

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

ANA PAULA DE LIMA

Desenvolvimento, caracterização e aplicação de novos catalisadores poliméricos heterogêneos baseados em poliestireno sulfonado e polissulfona para produção de biodiesel metílico a partir do ácido oleico

UBERLÂNDIA, 2018

ANA PAULA DE LIMA

Desenvolvimento, caracterização e aplicação de novos catalisadores poliméricos heterogêneos baseados em poliestireno sulfonado e polissulfona para produção de biodiesel metílico a partir do ácido oleico

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Biocombustíveis da Universidade Federal de Uberlândia como requisito para a obtenção do título de Doutora em Biocombustível.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Pasquini

Co-Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Ferreira Batista

UBERLÂNDIA, 2018

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

L732d
2018

Lima, Ana Paula de, 1988-

Desenvolvimento, caracterização e aplicação de novos catalisadores poliméricos heterogêneos baseados em poliestireno sulfonado e polissulfona para produção de biodiesel metílico a partir do ácido oleico / Ana Paula de Lima. - 2018.

107 f. : il.

Orientador: Daniel Pasquini.

Coorientador: Antônio Carlos Ferreira Batista.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.762>

Inclui bibliografia.

1. Biocombustíveis - Teses. 2. Biodiesel - Teses. 3. Esterificação (Química) - Teses. 4. Poliestireno - Teses. I. Pasquini, Daniel. II. Batista, Antônio Carlos Ferreira. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis. IV. Título.

CDU: 662.756

Maria Salete de Freitas Pinheiro – CRB6/1262



Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM BIOCOMBUSTÍVEIS, NÚMERO 005/PPBIC.

DATA: 28/03/2018

DISCENTE: Ana Paula de Lima

MATRÍCULA: 11323PGB003

TÍTULO DO TRABALHO: Desenvolvimento de novos catalisadores poliméricos heterogêneos para produção de biodiesel metílico a partir do ácido oleico.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Biocombustíveis.

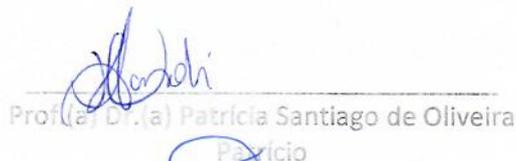
LINHA DE PESQUISA: Processos químicos e bioquímicos.

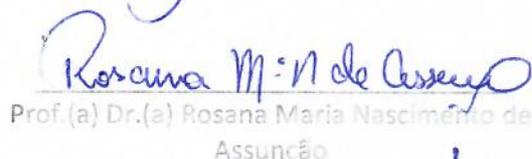
PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Uso de Adsorventes na Purificação de Biodiesel.

Às quatorze horas do dia vinte e oito de março do ano dois mil e dezoito, no(a) Auditório 50-F, do bloco 50 no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Anizio Marcio de Faria, da(o) Faculdade de Ciências Integradas do Pontal, da Universidade Federal de Uberlândia, Rosana Maria Nascimento de Assunção, da(o) Faculdade de Ciências Integradas do Pontal, da Universidade Federal de Uberlândia, Patrícia Santiago de Oliveira Patrício, da(o) Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, e Tatiana Aparecida Rosa da Silva, da(o) Instituto Federal de Goiás, bem como o Prof. Dr. Daniel Pasquini, 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 no Regulamento do Programa PPBIC. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(a) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, 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 DESENVOLVIMENTO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE NOVOS CATALISADORES POLIMÉRICOS HETEROGÊNEOS BASEADOS EM POLIESTIRENO SULFONADO E POLISULFONA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL METÍLICO A PARTIR DO ÁCIDO OLEICO.

Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. 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 17 horas e 48 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.


Prof.(a) Dr.(a) Anizio Marcio de Faria


Prof.(a) Dr.(a) Patrícia Santiago de Oliveira
Patrício


Prof.(a) Dr.(a) Rosana Maria Nascimento de
Assunção


Profa. Dr.(a) Tatiana Aparecida Rosa da Silva


Orientador(a) : Prof.(a) Dr.(a) Daniel Pasquini

Dedico à minha família, e a todos que estiveram comigo nessa caminhada.

