo de amostra através da agulha pode promover uma energia de cisalhamento dispondo os componentes sulfonados de forma lamelar o que pode acarretar, após o processo de eletrofiação, os sítios ácidos ficam mais acessíveis para entrar em contato com o meio reacional favorecendo a esterificação.

Em relação aos conceitos envolvidos sobre biocombustíveis e biodiesel, é necessário frisar que o OMe é um biocombustível, porém não é biodiesel, segundo Chavanne e Bull (1942) apud Suarez (2007) o biodiesel é uma mistura de ésteres etílicos ou metílicos, desse modo, o presente trabalho abre perspectivas para futuras pesquisas envolvendo os catalisadores em reações de transesterificação para produção de biodiesel podendo avaliar os parâmetros do biodiesel seguindo as resoluções estabelecidas pela ANP, a partir das análises de emissão atômica, Índice de acidez, alcalinidade combinada, teor de água e turbidez.

5 CONCLUSÃO

Em virtude dos resultados e experiência adquirida, a inferência trata-se da obtenção de compósitos com atividade catalítica para reações de esterificação com Ácido Oleico sendo convertido à Oleato de Metila. A investigação das melhores condições de pirólise para a produção de CCSS concluiu que é favorecida na temperatura de 400 °C.

Os componentes sulfonados podem ser obtidos em distintas faixas de CTI onde pode-se observar que não só variáveis como tempo de reação e temperatura de reação são relevantes como também a quantidade de água destilada para lavagem dos componentes sulfonados. As condições de sulfonação para obtenção dos componentes sulfonados com maior CTI foram 15 mL de H₂SO₄, 2 horas de reação à 105 °C e lavagem do produto com cerca de 4 litros de água.

Observou-se a correlação entre CTI e %OMe onde os componentes sulfonados com maiores valores de CTI propiciaram melhores porcentagem de conversão destacando o CCSS400 5,827 meq/g e o Ln-S 8,552 meq/g com conversões máxima de 99 e 99,8 % em 60 minutos de reação à 65 °C respectivamente, concluindo que as condições de sulfonação como a determinação da capacidade de troca iônica são parâmetros importantes para obtenção de produtos que viabilizem uma melhor taxa e conversão e a porcentagem de conversão em OMe observada nos testes de esterificação exibiu valores semelhantes para compostos sulfonados com CTI's semelhantes.

A técnica de eletrofiação proporcionou a formação de compósitos eletrofiados, que puderam ser obtidos com alto CTI utilizando PEI puro como matriz polimérica e componentes sulfonados, onde o mais bem sucedido nos testes de conversão foi o compósito I (PEICCS(5,827 meq/g)) com conversão máxima de 98,2 % em 60 minutos a 65 °C.

Através da utilização de sulfonação heterogênea, foi possível obter PEI sulfonado eletrofiado com alto valor de CTI (1,746 meq/g) e com %OMe máxima de 95,6 % em 60 minutos à 65 °C. O trabalho propicia a abordagem para diversas linhas de pesquisa, onde pode-se considerar a utilização de outros resíduos agroindustriais, polímeros, dispersões poliméricas e testes em diferentes reações de esterificação.

7 REFERÊNCIAS

AGARWAL, U. P; ATALLA, R. H. **Vibrational Spectroscopy** in: HEITNER, C; DIMMEL, D. R; SCHMIDT, J. A. eds. Lignin and lignans advances in chemistry. Boca Raton, FL: CRC Press. Chapter 4: 103-136:

ALDANA-PÉREZ, A.; LARTUNDO-ROJAS, L.; GÓMEZ, R.; NIÑO-GÓMEZ, M. E. Sulfonic groups anchored on mesoporous carbon Starbons-300 and its use for the esterification of oleic acid. **Fuel**, v.100, p. 128-138, 2012.

ALMARAZ, R. L.; RAMIREZ CRUZ, M. A. Síntesis, caracterización y aplicación del PS entrecruzado a partir de residuos de PS. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, V. 8 (2), p. 112-137, 2007.

APROPRIO. Este é o momento do envolvimento de todos para a consolidação da agenda de crescimento do biodiesel no Brasil. Disponível em <https://aprobio.com.br/ler-conheca-o-biodiesel/peste-eacute-o-momento-do-envolvimento-de-todos-para-a-consolidaccedilatildeo-da-agenda-de-crescimento-do-biodiesel-no-brasilp> acesso em 28 de junho de 2022.

AUD, B. N.; LOURENÇO, G. A.; DOURADO, L. Y. O.; ASSUNÇÃO, R. M. N. Polipropileno através da introdução de grupos sulfônicos para aplicação como catalisador em reações de esterificação. **Química Nova**, v. 44, no 4, p. 415-424, 2021.

BARBOSA, S. L.; MIRANDA, S. E. O.; BARBOSA, B. K.; OTTONE, M.; KLEIN, S. I.; BARONI, A. C. M.; HURTADO, G. R. Biodiesel from waste cooking oil: sodium carbonate modified sand as filter, TLC and unmodified domestic microwave oven approach. **Eclética Química**, 39, p. 120-130, 2014.

BAUTISTA, S.; NARVAEZ, P.; CAMARGO, M.; CHERY, O.; MOREL, L. Biodiesel-TBL+: A new hierarchical sustainability assessment framework of PC&I for biodiesel production – Part I. Ecological Indicators, v. 60, p. 84–107, 2016.

BARRETT, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P.; The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. J. Am. Chem. Soc., v. 73, 373-380, 1951. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>.

BEATRICE, C. A. G. *et al.*, Development of polymer nanocomposites with sodium alante for hydrogen storage. International Journal of Hydrogen Energy, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.169>.

BEYSSAC, O.; GOFFÉ, B.; PETITET, J.-P.; FROIGNEUX, E.; MOREAU, M.; ROUZAUD, J.-N. On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous

materials by raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Elsevier BV, v. 59, n. 10, p. 2267–2276, aug 2003.

BROWNING, B. L. *Methods of wood chemistry*. New York/London/Sydney: Interscience Publishers, 1967. v. II.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E.; Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 60, p. 309-319, 1938. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>

CALLISTER Jr, WILLIAM D, **Materials Science And Engineering An Introduction**, 8th Edition, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, 2009.

CHEN, Y., *et al.* High-performance supercapacitors based on a graphene-activated carbon composite prepared by chemical activation. *RSC Advances*, 2(20), 7747. (2012) doi:10.1039/c2ra20667f.

CHEN, X., *et al.* Lignin-based sulfonated carbon as an efficient biomass catalyst for clean benzylation of benzene ring compounds. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. 111, v.111, 2022.

CHUNG, H.; WASHBURN, N. R. Extraction and types of lignin. In: FARUK, O.; SAIN, M. Lignin in polymer composites. **William Andrew: Kidlington**, cap. 2, p. 13-25, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35565-0.00002-3>

CIPRIANO, Daniel Fernandes. **Análise quantitativa dos teores de lignina e celulose em materiais de biomassa por RMN de ¹³C no estado sólido**. 2015. 127 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Física da Matéria Condensada. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015.

