

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

HENRIQUE DE ARAUJO SOBREIRA

**PREPARAÇÃO DE CATALISADORES PARA REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO
DO ÁCIDO OLEICO BASEADOS EM MATRIZES POLÍMICAS SULFONADAS
POLI(1-FENILETILENO) (PS) E POLI(1-CLOROETILENO) (PVC)**

**UBERLÂNDIA
MARÇO DE 2016**

HENRIQUE DE ARAUJO SOBREIRA

**PREPARAÇÃO DE CATALISADORES PARA REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO
DO ÁCIDO OLEICO BASEADOS EM MATRIZES POLÍMERICAS SULFONADAS
POLI(1-FENILETILENO) (PS) E POLI(1-CLOROETILENO) (PVC)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Rosana Maria Nascimento de Assunção

UBERLÂNDIA
MARÇO DE 2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

S677p
2016

Sobreira, Henrique de Araujo, 1982-

Preparação de catalisadores para reações de esterificação do ácido oleico baseados em matrizes poliméricas sulfonadas POLI(1-FENILETILENO) (PS) e POLI(1-CLOROETILENO) (PVC) / Henrique de Araujo Sobreira. - 2016.

72 f. : il.

Orientador: Rosana Maria Nascimento de Assunção.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Catalisadores - Teses. 3. Polímeros - Teses. 4. Esterificação (Química) - Teses. I. Assunção, Rosana Maria Nascimento de. II. Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 233/PPQUI.

DATA: 28/03/2016

DISCENTE: Henrique de Araujo Sobreira

MATRÍCULA: 11322QMI004

TÍTULO DO TRABALHO: Preparação de catalisadores para produção de biodiesel baseados em matrizes poliméricas sulfonadas: PS Poli(1-fenil-etileno) e PVC Poli(1-cloro-etileno).

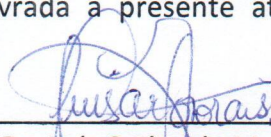
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

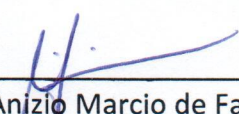
LINHA DE PESQUISA: Físico-química de macromoléculas e coloides

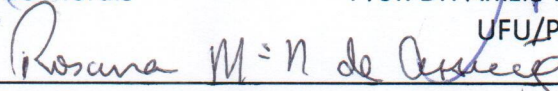
PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Modificação química de polímeros descartados visando a produção de materiais por introdução de novos grupos funcionais.

Às oito horas e trinta minutos do dia vinte e oito de março do ano dois mil e dezesseis, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, Bloco 5I, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Luís Carlos de Moraes, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Anizio Marcio de Faria e Rosana Maria Nascimento de Assunção, da Faculdade de Ciências Integradas do Pontal, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(a) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em seqüência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será Preparação de catalisadores para reações de esterificação do ácido oleico baseado em matrizes poliméricas sulfonadas poli-(1-Fenil-etileno) (PS) e Poli(1-cloro-etileno) (PVC)

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 11 horas e 25 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.


Prof. Dr. Luís Carlos de Moraes
UFTM


Prof. Dr. Anizio Marcio de Faria
UFU/Pontal


Orientador(a): Prof^a Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção – UFU/Pontal

AGRADECIMENTOS

À DEUS que, por todos os dias, esteve no meu lado me fortalecendo para a realização deste trabalho.

A minha eterna namorada Dayane, que me incentivou sempre me apoiando com muito amor, paciência e compreensão nos momentos mais difíceis dessa longa jornada.

Aos meus filhos, Natália e Pablo, que por muitas vezes sentiram minha falta, mas souberam compreender a minha ausência.

À minha mãe e irmã que muito me apoiaram e sempre cuidou de mim com muito carinho em suas orações.

Ao meu amigo - irmão Sizenando Júnior e sua esposa Luciana, pelo apoio, paciência e disponibilidade para me ajudar no período que mais precisei.

À prof^a Dr^a Rosana Nascimento Maria de Assunção (FACIP/UFU), pela orientação neste trabalho, que além de compartilhar comigo sua experiência acadêmica, me ajudou muito nos momentos difíceis da execução deste trabalho.

Ao prof. Dr. Daniel Pasquini (IQ/UFU), que aceitou o meu pedido de orientação e co-orientação e pelas discussões ao longo da execução do trabalho.

Ao prof. Dr. Luis Carlos Morais (UFTM), pela contribuição das análises.

Ao técnico do laboratório Multi-Usuários Roni Marcos dos Santos, que sempre prontificou em me ajudar com os equipamentos do laboratório.

Aos amigos, Ana Paula, Helena, Magayver e Sidney, pelas discussões, colaboração no laboratório e nas análises.

Aos amigos do grupo de pesquisa pela companhia e o apoio na realização do trabalho.

Aos amigos do IFTM – campus Ituiutaba, que me incentivaram e me apoiaram nessa jornada.

A todos que contribuíram com a minha formação acadêmica.

Ao programa de Pós-Graduação pela oportunidade concedida.

Resumo

A modificação química de matrizes poliméricas é um caminho alternativo para alteração de suas propriedades de superfície. A introdução de grupos sulfônicos em polímeros altera suas propriedades como adesão, molhabilidade, atividade catalítica entre outras. Este trabalho descreve a produção de sólidos poliméricos ácidos baseados na modificação química do Poli(1-feniletileno) (PS) e do Poli(1-cloroetileno) (PVC) pela introdução de grupos sulfônicos e a aplicação destes polímeros como catalisadores na reação de esterificação do ácido oleico com metanol. Os materiais modificados foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, análise elementar e titulação ácido-base dos grupos ácidos. Todas as técnicas confirmaram as modificações químicas e a existência de enxofre associado a grupos sulfônicos. Os polímeros modificados tiveram excelente desempenho na reação de esterificação do ácido oleico com o metanol atingindo um grau de conversão superior a 90% para todos os polímeros estudados (PS e PVC modificados (5% m/m)), com uma proporção mássica entre ácido oleico:metanol 1:10 e temperatura de 100 °C. O melhor desempenho foi observado para o catalisador PVC modificado (PVCS) que apresentou baixo grau de inchamento durante as reações sendo recuperado por filtragem diferente do observado para o Poliestireno sulfonado (PSS). Diante destes fatos o PVCS foi empregado como catalisador na reação de esterificação do ácido oleico em diferentes tempos e diferentes temperaturas para obtenção dos parâmetros cinéticos da reação. Os dados experimentais apresentam um bom ajuste para modelo pseudo-homogêneo de segunda ordem e valor de energia de ativação igual a 41,12 kJ mol⁻¹, valor inferior ao encontrado na literatura para a reação não catalisada, 68,65 kJ mol⁻¹. O PVC modificado quimicamente (PVCS) apresenta boa atividade catalítica após o reuso por 3 vezes, apresentando uma pequena diminuição no terceiro ciclo, mas com uma conversão de cerca de 78%. Os resultados mostram que o sólido polimérico ácido apresenta boa estabilidade química para aplicação de reações de esterificação de importância comercial com possibilidade de aplicação na produção de biodiesel. As vantagens no emprego deste sistema são o aumento da velocidade da reação em cerca de 150 vezes para estas condições de ensaio, a substituição do ácido sulfúrico como catalisador por este ser ambientalmente desfavorável, potencialmente mais corrosivo e a possibilidade de reuso do polímero por vários ciclos.

Palavras chaves: PS. PVC. Modificação Química. Catalisadores poliméricos sólidos ácidos. Capacidade de troca iônica.

Abstract

Chemical modification of polymer matrices is an alternative way to change its surface properties. The introduction of sulfonic acid groups in polymer matrices alter properties such as adhesion, wettability, biocompatibility, catalytic activity, among others. This paper describes the preparation of polymeric solid acid based on the chemical modification of poly (1-fenietileno) (PS) and Poly (1-chloroethylene) (PVC) by the introduction of sulfonic acid groups and the application of these polymers as catalysts in the esterification reaction of oleic acid with methanol. The modified materials were characterized by Infrared Spectroscopy, Elemental Analysis and titration acid-base of the acid groups. All techniques confirmed the chemical changes and the presence of sulfur associated with sulfonic acid groups or sulfates. The modified polymers excellent performance in the esterification reaction of oleic acid with methanol a degree of conversion higher than 90% for all investigated polymers (modified PS and PVC (5% w / w)), with a mass ratio of oleic acid: methanol 1:10 to 100 ° C. The best performance was observed for the modified PVC catalyst (PVCS) which showed low degree of swelling during the reactions is recovered by filtration different from that observed for polystyrene sulfonate (PSS). Given these facts, the PVCS was employed as a catalyst in the esterification reaction of oleic acid in different times and different temperatures to obtain the kinetic parameters of the reaction. Experimental data show a great fit for pseudo-homogeneous model of second order and activation energy value of 41.12 kJ mol⁻¹, below that found in the literature for the uncatalyzed reaction, 68.65 kJ mol⁻¹. The PVCS exhibits good catalytic activity for 3 times of reuse, with a slight decrease in the third cycle, but with a conversion of about 78%. The results show that solid polymeric acid has good chemical stability for the application in esterification reaction of commercial importance with possible application in the biodiesel production. The advantages in use of this system are the increased reaction rate at about 150 times, at these test conditions, the replacement of sulfuric acid as a catalyst for this being the most corrosive and the possibility of reuse of the polymer for several cycles.

Keywords: PS. PVC. Chemical Modification. solid polymeric catalysts acids. ion exchange capacity

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGL	Ácido Graxo Livre
PSS	Poliestireno Sulfonado
PVCS	PVC desidroclorado sulfonado
OS	Poli(1-feniletileno), Poliestireno
PVC	Poli(1-cloroetileno)
PEG	Poli(etileno-glicol)
ANP	Agência Nacional do Petróleo
PNPB	Programa Nacional de Produção de Biodiesel
AO	Ácido oleico
Me	Metanol
OM	Oleato de Metila
THF	Tetraidrofurano
DPVC	PVC desidroclorado
CTI	Capacidade de Troca Iônica
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
IV	Infravermelho
TGA	Termogravimetria
SCER	“Sulfonated Cation Exchange Resins” (resina de troca iônica ácida com superfície sulfonada)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema da reação de sulfonação do poliestireno: (A) formação do acetilsulfato e (B) sulfonação do PS.....	13
Figura 2 – Nitração do PVC usando NaNO_2 e redução usando hidrazina (Pd 10% C).....	14
Figura 3 – Mecanismo de esterificação de ácidos graxos.....	18
Figura 4 – Transesterificação de óleo vegetais. O R representa grupamentos alquila contendo média de 18 a 22 carbonos e R1 é o grupamento alquila do álcool utilizado como agente de transesterificação	19
Figura 5 – Processo de transesterificação: (i) Produção de íons alcóxidos (ii) Mecanismo de transesterificação alcalina de óleos vegetais.	20
Figura 6 – Mecanismo de transesterificação ácida de óleos vegetais.....	20
Figura 7 – Reação secundária na produção do biodiesel (i) reação de saponificação e (ii) formação ácido graxo a partir de hidrólise.	22
Figura 8 – Protonação do grupo carbonila de materiais graxos por um ácido de Brønsted-Lowry.....	23
Figura 9 – Interação ácido-base entre o grupo carbonila com o sítio ácido de um catalisador de Lewis. “L” representa um sítio ácido de Lewis.	24
Figura 10 – Interação ácido-base entre o álcool utilizado como agente de transesterificação e o sítio básico de um catalisador de Lewis. “B” representa um básico ácido de Lewis.....	24
Figura 11 – Reação de esterificação do ácido oleico e metanol	25
Figura 12 – Reator Parr utilizado para a reação de esterificação	34
Figura 13 – Mecanismo proposto para a sulfonação do poliestireno (PS) na formação do poliestireno sulfonado (PSS).....	36
Figura 14 – Espectro na região do Infravermelho: (—) PS – 5%, (—) PSS – 10% (—) PSS 15%. (a) Região entre 4000 a 400 cm^{-1} . (b) Região entre 1800 a 400 cm^{-1}	38
Figura 15 – (a) curva termogravimétrica (10°C.min ⁻¹ , nitrogênio) e (b) curva DTG do poliestireno sulfonado (amostra PSS -15%).	40
Figura 16 – curva termogravimétrica (10°C.min ⁻¹ , nitrogênio) de PSS com diferentes graus de sulfonação, (a) 15%, (b) 10% e (c) 5%.	40
Figura 17 – Esquema da reação de desidrocloreção do PVC, formação do DPVC.	41
Figura 18 – Mecanismo de desicloreção do PVC por eliminação.....	42
Figura 19 – Processo de substituição nucleofílica do PVC	42
Figura 20 – Espectro de infravermelho do PVC e DPVC. Região entre 4000 a 400 cm^{-1}	42
Figura 21 – Espectro de infravermelho da amostra de PVCS após o processo de sulfonação. Região entre 4000 a 400 cm^{-1}	44
Figura 22 – Espectro de infravermelho de PVC, DPVC e PVCS. Região entre 4000 a 400 cm^{-1}	45
Figura 23 – Representação esquemática da modificação química do PVC.....	47
Figura 24 – Curva termogravimétrica para o PVC não modificado, PVCD e PVCS1 e PVCS2.....	48
Figura 25 – Estrutura química do Ácido Octadec-9-enóico (ácido oleico).....	50
Figura 26 – Taxa de conversão da reação de esterificação em função da proporção mássica de ácido oleico:metanol.	51

Figura 27 – Grau de conversão da reação de esterificação do ácido oléico com metanol utilizando catalisadores poliestireno sulfonado e policloreto de vinila modificado nas condições de 1:10 (óleo/álcool), 5% (m/m) a 100°C.	52
Figura 28 – Comparação dos espectros de infra-vermelho da esterificação via metílica utilizando o PSS – 5 (100°C, 6 horas): (—) Ácido Oléico; (—) Oleato de Metila. Região entre 4000 a 450 cm ⁻¹	53
Figura 29: Comparação dos espectros de infra-vermelho oleato de metila, produto da esterificação via metílica utilizando os catalisadores PSS – 5 , PSS 10, PSS 15 e PVCS. (1:10 (óleo/álcool), 5% (m/m) a 100 °C).	54
Figura 30 - Determinação da constante de velocidade para a reação de 1° ordem de esterificação do ácido oleico e metanol para diferentes catalisadores. Condições da reação: 100 °C; 1:10 (m _{ácido} /m _{álcool}); 5% (m/m) de catalisador.....	56
Figura 31 – Determinação da constante de velocidade para a reação de 2° ordem de esterificação do ácido oleico e metanol para diferentes catalisadores. Condições da reação: 100 °C; 1:10 (m _{ácido} /m _{álcool}); 5% (m/m) de catalisador.....	57
Figura 32 – Grau de conversão da reação de esterificação do ácido oleico com metanol utilizando policloreto de vinila modificado 5% (m/m) nas condições de 1:10 (óleo/álcool), e diferentes temperaturas.	59
Figura 33 – Determinação da constante de velocidade para a reação de 1° ordem para diferentes temperaturas, utilizando o PVCS como catalisador. Condições: (100 °C, 1:10 (m _{ácido} /m _{álcool}), 5%)	61
Figura 34 – Determinação da constante de velocidade para a reação de 2° ordem para diferentes temperaturas, utilizando o PVCS como catalisador. Condições (100 °C, 1:10 (m _{ácido} /m _{álcool}), 5%)	61
Figura 35 – Aplicação da equação linearizada de Arrhenius, lnK versus 1/T (Valores das constantes aplicando o modelo de ordem 2).	62
Figura 36 – Reutilização do PVCS na esterificação do ácido oleico com metano (1:10 (óleo/álcool), 5% (m/m) a 100 °C, 6 horas).....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição de ácidos graxos em diferentes óleos e gorduras	17
Tabela 2 – Proporção dos reagentes para a sulfonação do PS	31
Tabela 3 – Valores de porcentagem de sulfonação para amostras PSS obtidos por titulação com NaOH	37
Tabela 4 – Resultados da análise elementar das amostras	45
Tabela 5 – Número de sítios ácidos em diferentes catalisadores poliméricos sulfonados..	49
Tabela 6 – Dados das constantes de velocidade para diferentes catalisadores heterogêneos ácidos	57
Tabela 7 – Parâmetros cinéticos de diferentes catalisadores	62
Tabela 8 – Parâmetros cinéticos de diferentes catalisadores na utilização da reação de esterificação do metanol e ácido oleico	64
Tabela 9 – Propriedades Físico-Química do PSS e PVCS na esterificação do ácido oleico e metanol.....	65

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	12
2.1.1	Modificação química do PS.....	12
2.1.2	Modificação química do PVC.....	13
2.2	BIOCOMBUSTÍVEIS.....	15
2.3	BIODIESEL.....	16
2.3.1	Produção de Biodiesel.....	17
2.3.1.1	Esterificação.....	18
2.3.1.2	Transesterificação.....	19
2.3.2	Catalisadores na produção de Biodiesel.....	21
2.3.2.1	Catálise Homogênea.....	22
2.3.2.2	Catálise Heterogênea.....	22
2.4	ESTUDO DE PARÂMETROS CINÉTICOS DAS REAÇÕES.....	25
2.4.1	Lei da velocidade.....	25
2.4.2	Determinação da ordem de reação.....	26
2.4.2.1	Reação de Primeira ordem.....	27
2.4.2.2	Reação de ordem superior ou de ordem fracionária.....	28
2.4.2.3	Estudo do parâmetro cinético para a esterificação utilizando catalisadores ácidos heterogêneos.....	28
3	OBJETIVO.....	30
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	31
4.1	OBTENÇÃO DE CATALISADORES SULFÔNICOS.....	31
4.1.1	Sulfonação do poliestireno.....	31
4.1.2	Desidrocloração e sulfonação do PVC.....	31
4.2	DETERMINAÇÃO DO GRAU DE SULFONAÇÃO.....	32
4.3	DETERMINAÇÃO DA TROCA IÔNICA.....	32
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	33
4.4.1	Análise Elementar.....	33
4.4.2	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR.....	33
4.4.3	Estabilidade Térmica.....	33

4.5	AVALIAÇÃO DOS POLÍMEROS MODIFICADOS COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS	33
4.5.1	Esterificação via catálise ácida	33
4.5.2	Índice de acidez e % conversão	34
4.5.3	Reutilização dos catalisadores	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1	POLIESTIRENO SULFONADO	36
5.1.1	Reação de sulfonação do PS	36
5.1.2	Caracterização da Estabilidade Térmica do PSS	39
5.2	MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO PVC	41
5.2.1	Caracterização Térmica do PVC modificado	47
5.3	AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DOS CATALISADORES POLIMÉRICOS ÁCIDOS E DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA OS ENSAIOS	49
5.3.1	Avaliação catalítica dos polímeros ácidos na conversão de ácido oléico a oleato de metila.....	49
5.3.2	Caracterização de FTIR dos produtos da esterificação	53
5.4	DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS	55
5.5	REUTILIZAÇÃO DOS CATALISADORES	63
5.6	PROPRIEDADES E DESEMPENHO DOS CATALISADORES	64
6	CONCLUSÃO	66
7	REFERÊNCIAS	68

1 INTRODUÇÃO

A dependência do petróleo e diversos problemas ambientais sobre o uso de seus derivados para a geração de energia é uma das principais preocupações da atual sociedade. A procura de alternativas sustentáveis na produção de energia limpa e renovável é cada vez mais atrativa e necessária.

Uma alternativa é o Biodiesel, conhecido como combustível verde, é produzido pela transesterificação de óleos vegetais e/ou gorduras de origem animal ou pela esterificação de ácidos graxos, empregando álcoois mono-hidroxilados de cadeia curta na presença de catalisadores homogêneos, heterogêneos ou enzimáticos (CORDEIRO et. al., 2011). Possui vários benefícios: atóxico, biodegradável, baixa emissão de gases que agridem o meio ambiente, entre outros (CORDEIRO et. al., 2011; RAMOS et. al., 2011; CHOUHAN; SARMA, 2011; ABBASZAADEH et. al., 2012).

No processo de produção, a seleção apropriada do catalisador é um parâmetro necessário que interfere diretamente na seletividade da reação e conseqüentemente sua eficiência. A utilização de catalisadores heterogêneos ácidos no processo de esterificação de matérias-primas que possuem elevada concentração de ácido graxo livre (AGL) tem sido largamente estudada (CORDEIRO et. al., 2011; ABBASZAADEH et. al., 2012) como alternativa no processo convencional da produção do Biodiesel.

Uma proposta interessante é a modificação química de polímeros inertes pelo processo de sulfonação, produzindo sítios ativos ácidos (MACHADO, 2010; FILHO, 2008)) para o estudo de catálise na reação de esterificação. Assim, esse tipo de catalisador pode ser estudado para a obtenção das condições e/ou otimização utilizando os parâmetros cinéticos para a avaliação da viabilidade econômica do processo de produção (CHAI et. al., 2014; ILGEN, 2014).

Por estes motivos este trabalho tem como finalidade produzir materiais ácidos com atividade catalítica baseado no emprego do poliestireno sulfonado (PSS) e policloreto de polivinila sulfonado (PVCS). Estes materiais foram testados e avaliados como catalisadores em reações de esterificação do ácido oleico com o metanol.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

O desenvolvimento de tecnologia relacionada a funcionalização superficial de polímeros tem recebido grande atenção devido sua relevância do ponto de vista da produção de uma variedade de materiais com novas funções. Para aplicação de polímeros na indústria, propriedades superficiais como adesão, molhabilidade, transparência, lubrificação e biocompatibilidade são altamente desejadas, uma vez que a maior parte das matrizes poliméricas convencionais é hidrofóbica e inerte. Várias técnicas têm sido empregadas na modificação de polímeros sendo que as mais comuns envolvem o emprego de reações químicas, tratamentos com descargas elétricas, bombardeamento da superfície com feixe de íons, irradiação da superfície, deposição e incorporação de metais e tratamento térmico (SRIVASTAVA et. al., 2006).