Sem vocês, nada disso seria possível.

Agradecimentos

- Em primeiro lugar agradeço a Deus, pela força e oportunidade de finalizar mais uma etapa.
- A toda minha família, pela minha formação e incentivo. Em especial, minhas mães Ambrozina e Jussara, minhas irmãs Ana Lucia e Rafaela, aos meus tios Jairo e Jamir e minha tia Fátima e aos meus primos, em especial ao Marcos, que nos deixou e não pôde presenciar a conclusão deste trabalho. Obrigada por todo carinho, apoio e por tudo que fizeram por mim.
- Ao meu marido Leonardo, por me motivar, proporcionar tanta paz e felicidade e acreditar em mim.
- Ao Professor Daniel Pasquini pela oportunidade a mim concedida, pela confiança e orientação prestada ao longo desse trabalho e também ao co-orientador Antônio Carlos.
- À Andressa e ao Professor Anízio pela ajuda com as análises de CG, ao Professor Peterson e ao Marcus Vinicius pelas análises de CGMS e a Professora Rosana pelo auxílio nas discussões dos resultados.
- Aos amigos do LABREPOL (Laboratório de Reciclagem de Polímeros /UFU), por toda a ajuda, pela paciência de me ouvirem quando tudo parecia dar errado e pelas boas conversas e risadas durante todos esses anos.
- Aos amigos do Instituto de Física por flexibilizarem meus horários no INFIS, pelos bons momentos vividos e pelos desabafos.
- Aos membros da banca examinadora, por sua valiosa contribuição nesse trabalho.
- A CAPES, ao CNPq e à FAPEMIG pelo suporte financeiro concedido.
- A todos que contribuíram para o desenvolvimento do presente trabalho.

Muito obrigada!

Resumo

A produção de biodiesel por esterificação é uma rota promissora, uma vez que não envolve a geração de efluentes, não é necessário um controle de qualidade rigoroso da matéria prima em termos de ácidos graxos livres e não há contaminação do biodiesel por glicerina, já que o subproduto formado é água. Neste trabalho empregam-se catalisadores ácidos heterogêneos devido às inúmeras vantagens quando comparado aos homogêneos, como facilidade de uso, diminuição da corrosão, diminuição das etapas de purificação do biodiesel. Catalisadores poliméricos de polissulfona (PSF) e poliestireno sulfonado (PSS) foram preparados como membranas para catalisar a reação de esterificação do ácido oleico com metanol, produzindo oleato de metila que pode ser empregado como biodiesel. Vários tipos morfológicos de membranas de PSS e PSF foram obtidos por *casting* e eletrofição. As condições reacionais para a produção de biodiesel foram: temperatura de 100 °C, razão molar de 10:1 (metanol:ácido oleico), 5 % de catalisador e vários tempos de reação: 10 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 240 min, 360 min, 480 min e 600 min. A presença de fios, poros ou homogeneidade na estrutura das membranas foi comprovada pelo MEV. A estabilidade e comportamento térmicos foram verificados por TGA/DTG e DSC. Pelos métodos BET e BJH foram possíveis obter a área superficial das membranas, volume e tamanho dos poros. A conversão em biodiesel é definida pelas bandas do FTIR e GC. Para as membranas que apresentam o PSS, 10 minutos de reação foram suficientes para obter um rendimento significativo. O emprego da PSF resultou em maior estabilidade térmica para a blenda polimérica PSF_PSS. A membrana eletrofiada PSF_PSS apresentou a melhor conversão em oleato de metila, 70,5 % com apenas 10 minutos de reação, esse valor aumentou para 95,8 % com 240 minutos de reação. Considerando o desempenho dos catalisadores heterogêneos descritos na literatura, os resultados obtidos são significativos em relação ao tempo de reação e conversão do processo.