COSTA, R. G. F.; OLIVEIRA, J. E.; PAULA, G. F.; PICCIANI, P. H. S.; MEDEIROS, E. S.; CAUÊ, R.; MATTOSO, L. C. Eletrofição de polímeros em solução - Parte I: Fundamentação Teórica. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 170–177, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282012005000026>

COSTA, R. G. F.; OLIVEIRA, J. E.; PAULA, G. F.; PICCIANI, P. H. S.; MEDEIROS, E. S.; CAUÊ, R.; MATTOSO, L. C. Eletrofição de polímeros em solução - Parte II: Aplicações e Perspectivas. **Polímeros**, v. 22, p. 178–185, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282012005000018>.

DAUD, W. M. A. W.; ALI, W. S. W.; SULAIMAN, M. Z. The effects of carbonization temperature on pore development in palm-shell-based activated carbon, **Carbon**, v. 38, Issue 14, 2000, pp. 1925-1932.

DAMODAR, D.; KUNAMALLA, A.; VARKOLU, M.; MAITY, S. K.; DESHPANDE, A. S. Near-room-temperature synthesis of sulfonated carbon nanoplates and their catalytic application. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v.15, n.7, p. 12707 – 12717, 2019.

DE PAOLI, M; RUGGERI, G; MARTINS. C. R. Synthesis in Pilot Plant Scale and Properties of Sulfonated Polystyrene. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 14, No. 5, 797-802, 2003.

DHIMAN,S.; MUKHERJEE, G.; Utilization of food waste for biofuel production: A biorefining perspective, *Materials Today: Proceedings*, 2022, ISSN 2214-7853, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.12.009>.

DOS SANTOS, P. S. B. *et al.* Characterisation of kraft lignin separated by gradient acid precipitation. **Industrial Crops and Products**, v. 55, p. 149-154, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.01.023>

Dora, S., Bhaskar, T., Singh, R., Naik, D. V., & Adhikari, D. K. (2012). Effective catalytic conversion of cellulose into high yields of methyl glucosides over sulfonated carbon based catalyst. *Bioresource Technology*, 120, 318–321.

FERRARI, A. C., Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Communications*, v. 143, p. 47–57, 2007.

FITZER, E.; KOCHLING, K.-H.; BOEHM, H. P.; MARSH, H. Recommended terminology for the description of carbon as a solid. **Pure and Applied Chemistry**, v. 67, n. 3, p. 473-506, 1995.

FRAGA, A. C. **Valorização de matérias primas residuais: geração de adsorventes e catalisadores**. 2013. 119f. Dissertação (Mestrado profissional em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

FONSECA, J. M.; TELEKEN, J.G.; ALMEIDA, V.C.; SILVA, C., Biodiesel from waste frying oils: methods of production and purification: Review Elsevier. **Energy Conversion and Management**. n° 184, p. 205–218, 2019.

FONSECA, J. M. et al. Sulfonated Carbon: Synthesis, properties and production of biodiesel. **Chemical Engineering and Processing – Process Intensification**. v170. 2022.

GAO, L., & MCCARTHY, T. J. (2006). Contact Angle Hysteresis Explained. **Langmuir**, 22(14), 6234–6237. doi:10.1021/la060254

GAO, W., INWOOD, J. P. W., & FATEHI, P. (2019). Sulfonation of Phenolated Kraft Lignin to Produce Water Soluble Products. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, 1–17. doi:10.1080/02773813.2019.1565866

GNANAPRAKASAM, A.; SIVAKUMAR, V. M.; SURENDHAR, A.; THIRUMARIMURUNGAN, M.; KANNADASAN, T. Recent strategy of biodiesel production from waste cooking oil and process influencing parameters: A review. **Journal of Energy**, v. 2013, p.01-10, 2013.

GNANASAMBANDAM R; PROCTOR, A. Preparation of soy hull pectin Food Chemistry, 65 (1999), pp. 461-467

GNANASAMBANDAM, R., & PROCTOR, A. Soy hull as an adsorbent source in processing soy oil. Journal of the American Oil Chemists' Society, 74(6), 685–692. (1997) doi:10.1007/s11746-997-0201-2

GONZALEZ-SERRANO, E., Cordero, T., Rodríguez-Mirasol, J., & Rodríguez, J. J. (1997). Development of Porosity upon Chemical Activation of Kraft Lignin with ZnCl₂. Industrial & Engineering Chemistry Research, 36(11), 4832–4838.

GOMES, A. C. O.; UIEDA, B.; TAMASHIRO, A. A.; RUVOLLO FILHO, A. C.; PESSAN, L. A.; PARANHOS, C. M. Membranas Híbridas com potencial uso em células a combustível – Parte 1: Nanocompósitos de Poli(eterimida) Sulfonada. **Polímeros**, v. 24, n. 4, p. 464-473, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.10.016>.

GOMIDE, R. A. C. *et al.* Development and Characterization of Lignin Microparticles for Physical and Antioxidant Enhancement of Biodegradable Polymers. **Journal of Polymers and the Environment**. 2020. doi:10.1007/s10924-020-01685-z.

GREINER, A.; WENDORFF, J. H. Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers. **Angew. Chem. Int. Ed.** v. 46, p. 5670–5703, 2007.

HASSAN, H. M. A. *et al.* Electrospinning NH₂-MIL-101/PAN nanofiber mats: A promising catalyst with Lewis acidic and basic bifunctional sites for organic transformation reactions, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 642, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128659>.

HEIDARINEJAD, Z.; DEGHANI, M. H.; HEIDARI, M.; JAVEDAN, G.; ALI, I.; SILLANPÄÄ, M. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. **Environmental Chemistry Letters**, 2020. No prelo.

HUSSAIN, Akhtar; ARIF S. M; ASLAM, M. Emerging renewable and sustainable energy technologies: State of the art, Renewable and Sustainable Energy Reviews, v 71, 2017, 12-28,

IEA. Renewable 2019. Disponível em <https://www.iea.org/reports/renewables-2019>. Acesso em 12 de set 2022

IEA. Renewable Energy Market Update – May 2022. Disponível em <https://www.iea.org/reports/renewable-energy-market-update-may-2022>. Acesso em 12 de set 2022.

INWOOD, J. P. W. Sulfonation of kraft lignin to water soluble value added products. Dissertação (Mestrado). Lakehead University. 2014.

IPHARRAGUERRE, I. R., Clark, J. H., 2003. Soyhulls as an Alternative Feed for Lactating Dairy Cows: A Review. *Journal Dairy Science* 86, 1052-1073.

KNOTHE, G., VAN GERPEN, J., RAMOS, L. P., **Manual de biodiesel**, Edgard Blücher, 2005.

JESWANI HK, CHILVERS A, AZAPAGIC A. 2020 Environmental sustainability of biofuels: a review. *Proc. R. Soc. A* 476.

KASTNER, J. R; Miller J., Geller, D. P; Locklin, J; Keith, L. H; Johnson, T. Catalytic esterification of fatty acids using solid acid catalysts generated from biochar and activated carbon, **Catalysis Today**, v.190, Issue 1, 2012, 122-132,

KARANFIL, T., & KILDUFF, J. E. (1999). Role of Granular Activated Carbon Surface Chemistry on the Adsorption of Organic Compounds. 1. Priority Pollutants. **Environmental Science & Technology**, 33(18), 3217–3224.

KAVITHA, S; RASHMI GONDI, KANNAH R. Y; KUMAR, G;, BANU J. R., A review on current advances in the energy and cost effective pretreatments of algal biomass: Enhancement in liquefaction and biofuel recovery, *Bioresource Technology*, Volume 369, 2023, 128383, ISSN 0960-8524, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128383>.