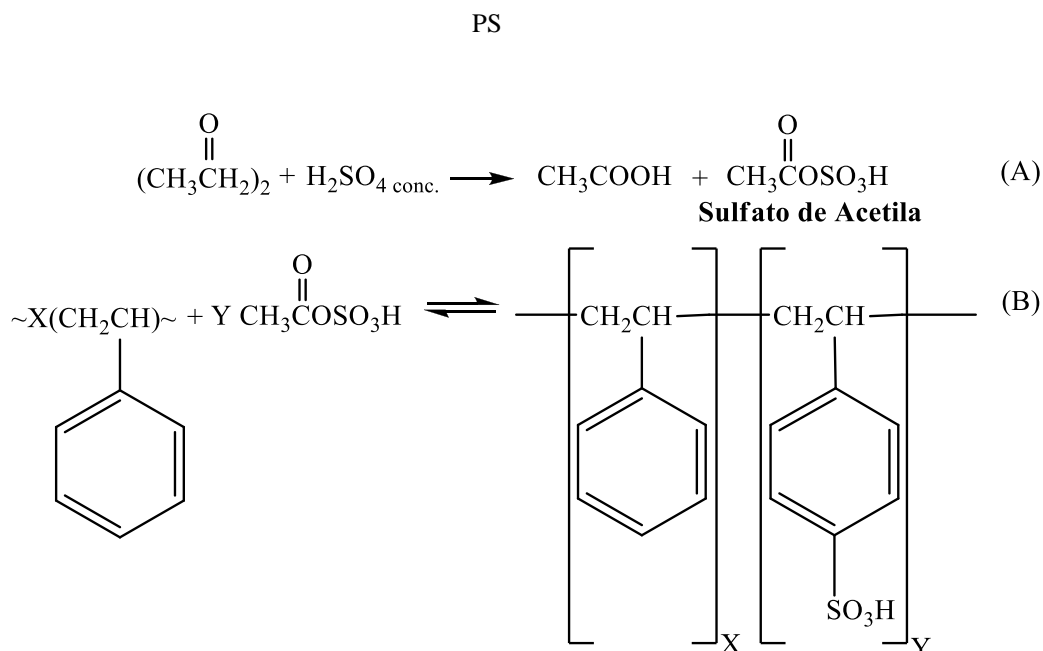
Dentre as técnicas empregadas, as reações químicas estão entre os processos mais comuns sendo que a sulfonação é um dos procedimentos mais empregados e de maior eficiência, uma vez que muda a superfície antes hidrofóbica para uma superfície hidrofílica pela introdução dos grupos sulfônicos. Um dos aspectos importantes relativo a sulfonação é a possibilidade de criar membranas iônicas altamente condutoras (WU et. al., 2006), que podem ser empregadas em dispositivos eletrônicos como separadores em baterias (SUN et. al., 2014) e na área médica como membranas na terapia de hemodiálise devido a excelente biocompatibilidade adquirida com a presença dos grupos sulfônicos (MA et. al., 2007). A sulfonação inclui vários métodos comuns de reação como o tratamento com SO_3 gasoso, ácido sulfúrico fumegante e ácido sulfúrico concentrado a quente (KUCERA; JANCAR, 1998). Considerando os reagentes citados a espécie reativa é o SO_3 em todos os casos. Outros processos incluem a produção de uma espécie reativa o acetilsulfato através da reação entre anidrido acético e ácido sulfúrico concentrado (KUCERA; JANCAR, 1998).

2.1.1 Modificação química do PS

Para a modificação química de polímeros aromáticos como Poli(1-Feniletileno) (iremos tratar com o nome usual, poliestireno) o PS, usando reações de sulfonação, já são bem descritos na literatura (KUCERA; JANCAR, 1998; CARVALHO; CURVELO, 2003; MARTINS et. al., 2003). A reação ocorre por adição eletrofílica à dupla ligação do anel aromático, as reações envolvidas durante a sulfonação do poliestireno estão apresentadas na Figura 1. Este processo tem sido empregado de forma eficiente para modificação química de poliestireno com a produção de um derivado solúvel em água e membranas sulfonadas pouco

solúveis em água dependendo do grau de sulfonação (CARVALHO; CURVELO, 2003; BRANDÃO et. al., 2005).

Figura 1: Esquema da reação de sulfonação do poliestireno: (A) formação do acetilsulfato e (B) sulfonação do



(MARTINS et. al., 2003).

As reações de sulfonação por via heterogênea ou homogênea vêm sendo particularmente empregadas na modificação de poliestireno de copos, bandejas e poliestireno expandido descartado (FILHO et. al., 2005; BRANDÃO et. al., 2005; LANDIM et. al., 2007). A compreensão dos mecanismos envolvidos e aplicações são diversas, como na construção civil, como aditivo em argamassas e concretos (ROYER et. al., 2005); tratamento de água e esgoto (LANDIM et. al., 2007; FILHO et. al., 2008). Nesta proposta, o PS é um dos polímeros estudados visando a produção de um catalisador sólido ácido para reações de esterificação.

Para tanto, a porcentagem de sulfonação deverá ser baixa, inferior a 20% para que o polímero não seja solúvel em água ou em outros solventes que participem da reação de esterificação do ácido oleico com metanol.

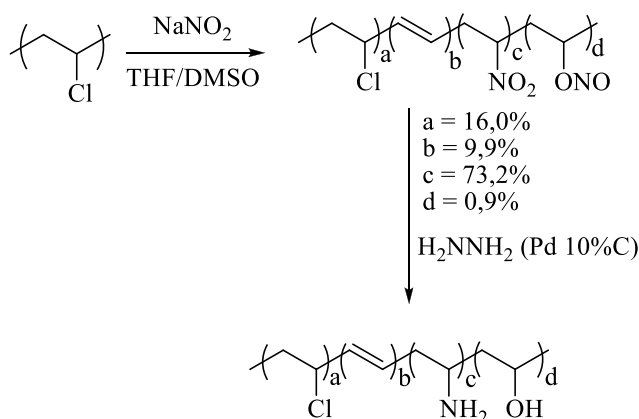
2.1.2 Modificação química do PVC

A estrutura química do Poli(1-cloroetileno), neste trabalho será citado com a nomenclatura usual de policloreto de vinila. O PVC favorece vários processos de modificação química com destaque para reações de substituição nucleofílica dos átomos de cloro. Apesar

de polímeros halogenados, como PVC, apresentar uma estrutura semelhante aos haletos de baixa massa molecular, alguns fatores importantes influenciam a ocorrência de reações de eliminação, com a produção de um material de coloração escura (MACHADO; FILHO; et. al., 2010). Diferenças físicas tais como massa molecular, a força das interações entre as macromoléculas em solução, o uso de diferentes solventes nucleofílicos e as diferenças das polaridades dos polímeros influenciam o processo de modificação química do PVC por substituição nucleofílica (NUNES et. al., 2002). Processos de modificação com a introdução de novos grupos funcionais dependem do tipo de reagente empregado e do controle das reações laterais como a desidrocloração e o possível intercruzamento durante a síntese (NUNES et. al., 2002). Reações entre o PVC e tiofenóis aromáticos bifuncionais requerem controle do processo de desidrocloração. A bifuncionalidade da molécula evita a ocorrência de entrecruzamento durante a síntese (HERRERO et. al., 2002). Modificação superficial seletiva também pode ser alcançada com o uso de reagentes como azida sódica e aminotiofenol (SACRISTÁN et. al., 2000).

Outro sistema interessante do ponto de vista da melhora das propriedades superficiais da matriz é a reação do PVC com nitrito de sódio produzindo um intermediário que nitrado que após redução com hidrazina permite a formação de um polímero parcialmente desidroclorado, substituído com grupos amina e hidroxila (BICAK et. al., 2001). A Figura 2 apresenta esquematicamente o processo de modificação química citado.

Figura 2 – Nitração do PVC usando NaNO_2 e redução usando hidrazina ($\text{Pd } 10\% \text{C}$).



(Bicak et. al., 2001)

Embora o processo de desidrocloração possa parecer pouco desejável em relação a modificação química do PVC, este processo realizado em meio aquoso é interessante devido a

liberação do cloro na forma de cloreto. Além disto, o PVC desidroclorado devido as seqüências poliênicas, apresenta propriedades eletroquímicas que permitem seu emprego em baterias recarregáveis com alta densidade de energia (GUO et. al., 1999, 2001). Entretanto, o controle da reação de desidrocloração é necessário para evitar a extensa oxidação e formação de ligações cruzadas.

Em estudos anteriores, foi investigado a modificação química do PVC com ácido sulfúrico concentrado empregando o PVC desidroclorado com o sistema PEG/KOH como intermediário de reação (MACHADO; RODRIGUES FILHO; et. al., 2010). O processo de desidrocloração foi adaptado dos trabalhos de Guo e colaboradores (GUO et. al., 1999, 2001), o intermediário desidroclorado apresenta uma estrutura heterogênea da cadeia polimérica com a presença de produtos de eliminação e substituição nucleofílica por grupos hidroxila com pequena oxidação (MACHADO; RODRIGUES FILHO; et. al., 2010). O tratamento do PVC desidroclorado com ácido sulfúrico concentrado leva a formação de um material sulfonado. Um aspecto importante do ponto de vista da aplicação deste material é seu potencial emprego como trocador iônico na forma de pó e como membrana de separação na forma de filmes.

2.2 Biocombustíveis

Conforme o artigo 1º da Lei no 12.490/11 o biocombustível é definido como uma substância derivada de biomassa renovável, tal como biodiesel, etanol e outras substâncias estabelecidas em regulamento da Agência Nacional do Petróleo (ANP), que pode ser empregada diretamente ou mediante alterações em motores a combustão interna ou para outro tipo de geração de energia, podendo substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (BRASIL, 2011).

A utilização dos biocombustíveis como matriz energética aponta um potencial substituto dos carburantes derivados do petróleo, sendo uma alternativa de geração de energia de forma sustentável e a diversificação das fontes de energia (BRASIL, 2015).

No Brasil, o consumo de biocombustível tem aumentado a cada ano, demonstrando um cenário positivo para combustíveis de fontes renováveis, reforçando a importância dos principais biocombustíveis de uso comercial, o etanol e o biodiesel na matriz energética de combustíveis brasileira. Em 2014, houve o aumento de 10,5% de produção de etanol e 17,2% de produção de biodiesel na produção nacional em relação a 2013 (BRASIL, 2015).

2.3 Biodiesel

Biodiesel é um combustível de éster mono-álquil produzido através de óleos usados ou limpos e/ou gorduras animais, onde apresenta propriedades semelhantes ao combustível proveniente do petróleo sendo usado como combustíveis em motores a diesel (BRASIL, 2011).

O aproveitamento de óleos e gorduras e seus derivados como combustível começou no final do século XIX, quando Rudolph Diesel, apresentou o motor abastecido com óleo de amendoim com o rendimento maior que os motores a vapor daquela época. Com o passar do tempo, os motores e os combustíveis foram evoluindo na busca de maior eficiência e menor custo. Os problemas de abastecimento de petróleo no mercado mundial levaram países europeus a busca de soluções viáveis para a substituição do combustível fóssil (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007).

Como resultados, foram desenvolvidos alguns processos de transformação de triglicerídeos e ácidos graxos em combustíveis líquidos, como a transesterificação, esterificação e craqueamento (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007). Os estudos viabilizaram derivados com propriedades físico-químicas, tais como viscosidade e densidade, semelhantes aos combustíveis líquidos usados em motores à combustão a diesel (SUAREZ et. al., 2007).

O Programa Nacional de Produção de Biodiesel (PNPB), lançado em 2004 pelo Presidente da República, e aprovado pela Lei 11.097/05 (BRASIL, 2005), é conhecido como lei do Biodiesel e introduziu o biodiesel como matriz energética brasileira, regulamentando o mercado e sua produção com a finalidade de incentivar o aumento do uso comercial do biodiesel no território nacional (BRASIL, 2005).

Em 2014, a oferta mundial de biodiesel foi de 29,7 milhões de m³. O Brasil é o segundo maior produtor e consumidor de biodiesel (3,4 milhões de m³), atrás somente dos Estados Unidos (4,7 milhões de m³) (BRASIL, 2015). Não há registros significativos de exportação de biodiesel, ou seja, a produção nacional é consumida no mercado interno.

A produção de biodiesel (B100) aumentou 17,2% em 2014, quando comparado com o ano anterior (BRASIL, 2015). Um dos fatores para esse crescimento foi o aumento do percentual da mistura de biodiesel ao óleo diesel, de 5% para 7% no ano de 2014 (BRASIL, 2015) e um mercado que está se estabelecendo no cenário nacional. Segundo Silva (2015), a produção irá aumentar mais de 40% nos próximos anos, com projeções que apontam um crescimento de 9% ao ano até 2023, tornando-se a matriz energética que mais avançará nesse período (SILVA, 2015).

2.3.1 Produção de Biodiesel

Entre as principais fontes de matéria-prima para a produção do biodiesel estão os óleos vegetais, as gorduras animais e óleos residuais oriundos de frituras (RAMOS et. al., 2011). O Brasil é uma extensa área geográfica e o clima favorece uma ampla diversidade de matérias-primas para a produção do Biodiesel. Inúmeros são os óleos que são estudados, testados para a sua produção (BALAT, 2011). Na tabela 1 são listados a porcentagem de ácidos graxos em diferentes óleos e gordura, onde mostra que o ácido Palmítico, ácido Oleico, ácido Linoleico são os mais comuns.

Tabela 1 – Composição de ácidos graxos em diferentes óleos e gorduras

Matéria-prima	Palmítico (C16:0)	Palmitoleico (C16:1)	Esteárico (C18:0)	Oleico (C18:1)	Linoleico (C18:2)	Linolênico (C18:3)	Outros Ácidos
Milho	6,0	-	2,0	44,0	48,0	-	-
Algodão	28,3	-	0,9	-	13,3	57,5	-
Oliva	14,6	-	-	75,4	10,0	-	-
Palma	42,6	0,3	4,4	40,5	10,1	0,2	1,1
Amendoim	11,4	-	2,4	48,3	32,0	0,9	9,1
Colza	3,5	0,1	0,9	54,1	22,3	-	0,2
Cártamo	7,3	0,1	1,9	13,5	77,0	-	-
Soja	11,9	0,3	4,1	23,2	54,2	6,3	-
Girassol	6,4	0,1	2,9	17,7	72,9	-	-
Sebo	29,0	-	24,5	44,5	-	-	-
Pinhão Manso	14,2	0,7	7,0	44,7	32,8	0,2	-
Óleo de cozinha usado *	3,3	0,1	2,1	79,8	12,4	2,1	0,2

Adaptado: BALAT, (2011); M. CHAI et. al. (2014)

As principais matérias-primas utilizadas para a produção são: soja, girassol, palma, amendoim, óleo e gorduras residuais e sebo animal (SILVA, 2015). Segundo dados de julho de 2015, a participação das três principais matérias primas empregadas para a produção do

biodiesel no Brasil é assim distribuída: 78,4% de óleo soja, 18,3% de gordura bovina e 1% de óleo de algodão e 2,3% de outros materiais graxos (BRASIL, 2015).

O custo da matéria-prima é um fator importante para a viabilidade econômica, pois é a variável que mais onera o processo de produção do biodiesel (RAMOS et. al., 2011). A utilização de materiais graxos alternativos é de grande interesse científico e industrial, pois pode reduzir significativamente o custo de produção (BALAT, 2011), é o caso da utilização de óleo de cozinha usado ou óleos vegetais não comestíveis que possui grau de AGL alto.. Outro aspecto relevante é o debate “Alimento versus Combustível”, onde o uso extensivo de óleos comestíveis para a produção de combustíveis pode causar problemas significativos, como por exemplo a fome, pois desperdiça a terra, água e recursos energéticos vitais para a produção (BALAT, 2011; CHAI et. al., 2014).

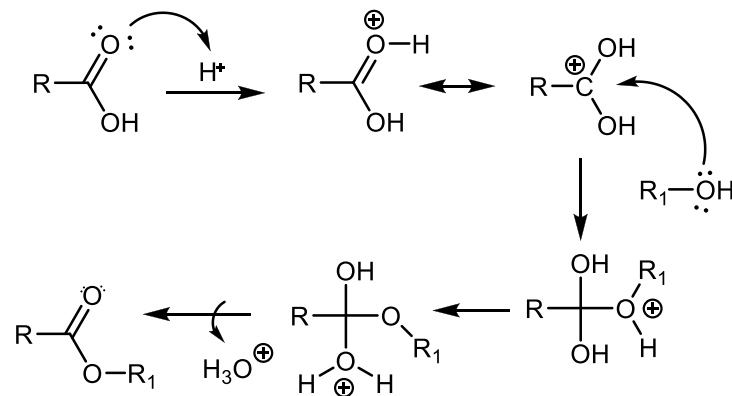
As principais formas de produção do Biodiesel são: misturas de micro-emulsões; pirólise, transesterificação e esterificação (RAMOS et. al., 2011; ABBASZAADEH et. al., 2012). Destaca-se a esterificação e a transesterificação.

2.3.1.1 Esterificação

O processo de esterificação de ácidos graxos consiste na reação do ácido graxo com o álcool de cadeia curta, na presença de catalisador, resultando na formação de um éster e água.

Geralmente, este tipo de reação é realizada em reator do tipo *batch*, sendo utilizados ácidos fortes como catalisador homogêneo, tais como ácido sulfúrico, ácido clorídrico ou ácido fosfórico. O seu uso torna o processo oneroso, pois o tempo reacional é longo, são substâncias corrosivas e após a reação necessita ser neutralizado (CORDEIRO et. al., 2011).

Figura 3 – Mecanismo de esterificação de ácidos graxos.



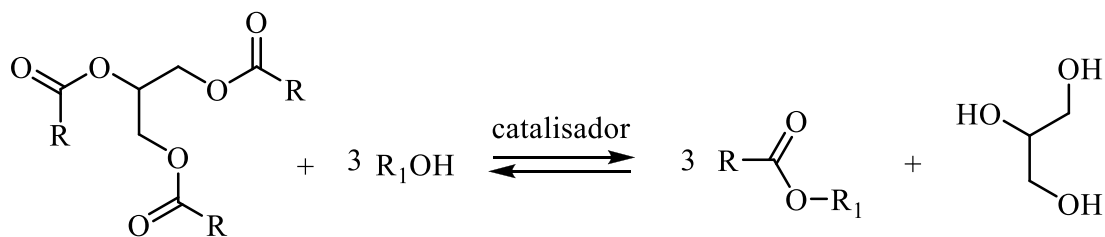
(RAMOS et. al., 2011)

A Figura 3 mostra o mecanismo de esterificação de ácidos graxos, onde R e R1 representam, respectivamente, as cadeias carbônicas hidrofóbicas do ácido graxo e do álcool. O mecanismo mostra que a protonação do grupo carbonila do ácido, que leva à formação de um carbocátion, posteriormente sofre um ataque nucleofílico do álcool R1 – OH , produzindo um intermediário tetraédrico que, por sua vez, elimina água e leva à formação do éster e à regeneração do catalisador H⁺ (RAMOS et al., 2011).

2.3.1.2 Transesterificação

Dentre esses procedimentos o mais comum é o método de transesterificação de óleos (triglicerídeos, ácidos graxos) com álcool tendo como resultado o biodiesel como produto principal e glicerina (RAMOS et al., 2011). A reação genérica de transesterificação na Figura 4.

Figura 4 – Transesterificação de óleo vegetais. O R representa grupamentos alquila contendo média de 18 a 22 carbonos e R1 é o grupamento alquila do álcool utilizado como agente de transesterificação



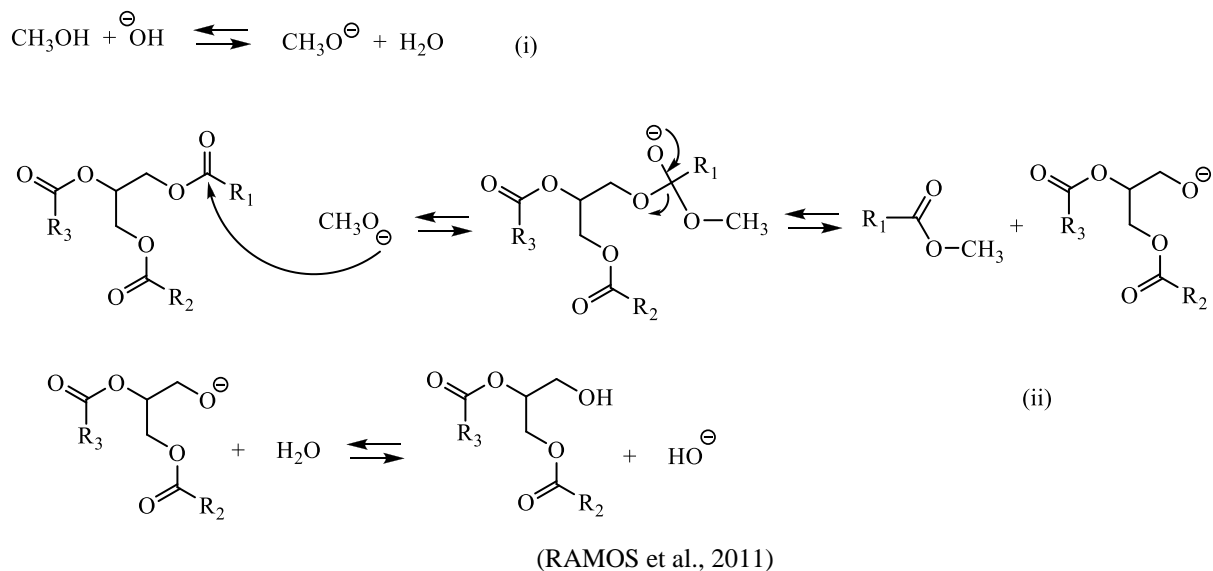
(RAMOS et al., 2011)

No processo em geral é uma sequência de três reações reversíveis, nas quais o mono e diacilglicerídeos são formados como intermediários. A proporção molar é 3:1 de álcool por triglicerídeo para que a transesterificação seja estequiometricamente completa. Devido à reversibilidade da reação, o agente de transesterificante (álcool) geralmente é adicionado em excesso, assim aumentando o rendimento da reação para o produto principal e facilitar a separação da glicerina formada (GERIS et al., 2007; ABBASZADEH et al., 2012).