Palavras-chaves: Esterificação, Ácido Oleico, Poliestireno Sulfonado, Polissulfona

Abstract

The production of biodiesel by esterification is a promising route, since it does not involve the generation of effluents, it is not necessary a strict control of the raw quality material in terms of free fatty acids and there is no contamination of the biodiesel by glycerine, since the by-product is water. In this work heterogeneous acids catalysts are used due to the numerous advantages when compared to the homogeneous ones, such as ease of use, reduction of corrosion, reduction of biodiesel purification stages. Catalysts polymer polysulfone (PSF) and sulfonated polystyrene (PSS) were prepared to catalyze the esterification reaction of oleic acid with methanol, producing biodiesel. Several morphological types of membranes were obtained by casting or eletrospinning. As reaction conditions for the production of biodiesel were: temperature of 100 ° C, molar ratio of 10: 1 (methanol: oleic acid), 5 % catalyst and various reaction times: 10 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 240 min, 360 min, 480 min e 600 min. The presence of fibers, pores or homogeneity in the structure in the membranes was confirmed by SEM. Thermal stability and behavior were verified by TGA / DTG and DSC. By the BET and BJH methods it was possible to obtain the surface area of the membranes, volume and pore size. The conversion to biodiesel is defined by the FTIR bands and GC. For the membranes presenting the PSS, 10 minutes of reaction are sufficient to obtain a significant yield. The use of PSF resulted in greater termic stability for the PSF_PSS polymer blends. The PSF_PSS eletrospinning membrane presents a better conversion in methyl oleate, 70.5 % with only 10 minutes of reaction, this value increased to 95.8 % with 240 minutes of reaction. Considering the performance of the heterogeneous catalysts described in the literature, the results obtained are significant in relation to reaction time and process conversion.

Keywords: Esterification, Oleic Acid, Sulfonated Polystyrene, Polysufone

Lista de Siglas

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AGL - Ácido Graxo Livre

ANP - Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ASTM - Sociedade Americana para Testes e Materiais

ATR - Reflectância Total Atenuada

BET -Brunauer, Emmett e Teller

BJH - Barrett, Joyner e Halenda

CCD - Cromatografia de Camada Delgada

CEN - Comitê Europeu de Normalização

CLAE - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

D - Densa

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

DTG - Derivada Termogravimétrica

E - Eletrofiada

FTIR - Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier

GC - Cromatografia Gasosa

GEE - Gases do efeito estufa

GS - Grau de Sulfonação

HC - Hidrocarboneto

IEA - Agência Internacional de Energia

ISO - Organização Internacional de Normalização

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MP - Material particulado

OM - Oleato de Metila

P - Porosa

PI - Padrão Interno

PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel

PS - Poliestireno

PSF - Polissulfona

PSS - Poliestireno Sulfonado

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

Tg - Transição Vítrea

TGA - Análise termogravimétrica

THF - Tetraidrofurano

UE - União Europeia

Lista de Tabelas

Tabela 1: Capacidade de produção e produção mensal de biodiesel por região no Brasil. ..6	6
Tabela 2: Alguns ácidos graxos encontrados em alguns óleos vegetais.9	9
Tabela 3: Tipos de catalisadores para a produção de biodiesel com suas vantagens e desvantagens.20	20
Tabela 4: Exemplos de materiais poliméricos utilizados na reação de esterificação.22	22
Tabela 5: Reagentes utilizados nos procedimentos experimentais.30	30
Tabela 6: Área superficial, diâmetro e volume dos poros das membranas de PSF_PSS....45	45
Tabela 7: Dados obtidos da TGA: Perdas de massas das membranas de PSF.48	48
Tabela 8: Dados obtidos da TGA: Perdas de massas das membranas de PSF_PSS.....52	52
Tabela 9: Análise quantitativa do FTIR para as membranas PSF.66	66
Tabela 10: Análise quantitativa do FTIR para as membranas PSF_PSS.67	67
Tabela 11: Dados para construção da curva analítica do Oleato de Metila.69	69
Tabela 12: Porcentagem de conversão de ácido oleico para oleato de metila, medida por cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama.70	70