KHOMEIN, P.; KETELAARS, W.; LAP, T.; LIU, G. Sulfonated aromatic polymer as a future proton exchange membrane: A review of sulfonation and crosslinking methods. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2020.

KLOCK, U. Química da Madeira. Disponível em: <http://www.madeira.ufpr.br/disciplinasklock/quimicadamadeira/lignina20132.pdf>. Acesso em 29 de set 2022.

KUCERA, F.; JANCAR, J. Homogeneous and Heterogeneous Sulfonation of Polymers: A Review. **Polymer Engineering and Science**, v 38. no 5, p 783-792, 1998.

KUKULKA, E. G. et al. Development of electrospun-based polyetherimide fibers and diameter analysis for potential use in dental materials. *Brasilian Dental Science*.v.24i2.2107. 2021;

KURZWEIL, P. (2009). CAPACITORS | Electrochemical Double-Layer Capacitors: Carbon Materials. **Encyclopedia of Electrochemical Power Sources**, 634–648.

LATHIYA, D. R., BHATT, D. V., & MAHERIA, K. C. (2018). Synthesis of sulfonated carbon catalyst from waste orange peel for cost effective biodiesel production. **Bioresource Technology Reports**, 2, 69–76.

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 39, p. 1266-1290, 2014.

LAKSHMI, R. T. P. S., Bhattacharya, S., & Varma, I. K.. Effect of Sulfonation on Thermal Properties of Poly (ether imide)₂. **High Performance Polymers**, 18(2), (2006) 115–126.

LI, M., ZHANG, Q., LUO, B., CHEN, C., WANG, S., & MIN, D. (2019). **Lignin-based carbon solid acid catalyst prepared for selectively converting fructose to 5-hydroxymethylfurfural**. *Industrial Crops and Products*, 111920.

LIN, Q., ZHANG, C., WANG, X., CHENG, B., MAI, N., & REN, J. Impact of activation on properties of carbon-based solid acid catalysts for the hydrothermal conversion of xylose and hemicelluloses. **Catalysis Today**. (2018). doi:10.1016/j.cattod.2018.03.070

LIMA, A. P. **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**. 2018. 93f. Tese (Doutorado em Biocombustíveis) – Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis UFVJM/UFU, Uberlândia/MG, 2018.

LIMA, A. P.; TIRONE, A. V.; BATISTA, A. C. F.; MORAIS, L. C.; SOUZA, P. P.; DUARTE, M. V. F.; PASQUINI, D. Produção, Caracterização e Utilização de Membranas de Poliestireno Sulfonado e Polissulfona como Catalisadores na Reação de Esterificação do Ácido Oleico. **Revista Virtual de Química**, v. 10 (1), p. 124-141, 2018.

LOREDO, D. E. S.; PAREDES, M. L. L.; SENA, M. E. Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether imide) membranes using thermo-analysis and dialysis process. *Materials Letters*, 62, p. 3319-3321, 2008.

LOKMAN, I.M.; RASHID ,U, Y;H. Taufiq-Yap; YUNUS R., Methyl ester production from palm fatty acid distillate using sulfonated glucose-derived acid catalyst, **Renew. Energy** 81 (2015) 347-354.

LOKMAN, I.M.; RASHID ,U; HIN Y. Meso- and macroporous sulfonated starch solid acid catalyst for esterification of palm fatty acid distillate, *Arab. J.Chem* 9. (2016) 179 -189.

LOTERO, E., LIU, Y., LOPEZ, D. E., SUWANNAKARN, K., BRUCE, D. A., & GOODWIN, J. G. (2005). Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(14), 5353–5363. doi:10.1021/ie049157g

LOURENÇON, T. V., HANSEL, F. A., DA SILVA, T. A., RAMOS, L. P., DE MUNIZ, G. I. B., & MAGALHÃES, W. L. E. (2015). Hardwood and softwood kraft lignins fractionation by simple sequential acid precipitation. *Separation and Purification Technology*, 154, 82–88. doi:10.1016/j.seppur.2015.09.015

MA, F., HANNA, M. A., Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999.

MACEDO, J. S.; OTUBO, L., FERREIRA O. P.; GIMENEZ I. F.; MAZALI, I. O.; BARRETO, L. S. Biomorphic activated porous carbons with complex microstructures from lignocellulosic residues. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 107 p. 276– 285, 2008.

MACHADO, G.; *et al.* **Literature review on furfural production from Lignocellulosic biomass.** *Natural Resources*, v.7, n.3, p. 115-129, 2016.

MARTINS, M. F.; MATOS, T. N.; ASCHERI, D. P. CASCA DE SOJA: EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA POLPA CELULÓSICA E OBTENÇÃO DE CARBOXIMENTILCELULOSE. In: Congresso Brasileiro de Química, 55º, 2015, Goiânia.

MATA, V. L. G. Caracterização de Meios Porosos – Porosimetria, Modelização 3D e Tomografia Seriada – Aplicação a Suportes Catalíticos. Tese de doutorado, DEC – FEUP, Porto, Portugal, 1998.

MATTSON, J. A. *et al.* Surface chemistry of active carbon: Specific adsorption of phenols. **Journal of Colloid and Interface Science**, Volume 31, Issue 1, 1969, Pages 116-130.

MEDEIROS, S. R; MARINO, C. T. *Capítulo 3. Proteínas na nutrição de bovinos de corte.* Disponível em: <https://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/bitstream/doc/1011213/1/NutricaoAnimalCAPITU LO03.pdf>. Acesso em 04 de abril 2023.

MENDES, F. M. **Digestibilidade enzimática do bagaço de cana-de-açúcar tratado quimio-mecanicamente.** 2010. 99f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, Lorena - SP, 2010.

MENÉNDEZ-DÍAZ, J. A.; MARTIN-GULLÓN, I. Types of carbon adsorbents and their production. In: BANDOSZ, T. J. Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation. **Cambridge: Academic Press**, ch. 1, p. 1-47, 2006.

MIELENZ, J. R. Mielenz, John S. Bardsley, Charles E. Wyman, Fermentation of soybean hulls to ethanol while preserving protein value, *Bioresource Technology*, v.100, Issue 14, 2009, pp. 3532-3539, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.02.044>.

MOOD, S. H.; GOLFESHAN, A. H.; TABATABAEI, M.; JOUZANI, G. S.; NAJAFI, G.H.; GHOLAMI, M.; ARDJMAND, M. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a

comprehensive review with a focus on pretreatment, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 77- 93, 2013.

NAHAVANDI, M.; KASANNENI, T.; YUAN, Z. S.; XU, C. C.; ROHANI, S. Efficient conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural using a sulfonated carbon-based solid acid catalyst: an experimental and numerical study. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v.7, n.14, p. 11970-11984, 2019.

NAYAB R. *et al.* Sustainable biodiesel production via catalytic and non-catalytic transesterification of feedstock materials – A review, **Fuel**, V 328,2022,125254.

NURUDDIN, M., *et al.* (2015). A novel approach for extracting cellulose nanofibers from lignocellulosic biomass by ball milling combined with chemical treatment. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(9)

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado.** Fortaleza – CE, Tecbio., 2003.

OLABI, A. G., and Mohammad Ali Abdelkareem. "Renewable energy and climate change." **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 158 (2022): 112111.