A transesterificação metílica de óleos vegetais em meio alcalino homogêneo é o processo mais comum para a produção do biodiesel. Mediante a dissolução de hidróxido de sódio ou de potássio, utilizado como agente de transesterificação.

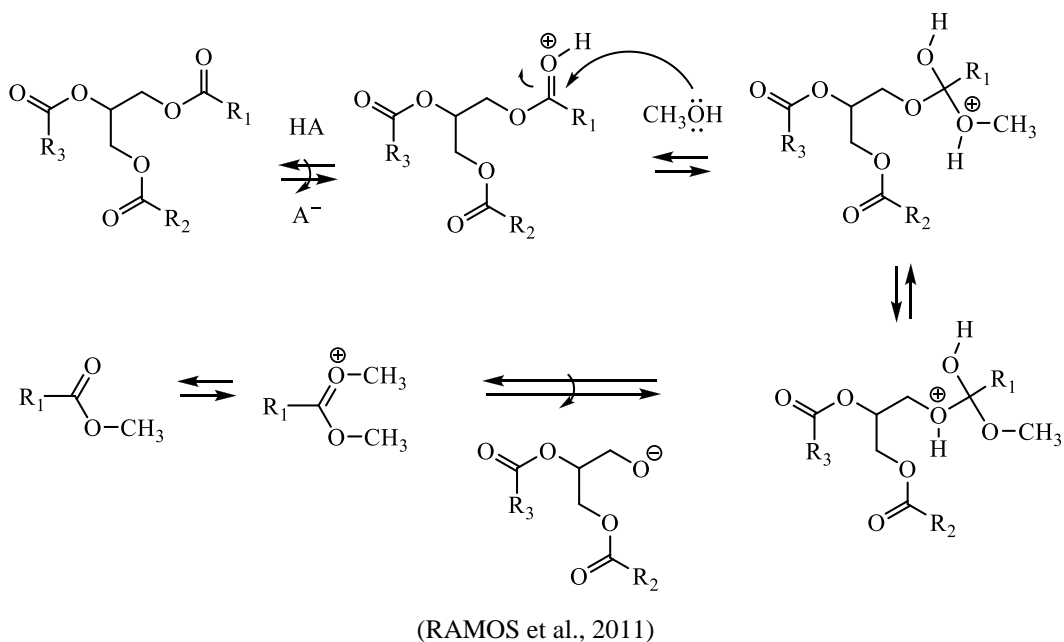
A Figura 5, mostra o mecanismo da transesterificação alcalina em que o metanol em meio básico é transformado em alcóxido e água (RAMOS et al., 2011).

Figura 5 – Processo de transesterificação: (i) Produção de íons alcóxidos (ii) Mecanismo de transesterificação alcalina de óleos vegetais.



A transesterificação via metílica em meio ácido homogêneo requer condições de mais energia em relação à via básica. Os catalisadores mais comuns para o uso na alcólise são os ácidos sulfúrico e sulfônico. Neste meio, o grupo da carbonila do triacilglicerol é protonado, logo após sofre um ataque nucleofílico formando um intermediário tetraédrico. Posteriormente, a transferência de próton, tem-se a formação de um diacilglicerol e uma molécula de éster graxo (RAMOS et al., 2011). O processo ocorre repetitivamente, conforme a Figura 6.

Figura 6 – Mecanismo de transesterificação ácida de óleos vegetais



As variáveis relevantes que afetam na síntese são: temperatura, tempo, pressão, tipo de álcool, razão molar de álcool/óleo, concentração, catalisador, grau de agitação e matéria-prima (RAMOS et al., 2011).

Geralmente álcoois empregados são metanol, etanol, propanol, butanol ou álcool amílico. Os mais utilizados são o metanol e o etanol, sendo o primeiro citado possuir vantagens químicas e físicas como polaridade, no processo de separação dos ésteres e glicerina, aumentando o rendimento, o custo baixo e grande disponibilidade (ABBASZAADEH et al., 2012). A reação pode ser catalisada por ácido, base ou enzimas. Durante o processo sem catalisador a conversão dos triglicerídeos com o álcool é lenta e de baixo rendimento.

2.3.2 Catalisadores na produção de Biodiesel

Industrialmente o Biodiesel é produzido através de catálise alcalina homogênea, mesmo com alto rendimento esse tipo de processo proporciona problemas para que seja tecnicamente viável, como: matérias primas com alto grau de pureza, reações secundárias indesejadas e inúmeras etapas de purificação (CORDEIRO et. al., 2011; RAMOS et. al., 2011).

Uma alternativa para contornar esses problemas é produzir Biodiesel através da catálise ácida. Materiais poliméricos funcionais dispersos ou ancorados como catalisadores ácidos sólidos estão sendo estudados no intuito de substituir os ácidos líquidos, que são altamente corrosivos (CHOUHAN; SARMA, 2011). Esses catalisadores poliméricos possuem características que facilitam o processo, pois podem ser facilmente retirados da mistura reacional e reutilizados, minimizando a geração de resíduos. Além disso, reduz substancialmente a corrosão de equipamentos da produção e aumenta as perspectivas de sustentabilidade sócio-ambiental (CORDEIRO et. al., 2011; ABBASZAADEH et. al., 2012).

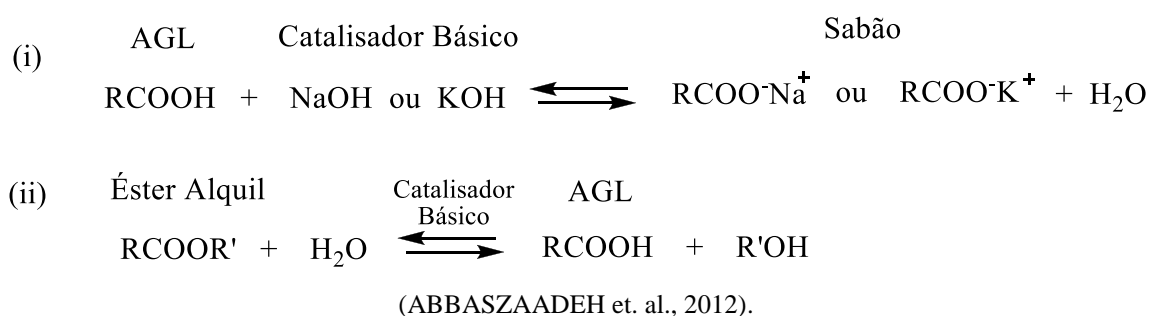
Em métodos catalíticos, a seleção apropriada do catalisador é um parâmetro necessário para aumentar a viabilidade econômica da produção do biodiesel. Atualmente o biodiesel comercial é produzido por transesterificação de óleos vegetais por catálise homogênea básica (RAMOS et. al., 2011). Embora este processo apresente altos rendimentos de monoésteres alquílicos, as etapas posteriores de purificação são onerosas e possuem limitações em relação ao tipo de óleo utilizado, como por exemplo óleos vegetais que possuem alta concentração de AGL (CORDEIRO et. al., 2011).

2.3.2.1 Catálise Homogênea

A catálise homogênea possui duas categorias: catalisadores ácidos e básicos. O biodiesel ainda é em grande parte produzido em escala industrial por catálise alcalina em meio homogêneo, utilizando alcóxidos metálicos como catalisadores e variando-se o tipo de óleo vegetal, de acordo com a região (CORDEIRO et. al., 2011).

Em geral, o processo de transesterificação catalítica via rota básica ocorre em condições de baixas de temperaturas, pressão e concentrações de catalisador. Contudo, esse método convencional apresenta limitações devido ao alto grau de pureza dos reagentes, concentração mínima de ácidos graxos livres e quantidade de água (RAMOS et. al., 2011) Quando os óleos possuem uma quantidade significativa de ácidos graxos livres e água corre-se o risco dos ácidos reagirem com o catalisador básico, produzindo sabão (reação de saponificação) inibindo a formação do biodiesel, e também aumenta a quantidade de água para a remoção do catalisador, reduzindo a eficiência do catalisador (ABBASZAADEH et. al., 2012). O sabão provoca um aumento da viscosidade no produto final, ocorre a formação de géis que reduz o rendimento e torna os processos de decantação e purificação oneroso e difícil. Além disso, a presença do sabão provoca a hidrólise dos ésteres alquil, catalisadas pela base, formando ácidos graxos livres e reduzindo a eficiência de produção do biodiesel, como mostrado a Figura 7 (CORDEIRO et. al., 2011; ABBASZAADEH et. al., 2012).

Figura 7 – Reação secundária na produção do biodiesel (i) reação de saponificação e (ii) formação ácido graxo a partir de hidrólise.



2.3.2.2 Catálise Heterogênea

A alternativa à rota catalítica homogênea é a utilização de catalisadores heterogêneos que possuem vantagens técnicas e ambientais envolvidos no processo homogêneo, sendo uma

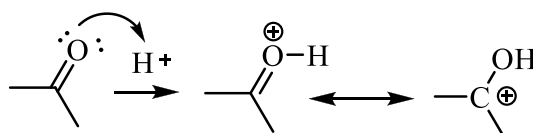
alternativa de catálise para a produção de biodiesel e têm sido alvo de vários estudos (CORDEIRO et. al., 2011; CHOUHAN; SARMA, 2011; ABBASZAADEH et. al., 2012; SANTACESARIA et. al., 2012). As principais vantagens apresentadas são: o catalisador pode ser reutilizado, e que minimiza a geração de resíduos, quantidade mínima de águas residuais produzidas durante o processo, níveis de corrosão baixos e a recuperação e purificação da glicerina produzida na alcoólise são menos complexas (CHOUHAN; SARMA, 2011; SHI et. al., 2013).

A forma de atuação desses catalisadores depende da natureza dos sítios ativos catalíticos presentes nesses sólidos. No entanto, esses sítios devem atender o papel catalisador para diminuir a energia de ativação no processo de produção dos monoésteres graxos (CORDEIRO et. al., 2011).

Vários são os materiais propostos que possuem potencial para a produção do biodiesel, entre elas, podem ser citados: zeólitas, óxidos e ácidos inorgânicos, compostos de coordenação, líquidos iônicos, resinas de trocas de íons, ácidos e bases orgânicos, compostos de coordenação. Geralmente, a ação catalítica se deve por sítios ácidos de Brønsted-Lowry e/ou sítios ácidos ou básicos de Lewis (CORDEIRO et. al., 2011).

Na Figura 8 mostra o mecanismo de materiais graxos em meio ácido, onde os sítios ativos são capazes de protonar a carbonila de ácidos graxos e /ou acilgliceróis, levando a formação de carbocátions. Estes sofrem um ataque nucleofílico de alcoóis utilizados como agentes de esterificação e/ou transesterificação, levando a formação de monoésteres graxos (RAMOS et. al., 2011).

Figura 8 – Protonação do grupo carbonila de materiais graxos por um ácido de Brønsted-Lowry.



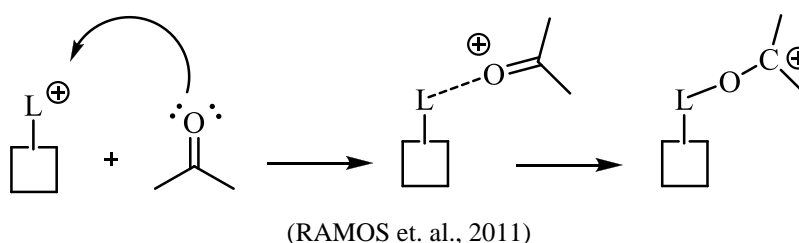
(RAMOS et. al., 2011)

Um tipo de catalisador ácido de Brønsted-Lowry muito estudado é zeólita. No trabalho de Sun et. al. (2015) compararam-se diferentes tipos de zeólitas na esterificação com ácido oleico e metanol na razão molar de 1:20, com a temperatura de 78 °C, rotação de 600 rpm e o tempo de reação de 10 horas. Entre os vários tipos de zeólitas, a que obteve a maior conversão foi do tipo H β hidrofóbica, em razão Si/Al = 50, sendo acima de 73,6% (SUN et. al., 2015).

A Figura 9 é um esquema que mostra a ação de catalisadores com sítios ácidos de Lewis. A carbonila dos ácidos graxos e/ou acilgliceróis são adsorvidas na superfície do catalisador devido à interação ácido-base entre par de elétrons do oxigênio carbonílico e o metal presente na estrutura do catalisador. Isto aumenta a densidade de carga positiva no carbono carbonílico, potencializando o ataque nucleofílico do álcool utilizando como agente de esterificação e/ou de transesterificação (RAMOS et. al., 2011).

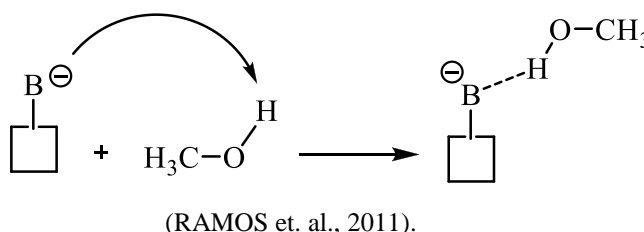
Figura 9 – Interação ácido-base entre o grupo carbonila com o sítio ácido de um catalisador de Lewis.

“L” representa um sítio ácido de Lewis.



Sólidos catalíticos que possuem sítios básicos de Lewis também podem ser utilizados na produção de biodiesel. Neste caso, uma interação ácido-base se dá entre o sítio básico e hidrogênio da hidroxila do álcool utilizado como agente de transesterificação (Figura 10). Esta interação favorece o ataque nucleofílico do par de elétrons não ligante do oxigênio da hidroxila alcoólica sobre o carbono do grupo carbonila do éster reagente, já que há um aumento na densidade de carga negativa no oxigênio supracitado (RAMOS et. al., 2011)

Figura 10 – Interação ácido-base entre o álcool utilizado como agente de transesterificação e o sítio básico de um catalisador de Lewis. “B” representa um básico ácido de Lewis



2.4 Estudo de parâmetros cinéticos das reações

O estudo da cinética química trata da velocidade das reações e dos fatores que a influenciam, tais como, aumento da concentração das espécies envolvidas, aumento da temperatura, superfície de contato e o emprego de catalisadores (SOUZA, 2005). Assim, os dados cinéticos podem ser utilizados para compreender melhor o mecanismo da reação.

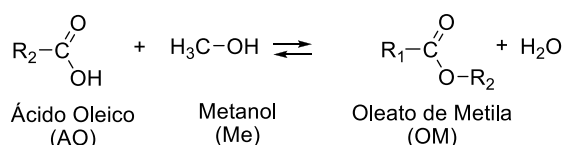
Para acompanhar o desenvolvimento da reação, deve-se determinar a velocidade de reação, mensurando o consumo dos reagentes e/ou a formação dos produtos durante um determinado período da reação, em função do tempo.

2.4.1 Lei da velocidade

A lei de velocidade ou leis cinéticas apresentam importância prática porque fornecem expressões concisas para decorrer da reação e podem ser aplicadas para o cálculo de tempos de reação e podem ser aplicadas para o cálculo de reação, rendimento e condições econômicas otimizada (MOORE, 1976).

Considere o processo de esterificação representado pela Figura 11:

Figura 11 – Reação de esterificação do ácido oleico e metanol



Assim, a velocidade para os reagentes: $-\frac{d[\text{AO}]}{dt}$; $-\frac{d[\text{Me}]}{dt}$ e para os produtos: $\frac{d[\text{OM}]}{dt}$; $\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$. A velocidade da reação é função das concentrações de todas as substâncias, ou seja:

$$V = f([\text{AO}], [\text{Me}], [\text{OM}], [\text{H}_2\text{O}]) \quad (1)$$

$$-\frac{d[\text{AO}]}{dt} = f([\text{AO}], [\text{Me}], [\text{OM}], [\text{H}_2\text{O}]) \quad (2)$$

A influência da concentração das espécies envolvidas não guarda uma relação direta com o coeficiente estequiométrico da reação global. Os coeficientes que mostram a influência

da concentração das espécies com relação a lei de velocidade são chamados de ordem de reação (MOORE, 1976), conforme pode ser observado na lei de velocidade expressa a seguir:

$$V \propto [AO]^{\alpha}[Me]^{\beta}[OM]^{\gamma}[H_2O]^{\delta} \quad (3)$$

Considerando que a reação de esterificação descrita acima é reversível temos:

$$V = k_d[AO]^{\alpha} [Me]^{\beta} - k_i[OM]^{\gamma}[H_2O]^{\lambda} \quad (4)$$

Outra maneira,

$$-\frac{d[AO]}{dt} = k_d[AO]^{\alpha} [Me]^{\beta} - k_i[OM]^{\gamma}[H_2O]^{\lambda} \quad (5)$$

onde α , β , γ e λ são as ordens de reação com respeito ao ácido oleico (AO), metanol (Me), oleato de metila (OM) e água (H₂O), respectivamente; e k_d e k_i são as constantes de velocidade com respeito a reação direta e inversa, respectivamente (SOUZA, 2007).

2.4.2 Determinação da ordem de reação

Em escala molecular, o curso da reação pode ser complexo, porém, a forma da lei de velocidade empírica poderá sugerir o caminho particular pelo qual a reação ocorre. A ordem da reação é a soma dos expoentes dos termos de concentração que apresentam na equação 5 (MOORE, 1976; SOUZA, 2005).

A ordem da reação não necessita ser números inteiros, podendo ser nula ou fracionária. É determinada unicamente pelo melhor ajuste ou concordância da equação de velocidade com os dados experimentais (MOORE, 1976).

A determinação da ordem de reação através do método de velocidades iniciais para reações de esterificação é utilizada de modo geral para descrever a cinética de esterificação do ácido oleico, sendo geralmente sugerido o modelo de pseudo-ordem, tornando-se o processo de esterificação com condições cinéticas mais simples que possibilite a determinação da ordem da reação (SONG et. al., 2010; MA et. al., 2015). Uma maneira simples é trabalhar a concentração inicial dos reagentes constante, ou seja, a concentração relativamente alta em relação a um dos reagentes, determinando sua “não-influência” na reação.

No caso da reação de esterificação, geralmente utiliza-se o álcool em uma proporção bem maior do que a de ácido oleico (TESSER et. al., 2005, 2010; SONG et. al., 2010; ILGEN, 2014; MA et. al., 2015; SUN et. al., 2015). Dessa forma, para a determinação teremos a concentração de metanol constante, assim inibindo o deslocamento de equilíbrio da reação reversível, tornando seu valor insignificante. Em suma,

$$V = k_1[AO]^{\alpha}[Me]^{\beta}, \text{ como } [Me] \approx \text{constante} \quad (6)$$

$$V = k'_1[AO]^{\alpha}; \text{ onde } k'_1 = k_1[Me]^{\beta} \quad (7)$$

2.4.2.1 Reação de Primeira ordem

Para este caso, a reação é afetada pela concentração do reagente. Já considerando a concentração de metanol muito maior que a de ácido oléico inicial e que resulta no equilíbrio deslocado na reação direta, temos:

$$-\frac{d[AO]}{dt} = k[AO] \quad (8)$$

$$-\frac{d[AO]}{[AO]} = kt \quad \therefore \frac{d[AO]}{[AO]} = -kt \quad (9)$$

Integrando;

$$\int_{[AO]_0}^{[AO]} \frac{d[AO]}{[AO]} = - \int_{t_0}^t k dt \quad (10)$$

$$\ln \frac{[AO]}{[AO]_0} = -kt \quad (11)$$

$$\ln[AO] - \ln[AO]_0 = -kt \quad (12)$$

$$\ln[AO] = \ln[AO]_0 - kt \quad (13)$$

Se o modelo cinético for de ordem um, os dados experimentais são bem ajustados a uma equação de reta, que relaciona o $\ln[AO]$ em função do tempo, t . O coeficiente angular k , corresponde a constante de velocidade e o coeficiente linear corresponde à concentração dos reagentes no tempo referencial t_0 (MOORE, 1976).

2.4.2.2 Reação de ordem superior ou de ordem fracionária

Para a reação de ordem superior a primeira ordem temos:

$$\int_{[AO]_0}^{[AO]} \frac{d[AO]}{[AO]^n} = - \int_{t_0}^t k dt \quad (14)$$

fazendo-se $t_0 =$ zero, para $n \neq 1$

$$\frac{[AO]^{-n+1} - [AO]_0^{-n+1}}{-n+1} = -kt \quad (15)$$

Então para reações de 2^o ordem ($n = 2$), obtém-se,

$$\frac{[AO]^{-1} - [AO]_0^{-1}}{-1} = -kt \quad (16)$$

$$\frac{1}{[AO]} - \frac{1}{[AO]_0} = kt \quad (17)$$

$$\frac{1}{[AO]} = \frac{1}{[AO]_0} + kt \quad (18)$$

Se produzir um gráfico linear de segunda ordem $\frac{1}{[AO]}$ em função do tempo, o coeficiente angular equivale à k (constante de velocidade) do processo à temperatura estudada e o coeficiente linear equivale a concentração inicial de AO no tempo zero, $\frac{1}{[AO]_0}$.

2.4.2.3 Estudo do parâmetro cinético para a esterificação utilizando catalisadores ácidos heterogêneos

Vários catalisadores ácidos heterogêneos estão sendo estudados como catalisadores na produção de biodiesel e são utilizados amplamente em reações de esterificação e transesterificação, como zeólitas, óxidos inorgânicos, resinas trocadoras de íons, entre outras (RAMOS et. al., 2011). Embora existam muitos estudos em diferentes catalisadores do tipo resinas de troca iônica sulfonadas, os dados relativos a cinética e parâmetros termodinâmicos como ΔG , ΔS e ΔH , ainda são escassos (ILGEN, 2014). Para uma abordagem mais completa, onde pode-se determinar as condições otimizadas no processo de esterificação.