Lista de Figuras

Figura 1: Número de publicações sobre o tema “Biodiesel” .	3
Figura 2: Evolução do biodiesel no Brasil.	4
Figura 3: Ciclo fechado do carbono usando biodiesel.	5
Figura 4: Variação das emissões de gases quando se usa o B20.	7
Figura 5: Representação gráfica da contribuição financeira dos parâmetros mais importantes na produção de biodiesel.	7
Figura 6: Produção de biodiesel no mundo, em milhões de m ³ .	8
Figura 7: Principais matérias primas para produção de biodiesel, encontradas no Brasil.	10
Figura 8: Perfil nacional das matérias primas utilizadas na produção do biodiesel.	11
Figura 9: Estrutura do ácido oleico: 18 carbonos e uma instauração.	12
Figura 10: Mecanismo da reação de transesterificação originando o biodiesel.	13
Figura 11: Reações secundárias na transesterificação: (a) saponificação do éster formado. (b) neutralização de ácidos graxos livres.	14
Figura 12: Mecanismo da reação de esterificação.	15
Figura 13: Estrutura da polissulfona.	23
Figura 14: Estrutura do poliestireno.	24
Figura 15: Mecanismo de sulfonação do PS com ácido sulfúrico.	25
Figura 16: Esquema do processo de eletrofição.	27
Figura 17: Representação do cone de Taylor com o jato em direção ao coletor, que formará uma fibra.	28
Figura 18: Reator Parr, modelo 4848 utilizado nas reações para a síntese do biodiesel.	33
Figura 19: Membranas de PSF (A) densa, (B) porosa e (C) eletrofiada.	37
Figura 20: Membranas de PSF_PSS (A) densa, (B) porosa e (C) eletrofiada.	37
Figura 21: Microscopia eletrônica de varredura da superfície das membranas a) densa, b) porosa e c) eletrofiada de PSF.	38
Figura 22: Microscopia eletrônica de varredura da superfície das membranas a) densa, b) porosa e c) eletrofiada de PSF_PSS.	40
Figura 23: Microscopia eletrônica de varredura da fratura das membranas a) densa e b) porosa de PSF.	42
Figura 24: Microscopia eletrônica de varredura da fratura das membranas a) densa e b) porosa de PSS_PSF.	43
Figura 25: Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ das membranas de PSF_PSS.	44

Figura 26: Curvas TG para as membranas de PSF.....	47
Figura 27: Curvas de DTG para as membranas de PSF.....	47
Figura 28: Curva TG para o PSS.....	49
Figura 29: Curva de DTG do PSS.....	49
Figura 30: Curvas TG para as membranas de PSF_PSS.....	51
Figura 31: Curvas de DTG para as membranas de PSF_PSS.....	51
Figura 32: Curva de DSC para o PSS.....	53
Figura 33: Curvas de DSC para as membranas de PSF e PSF_PSS.....	54
Figura 34: (A) Formação do sulfato de acetila a partir do anidrido acético e ácido sulfúrico. (B) Sulfonação do poliestireno.....	55
Figura 35: Espectro de infravermelho por ATR dos pellets de PS.....	56
Figura 36: Espectro de infravermelho por ATR do PSS.....	57
Figura 37: Espectro de infravermelho por ATR do ácido oleico.....	58
Figura 38: Espectros de FTIR dos produtos da reação de esterificação utilizando membrana densa de PSF e zoom da região correspondente aos picos do éster (1742 cm^{-1}) e do ácido (1710 cm^{-1}).....	59
Figura 39: Espectros de FTIR dos produtos da reação de esterificação utilizando membrana densa de PSF_PSS e zoom da região correspondente aos picos do éster (1742 cm^{-1}) e do ácido (1710 cm^{-1}).....	60
Figura 40: Espectros de FTIR dos produtos da reação de esterificação utilizando membrana porosa de PSF e zoom da região correspondente aos picos do éster (1742 cm^{-1}) e do ácido (1710 cm^{-1}).....	61
Figura 41: Espectros de FTIR dos produtos da reação de esterificação utilizando membrana porosa de PSF_PSS e zoom da região correspondente aos picos do éster (1742 cm^{-1}) e do ácido (1710 cm^{-1}).....	62
Figura 42: Espectros de FTIR dos produtos da reação de esterificação utilizando membrana eletrofiada de PSF e zoom da região correspondente aos picos do éster (1742 cm^{-1}) e do ácido (1710 cm^{-1}).....	63
Figura 43: Espectros de FTIR dos produtos da reação de esterificação utilizando membrana eletrofiada de PSF_PSS e zoom da região correspondente aos picos do éster (1742 cm^{-1}) e do ácido (1710 cm^{-1}).....	64
Figura 44: Esquema para calcular a porcentagem do ácido oleico e do éster pelo FTIR...65	
Figura 45: Curva analítica para o Oleato de Metila, empregando o método de calibração por padrão interno. Padrão interno: heptadecanoato de metila.....	69