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.

PAN, D., & Jaroniec, M. (1996). Adsorption and Thermogravimetric Studies of Unmodified and Oxidized Active Carbons. *Langmuir*, 12(15), 3657–3665.

PINTO, B. P.; SANTA MARIA, L. C.; SENA, M. E. Sulfonated poly(ether imide): A versatile route to prepare functionalized polymers by homogenous sulfonation. *Materials Letters*, 61, p. 2540-2543, 2007.

RASHIDI, A.; YUSUP, N. S. A review on recent technological advancement in the activated carbon production from oil palm wastes. **Chemical Engineering Journal**, v. 314, p. 277–290, 2016.

ROCHA, P. D.; OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. Sulfonated activated carbon from corn cobs as heterogeneous catalysts for biodiesel production using microwave-assisted transesterification. **Renewable Energy**, v. 143, p. 1710-1716, 2019.

SAKAKIBARA, A; SANO, Y. Chemistry of Lignin. In: **Wood and Cellulosic Chemistry**. New York: ed. Marcel Dekker, 2001. p.109.

SANTACESARIA, E.; VICENTE, G. M.; DI SERIO, M.; TESSER, R., Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges. **Catalysis Today**, v. 195, p. 2-13, 2012.

SENAR. Utilização da casca de soja para formulação de ração para bovinos. Disponível em <http://www2.senar.com.br/Noticias/Detalhe/13500#:~:text=A%20casca%20de%20soja%20contém,13%2C9%25%20da%20MS>. Acesso em 08 de nov 2022.

SERAFIN, J; DZIEJARSKI, B; CRUZ JUNIOR, O.F; SREŃSCEK-NAZZAL, J. Design of highly microporous activated carbons based on walnut shell biomass for H₂ and CO₂ storage, **Carbon**. 2022.

SHELAR, M. N., MATSAGAR, V. K., PATIL, V. S., BARAHATE, S. D., Net energy analysis of sugarcane based ethanol production, *Cleaner Energy Systems*, Volume 4, 2023, 100059, ISSN 2772-7831, <https://doi.org/10.1016/j.cles.2023.100059>.

SHEN, L.; XU, Z.; YANG, Q.; SUN, H.; WANG, S.; XU, Y. Preparation and Characterization of Sulfonated Polyetherimide/Polyetherimide Blend Membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, p. 1709-1715, 2004.

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.

SILVA, L. G. **Produção de novos materiais a partir da lignina de bagaço de cana-de-açúcar e kraft**. 2014. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. 2014.

SILVA, F. S. **Estudo e Aplicação da Lignina com enfoque em fibra de carbono**. 2019. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro.

SYAZWANI, O. N.; RASHID, U.; MASTULI, M. S.; TAUFIQ-YAP, Y. H., Esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) to biodiesel using Bi-functional catalyst synthesized from waste angel wing shell (*Cyrtopleura costata*). *Renewable Energy*, 131, p. 187-196, 2019.

SOARES, I. P. *et al.* Multivariate calibration by Variable Selection for blends of raw soybean oil/biodiesel from different sources using Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) spectra data. **Energy Fuels**, v. 22, p. 2079-2083, 2008. <https://doi.org/10.1021/ef700531n>

SOLOMONS, T. W. G; FRYTLE, C. B. Esteres in: Química Orgânica-volume 2. 7ª ed., 2002. p.100.

SUAREZ, P. A. Z., & Meneghetti, S. M. P. (2007). 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no brasil. **Química Nova**, 30(8), 2068–2071. doi:10.1590/s0100-40422007000800046

SUPRARUKMI, D. D., SUDRAJAT, B. A., & WIDAYAT. (2015). Kinetic Study on Esterification of Oleic Acid with Ultrasound Assisted. **Procedia Environmental Sciences**, 23, 78–85. doi:10.1016/j.proenv.2015.01.012

TANG, X., & NIU, S. Preparation of carbon-based solid acid with large surface area to catalyze esterification for biodiesel production. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. (2018). doi:10.1016/j.jiec.2018.09.016

THOMMES, M.; KANEKO, JK.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution. **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, p. 9-10,2015

TORO-TROCHEZ, J. L., Carrillo-Pedraza, E. S., Bustos-Martínez, D., García-Mateos, F. J., Ruiz-Rosas, R. R., Rodríguez-Mirasol, J., & Cordero, T. Thermogravimetric characterization and pyrolysis of soybean hulls. **Bioresource Technology Reports**. 2019.

TORO-TROCHEZ, J. L. et al. Catalytic fast pyrolysis of soybean hulls: Focus on the products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. v. 163, 105492, 2022.

U.S.D.A. Oilseeds and Produtos Annual. Disponível em: <https://www.fas.usda.gov/data/brazil-oilseeds-and-products-annual-6> acesso em 08 de set 2022.

UPTON, B. M.; KASKO, A. M. Strategies for the conversion of lignin to high-value polymeric materials: Review and perspective. *Chemical Reviews*, v. 116, p. 2275-2306, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00345>

VARÃO, L. H. R. **Síntese de biodiesel metílico via esterificação utilizando nanopartículas magnéticas funcionalizadas com lignina sulfonada como catalisadores heterogêneos**. 2017. 73f. Dissertação (Mestrado em Biocombustíveis) – Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis UFVJM/UFU, Uberlândia/MG, 2017.

VLNIESKA, V. **Polímeros sulfonados como catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel de óleos e gorduras ácidas**. 2013. 120f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Depto de Química do Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba/PR, 2013.

XIAO, X; JIANG, J; WANG, Y; WANG, B; Yuan, T.-Q; Shi, Q; SUN, R. C. Microwave-Assisted Sulfonation of Lignin for the Fabrication of a High-Performance Dye Dispersant. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 9(27), (2021) 9053–9061.

WANG, L.; et al. Fabrication of electrospun polyetherimide/polyaniline self-supporting microfiber membranes as electrodes for flexible supercapacitors via in-situ polymerization, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.651, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129796>.

XINCHENG, T., SHENGLI, N. Preparation of carbon-based solid acid with large surface area to catalyze esterification for biodiesel production. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. V. 69, pp.187-195.

ZAMBOM, M.A *et al.* Valor nutricional da casca do grão de soja, farelo de soja, milho moído e farelo de trigo para bovinos. **Acta Scientiarum**, 23 (2001), pp. 937-943.

8 APÊNDICE

Neste apêndice, é apresentado os resultados obtidos de amostras que não foram utilizadas para continuação do trabalho, assim como as caracterizações nas quais não foi possível acrescentar informações para interpretação das amostras.

Primeiramente, antes do processo de pirólise da CS, foi testado impregnações para preparação de carvões ativado via ativação química com os reagentes: MnCl_2 , Uréia + Melanina, ZnCl_2 , Nb_2O_5 , na proporção 1:0,5 (CS, impregnante) como também a lignina foi utilizada com Uréia e ZnCl_2 e submetida a pirólise. Após a pirólise, os carvões foram sulfonados conforme a metodologia apresentada, os resultados de CTI desses carvões são apresentados na Tabela 26 a seguir:

Tabela 27 – Carvões sulfonados produzidos por ativação química e seus respectivos valores de CTI.