Berrios et. al. (2007), investigou a reação de esterificação do ácido oleico e metanol utilizando ácido sulfúrico como catalisador na concentração de 5% e 10%, na proporção

molar de ácido/metanol de 1:10 a 1:80. Os resultados encontrados foram distintos para a reação inversa e reversa, sendo para a direta uma reação de modelo de pseudo-homogênea de primeira ordem e inversa o modelo de pseudo-homogênea de segunda ordem. A energia de ativação da reação diminuiu com o aumento da concentração de catalisador, sendo o 50,74 KJ mol⁻¹ e 44,56 KJ mol⁻¹ (BERRIOS et. al., 2007), para 5% e 10% v/v de H₂SO₄, respectivamente.

Ilgem et. al. (2014), investigou o desempenho na esterificação do ácido oleico e metanol na presença de Amberlyst 46 nas condições relação molar de ácido oleico e metanol 6:1, 9:1 e 12:1, com 3% m/m de catalisador a temperatura de 65 °C. Os resultados cinéticos foram bem ajustados para o modelo de pseudo-primeira ordem.

Ma et. al. (2015), estudou o desempenho da resina de troca iônica ácida com superfície sulfonada (SCER) na reação de esterificação com ácido oleico com metanol em diversas condições de temperatura, quantidade de catalisador, proporção molar ácido/álcool e reutilização. Pelos dados obtidos para a reação direta e inversa assumiu o modelo pseudo-homogênea de segunda ordem. (MA et. al., 2015).

Tesser et. al. (2005), estudou a cinética da esterificação do ácido oleico e metanol utilizando resinas comerciais sulfonadas (Relite CFS by Resindion) como catalisador heterogêneo. Com uma mistura de óleo de soja e ácido oleico para simular óleo residual com teores altos de ácidos graxos livres em diferentes temperaturas. Os dados experimentais sugeriram o modelo de Pseudo-homogênea de segunda ordem. (TESSER et. al., 2005)

Sun et. al. (2015), estudaram vários tipos de zeólitas com diferentes tipos de Si/Al na esterificação do ácido oleico e etanol. Através dos estudos de adsorção das moléculas de etanol e ácido oleico sobre a superfície das zeólitas, propondo o modelo Pseudo-homogênea de segunda ordem. (SUN et. al., 2015)

Nascimento et. al. (2011) prepararam metacaulinita ativada com ácido sulfúrico e utilizaram como catalisador heterogêneo na esterificação do ácido oleico e metanol nas condições de razão molar 1:60 (ácido:álcool e 130 °C durante 4 horas). Os dados se ajustaram para o modelo cinético de primeira ordem. (NASCIMENTO et. al., 2011)

Observa-se que para os catalisadores testados os modelos de pseudo-homogênea de primeira e segunda ordem é mais comumente aplicado.

Diante do exposto, neste trabalho, os catalisadores sólidos ácidos foram preparados, caracterizados e empregados em reações de esterificação do ácido oleico com o metanol para avaliação dos parâmetros cinéticos e do potencial para emprego na produção de biodiesel.

3 OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo principal produzir catalisadores sólidos ácidos para reações de esterificação baseados em matrizes poliméricas como o Poli(1-feniletileno (PS) e Poli(1-cloroetileno) (PVC) quimicamente modificado pela inserção de grupos sulfônicos. E, como objetivo específico elucidar as propriedades químicas, físico-químicas e catalíticas dos polímeros quimicamente modificados, realizando as seguintes etapas:

- Caracterizar os polímeros quimicamente modificados através de técnicas como espectroscopia na região do infravermelho, análise elementar, medidas de capacidade de troca iônica e medidas de termogravimetria;
- Avaliar a atividade catalítica dos polímeros quimicamente modificados em reações de esterificação do ácido oleico com metanol;
- Determinar os parâmetros cinéticos constante de velocidade k e energia de ativação das reações de esterificação catalisadas.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Obtenção de Catalisadores Sulfônicos

4.1.1 Sulfonação do poliestireno

Para a preparação do poliestireno sulfonado (PSS) utilizou-se a resina de poliestireno (PS) dissolvida em diclorometano sob agitação. Logo após, foi adicionado o anidrido acético P.A. e ácido sulfúrico P.A. (agente de sulfonação), mantida em agitação por 90 minutos a 25 °C (BRANDÃO et. al., 2005). Ao final da reação, com a formação de precipitado, acrescentou-se água destilada para efetuar seguidas lavagens e filtração até atingir pH 5. O polímero modificado foi levado à estufa a 60 °C por 24 h para secagem.

Pela estequiometria da reação, foram realizadas no PS três proporções diferentes de agente de sulfonação e ácido sulfúrico, para obter PSS com diferentes graus de sulfonação (Tabela 2). Em todas elas o ácido sulfúrico estava em excesso.

Tabela 2 – Proporção dos reagentes para a sulfonação do PS

Produto	% de Substituição	Massa de PS (gramas)	Volume de Anidrido Acético (mL)	Volume de Ácido Sulfúrico (mL)
PSS – 5	5	1,0	0,8	0,3
PSS – 10	10	1,0	1,0	0,6
PSS – 15	15	1,0	1,2	0,9

4.1.2 Desidrocloração e sulfonação do PVC

Inicialmente ocorreu a desidrocloração na amostra de PVC e posteriormente tratada em ácido sulfúrico concentrado, a partir do trabalho de Machado et. al., (2009). O processo de desidrocloração foi realizado com o uso de solução contendo tetraidrofurano (THF), PVC e poli(etileno-glicol) (PEG) 400 g mol⁻¹, na proporção 20:1:2 m/m respectivamente. Nessa solução foi acrescida uma solução aquosa de KOH (40% m/m), sob agitação por 45 min a temperatura ambiente. O PVC desidroclorado (DPVC) foi lavado com água destilada até o pH do filtrado atingir 5 e uma última lavagem com etanol, e seco na estufa por 24 h a 60 °C.

A amostra de DPVC foi tratada com 50 mL de ácido sulfúrico concentrado por 24 h, formando o material PVC desidroclorado sulfonado (PVCS). Após esse período o material foi lavado em ciclos de 24h sob agitação com água destilada, sendo este processo repetido três vezes para que o filtrado atingisse o pH 5. Após atingir o pH desejado, o material foi lavado com etanol anidro para a retirada de solventes e ácido adsorvido.

4.2 Determinação do grau de sulfonação

O grau de sulfonação foi realizado nas amostras PSS e foi determinado por titulação com uma solução padrão de NaOH 0,01 mol L⁻¹ em etanol. Foram solubilizados 150,0 mg de PSS em metanol para realizar a titulação. O grau de sulfonação (x) é expresso como mols por cento das unidades de repetição do PSS, conforme a equação 19.

$$\% \text{Sulfonação} = \frac{0,1841 \times V_{\text{NaOH}} \times f_c}{m_{\text{amostra}}} \quad (19)$$

onde:

%Sulfonação = grau de sulfonação (mol% g⁻¹ de amostra)

V_{NaOH} = Volume gasto de NaOH (mL);

f_c = fator de correção da solução de NaOH;

m_{amostra} = massa da amostra (g).

4.3 Determinação da troca iônica

A capacidade de troca iônica (CTI) estima o valor de grupos ionizáveis da amostra, a qual foi expressa com o valor dos grupos por unidade de massa no material. O método por titulação foi realizado para a CTI, no qual, à amostra do polímero modificado foram adicionados 20 mL de uma solução de NaCl a 0,05 mol L⁻¹. O sistema foi deixado em agitação por 24 h e, em seguida, filtração e o filtrado foi titulado com solução de NaOH 0,05 mol L⁻¹, devidamente padronizada. A capacidade de troca iônica foi calculada pelo número de mols de H⁺ trocados, conforme a equação 20.

$$\text{CTI} = \frac{5 \times 10^{-4} \times V_{\text{NaOH}} \times f_c}{m_{\text{amostra}}} \quad (20)$$

onde:

CTI = Capacidade de troca iônica (mol H⁺ g⁻¹ de amostra)

V_{NaOH} = Volume gasto de NaOH (mL);

f_c = fator de correção da solução de NaOH;

m_{amostra} = massa da amostra (g).

4.4 Caracterização dos materiais

4.4.1 Análise Elementar

As composições elementares das amostras de PVCS foram determinadas em um analisador elementar Perkin Elmer (Série II CHNS / S - 2400). As análises foram realizadas em duplicata, utilizando amostras de $1,1000 \pm 0,1000$ mg, pesadas em uma microbalança acoplada ao aparelho. O padrão utilizado foi a Cistina (%C = 29,89; %H = 4,74; %N = 11,59; %S = 26,76).

4.4.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

Os espectros de infravermelho (IV) foram obtidos usando espectrofotômetro de Infravermelho Shimadzu, modelo IR PRESTIGE-21, utilizando-se de pastilhas prensadas de misturas de aproximadamente 1mg de amostra e 99 mg de KBr seco grau espectroscópico. Todas as amostras foram realizadas com 32 varreduras min^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , na faixa de frequência de 400 a 4000 cm^{-1}

4.4.3 Estabilidade Térmica

A Estabilidade Térmica foi avaliada por Termogravimetria (TGA) utilizando equipamento de marca Shimadzu, modelo DTG-60/60H, a partir de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ até $600 \text{ }^\circ\text{C}$ com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio. Para a avaliação foram utilizadas cerca de 6,0 mg de amostra.

4.5 Avaliação dos polímeros modificados como catalisadores heterogêneos

4.5.1 Esterificação via catálise ácida

Para os testes catalíticos os reagentes utilizados foram: ácido oleico P.A. como fonte de ácido graxo; metanol P.A.. Em todas as reações catalíticas de esterificação, utilizou-se como catalisador as amostras, PSS – 5; PSS – 10; PSS – 15 e PVCS.

Os experimentos foram realizados em batelada no reator de bancada Parr com o volume nominal de 450 mL. O reator possui um sistema de agitação magnética com eixos; controlador de temperatura, que permite temperaturas de até $350 \text{ }^\circ\text{C}$; suporta pressões de até 2000 psi; válvulas para a entrada de gás, alívio de pressão e coleta de amostra, com o sistema de aquecimento externo através de uma manta aquecedora, conforme a Figura 12.

Figura 12 – Reator Parr utilizado para a reação de esterificação



(Fonte: Autor)

O sistema foi vedado e mantido sob agitação de 300 rpm e a quantidade de catalisador esta relacionada com a massa de ácido oleico, sendo seu valor de 5% (m/m). As condições testadas para a avaliação de maior conversão de oleato de metila foram:

- Temperatura: 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C, 100 °C e 120 °C;
- Tempo: 1, 2, 4 e 6 horas;
- Proporção mássica de ácido/álcool: 1:1, 1:10 e 1:20;

Ao final da reação, o produto foi transferido para um balão de fundo redondo e submetido a um sistema de rota-destilação por 30 minutos, à pressão reduzida. Em seguida, foi realizada a filtração e transferido para um funil de separação.

Todas as análises dos testes catalíticos foram realizadas em triplicata, a fim de garantir a reprodutibilidade dos resultados. As barras de erro em todos os gráficos são gerados, tendo um desvio padrão com os dados de pelo menos três experiências repetidas. Avaliação da eficiência da esterificação nos testes catalíticos empregando os polímeros modificados foi realizada por análise dos espectros de IV e o índice de acidez.

4.5.2 Índice de acidez e % conversão

O índice de acidez de cada amostra foi determinado por titulação com solução padrão de 0,1 mol L⁻¹ de KOH. Para cada produto final da reação de esterificação e ácido oleico

foram solubilizados 2 g em 25 mL solução éter e etanol (2:1) e posterior titulação. O cálculo de acidez foi determinado de acordo com a equação 21 (ZHU et. al., 2010).

$$S = \frac{56,1 \times C_{\text{KOH}} \times V_{\text{KOH}}}{m_{\text{amostra}}} \quad (21)$$

onde:

S = valor (mg KOH g⁻¹ amostra);

56,1 = massa molar de KOH (g mol⁻¹);

m_{amostra} = a massa de óleo testado (g);

C_{KOH} = concentração de KOH (mol L⁻¹);

V_{KOH} = o volume de KOH (mL).

A conversão de acidez pode ser determinada a partir da equação 22 .

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{S_0 - S_i}{S_0} \times 100 \quad (22)$$

onde o subscrito “0” refere-se ao valor inicial e o subscrito “i” refere-se ao índice de acidez ao final da reação.

4.5.3 Reutilização dos catalisadores

Os testes de reutilização foram realizados nas condições pré-estabelecidas com catalisador PVCS. Após a reação, o PVCS filtrado foi lavado com 10 mL de água a 50 °C, seguida com 10 mL de etanol anidro. Esses procedimentos foram realizados com três ciclos de reações consecutivas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

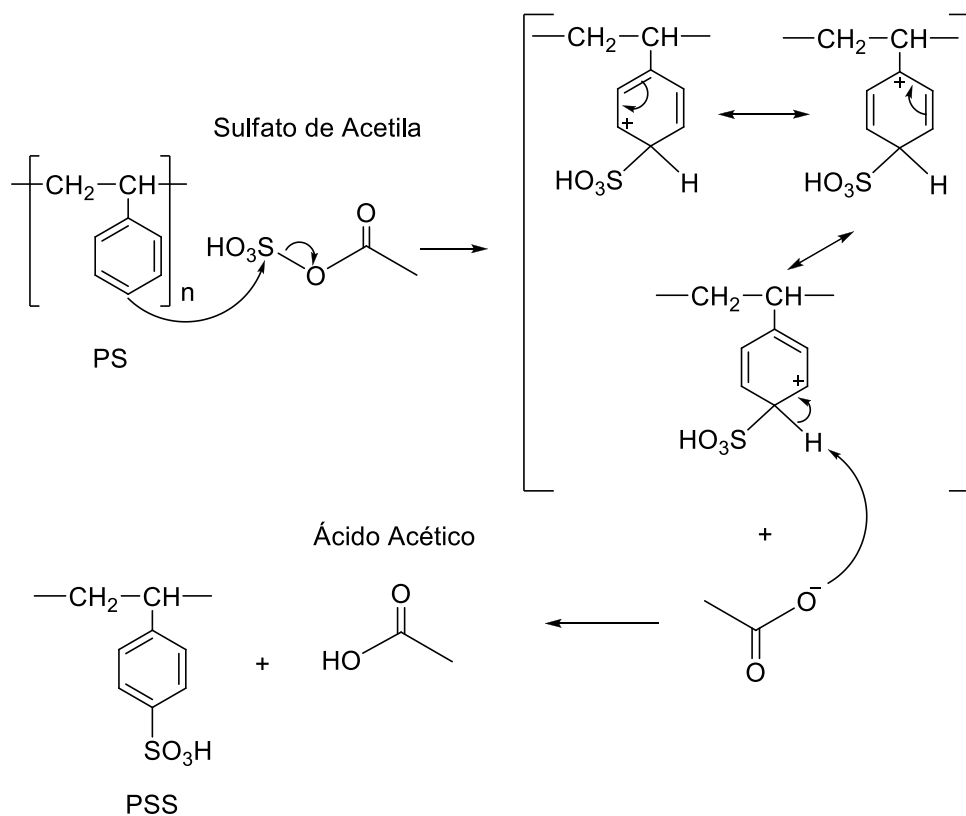
5.1 Poliestireno sulfonado

5.1.1 Reação de sulfonação do PS

A sulfonação do poliestireno utilizando ácido sulfúrico concentrado e anidrido acético para a produção do agente sulfonante, sulfato de acetila, em diferentes graus de sulfonação mostrou que o sulfato de acetila é um agente de sulfonação menos oxidante quando comparado com agentes de sulfonação tradicionais, como ácido clorossulfônico e o ácido sulfúrico concentrado. Os diferentes níveis de sulfonação são dependentes da concentração de sulfato de acetila e da temperatura da reação (MARTINS et. al., 2003; SOLDI et. al., 2009). As reações envolvidas durante a sulfonação do poliestireno estão apresentadas na Figura 1.

A sulfonação do poliestireno ocorre através do ataque eletrofílico nos anéis aromáticos pelo sulfato de acetila, sendo mais favorável na posição *para*, por conta do efeito estérico e a repulsão dos grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ (KUCERA; JANCAR, 1998).

Figura 13 – Mecanismo proposto para a sulfonação do poliestireno (PS) na formação do poliestireno sulfonado (PSS)



A reação se dá através de carbocátions que, por transferência de prótons recupera a aromaticidade do anel. O mecanismo proposto para a sulfonação do poliestireno está apresentado na

Figura 13

O resultado é um polímero parcialmente sulfonado que depende da concentração de sulfato de acetila e da temperatura. A introdução de grupos sulfônicos na estrutura do poliestireno aumenta a hidrofiliabilidade do sólido. Com o resultado, o catalisador apresenta inchaço em meio polar devido à formação de uma estrutura reticulada, entre os grupos sulfônicos e a resina (CÁNOVAS et. al., 2006).

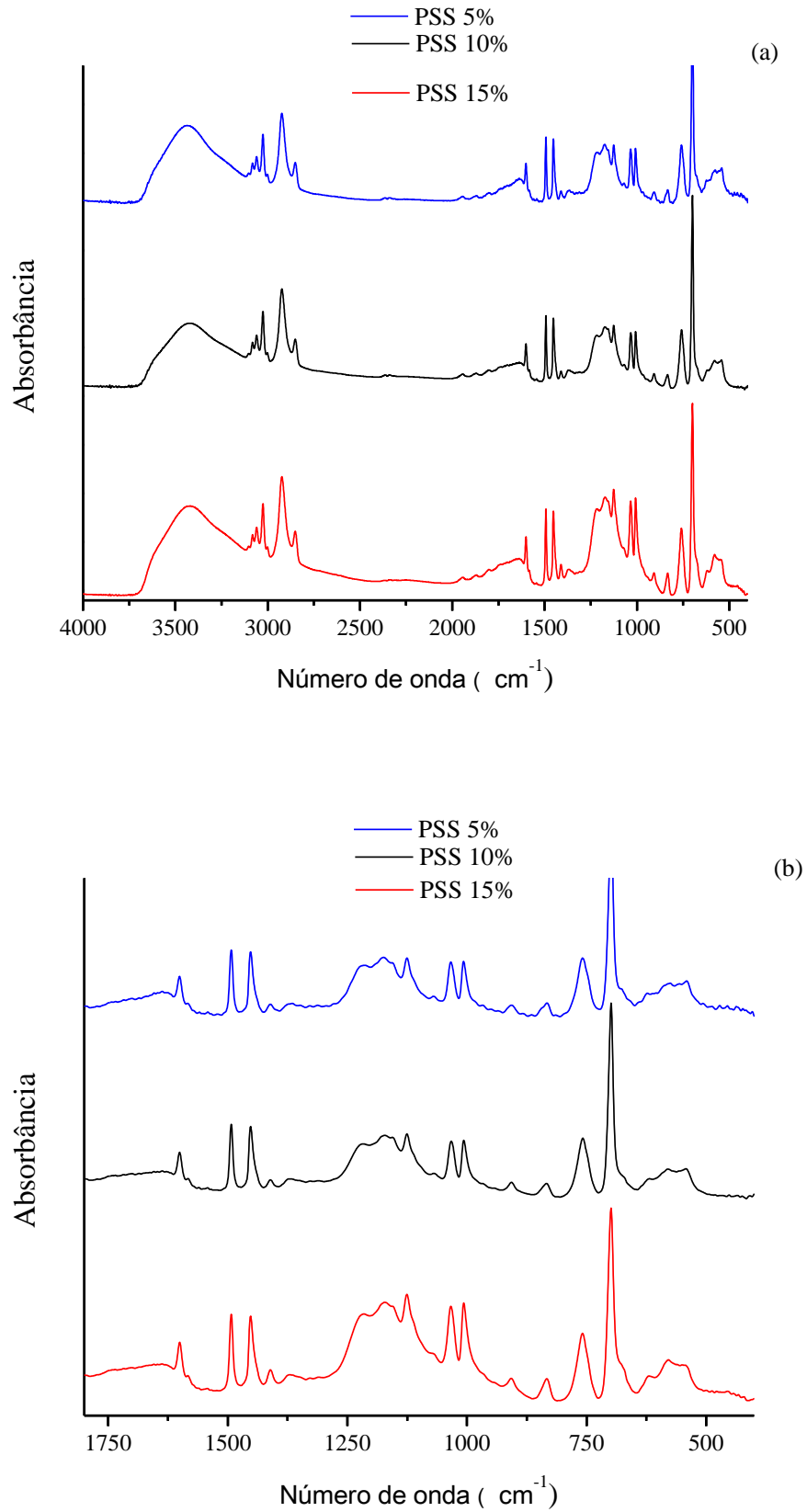
Martins et. al. (2003), investigaram a sulfonação homogênea do poliestireno, entre 15 mol% e 40 mol% de sulfonação, mostrou que acima de 15% de sulfonação do PSS ocorrem problemas em isolá-lo, devido a alta solubilidade em água. Neste estudo, o procedimento adotado para a recuperação do PSS foi o tratamento com solvente orgânico e reprecipitação com grandes quantidades de solução concentrada de NaCl e posterior filtração. Por esse comportamento hidrofílico, o estudo foi restrito a baixos graus de sulfonação. As amostras foram preparadas com três graus teóricos de sulfonação: 5% (PSS – 5), 10% (PSS – 10) e 15% (PSS – 15) e os resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores de porcentagem de sulfonação para amostras PSS obtidos por titulação com NaOH

Amostra	%SO ₃ H
PSS – 5	4,70 ±0,13
PSS – 10	10,27 ±0,18
PSS – 15	15,13 ±0,33

Os valores de grau de sulfonação experimentalmente obtidos para o PS indicaram alta correlação com o grau de substituição pretendido teoricamente e que os materiais são adequados às condições requisitadas na esterificação do ácido oleico com metanol. Na Figura 14 (a) e (b) mostra os espectros de infra-vermelho das diferentes amostras de % de sulfonação do PSS.

Figura 14 – Espectro na região do Infravermelho: (—) PS – 5%, (—) PSS – 10% (—) PSS 15%. (a) Região entre 4000 a 400 cm^{-1} . (b) Região entre 1800 a 400 cm^{-1} .



As bandas de caracterização para a análise do grupo sulfônico são observadas entre 3700-3000 cm^{-1} , onde a intensa banda é atribuída ao estiramento O—H do grupo sulfônico e absorção de água. Foi observado de duas bandas em 1010 cm^{-1} e 1055 cm^{-1} , característica do grupo sulfônico. Ácidos sulfônicos de forma anidra absorvem em duas regiões estreitas de frequência: 1350 – 1342 cm^{-1} e em 1165 – 1150 cm^{-1} . Porém, em ausência de tratamento especial de secagem das amostras e manipulação em atmosfera anidra, os grupos sulfônicos se hidratam rapidamente formando sais sulfonatos de hidrônio, que absorvem na faixa de frequências de 1230 cm^{-1} a 1120 cm^{-1} (MARTINS et. al., 2003; BRANDÃO et. al., 2005; CÁNOVAS et. al., 2006).

O PSS apresenta bandas harmônicas típicas de ligações C=C e bandas entre 900-690 cm^{-1} de deformação angular fora do plano de ligações C—H atribuído a benzeno monossustituído. As bandas entre 830-850 cm^{-1} são atribuídas à formação PSS, que se dá pela substituição do anel benzênico monossustituído pelo grupo sulfônico na posição *para* (MARTINS et. al., 2003; BRANDÃO et. al., 2005; BARBOSA, 2007).

5.1.2 Caracterização da Estabilidade Térmica do PSS

A estabilidade térmica do PSS foi avaliada sob atmosfera de nitrogênio através das curvas termogravimétricas. A Figura 15 apresenta a curva de TGA e a primeira derivada da curva de uma amostra de poliestireno sulfonado 15%. Nota-se que existem três curvas, assim, apresenta três estágios de perda de massa que ocorrem nos intervalos de 43-155 °C, 230-400 °C e 390-475 °C. No primeiro evento, a perda de massa é atribuída à liberação de água absorvida pela estrutura no processo de lavagem. Estudos realizados por Sloan et. al. (2008) sobre as perdas de massa características do poliestireno sulfonado, atribui-se o primeiro intervalo com o aumento da carga iônica dos grupos sulfônicos que provoca uma forte interação com as moléculas de água, resultando na liberação com o aumento da temperatura. A partir da curva pode-se fazer uma estimativa de perda de água de aproximadamente de 4%.

No segundo intervalo 230-400°C, a perda é atribuída à quebra do grupo sulfônico ligado aos anéis de estireno. O último intervalo, 390-475 °C está relacionado à decomposição das estruturas monoméricas de poliestireno, onde o pico largo de 415 °C evidencia o evento térmico (SMITHA et. al., 2003; SLOAN et. al., 2008).

Figura 15 – (a) curva termogravimétrica ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, nitrogênio) e (b) curva DTG do poliestireno sulfonado (amostra PSS -15%).

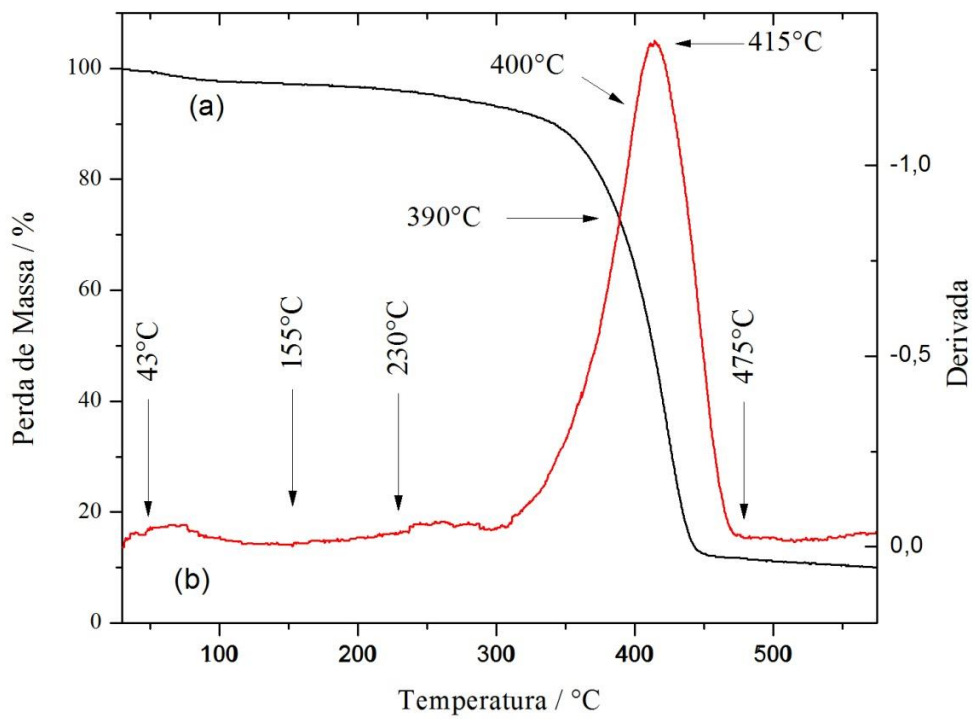
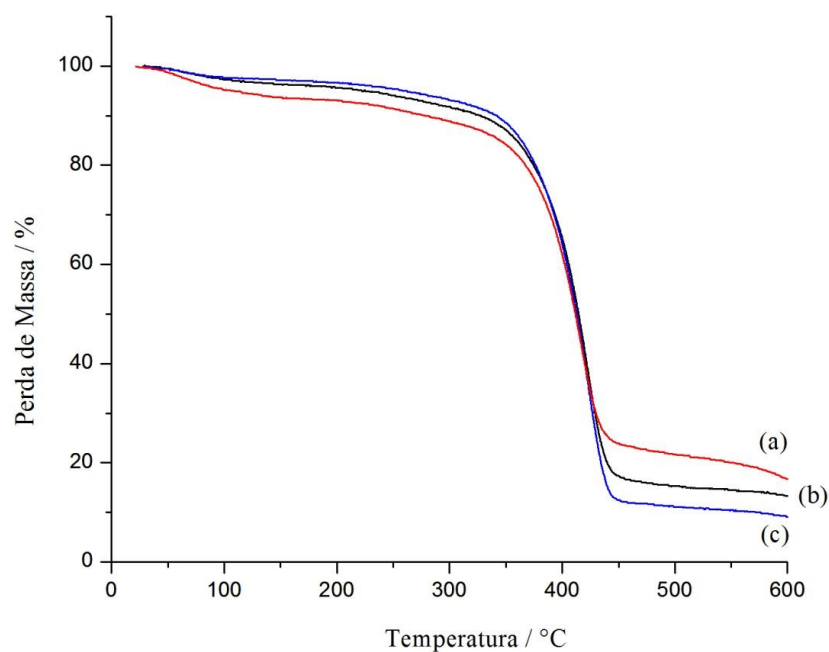


Figura 16 – curva termogravimétrica ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, nitrogênio) de PSS com diferentes graus de sulfonação, (a) 15%, (b) 10% e (c) 5%.

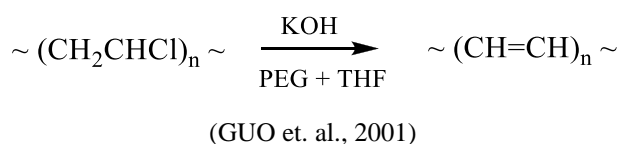


Quando comparados os PSS com diferentes graus de sulfonação foi verificado nas curvas termogravimétricas que a diminuição do grau de sulfonação diminui o número de etapas de degradação, ocorrendo em uma única etapa, como apresentado na Figura 16, resultados semelhantes foram encontrados por Martins et. al. (2003). Esses resultados não afetam a estabilidade do PSS na alcoólise, pois a reação ocorre abaixo de 230°C, logo o comportamento térmico é aplicável para a produção do biodiesel.

5.2 Modificação química do PVC

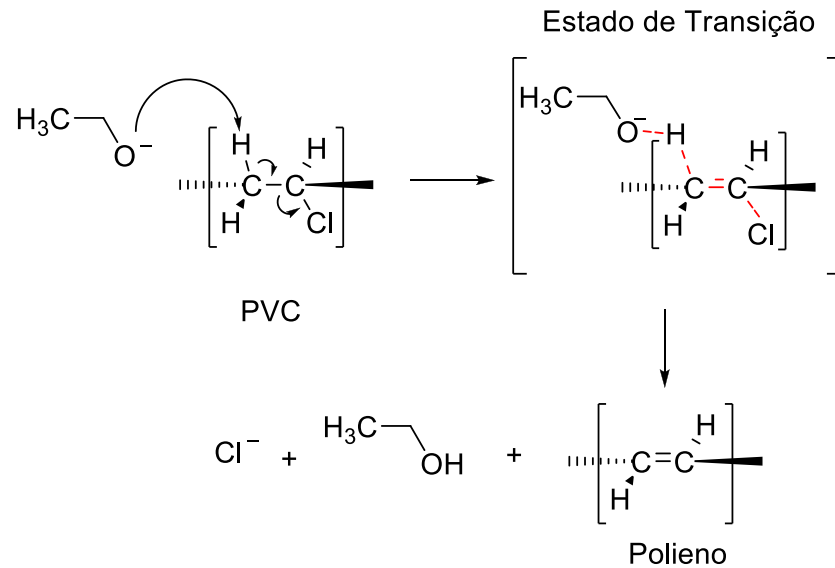
O PVCS apresentou-se como um pó de coloração preta produzido pela reação de desicloração da resina de PVC seguida da etapa de sulfonação. A primeira etapa de desidrocloração apresentou um pó de coloração marrom-escuro, indicando a modificação e a formação do PVC desidroclorado (DPVC), evidência revelada por Guo et. al. (2001) e Machado et. al. (2009). A coloração é atribuída ao conjunto de duplas ligações conjugadas formadas durante o processo. A Figura 17 apresenta a reação simplificada da desidrocloração do PVC.

Figura 17 – Esquema da reação de desidrocloração do PVC, formação do DPVC.



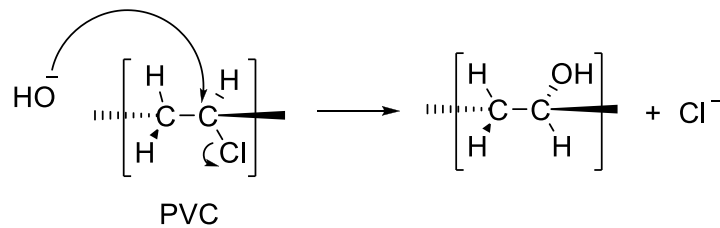
No processo de desidrocloração sugerida por Machado et. al. (2009), ocorre uma competição entre a eliminação e a substituição nucleofílica, evidenciando a estrutura química heterogênea do PVC. A utilização do PEG como catalisador permite que a reação de eliminação ocorra simultaneamente a substituição nucleofílica, já que o hidróxido de potássio é um nucleófilo forte.

Na reação de eliminação o hidróxido de potássio em meio alcoólico, forma o alcóxido de potássio e a reação inicia-se no ataque do íon no carbono β (beta), com o par de elétrons da ligação, forma-se a ligação π e a saída do cloro no carbono α, conforme a Figura 18 .

Figura 18 – Mecanismo de desicloração do PVC por eliminação

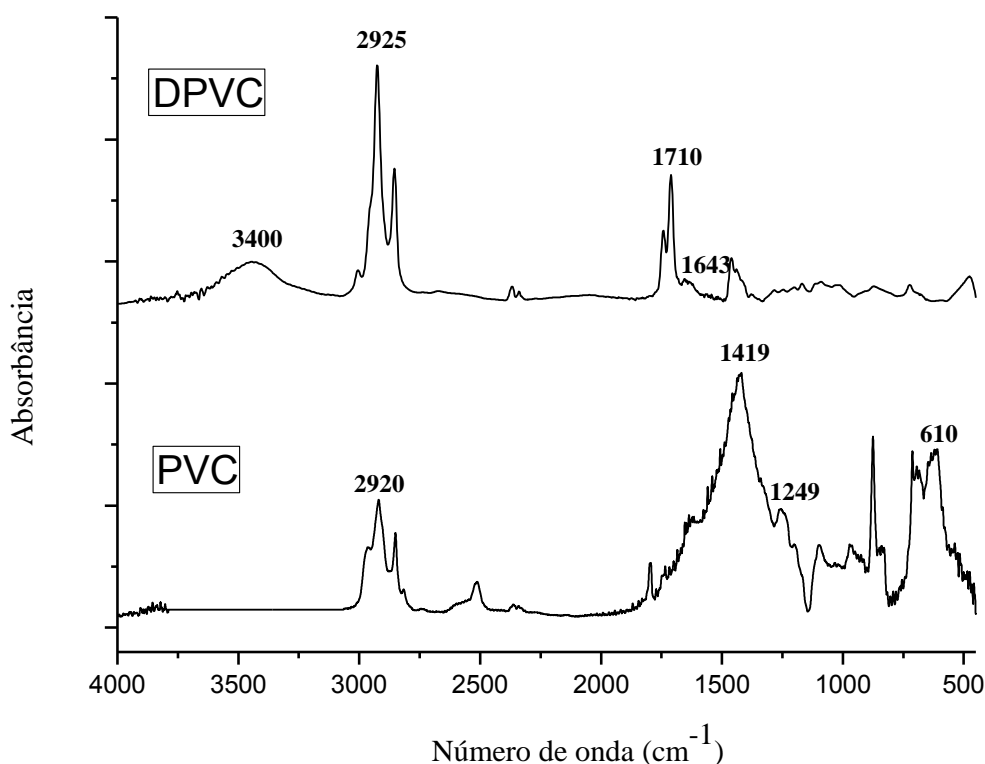
(MACHADO; FILHO; et. al., 2010)

Apesar da reação de eliminação ser predominante, existe uma competição entre a reação de substituição nucleofílica onde diversos fatores podem influenciar na competição como massa molecular, forças de interações, diferentes solventes nucleófilos e as diferenças de polaridades do polímero (MACHADO; FILHO; et. al., 2010). A Figura 19 mostra o esquema da substituição nucleofílica.

Figura 19 – Processo de substituição nucleofílica do PVC

(MACHADO; FILHO; et. al., 2010)

Figura 20 – Espectro de infravermelho do PVC e DPVC. Região entre 4000 a 400 cm⁻¹



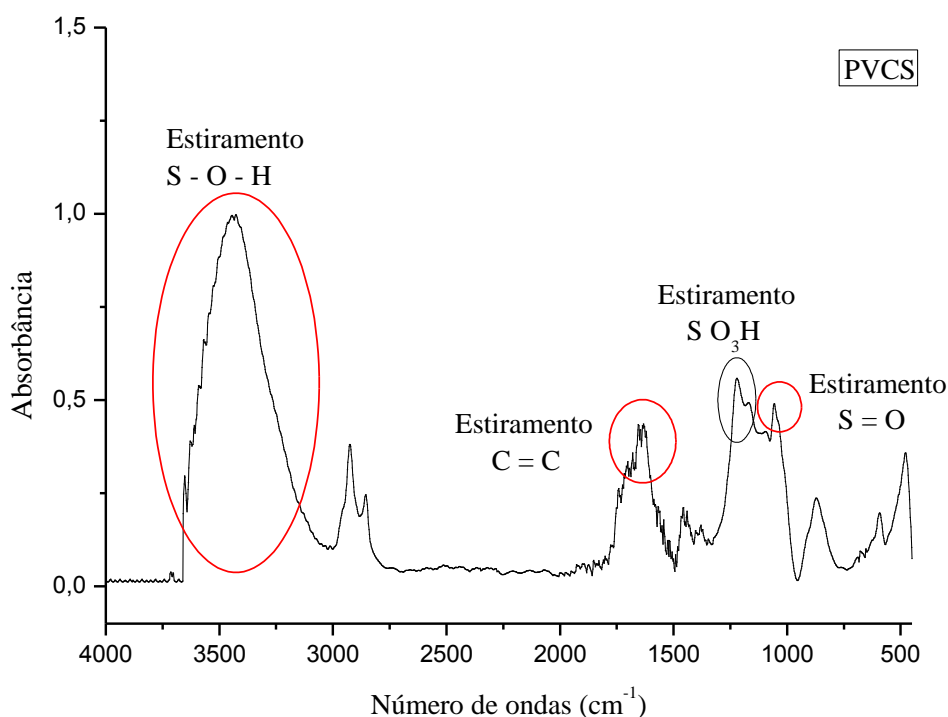
A Figura 20 apresenta o espectro de infravermelho do PVC e DPVC. As bandas atribuídas para a estrutura química do PVC são observadas na faixa de 693 cm^{-1} a 610 cm^{-1} e é atribuída ao estiramento C – Cl do grupo halogênio, outra evidência surge em decorrência da presença do pico em 1419 cm^{-1} deformação angular fora do plano HC – Cl. Outro grupo observado são as bandas 2920 cm^{-1} e 1249 cm^{-1} são estiramento da ligação C – H e a deformação do CH_2 , respectivamente.

Já o espectro de infravermelho do DPVC apresentado na Figura 20, evidência um material heterogêneo, diferente do PVC. Observou-se a redução das bandas de 693 cm^{-1} a 610 cm^{-1} sendo relacionada a remoção parcial dos átomos de cloro. Os picos na região de 1643 cm^{-1} , onde há formação de ligações duplas na estrutura da molécula.

A presença de bandas 3400 cm^{-1} está associada ao estiramento da ligação O – H devido à substituição nucleofílica do grupo – OH na cadeia do polietileno e, possivelmente também aos resíduos de PEG, apesar das lavagens realizadas no material. O pico em 1710 cm^{-1} é atribuído à presença de grupos carbonilas obtidos de processos de oxidação ocorrido com o material durante a desidrocloração, representado Figura 20.

A amostra de DPVC foi tratada com ácido sulfúrico concentrado para a formação do PVCS. Esta reação é complexa, pois como já demonstrado o produto do DPVC é heterogêneo. Porém observou-se no espectro do infravermelho do PVCS apresentado na Figura 21, que ocorreu a modificação da base polimérica em grupos sulfônicos ácidos.

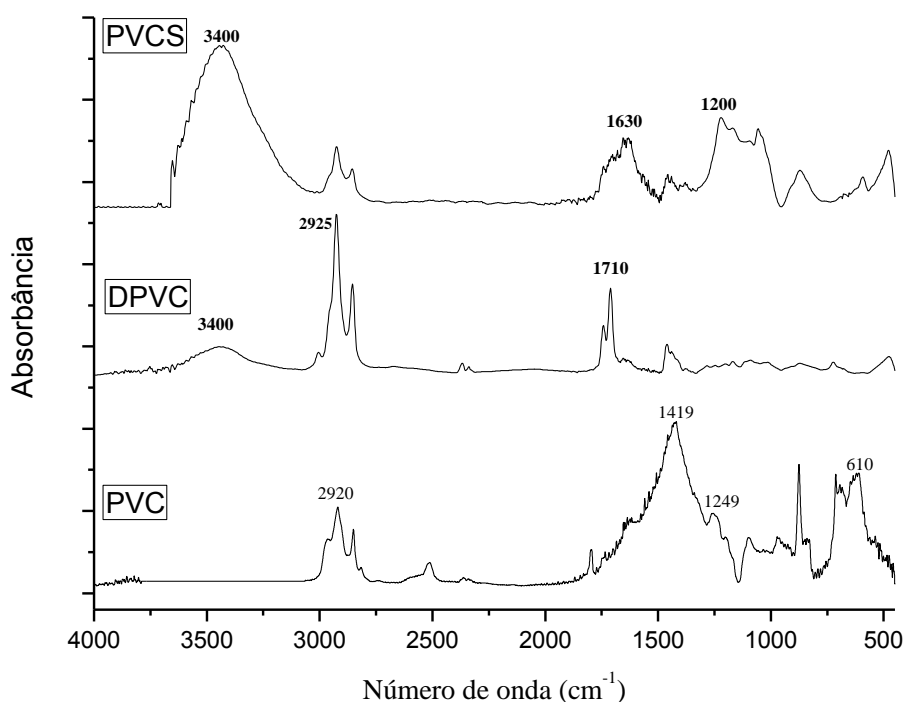
Figura 21 – Espectro de infravermelho da amostra de PVCS após o processo de sulfonação. Região entre 4000 a 400 cm^{-1}



As bandas de caracterização do grupo sulfônico são definidas com a intensa banda entre 3600 e 3000 cm^{-1} , atribuída ao estiramento do $-\text{OH}$ do grupo sulfônico e com a faixa de frequência de 1210 - 1156 cm^{-1} para o estiramento $-\text{SO}_3\text{H}$.

A presença de bandas de 1630 cm^{-1} mostram que o material também possui duplas ligações, que podem ter sido produzidas através da competição entre a reação de sulfonação e a formação de novas duplas ligações pela substituição nucleofílica.

Os espectros de infravermelho das etapas de modificações são visualizados na Figura 22.

Figura 22 – Espectro de infravermelho de PVC, DPVC e PVCS. Região entre 4000 a 400 cm^{-1} 

Para confirmar a inserção de enxofre no PVC foram realizados os ensaios de análise elementar apresentados na Tabela 4 para PVC, DPVC, PVCS1 e PVCS2. Alguns aspectos podem ser destacados a partir da análise da Tabela 4: O valor teórico da razão molar entre os átomos de Cl/C para o PVC, sem a presença de aditivos, é igual a 0,50, como pode ser observado através da unidade monomérica do PVC. O valor encontrado para o PVC utilizado neste trabalho foi de $\text{Cl/C} = 0,56$, obtido por meio dos dados de análise elementar.