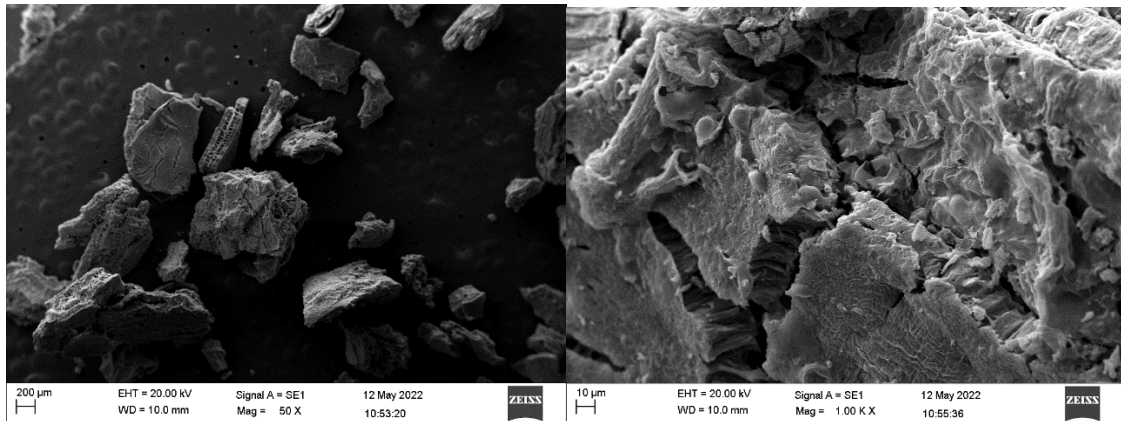
Carvão	CTI (meq/g)
CCSSMnCl ₂	0,126
CCSSZnCl ₂	-
CCSSNb ₂ O ₅	-
CCSSUM	-
CLnU	-
CLnZnCl ₂	0,167

Fonte: Do autor.

Como observado na Tabela 24, os carvões produzidos resultaram em valores de CTI nulos e/ou baixos comparado com o carvão sulfonado e lignina sulfonada utilizado no trabalho (CCSS400 0,380 meq/g e Ln-S 0,612 meq/g), dessa forma, foi decidido a pirólise da CS sem utilização de agentes impregnantes e sulfonação direta da lignina.

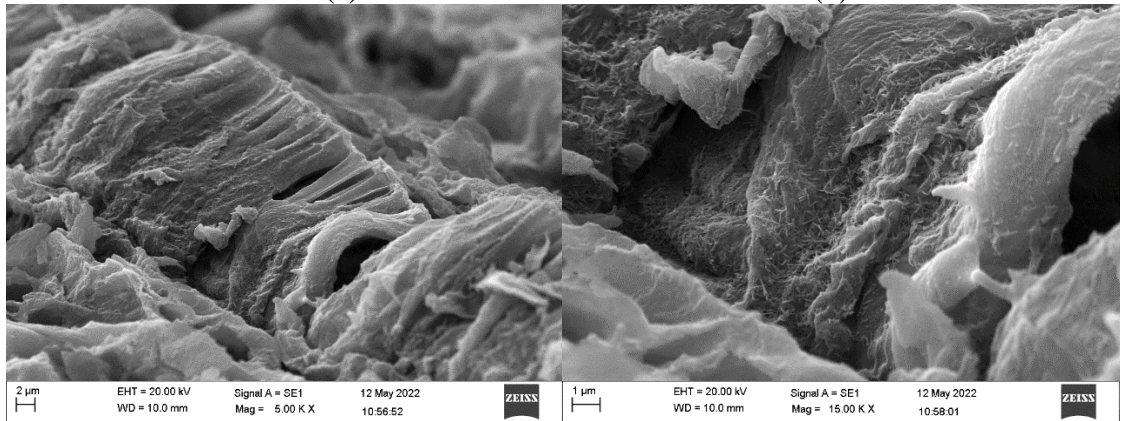
Antes de optar pela utilização da CS sem agente impregnante e sulfonação direta da lignina, as amostras de carvão produzidas por ativação química foram analisadas por MEV, as micrografias são apresentadas a seguir:

Figura 39 – MEV da amostra CCSSMnCl₂ em 50x (a), 1k x (b), 5k x (c) e 15k v (d).



(a)

(b)

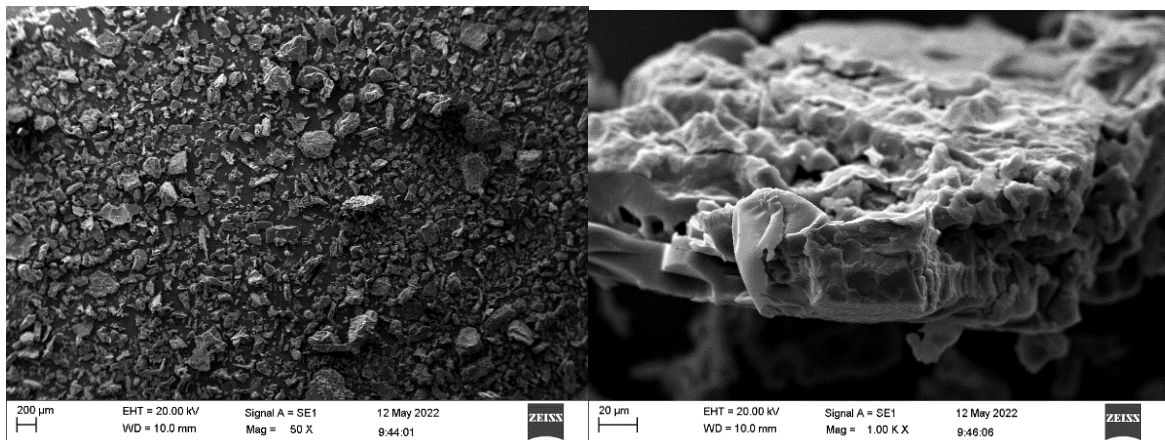


(c)

(d)

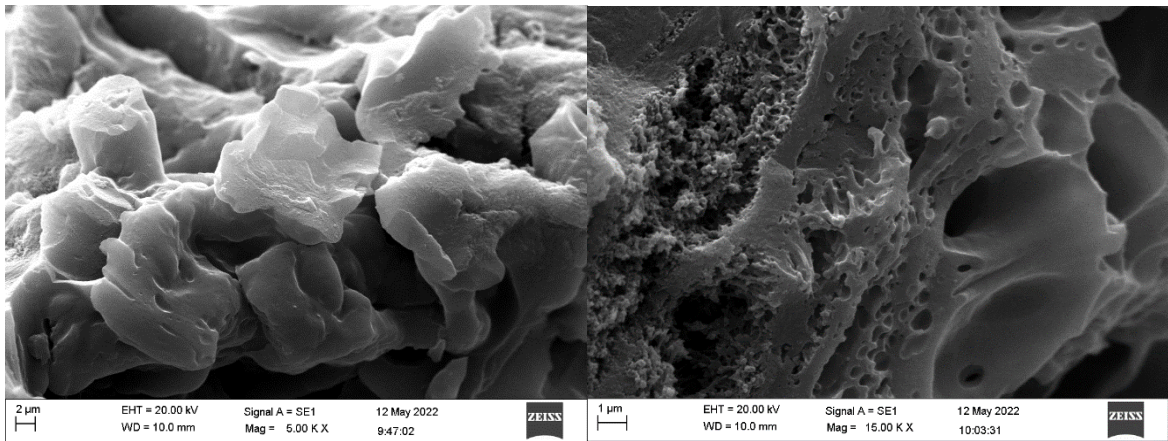
Fonte: Do autor.