Tabela 4 – Resultados da análise elementar das amostras

Amostras	% (m/m)				Molar				Cl/C	C/S	D_{Cl} (%)
	C	H	S	Cl*	C	H	S	Cl			
PVC	35,99	3,99	-----	60,02	2,996	3,960	-----	1,691	0,56	-----	-----
PVCD	36,33	4,17	-----	59,50	3,025	4,138	-----	1,676	0,55	-----	2
PVCS 1	37,71	4,65	6,19	51,45	3,140	4,615	0,193	1,449	0,46	16,3	20
PVCS 2	38,84	4,35	10,65	46,16	3,234	4,317	0,332	1,300	0,40	9,7	34

*Os valores foram estimados com base em reações nucleofílica com baixa conversão

O valor observado neste trabalho se aproxima do valor teórico, a pequena diferença pode ser atribuída às diferenças em relação à síntese e processamento. Assim, a conversão da

reação foi calculada a partir da razão molar Cl/C obtida para o PVC utilizado neste trabalho comparada com os valores da razão molar Cl/C de amostras de PVC modificados quimicamente de acordo com o proposto por Guo et. al., 1999. A conversão da reação de desidrocloração pode ser obtida através da equação 23,

$$(DCI) = 2 \left[0,56 - \left(\frac{Cl}{C} \right)_p \right] \times 100 \quad (23)$$

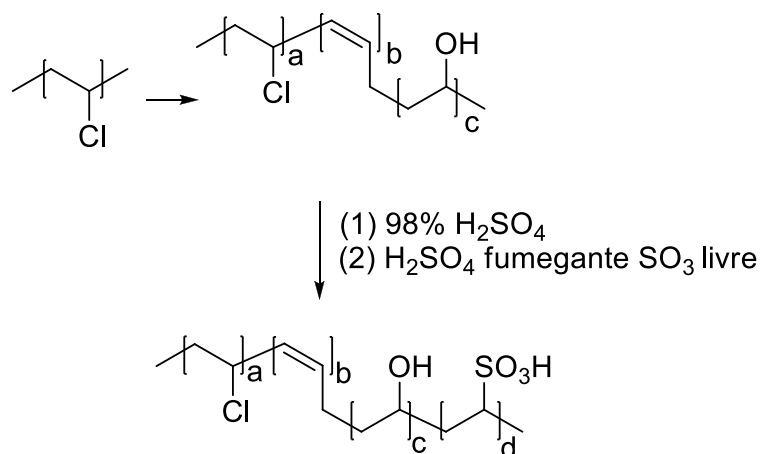
onde $\left(\frac{Cl}{C} \right)_p$ é a razão obtida a partir de amostras quimicamente modificadas.

A razão para as amostras desidrocloradas Cl/C é ligeiramente menor do que a observada para o PVC não modificado, este aspecto indica que houve reação, entretanto com baixa conversão, cerca de 2%. A conversão da reação no que diz respeito à remoção do cloro, para as amostras tratadas com ácido sulfúrico, pode ser confirmada através do perfil dos espectros na região do infravermelho e através da diminuição da razão Cl/C, obtida a partir dos dados de análise elementar atingindo cerca de 20% para PVCS1 e 34% para PVCS2. A amostra de PVCS2 foi tratada com ácido sulfúrico fumegante, logo a concentração de SO₃ é superior ao ácido sulfúrico concentrado, assim maior porcentagem de sulfonação para a amostra.

Os dados da análise elementar confirmam a presença de átomos de enxofre na estrutura do polímero após o tratamento com ácido sulfúrico, corroborando com os dados observados nos espectros na região do infravermelho. O impacto da presença de enxofre no polímero pode ser estimado através da razão molar entre os átomos de C e S (C /S). Para as amostras, PVCS1 e PVCS2 observaram-se valores para a razão molar C/S de 16,3 e 9,7, respectivamente. A partir do valor da razão C/S é possível estimar a distribuição dos átomos de enxofre na estrutura do polímero considerando a unidade de monômero de PVC. Com base no valor da relação C/S, para o PVCS1, existe cerca de um átomo de enxofre ligado a cadeia polimérica a cada 8 unidades monoméricas. Este número, para o PVCS2 é cerca de 5 unidades monoméricas. Considerando, os resultados obtidos no FTIR, enxofre ligado ao átomo de carbono da cadeia de polímero é parte do grupo sulfônico. O fato de que apoia esta observação é a presença de uma banda larga na região dos 3400 cm⁻¹ no espectro de infravermelho atribuído ao grupo hidroxila e provavelmente associada com grupos sulfônicos, semelhante ao observado para outros polímeros sulfonados, tais como poliestireno sulfonado

apresentado neste trabalho e na literatura (ZHU et. al., 2010). A Figura 23, mostra uma representação esquemática da estrutura química de PVC modificado.

Figura 23 – Representação esquemática da modificação química do PVC

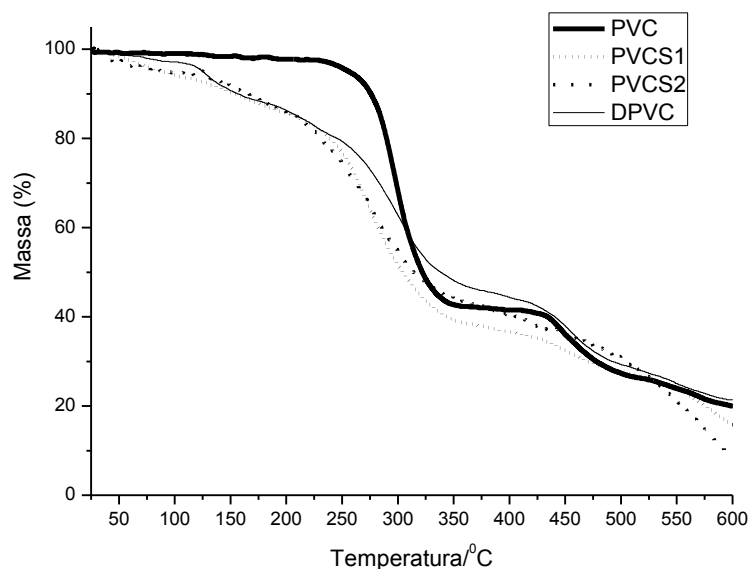


5.2.1 Caracterização Térmica do PVC modificado

A modificação química de PVC pode ser claramente observada através de modificações das propriedades térmicas dos derivados produzidos. A Figura 24 apresenta as curvas termogravimétricas para o PVC e de alguns derivados produzidos neste estudo.

A curva TG para o PVC não modificado apresenta dois eventos térmicos: o primeiro observado na faixa de 210°C a 350°C, atribuído a desidrocloração com uma perda de massa de 56%, esta porcentagem é compatível com a remoção do cloro da estrutura polimérica com a formação de cloreto de hidrogênio (HCl (g)) levando a formação de uma estrutura poliênica, segundo evento foi observado a partir de 450°C; nesta etapa, o processo de condensação e as reações de rearranjo de cadeia ocorreu, levando posteriormente à ruptura da cadeia e a formação de produtos de decomposição (MARONGIU et. al., 2003).

Figura 24 – Curva termogravimétrica para o PVC não modificado, PVCD e PVCS1 e PVCS2.



Para DPVC, foi observado o primeiro evento entre 50 e 115 °C, provavelmente devido à dessorção da água, a perda de massa observada foi de cerca de 2,0%. Após o primeiro evento, foram observados dois outros que podem estar relacionados à eliminação do cloro. A desidrocloração térmica provavelmente ocorreu em duas etapas, uma vez que o PVC desidroclorado apresenta uma estrutura heterogênea que compreende sequências de ligações duplas, as sequências que mantêm a estrutura original do PVC e uma fração de material que sofreu a substituição nucleofílica, como pode ser observado na Figura 23. A perda de massa, neste caso, será menor que a observada para o PVC original não modificado, sendo este valor igual a 46%. Este valor está associado a liberação inicial de cloro, na forma de cloreto de hidrogênio, na reação de desidrocloração química. Os espectros de FTIR mostram que uma pequena percentagem de cloro foi eliminada no processo de desidrocloração química. Este resultado foi confirmado na curva TG, uma vez que a remoção inicial de cloro de 56% para o PVC original e o valor observado para a mostra desidroclorada, cerca de 10% foi liberado no processo químico. Outros eventos térmicos são observados para temperaturas superiores a 370 °C. Estes eventos são relacionados com os processos que levam à cisão da cadeia principal e a decomposição térmica do polímero.

Para a amostra sulfonada, foi observado o primeiro evento entre 50 e 130 °C, devido à dessorção da água, provavelmente ligada aos grupos sulfônicos sendo a perda de massa observada de 6,0%. Vários eventos térmicos são observados como resultado dos diferentes processos de decomposição térmica, tais como dessulfonação e desidrocloração da matriz

polimérica, o que leva a uma diminuição na estabilidade térmica do derivado uma vez que materiais com grupos sulfônicos apresentam decomposição entre 200 e 400 °C (XING et. al., 2004) e as curvas TG se assemelham a outras observadas para outros materiais sulfonados (KRISHNAN et. al., 2006). A perda de massa observada nesses eventos foi de cerca de 70%. De uma forma semelhante à observada para o PVCS, outros eventos térmicos são observados a temperaturas acima de 360 °C relacionadas com a decomposição do polímero devido à cisão da cadeia principal.

5.3 Avaliação do desempenho dos catalisadores poliméricos ácidos e das condições experimentais para os ensaios

5.3.1 Avaliação catalítica dos polímeros ácidos na conversão de ácido oléico a oleato de metila

A Tabela 5 apresenta o número de sítios ácidos presentes nos catalisadores poliméricos preparados.

Tabela 5 – Número de sítios ácidos em diferentes catalisadores poliméricos sulfonados

Catalisador	Nº de Sítios Ácidos (mmol g ⁻¹)
PSS – 5	0,428 ± 0,01
PSS – 10	1,227 ± 0,01
PSS – 15	1,664 ± 0,02
PVCS	1,029 ± 0,01 (PVCS2)

PSS – poliestireno sulfonado; PVCS – PVC desidroclorado e sulfonado

Os valores de números de sítios ácidos ativos indicam a capacidade de troca iônica dos polímeros que podem também ser empregados em processos de separação. Embora esta aplicação não seja o objetivo deste trabalho, é importante ressaltar a possibilidade de empregar estes sistemas em outras aplicações.

Brandão et. al. (2005) sintetizou o PSS a partir de copos plásticos e obteve valores de 1,2 mmol g⁻¹ de sítios ativos ácidos. Xu e Lee (2009) produziram PVC sulfonado a partir de fibras de PVC e ácido sulfúrico concentrado, obtendo valores de capacidade de troca iônica de 1,71 mmol g⁻¹ demonstrando propriedade de troca iônica na extração de anestésicos em amostras de urina.

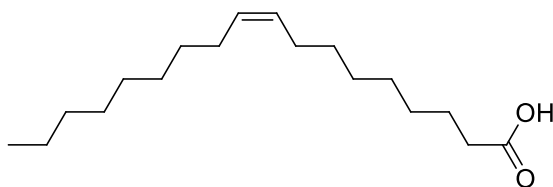
A maior quantidade de grupos ácidos pode indicar bom desempenho como catalisador, entretanto, este não é o único aspecto que deve ser levado em consideração, já foi observado

na literatura que a presença de grupos hidrofóbicos em moléculas com grupos ácidos pode aumentar as propriedades catalíticas devido a existências de outras interações intermoleculares que levam a formação dos produtos (WANG et. al., 2007).

A atividade catalítica do PSS e do PVCS foi avaliada em reações de esterificação do ácido oleico com o metanol na presença e ausência do catalisador. Reações de esterificação na ausência de catalisadores apresentam baixa conversão. Elevadas conversões são observadas com o uso de ácido sulfúrico como catalisador. Entretanto, o ácido sulfúrico é corrosivo e tóxico, desta forma o sólido polimérico ácido é um catalisador alternativo para reações de esterificação e outros sistemas similares como as reações para produção de biodiesel (WANG et. al., 2007).

A reação reversível de esterificação entre o ácido oleico e o metanol pode ser representada esquematicamente pela figura 7. A Figura 25 apresenta a estrutura química do ácido oleico empregado nas reações de esterificação, onde a insaturação possui a configuração *cis* (ALLINGER, 1976).

Figura 25 – Estrutura química do Ácido Octadec-9-enóico (ácido oleico)

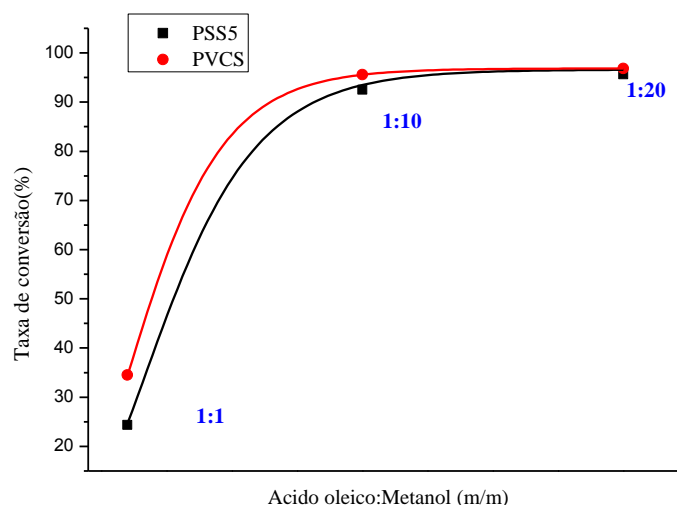


A primeira etapa dos ensaios visou determinar a melhor condição para a reação em relação a proporção ácido oleico:metanol:catalisador (%m/m) e a caracterização dos produtos formados, particularmente o oleato de metila.

Nesta reação, um excesso de álcool foi utilizado visando deslocar o equilíbrio químico no sentido de maximizar a produção do oleato de metila (CORDEIRO et. al., 2011) e garantir a formação de produtos.

A Figura 26 apresenta o efeito do aumento da proporção de metanol para a reação com ácido oleico a 100⁰C, catalisada com 5% de PSS5 e PVCS.

Figura 26 – Taxa de conversão da reação de esterificação em função da proporção mássica de ácido oleico:metanol.



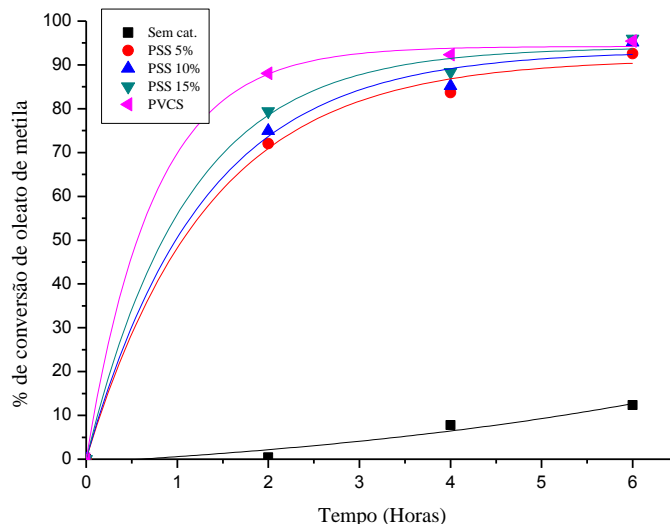
Observa-se que o aumento da proporção de metanol na reação leva a um aumento da conversão da reação. A relação 1:1 não é suficiente para deslocar eficientemente o equilíbrio da reação de forma que se procedeu a um aumento de 10 vezes. Este valor foi eficiente no aumento da conversão da reação, o aumento posterior para a proporção 1:20 também leva a um aumento da conversão, mas está muito próximo ao aumento conseguido para a proporção 1:10. Considerando este aspecto, a proporção 1:10 foi utilizada em todas as outras reações.

Para avaliar a atividade catalítica, inicialmente foi investigada a taxa de conversão para oleato de metila dos diferentes catalisadores poliméricos sulfonados (PVCS e PSS) nas mesmas condições em diferentes tempos. Também foi realizada a esterificação sem o uso de catalisador, mesmo com taxas de conversão baixas, com o propósito de comparação a eficiência de conversão dos catalisadores investigados.

No estudo não adicionou-se nenhum tipo de pressão no sistema, a pressão gerada foi relativa da própria reação. A quantificação dos resultados foi realizada através de níveis de acidez obtidos pelas equações 21 e 22 e espectroscopia de infravermelho.

A quantidade de sítios para o PSS é proporcional a quantidade de grau de sulfonação das amotras. O valor aumenta conforme a quantidade de ácido sulfúrico aumenta na reação de síntese do PSS. Os catalisadores foram testados na reação de esterificação do ácido oleico.

Figura 27 – Grau de conversão da reação de esterificação do ácido oléico com metanol utilizando catalisadores poliestireno sulfonado e policloreto de vinila modificados nas condições de 1:10 (óleo/álcool), 5% (m/m) a 100°C.



Os resultados apresentados na Figura 27 mostram que aproximadamente 70% da conversão da reação é alcançada com 2 horas de ensaio, para um período de 6 horas a reação apresenta um grau de conversão acima de 90% para todas as amostras.

Para as amostras de poliestireno sulfonado, PSS 5, 10 e 15%, observa-se um ligeiro aumento do grau de conversão para todas as amostras com 2 horas de reação que pode estar relacionado ao aumento do número dos sítios ácidos com o aumento da porcentagem de sulfonação. Para o PVCS a conversão da reação na mesma condição atinge cerca de 88%. Para este polímero o número de sítios ácidos é próximo ao valor encontrado para PSS – 10%. Entretanto, apresentando desempenho superior. As diferenças encontradas podem estar relacionadas a estrutura química de cada um dos polímeros, uma vez que o grande número de grupos ácidos pode não ser a única razão para o melhor desempenho do polímero. Para o PSS foi observado um pequeno aumento da conversão da reação com o aumento do número de grupos ácidos. O PVCS apresenta aproximadamente o mesmo valor de sítios ativos ácidos do PSS – 10%, com desempenho superior com 2 h de ensaio, como pode ser observado na Figura 27. Essa redução apresentada para o PSS pode ser atribuída a hidrólise do material ou a decomposição térmica (VIEIRA GROSSI et. al., 2010).

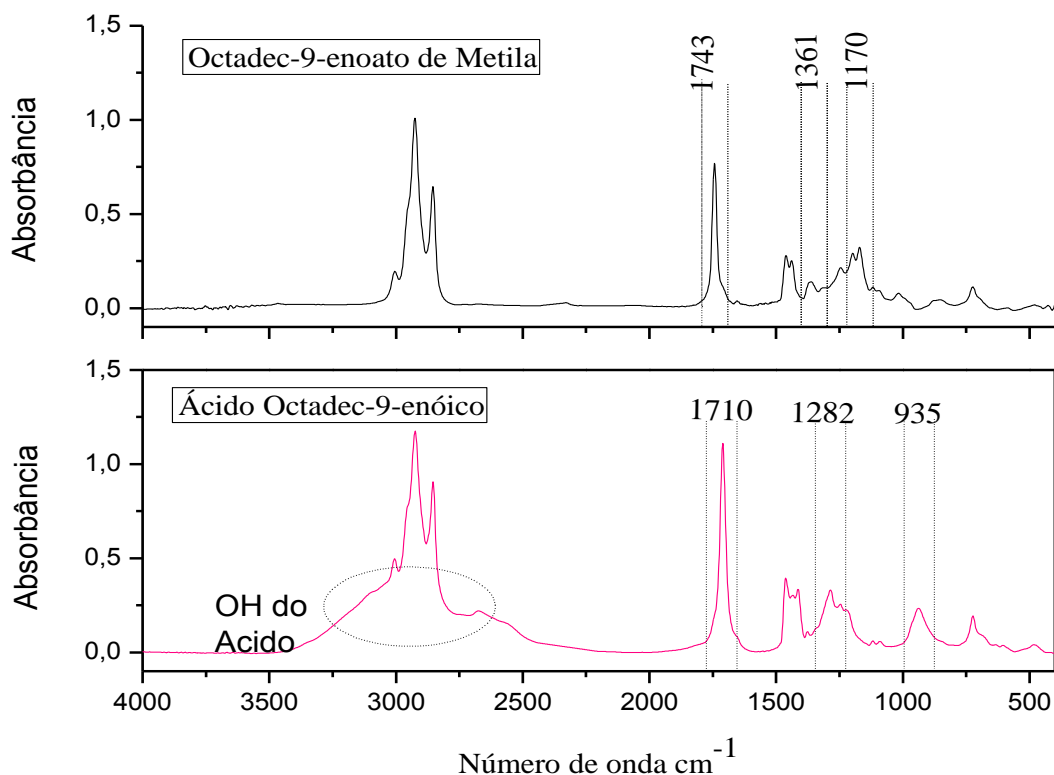
Estudos do PSS na reação de esterificação via etílica realizados por Grossi et. al. (2010), obtiveram uma conversão variando de 30% a 90% de conversão ao longo de 8 h de reação, com a proporção mássica de 1:5 (óleo/etanol) com 2,5% de catalisador. Soldi et. al. (2009), em estudos utilizando PSS obtiveram uma conversão de 85% na transesterificação dos óleos

de soja utilizando etanol na proporção de 100:1 (óleo/álcool), com 20% de catalisador, a uma temperatura de 64°C, durante 18 horas. Enquanto o uso do metanol, nas mesmas condições, utilizando o metanol, forneceu conversões de 94%. Foram obtidas conversões de 75%, na etanolise do óleo de milho e 75% para sebo bovino (SOLDI et. al., 2009). Todos os resultados são promissores, entretanto, o PVCS apresenta resultados significativos que serão melhor investigados.

5.3.2 Caracterização de FTIR dos produtos da esterificação

Um dos métodos empregados para avaliar a conversão da reação de esterificação do ácido oleico com metanol é a obtenção dos espectros na região do infravermelho de todas espécies envolvidas na reação. O ácido oleico e o produto da esterificação, oleato de metila, foram caracterizados por FTIR. Os espectros de infravermelho são apresentados na Figura 28.

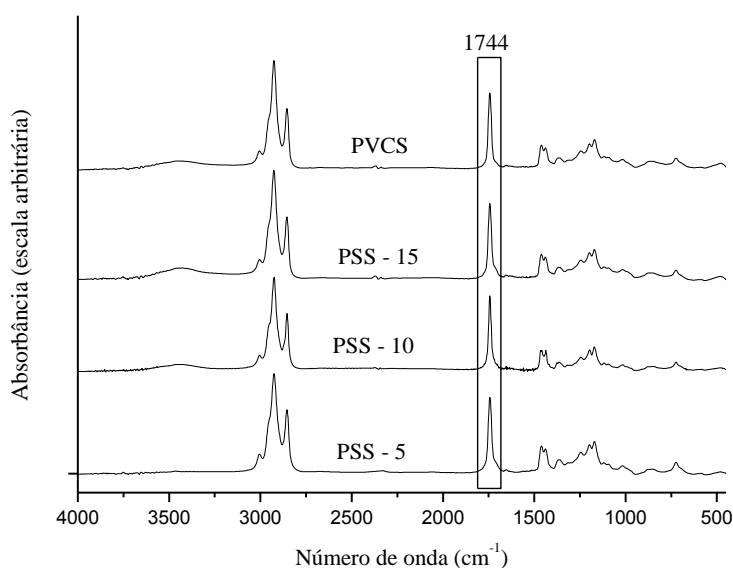
Figura 28 – Comparação dos espectros de infra-vermelho da esterificação via metílica utilizando o PSS – 5 (100°C, 6 horas): (—) Ácido Oléico; (—) Oleato de Metila. Região entre 4000 a 450 cm^{-1} .



Os espectros na região do infravermelho mostram o ácido oleico no início da reação e o oleato de metila produto da reação que forma uma ligação éster que pode ser identificada pelo deslocamento da posição da carbonila para maiores números de onda, próximo a 1740 – 1755 cm^{-1} . A amostra de ácido oleico exibe uma banda larga entre 3500 cm^{-1} a 2500 cm^{-1} , devido ao estiramento do O – H de ácido carboxílico na cadeia. A banda de 1710 cm^{-1} está relacionada ao estiramento da carbonila de ácido carboxílico. No espectro de infravermelho do oleato de metila, o respectivo estiramento da carbonila aparece aproximadamente em 1743 cm^{-1} , referente a éster. As bandas 1361 cm^{-1} e 1170 cm^{-1} são devido ao estiramento C – O – C de éster (PIELICHOWSKA et. al., 2008).

Essas mesmas bandas aparecem no produto final da esterificação do ácido oléico utilizando PSS e do PVCS, conforme Figura 29.

Figura 29: Comparação dos espectros de infra-vermelho oleato de metila, produto da esterificação via metílica utilizando os catalisadores PSS – 5 , PSS 10, PSS 15 e PVCS. (1:10 (óleo/álcool), 5% (m/m) a 100 °C).



Com os resultados foi possível observar que o produto final foi formado praticamente livre de da presença de ácido oleico. Indicando a conversão da reação na formação do oleato de metila, apresentado na Figura 28.

5.4 Determinação dos parâmetros cinéticos.

A determinação dos parâmetros cinéticos da reação de esterificação do ácido oleico pode ser realizada a partir da descrição do melhor modelo cinético para o sistema em questão. Para a reação não catalisada os dados experimentais são correlacionados com modelos pseudo- homogêneos considerando que existe apenas uma única fase no sistema, negligenciando uma eventual separação de fase líquido-líquido e a formação de voláteis principalmente metanol e água no reator (TESSER et. al., 2010).

As reações catalisada com os polímeros quimicamente modificados foram avaliadas considerando para os sistemas pseudo homogêneos de primeira e segunda ordem. Tesser et. al. (2005), testou resinas trocadoras iônicas ácidas como catalisadores e interpretou os dados experimentais de acordo com o modelo cinético pseudo-homogêneo de segunda ordem apresentando bons resultados. Diante do exposto, os resultados experimentais deste trabalho foram testados para os modelos de primeira e segunda ordem conforme o apresentado no item 3.3 e a seguir:

Considerando a esterificação da Figura 9 e as equações 5, 6 e 7, e as seguintes simplificações:

- 1) A concentração de metanol é muito superior a concentração de ácido oléico utilizado na reação. Desta forma, a concentração de metanol é considerada constante durante o experimento.
- 2) O valor da constante de velocidade da reação direta é muito superior ao valor da constante de velocidade da reação inversa.

A equação 5 pode ser simplificada para:

$$-\frac{d[AO]}{dt} = k_1[AO]^n \quad (24)$$

A concentração de ácido oleico se relaciona com o grau de conversão, x através da equação:

$$[AO] = [AO]_0(1 - x) \quad (25)$$

Substituindo a equação 24 na equação 25 temos:

$$-\frac{d[AO]}{[AO]^n} = k_1 dt \quad (26)$$

Se $n = 1$, modelo de primeira ordem, a solução para a equação diferencial descrita na equação 27 é igual a:

$$\ln(1 - x) = -k_1 t \quad (27)$$

Se $n \neq 1$, a solução para a equação diferencial será:

$$(1 - x)^{(1-n)} = 1 + (n - 1)k_2[AO]^n t \quad (28)$$

Para um modelo de segunda ordem a solução esperada é:

$$\frac{1}{(1-x)} = 1 + k_2[AO]_0 t \quad (29)$$

As Figuras 30 e 31 apresentam a aplicação dos modelos de primeira e segunda ordem dos dados experimentais de conversão da reação de esterificação do ácido oleico com o metanol em função do tempo para uma proporção de ácido oleico/metanol 1:10 (m/m) e para a temperatura de 100 °C.

Figura 30 - Determinação da constante de velocidade para a reação de 1° ordem de esterificação do ácido oleico e metanol para diferentes catalisadores. Condições da reação: 100 °C; 1:10 (m_{ácido}/m_{álcool}); 5% (m/m) de catalisador

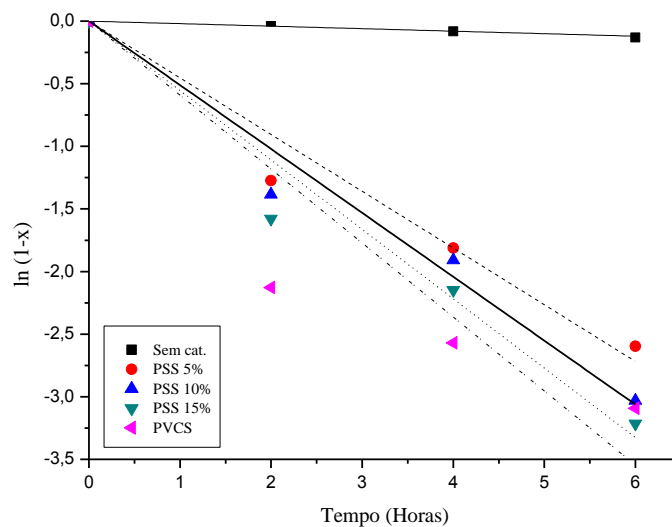
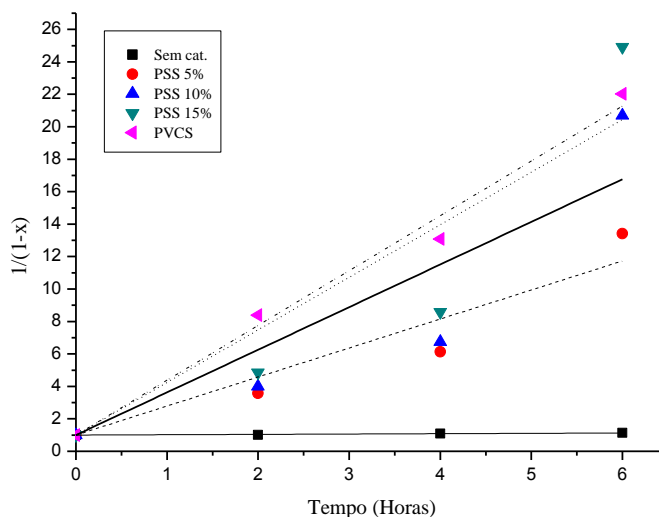


Figura 31 – Determinação da constante de velocidade para a reação de 2º ordem de esterificação do ácido oleico e metanol para diferentes catalisadores. Condições da reação: 100 °C; 1:10 (m_{ácido}/m_{álcool}); 5% (m/m) de catalisador



Na tabela 6 são apresentados os valores das constantes de velocidade das reações, considerando os modelos de ordem 1 e 2 e os valores do coeficiente de determinação ajustado (R^2 ajustado). A qualidade do ajuste linear pode ser avaliada através do coeficiente de determinação e este fator foi usado para decidir o melhor modelo para os sistemas avaliados. Nota-se que para o modelo de 2º ordem apresenta um melhor ajuste para a esterificação sem catalisador e utilizando PVCS, com o R^2 acima de 0,99.

Tabela 6 – Dados das constantes de velocidade para diferentes catalisadores heterogêneos ácidos

Amostra	n=1			n=2		
	k (h ⁻¹)	R ²	k/k _{pvc}	k (h ⁻¹)	R ²	k/k _{pvc}
scat*	0,02006	0,92084	29,46	0,02128	0,99951	158,78
PSS – 5	0,45311	0,98281	1,30	1,78805	0,95408	1,89
PSS – 10	0,51045	0,98629	1,16	2,62805	0,88233	1,29
PSS – 15	0,55439	0,98178	1,06	3,24088	0,89619	1,04
PVCS	0,5909	0,92634	1,0	3,37889	0,99444	1,00

*scat = esterificação de ácido oleico e metanol sem catalisador

Os resultados apresentados na tabela 5 mostram que o ajuste dos modelos às reações catalisadas por cada um dos polímeros modificados apresenta diferenças em relação ao valor do coeficiente de determinação ajustado: i) para o PSS, considerando todas as porcentagens

empregadas o melhor ajuste encontrado foi para o modelo de primeira ordem e ii) para o PVCS o melhor modelo é o de segunda ordem.

O emprego de modelos de primeira e segunda ordem é uma simplificação para o tratamento destes sistemas. Song et. al. (2010), obtiveram os parâmetros cinéticos da reação de esterificação do ácido oleico com metanol supercrítico catalisada por acetato de zinco, aplicando um modelo de ajuste matemático de uma lei de velocidade de ordem n , que permitiu a obtenção da ordem de reação e da energia de ativação do processo sendo estes valores iguais a 2,2 e 32,62 kJ mol⁻¹, respectivamente (SONG et. al., 2010).

O emprego dos modelos de primeira e segunda ordem é uma simplificação que não explica todos os dados experimentais, uma vez que negligenciam fenômenos físico-químicos de trocadores iônicos como o fenômeno de partição e o equilíbrio de troca iônica, o que pode levar a modelos que não explicam adequadamente os dados experimentais. As resinas de troca iônica sofrem inchamento devido à presença de uma elevada concentração de grupos iônicos que interagem fortemente com moléculas polares como o metanol e a água presente no meio reacional. Inicialmente, se forma uma camada de solvatação ligada aos íons fixos ou não fixos, que podem agregar mais moléculas do solvente formando clusters que levam ao inchamento do polímero (TESSER et. al., 2010). O grau de inchamento sofrido depende da estrutura química do polímero, do número de grupos iônicos fixos, da capacidade de troca iônica e da natureza do solvente.

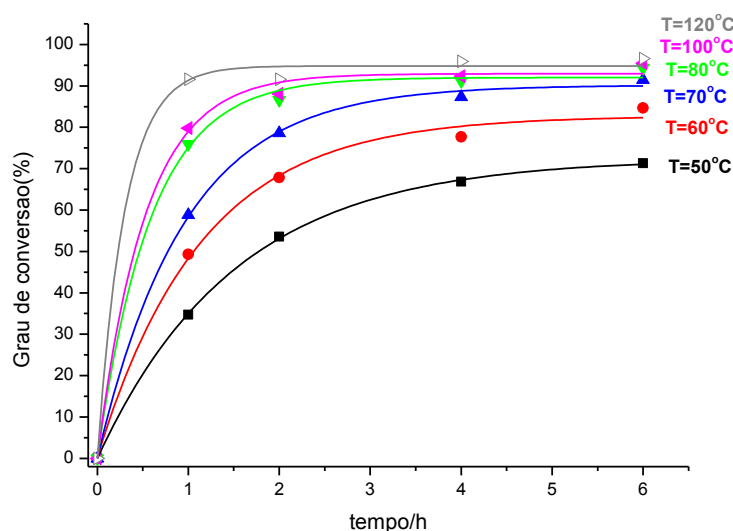
Devido a estrutura heterogênea do PVCS, este polímero é praticamente insolúvel na maior parte dos solventes comuns sofrendo pequeno inchamento na presença de água ou metanol. O PSS, no entanto, interage fortemente com água ou metanol, aumentando o grau de inchamento, principalmente para amostras com elevado número de grupos sulfônicos. Este comportamento pode modificar significativamente o equilíbrio e o processo difusional no sistema, portanto, tornando o mecanismo cinético mais complexo uma vez que este não pode levar em conta apenas a reação química. É importante observar que os piores valores do coeficiente de determinação são observados para o PSS com a maior quantidade de grupos sulfônicos (10 e 15%) e, portanto, estes polímeros sofrem maior grau de inchamento.

A baixa estabilidade do PSS e o seu inchamento significativo dificulta sua remoção do sistema reacional, tornando sua recuperação um processo de várias etapas, diferente do que ocorre para o PVCS, que foi removido por filtração simples. Além disto, a constante de velocidade da reação de esterificação com o PVCS como catalisador é a maior entre as investigadas sendo 158 vezes maior que a constante de velocidade da reação não catalisada. A reação catalisada com o PSS 15% tem também uma elevada constante de velocidade sendo

152 vezes maior que a constante de velocidade da reação não catalisada, entretanto, este material sofre extensivo inchamento e amolecimento durante as reações químicas (baixa temperatura de transição vítrea), dificultando sua aplicação posterior.

Considerando os resultados promissores obtidos para o PVCS, este foi empregado em reações de esterificação realizadas em diferentes temperaturas, com a finalidade de se avaliar o efeito da temperatura na conversão da reação catalisada, conforme pode ser observado na Figura 32.

Figura 32 – Grau de conversão da reação de esterificação do ácido oleico com metanol utilizando policloreto de vinila modificado 5% (m/m) nas condições de 1:10 (óleo/álcool), e diferentes temperaturas.



Observa-se que a conversão da reação aumenta com o aumento de temperatura, sendo este aspecto mais nítido para as primeiras horas da reação, particularmente para 1 e 2h. O grau de conversão para a reação à temperatura de 120 °C é elevada já nas primeiras horas não sofrendo praticamente nenhuma modificação. Devido a este comportamento, a constante de velocidade para esta temperatura não foi obtida.

Arrhenius foi um dos primeiros cientistas a reconhecer a dependência da constante de velocidade com a temperatura e pode ser observada na expressão empírica a seguir:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (30)$$

onde A é o fator pré-exponencial ou fator de frequência, E_a é a energia de ativação, R é a constante dos gases cujo valor é $8,3144 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e T a temperatura termodinâmica.

A equação linearizada da equação 26 permite a obtenção da energia de ativação de um processo:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (31)$$

A energia de ativação e o fator de frequência estão relacionados ao coeficiente angular e ao coeficiente linear da equação de reta obtida, respectivamente.

Para obtenção das constantes de velocidade para cada temperatura ensaiada foi realizado o ajuste linear dos dados experimentais pela aplicação dos modelos de primeira e segunda ordem, conforme observado nas Figuras 33 e 34 e na tabela 6.

Tabela 6 – Dados das constantes de equilíbrio para PVCS

Temperatura (°C)	Ordem de Reação (n)			
	k (n=1)	R ²	k (n=2)	R ²
50	0,24329	0,93876	0,45287	0,99305
60	0,35425	0,94055	0,91585	0,99816
70	0,47368	0,93539	1,76598	0,99902
80	0,57069	0,88051	2,77722	0,99025
100	0,5983	0,8927	3,38893	0,99624

O resultado observado nas curvas mostra nitidamente que o modelo de segunda ordem é o que melhor se aplica ao processo catalisado com PVCS em todas as temperaturas consideradas, conforme pode ser observado nos resultados do ajuste linear considerando modelos de primeira e segunda ordem apresentados na tabela 6.

Para a determinação da energia de ativação do processo foram utilizados os dados obtidos do ajuste linear para um mecanismo de segunda ordem, uma vez que os valores obtidos para o coeficiente de determinação para obtenção das constantes de velocidade para cada temperatura ensaiada são todos superiores a 0,99 indicando um bom ajuste dos dados experimentais a reta prevista pelo modelo.

Figura 33 – Determinação da constante de velocidade para a reação de 1° ordem para diferentes temperaturas, utilizando o PVCS como catalisador. Condições: (100 °C, 1:10 (m_{ácido}/m_{álcool}), 5%)

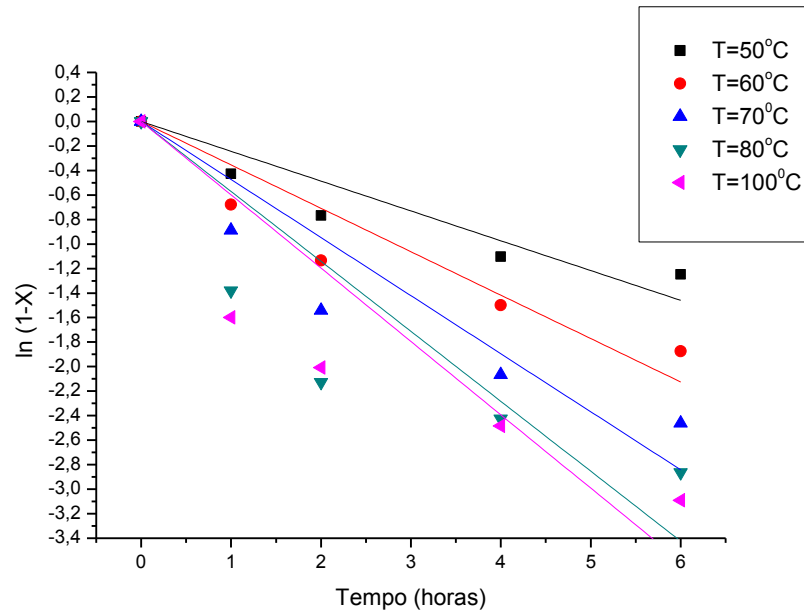
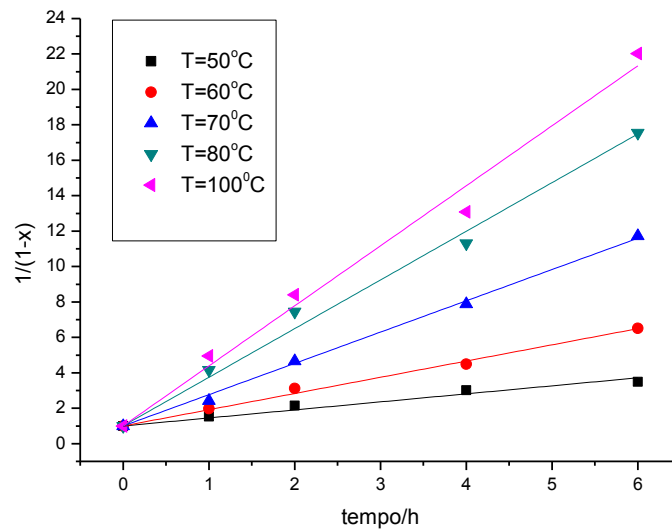
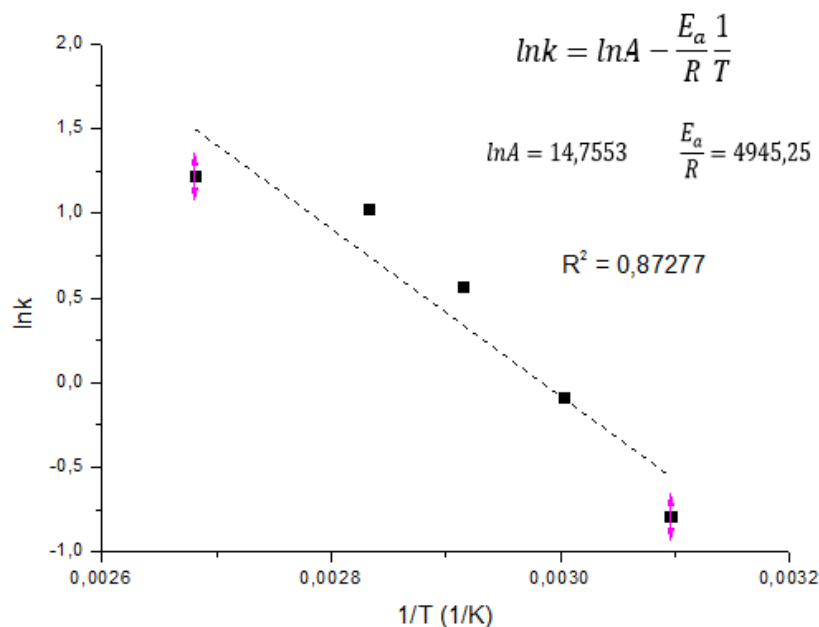


Figura 34 – Determinação da constante de velocidade para a reação de 2° ordem para diferentes temperaturas, utilizando o PVCS como catalisador. Condições (100 °C, 1:10 (m_{ácido}/m_{álcool}), 5%)



A Figura 35 apresenta o ajuste linear para aplicação da equação linearizada de Arrhenius para obtenção da energia de ativação da reação.