Figura 40 – MEV da amostra CCSSZnCl₂ em 50x (a), 1k x (b), 5k x (c) e 15k v (d).



(a)

(b)

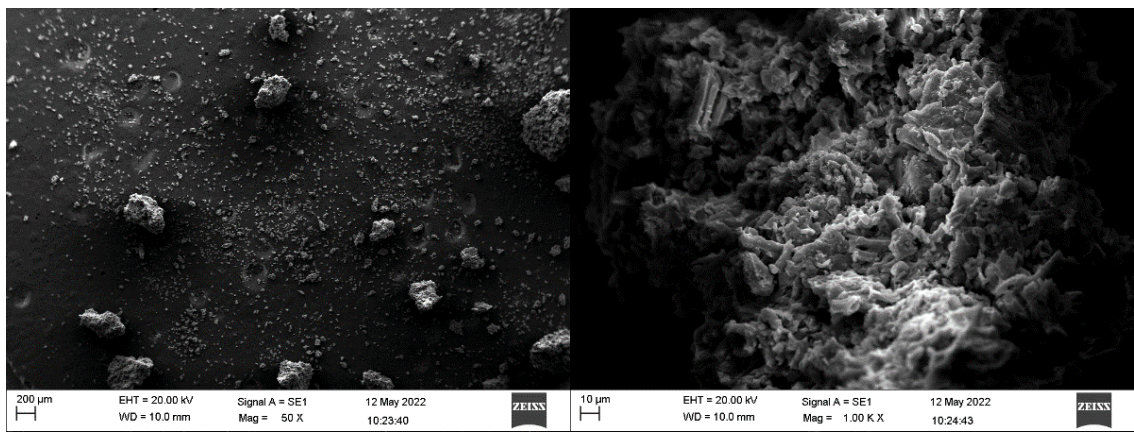


(c)

(d)

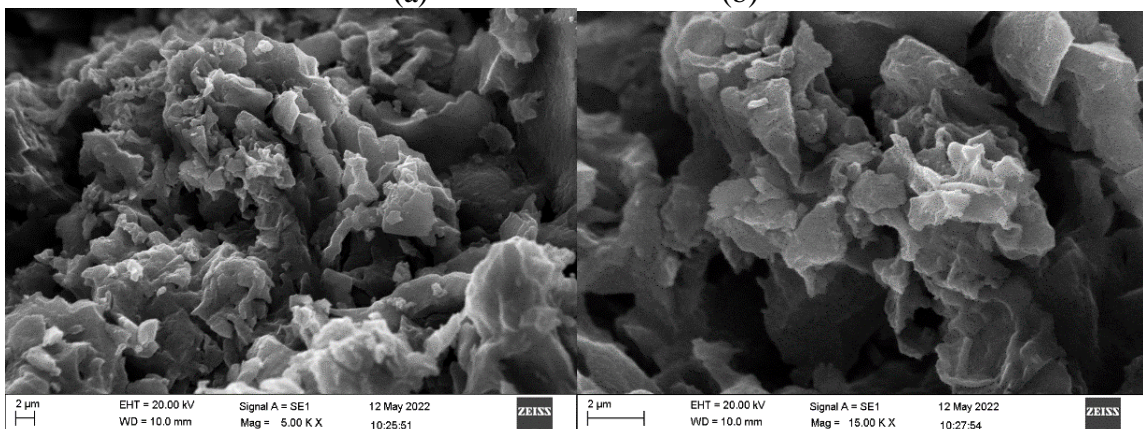
Fonte: Do autor.

Figura 41– MEV da amostra CCSSUM em 50x (a), 1k x (b), 5k x (c) e 15k v (d).



(a)

(b)

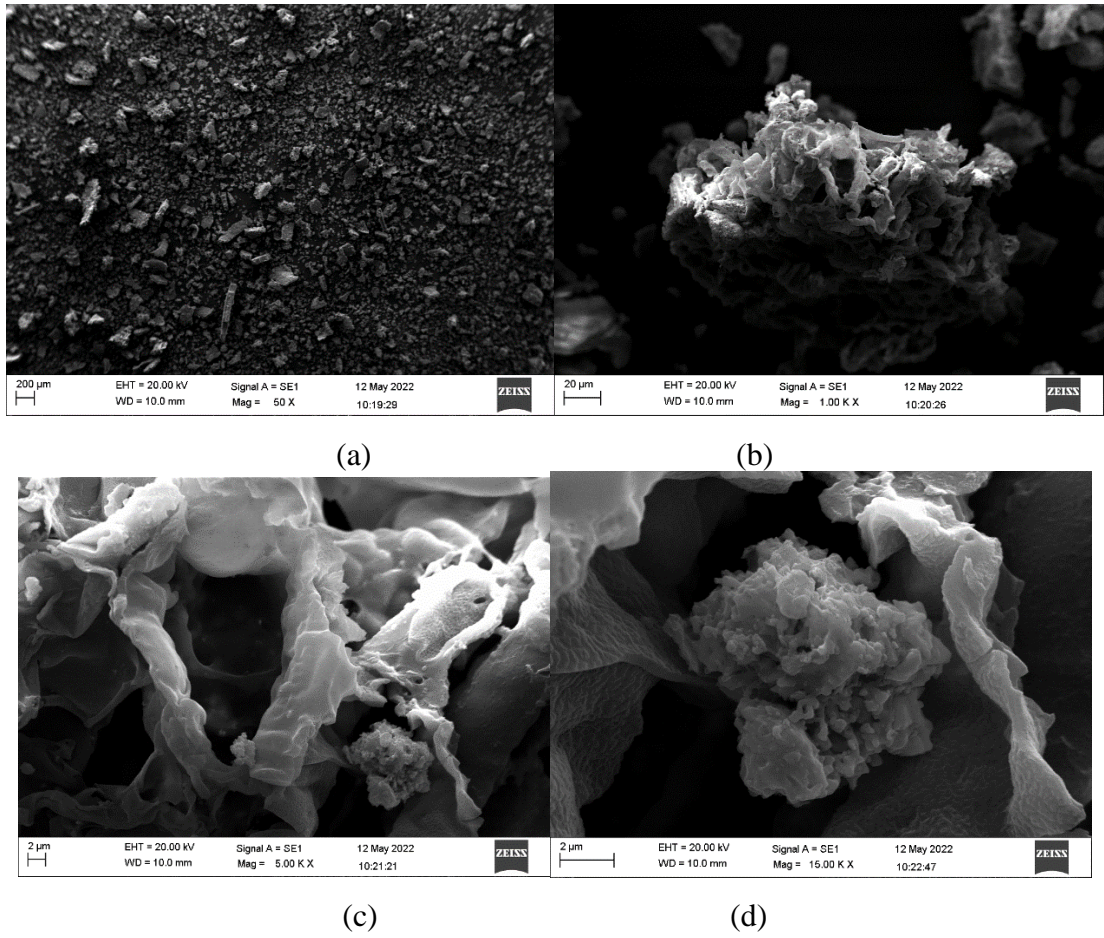


(c)

(d)