Figura 35 – Aplicação da equação linearizada de Arrhenius, $\ln k$ versus $1/T$ (Valores das constantes aplicando o modelo de ordem 2).



Os parâmetros cinéticos da reação de esterificação do ácido oleico com metanol catalisada pelo sólido polimérico ácido PVCS são: mecanismo de pseudo homogêneo de segunda ordem, fator pré exponencial de $2,57 \times 10^6$ e energia de ativação igual a $41,12 \text{ kJ mol}^{-1}$. Ma et. al. (2015) e Tesser et. al. (2010) investigaram os parâmetros cinéticos da mesma reação utilizando resinas sulfonadas comerciais. Os resultados são apresentados na tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros cinéticos de diferentes catalisadores

Catalisador	Ordem da reação	Energia de Ativação (KJ mol ⁻¹)
¹ Ácido Sulfúrico	1°	50,74
² SCER	2°	46,76
³ Relite CFS	2°	50,91
PVCS	2°	41,12

¹BERRIOS et. al. (2007); ¹MA, L et. al. (2015); ²TESSER, R. et. al. (2010).

Segundo, Tesser et. al. (2010), a energia de ativação da reação não catalisada é igual $16,28 \text{ kcal}$ ou $68,11 \text{ kJ mol}^{-1}$. O valor encontrado neste trabalho está de acordo com o esperado para uma reação catalisada, onde observa-se valores menores de energia de ativação comparados a reação não catalisada.

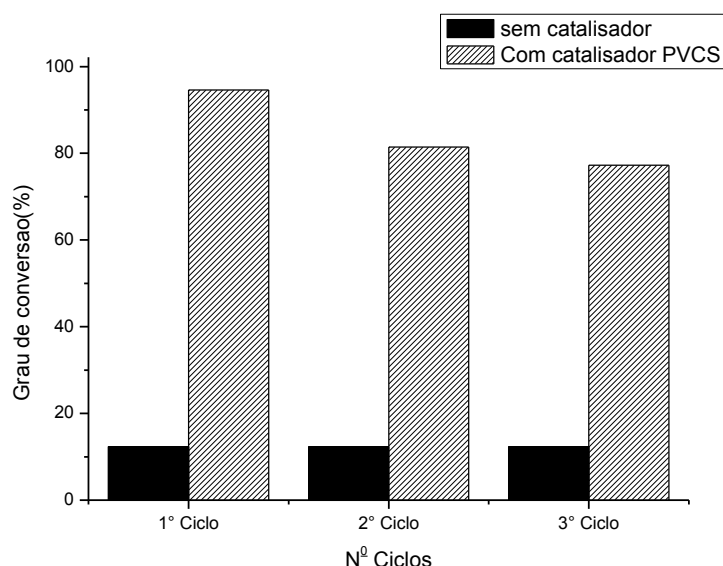
5.5 Reutilização dos catalisadores

Neste item foi avaliado os ciclos de uso do catalisador com a finalidade de avaliar seu desempenho após a recuperação. Os resultados observados nas reações de esterificação estão apresentados na Figura 36.

Este estudo foi iniciado também com o PSS (5 a 15%), porém não foi possível a recuperação do PSS após a reação, pois este se apresentou com aspecto gelatinoso devido ao inchamento e aprisionamento de parte do solvente, tornando difícil a recuperação por filtração ou centrifugação sem processos adicionais de tratamento. O PVCS foi facilmente removido do meio por filtração uma vez que, seu aspecto de pó fino e sua baixa solubilidade nos reagentes da reação foram aspectos fundamentais para sua recuperação e aplicação em novos ciclos catalíticos.

Na Figura 36 observa-se que no segundo e terceiros ciclos há uma diminuição do grau de conversão em comparação aos valores observados no primeiro ciclo, entretanto estes valores ainda são elevados apresentando uma atividade catalítica significativa mesmo no terceiro ciclo cujo grau de conversão é de 77,26%.

Figura 36 – Reutilização do PVCS na esterificação do ácido oleico com metano (1:10 (óleo/álcool), 5% (m/m) a 100 °C, 6 horas).



Ma, et. al. (2015) utilizando SCER sendo reutilizado por 5 ciclos e observou uma boa capacidade catalítica, com conversão inicial de 91,87%. Houve um decréscimo no segundo e terceiro ciclo com conversão de 76,58%, e da terceira para a quinta de 69,52%.

O resultado apresentado mostra que o PVCS apresenta boa estabilidade uma vez que mantém a atividade catalítica mesmo após uso e reuso. Um dos maiores problemas de catalisadores heterogêneos é a rápida desativação dos sítios ácidos mesmo no primeiro reuso (WANG et. al., 2007).

Este comportamento pode ser decorrente da instabilidade da ligação química do grupo sulfônico na estrutura polimérica, resultando na hidrólise e perda de eficiência do catalisador ou pela perda de catalisador. O PVCS não apresenta este comportamento logo nos primeiros estágios e tal resultado indica estabilidade do catalisador para a aplicação.

5.6 Propriedades e desempenho dos catalisadores

A Tabela 8 apresenta um resumo dos estudos com comparação com os dados da literatura.

Tabela 8 – Parâmetros cinéticos de diferentes catalisadores na utilização da reação de esterificação do metanol e ácido oleico

Catalisador	Aspecto	Ordem da reação	Energia de Ativação (KJ mol ⁻¹)	Condições experimentais: t(hrs); T(°C); razão metanol/ácido oleico; agitação (rpm) % de catalisador (m/m)	% Conversão	Ref
PVCS	Pó	Pseudo homogênea de 2° ordem	41,12	6, 80°C; 1:10; 300, 5.	94,30	(a)
PVCS	Pó	Pseudo homogênea de 2° ordem	41,12	6, 80°C; 1:10; 300, 2.	88,09	(a)
Sem Catalisador	*	*	68,11	5,5; 100; 6,5:1; 1500;*	≈ 15	R. Tesser et al. (2010)
Ácido Sulfúrico	Líquido	Pseudo homogênea de 1° ordem	50,745	2; 60; 60:1;250, 5.	≈ 85*	M. Berrios et al. (2007)
Ácido Sulfúrico	Líquido	Pseudo homogênea de 1° ordem	44,559	2; 60; 60:1;250, 10.	≈ 96	M. Berrios et al. (2007)
SCER	Sólido	Pseudo homogênea de 2° ordem	46,76	8; 65, 2,5:1; 600; 25.	91,87	L. Ma et al. (2015)
Relite CFS	Sólido	Pseudo homogênea de 2° ordem°	50,91	5,5; 100; 6,5:1; 1500; 2,5.	≈ 95	R. Tesser et al.(2010)
Acetato de Zinco	Sólido	2,2	32,62	1; 220; 4:1; Nr; 1. 6,0 MPa de pressão	95	C. Song et al. (2010)

(a) propriedades apresentadas neste trabalho. Nr = condição não reportada

Sumarizando as propriedades e o desempenho dos materiais produzidos neste trabalho, são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Propriedades Físico-Química do PSS e PVCS na esterificação do ácido oleico e metanol

	PSS	PVCS
Capacidade de recuperação	Difícil; são necessários processos adicionais para recuperação. Aspecto do produto gelatinoso, não sendo possível sua recuperação por filtração simples ou centrifugação.	Fácil; recuperação com filtração simples e posterior lavagem. Aspecto de pó fino
Inchamento	Aglomerado, Alto grau de inchamento.	Pó, Baixo grau de inchamento.
Estabilidade térmica	Estável	Estável
Sítios Ácidos (mmol g ⁻¹)	1,664 (15%)	1,029
% Conversão (1:10, 100°C, 5%, 2h, 300 rpm)	79 (15%)	88

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram produzidos sólidos ácidos ativos baseados na modificação química do Poli(1-feniletileno) (PS) e do Poli(1-cloroetileno) (PVC). O PS foi sulfonado produzindo o poliestireno sulfonado ácido com porcentagens de sulfonação de 5, 10 e 15%. O PVC foi quimicamente modificado por desidrocloração seguida por tratamento com ácido sulfúrico concentrado. As modificações químicas de ambos os materiais foram confirmadas através das mudanças de perfil dos espectros na região do infravermelho, através da análise química dos grupos sulfônicos e por análise elementar. Todas as técnicas confirmaram as características ácidas dos materiais e a existência de enxofre em todas as amostras. Os polímeros modificados apresentam menor estabilidade térmica que os polímeros originais devido a inserção dos grupos sulfônicos, entretanto, decomposição térmica das cadeias tem início em temperaturas mais elevadas que aquelas empregadas nas reações de esterificação do ácido oleico com metanol, nas quais os polímeros modificados, utilizados como catalisadores ácidos, apresentaram boa atividade catalítica.

Para a reação realizada na temperatura de 100⁰C, observou-se um grau de sulfonação superior a 80% para todos os catalisadores utilizados para 4 horas de reação e superior a 92% para 6 horas de reação. O PSS para todas as porcentagens de grupos sulfônicos apresentou bons resultados na produção do oleato de metila, entretanto, apresentou também elevado grau de inchamento que resulta em uma baixa recuperação para novo ciclo catalítico. Devido a estas características, o material apresenta diferenças quanto ao modelo cinético quando comparado ao PVCS que é mais estável no meio reativo. Considerando que o PVCS é um material mais estável e facilmente recuperável por filtração do sistema reacional, foram determinados os parâmetros cinéticos da reação catalisada por este polímero modificado.

Observou-se que os dados experimentais são bem ajustados para um modelo pseudo-homogêneo de segunda ordem, com fator pré exponencial igual a $2,57 \times 10^6$ e energia de ativação igual a 41,12 kJmol⁻¹. A energia de ativação é compatível com o esperado para reações de esterificação catalisadas, uma vez que para uma reação não catalisada a energia de ativação tem valor próximo a 68,65 kJ mol⁻¹. O PVCS apresenta boa atividade catalítica após o reuso por 3 vezes, apresentando uma pequena diminuição no terceiro ciclo, mas com uma conversão de cerca de 78%. Os resultados mostram que o sólido polimérico ácido apresenta boa estabilidade química para aplicação de reações de esterificação. As vantagens no emprego deste sistema são o aumento da velocidade da reação em cerca de 150 vezes, para estas

condições de ensaio, a substituição do ácido sulfúrico como catalisador por este ser potencialmente mais corrosivo e a possibilidade de reuso do polímero por vários ciclos.

7 REFERÊNCIAS

ABBASZAADEH, A.; GHOBADIAN, B.; OMIDKHAH, M. R.; NAJAFI, G. Current biodiesel production technologies: A comparative review. **Energy Conversion and Management**, v. 63, p. 138–148, 2012. Elsevier Ltd.

ALLINGER, N. L. **Química Orgânica**. 2^a ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S.A, 1976.

BALAT, M. Potential alternatives to edible oils for biodiesel production - A review of current work. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 2, p. 1479–1492, 2011. Elsevier Ltd.

BARBOSA, L. C. DE A. **Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. 3^o ed. Viçosa: Ed. UFV, 2007.

BERRIOS, M.; SILES, J.; MARTÍN, M. A.; MÁRTIN, A. A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil. **Fuel**, v. 86, n. 15, p. 2383–2388, 2007.

BICAK, N.; SHERRINGTON, D. C.; BULBUL, H. Vinylamine polymer via chemical modification of PVC. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 801–805, 2001.

BRANDÃO, L. R.; SILVA MEIRELES, C. DA; ASSUNÇÃO, R. M. N. DE; RODRIGUES FILHO, G. Diffusion of Water through Poly(styrenesulfonate) membranes produced from the sulfonation of wasted PS plastic cups. **Polymer Bulletin**, v. 55, n. 4, p. 269–275, 2005.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2015**. Rio de Janeiro, 2015

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis. Departamento de Combustíveis Renováveis. **Boletim mensal dos combustíveis renováveis (Agosto/2015)**, 2015.

CÁNOVAS, M. J.; SOBRADOS, I.; SANZ, J.; ACOSTA, J. L.; LINARES, A. Proton mobility in hydrated sulfonated polystyrene NMR and impedance studies. **Journal of Membrane Science**, v. 280, n. 1-2, p. 461–469, 2006.

CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S. Effect of sulfonation level on solubility and viscosity behavior of low to medium charged sulfonated polystyrenes. **Macromolecules**, v. 36, n. 14, p. 5304–5310, 2003.

CHAI, M.; TU, Q.; LU, M.; YANG, Y. J. Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production , from laboratory to industry. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 106–113, 2014.

CHOUHAN, A. P. S.; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4378–4399, 2011. Elsevier Ltd.

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R. DA; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (Biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477–486, 2011.

FILHO, G. R.; ASSUNÇÃO, R. M. N. DE; MARQUES, F. C. A.; et. al. Síntese de poliestireno sulfonado para aplicações no tratamento de água produzido a partir de copos e bandejas descartadas de poliestireno. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2004–2008, 2008.

FILHO, G. R.; SILVA, R. C. DA; SILVA MEIRELES, C. DA; ASSUNÇÃO, R. M. N. DE; OTAGURO, H. Water flux through blends from waste materials: Cellulose acetate (from sugar cane bagasse) with polystyrene (from plastic cups). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, n. 2, p. 516–522, 2005.

GUO, L.; SHI, G.; LIANG, Y. High-quality polyene films prepared by poly (ethylene glycol)s catalyzed dehydrochlorination of poly (vinyl chloride) with potassium hydroxide. **European Polymer Journal**, v. 35, 1999.

GUO, L.; SHI, G.; LIANG, Y. Poly(ethylene glycol)s catalyzed homogeneous dehydrochlorination of poly(vinyl chloride) with potassium hydroxide. **Polymer**, v. 42, n. 13, p. 5581–5587, 2001.

HERRERO, M.; TIEMBLO, P.; REYES-LABARTA, J.; MIJANGOS, C.; REINECKE, H. PVC modification with new functional groups. Influence of hydrogen bonds on reactivity, stiffness and specific volume. **Polymer**, v. 43, n. 9, p. 2631–2636, 2002.

ILGEN, O. Investigation of reaction parameters, kinetics and mechanism of oleic acid esterification with methanol by using Amberlyst 46 as a catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 124, p. 134–139, 2014. Elsevier B.V.

KRISHNAN, P.; PARK, J.-S.; YANG, T.-H.; LEE, W.-Y.; KIM, C.-S. Sulfonated poly(ether ether ketone)-based composite membrane for polymer electrolyte membrane fuel cells. **Journal Power Sources**, v. 163, p. 2–8, 2006.

KUCERA, F.; JANCAR, J. Homogeneous and Heterogeneous Sulfonation of Polymers: A Review F. **Polymer Engineering and Science and Science**, v. 3, n. 5, p. 783–792, 1998.

LANDIM, A. S.; FILHO, G. R.; ASSUNÇÃO, R. M. N. DE. Use of polystyrene sulfonate produced from waste plastic cups as an auxiliary agent of coagulation, flocculation and flotation for water and wastewater treatment in Municipal Department of Water and Wastewater in Uberlândia-MG, Brazil. **Polymer Bulletin**, v. 58, n. 2, p. 457–463, 2007.

MA, L.; HAN, Y.; SUN, K.; LU, J.; DING, J. Kinetic and thermodynamic studies of the esterification of acidified oil catalyzed by sulfonated cation exchange resin. **Journal of Energy Chemistry**, v. 24, n. 4, p. 456–462, 2015. Elsevier Ltd.

MA, X.; CAO, C.; ZHU, H. The Biocompatibility of Silk Fibroin Films Containing Sulfonated Silk Fibroin. **Journal of Biomedical Materials Research.**, v. 83, n. 2, p. 340–344, 2007.

MACHADO, H. M. DE A. M. M. S.; FILHO, G. R.; ASSUNÇÃO, R. M. N. DE; et. al. Chemical Recycling of Poly(vinyl chloride): Application of Partially Dehydrochlorinated Poly(vinyl chloride) for Producing a Chemically Modified Polymer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, p. 1474–1479, 2010.

MACHADO, H. M. DE A. M. M. S.; RODRIGUES FILHO, G.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; et. al. Chemical Recycling of Poly(vinyl chloride): Application of Partially Dehydrochlorinated Poly(vinyl chloride) for Producing a Chemically Modified Polymer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, p. 449–1474–1479, 2010.

MARONGIU, A.; FARAVELLI, T.; BOZZANO, G.; DENTE, M.; RANZI, E. Thermal degradation of poly(vinyl chloride). **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 70, n. 2, p. 519–553, 2003.

MARTINS, C. R.; RUGGERI, G.; PAOLI, M. DE. Article Synthesis in Pilot Plant Scale and Physical Properties of Sulfonated Polystyrene. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 5, p. 797–802, 2003.

MOORE, W. J. **Físico-Química**. 4^o Ed. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1976.

NASCIMENTO, L. A. S.; TITO, L. M. Z.; ANGÉLICA, R. S.; et. al. Esterification of oleic acid over solid acid catalysts prepared from Amazon flint kaolin. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 3-4, p. 495–503, 2011.

NUNES, L. R.; JR., A. R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. 2^o Ed. ed. São Paulo: Braskem S.A, 2002.

PIELICHOWSKA, K.; GŁOWINKOWSKI, S.; LEKKI, J.; et. al. PEO/fatty acid blends for thermal energy storage materials. Structural/morphological features and hydrogen interactions. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 3344–3360, 2008.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R. DA; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Biodiesel Production Technologies. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 385–405, 2011.

ROYER, B.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; FILHO, G. R.; MOTTA, L. A. C. Efeito da Aplicação do Poliestireno Sulfonado (PSSNa) como Aditivo em Argamassas e Concretos de Cimento Portland CPV32. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 63–67, 2005.

SACRISTÁN, J.; REINECKE, H.; MIJANGOS, C. Surface modification of PVC films in solvent–non-solvent mixtures. **Polymer**, v. 41, n. 15, p. 5577–5582, 2000.

SANTACESARIA, E.; VICENTE, G. M.; SERIO, M. DI; TESSER, R. Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges. **Catalysis Today**, v. 195, n. 1, p. 2–13, 2012.

SHI, W.; LI, J.; HE, B.; et. al. Biodiesel production from waste chicken fat with low free fatty acids by an integrated catalytic process of composite membrane and sodium methoxide. **Bioresource technology**, v. 139, p. 316–22, 2013.

SILVA, M. S. **Biodiesel, inclusão social e competitividade diagnóstico, estratégias e proposições para a cadeia produtiva no estado da Bahia**, 2015. Universidade Federal da Bahia.

SLOAN, J. M.; SULEIMAN, D.; NAPADENSKY, E.; CRAWFORD, D. M. Thermo Stability of Highly Sulfonated Poly (styrene- isobutylene-styrene) Block Copolymers : Effects of Sulfonation and Counter-Ion Substitution. **Army Research Laboratory**, 2008.

SMITHA, B.; SRIDHAR, S.; KHAN, A. A. Synthesis and characterization of proton conducting polymer membranes for fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 225, n. 1-2, p. 63–76, 2003.

SOLDI, R. A.; OLIVEIRA, A. R. S.; RAMOS, L. P.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F. Soybean oil and beef tallow alcoholysis by acid heterogeneous catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 361, n. 1-2, p. 42–48, 2009.

SONG, C.; QI, Y.; DENG, T.; HOU, X.; QIN, Z. Kinetic model for the esterification of oleic acid catalyzed by zinc acetate in subcritical methanol. **Renewable Energy**, v. 35, n. 3, p. 625–628, 2010.

SOUZA, E. **Fundamentos de Termodinâmica e Cinética Química**. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2005.

SRIVASTAVA, A.; SINGH, V.; CHANDRA, A.; et. al. Electrical conductivity studies of swift heavy ion modified PVC and PVC-PANI composite. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 245, n. 1, p. 277–280, 2006.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70° aniversário do biodiesel em 2007: Evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2068–2071, 2007.

SUAREZ, P.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicérides em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 667–676, 2007.

SUN, C. N.; TANG, Z.; BELCHER, C.; ZAWODZINSKI, T. A.; FUJIMOTO, C. Evaluation of Diels-Alder poly(phenylene) anion exchange membranes in all-vanadium redox flow batteries. **Electrochemistry Communications**, v. 43, p. 63–66, 2014. Elsevier B.V.

SUN, K.; LU, J.; MA, L.; et. al. A comparative study on the catalytic performance of different types of zeolites for biodiesel production. **Fuel**, v. 158, p. 848–854, 2015. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.06.048>>. .

TESSER, R.; CASALE, L.; VERDE, D.; SERIO, M. DI; SANTACESARIA, E. Kinetics and modeling of fatty acids esterification on acid exchange resins. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 2-3, p. 539–550, 2010.

TESSER, R.; SERIO, M. DI; GUIDA, M.; NASTASI, M.; SANTACESARIA, E. Kinetics of oleic acid esterification with methanol in the presence of triglycerides. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 21, p. 7978–7982, 2005.

VIEIRA GROSSI, C.; OLIVEIRA JARDIM, E. DE; ARAÚJO, M. H. DE; LAGO, R. M.; SILVA, M. J. DA. Sulfonated polystyrene: A catalyst with acid and superabsorbent properties for the esterification of fatty acids. **Fuel**, v. 89, n. 1, p. 257–259, 2010.

WANG, X. Q.; LIU, R.; WAJE, M. M.; et. al. Sulfonated ordered mesoporous carbon as a stable and highly active protonic acid catalyst. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 10, p. 2395–2397, 2007.

WU, G. M.; LIN, S. J.; YANG, C. C. Preparation and characterization of high ionic conducting alkaline non-woven membranes by sulfonation. **Journal of Membrane Science**, v. 284, n. 1-2, p. 120–127, 2006.

XING, P.; ROBERTSON, G. P.; GUIVER, M. D.; et. al. Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 229, n. 1-2, p. 95–106, 2004.

ZHU, M.; HE, B.; SHI, W.; et. al. Preparation and characterization of PSSA/PVA catalytic membrane for biodiesel production. **Fuel**, v. 89, n. 9, p. 2299–2304, 2010.