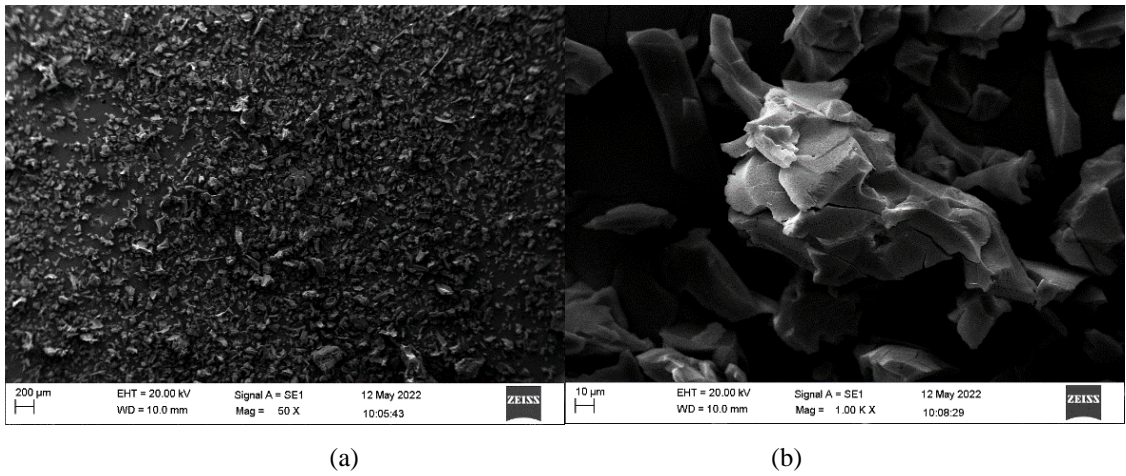
Fonte: Do autor.

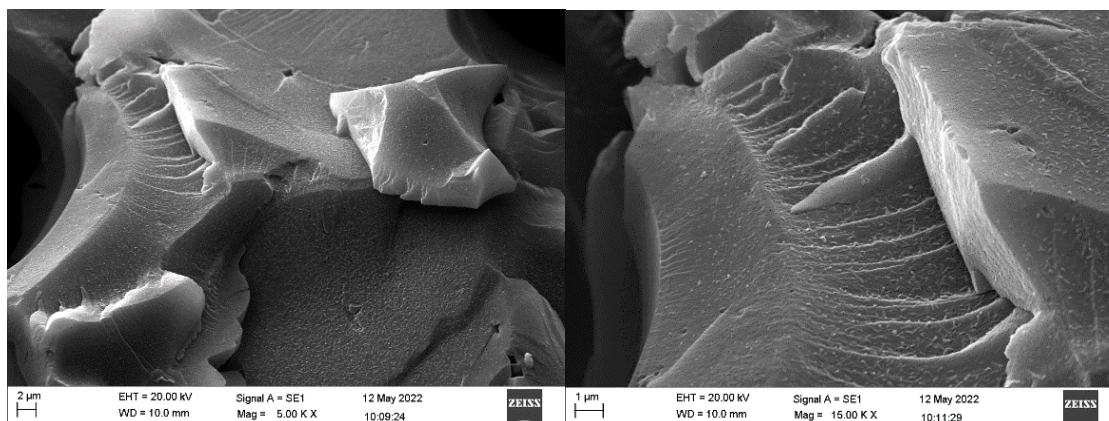
Figura 42 – MEV da amostra CCSSNb₂O₅ em 50x (a), 1k x (b), 5k x (c) e 15k v (d).



Fonte: Do autor.

Figura 43 – Mev da amostra CSLnU em 50x (a), 1k x (b), 5k x (c) e 15k v (d).





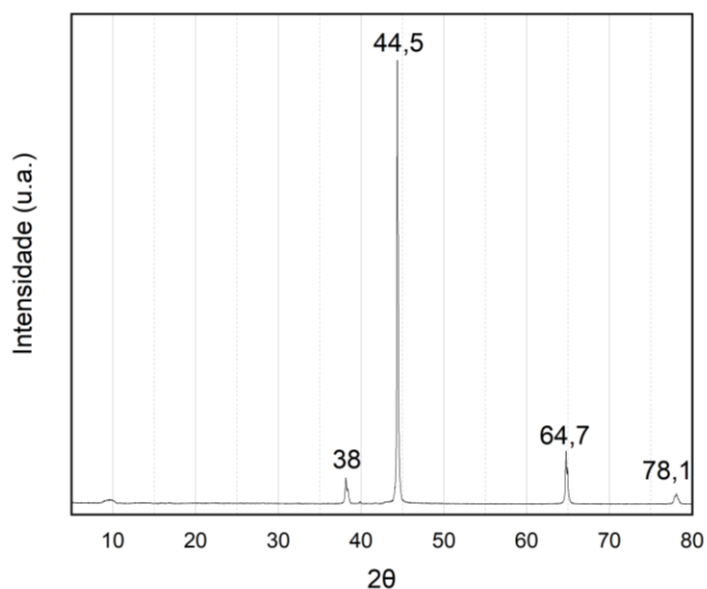
(c)

(d)

Fonte: Do autor.

Referente as caracterizações, o DRX foi utilizado para as amostras de carvão e lignina realizando um comparativo antes e após a sulfonação e conhecer um pouco mais sobre a estrutura cristalina das amostras, bem como os parâmetros de rede. Para os difratogramas na Figura 34 seguir, picos na região de 38° , $44,5^\circ$, $64,7^\circ$ e $78,1^\circ$ são referentes ao porta amostras.

Figura 44 – Difratograma do porta amostras.

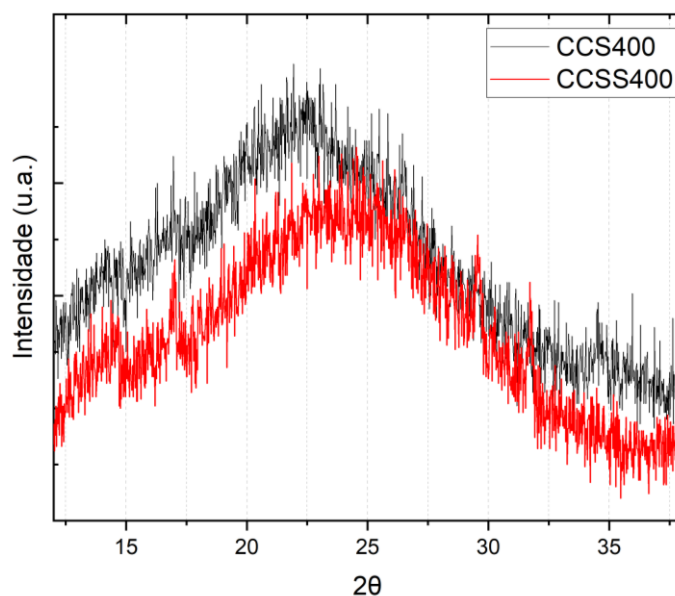


Fonte: Do autor

Para os difratogramas das amostras, foi delimitado como região 2θ de interesse entre 10° e 40° , os difratogramas do CCS e Ln antes e após a sulfonação são apresentados a seguir:

Carvão de casca de soja sulfonado

Figura 45 – Difratoograma do carvão CCS400 antes e após a sulfonação.

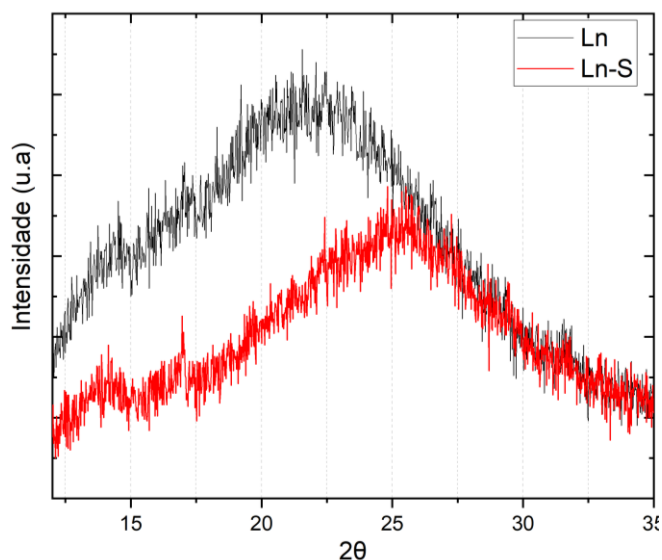


Fonte: Do autor

O difratograma apresenta a presença de uma banda na região de $2\theta = 23^\circ$ característica de estruturas não cristalinas tipicamente observadas em carvões (CHENG *et al.*, 2012). Após a sulfonação, observa-se a redução e deslocamento da banda para região de $2\theta = 25^\circ$.

Lignina sulfonada

Figura 46 – Difratoograma da Ln antes e após a sulfonação.

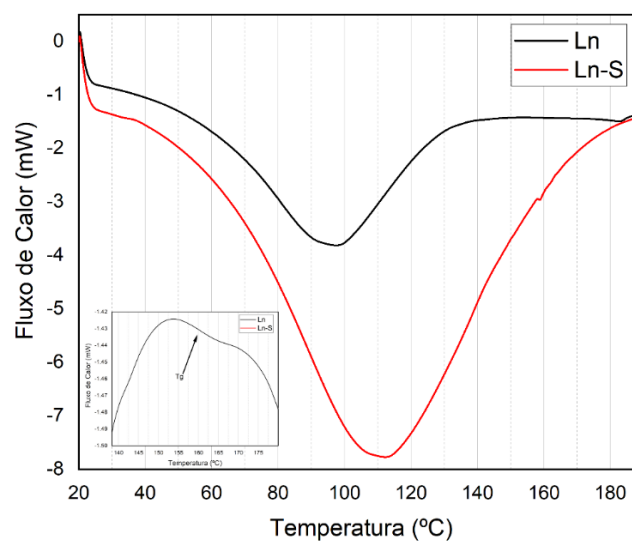


Fonte: Do autor

A Ln apresenta uma banda em torno de $2\theta = 21^\circ$ relacionado a sua estrutura amorfa (GOMIDE *et al.*, 2020). Após a sulfonação, observa-se a redução e deslocamento da banda para $2\theta = 26^\circ$.

Embora observa-se a alteração na banda de região amorfa nas amostras de carvão e Ln, a técnica de DRX não foi conclusiva para obtenção de mais informações sobre as amostras, visto que durante o processo de lavagem dos CCSS's e Ln-S, há uma perda de fragmentos hidrossolúveis que são arrastados com a água de lavagem, o que pode resultar nas mudanças apresentadas nos difratogramas.

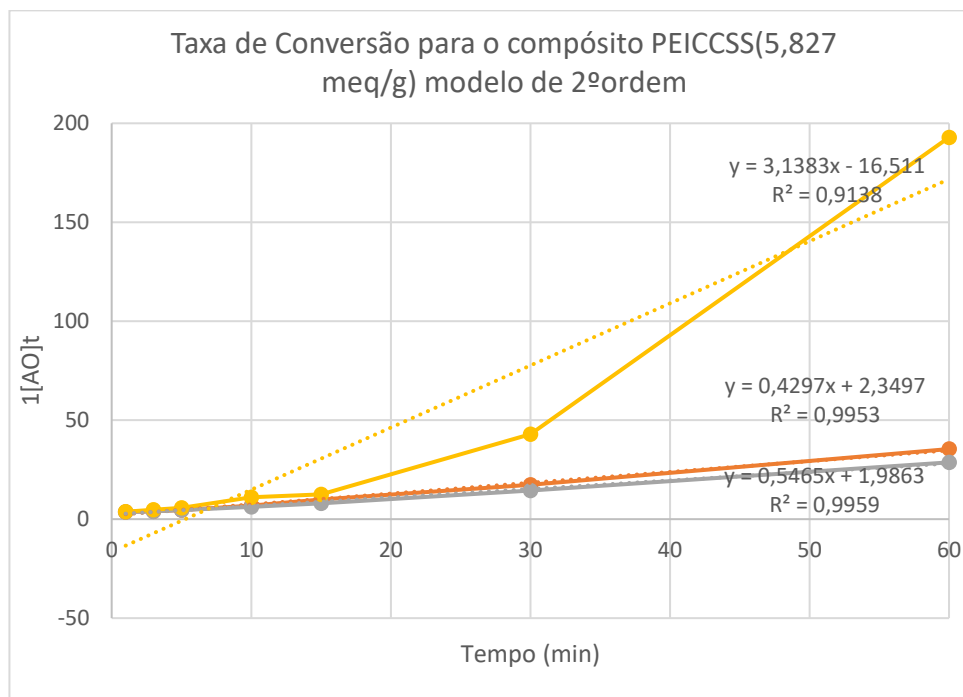
As curvas de DSC das amostras de Ln antes e após a sulfonação são apresentadas na Figura 47 a seguir:

Figura 47 – DSC da Ln antes e após a sulfonação.

Fonte: Do autor.

A lignina é uma macromolécula amorfa que possui ponto de transição vítrea (T_g) variando entre 130-190 °C dependendo de sua origem e tipo de isolamento, sendo que a umidade e a massa molecular também alteram a T_g da lignina, quanto maior a quantidade de água adsorvida menor a T_g e quanto maior a massa molecular, maior a T_g da Ln (KLOCK, 2013). Observa-se uma variação entálpica em 160 °C, situado na faixa de obtenção de T_g da lignina, a variação sugere um relaxamento da estrutura e possivelmente a T_g da amostra (SILVA, 2019). Também se observa um fluxo endotérmico maior na amostra sulfonada, decorrente da presença de água adsorvida.

Figura 48 – Taxa de conversão para o compósito PEICCSS(5,827 meq/g) modelo de 2º ordem



Fonte: Do autor.

A cinética de segunda ordem utiliza o inverso do valor da concentração para possível linearização, porém, o inverso de um valor não lineariza necessariamente uma função em um gráfico, em certos casos, a transformação inversa pode resultar em uma relação mais linear entre as variáveis envolvidas. A linearização de uma função é o processo de transformar uma relação não-linear em uma relação linear, especialmente quando se deseja simplificar cálculos ou analisar a relação entre variáveis. No caso exemplificado pelo modelo de segunda ordem (Figura 48), observa-se que há valores destoantes de $1/[AO]_t$ principalmente quando comparado próximo o tempo de 60 minutos, portanto, mesmo observando valores de R^2 próximos ao modelo de primeira ordem, considerou-se optar mais adequado o modelo de primeira ordem.