Figura 46: Cromatograma de separação do oleato de metila e heptadecanoato de metila. Reação de esterificação catalisada pela membrana de PSS_PSF eletrofiada.....	70
Figura 47: Conversão em oleato de metila utilizando as membranas de PSF na reação de esterificação.	72
Figura 48: Conversão em oleato de metila utilizando as membranas de PSF_PSS na reação de esterificação	73

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 QUESTÕES ENERGÉTICAS	1
1.2 BIODIESEL	2
1.3 MATÉRIAS-PRIMAS	8
1.4 PRODUÇÃO DO BIODIESEL	12
1.4.1 Esterificação	14
1.5 CATALISADORES	17
1.5.1 Catalisador Heterogêneo	18
1.5.2 Membranas poliméricas	21
1.5.3 Polissulfona (PSF)	23
1.5.4 Poliestireno (PS) e Poliestireno Sulfonado (PSS)	23
1.6 BLENDS POLIMÉRICAS	25
1.7 ELETROFIAÇÃO	26
2. OBJETIVOS	29
2.1 OBJETIVO GERAL:	29
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:	29
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	30
3.1 REAGENTES UTILIZADOS	30
3.2 SULFONAÇÃO DO POLIESTIRENO	30
3.3 PRODUÇÃO DAS MEMBRANAS	30
3.3.1 Método <i>Casting</i>	31
3.3.2 Método Eletrofiação	32
3.4 REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO	32
3.5 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS, TÉRMICAS E MORFOLÓGICAS DAS MEMBRANAS PRODUZIDAS	33
3.5.1 Espectroscopia de Infravermelho com Refletância Total Atenuada	33
3.5.2 Grau de Sulfonação do PSS (GS)	33
3.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	34
3.5.4 Área Superficial e Porosidade - BET	34
3.5.5 Análise Termogravimétrica – TGA	35

3.5.6	Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC	35
3.6.	CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO	35
3.6.1	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR.....	35
3.6.2	Cromatografia Gasosa - GC.....	36
3.6.2.1	Preparação das amostras para análise no Cromatógrafo a gás	36
3.6.2.2	Construção da curva analítica do oleato de metila	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	37
4.1	FOTOGRAFIAS DAS MEMBRANAS	37
4.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS MEMBRANAS - MEV	38
4.3	ANÁLISE MORFOLÓGICA DAS MEMBRANAS PRODUZIDAS - BET	44
4.4	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA E DTG) DO PS DAS MEMBRANAS DE PSF E PSF_PSS	46
4.5	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) PARA O PSS E PARA AS MEMBRANAS PRODUZIDAS	52
4.6	GRAU DE SULFONAÇÃO DO PSS	55
4.7	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER POR REFLETÂNCIA TOTAL ATENUADA (ATR).....	55
4.8	INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER – FTIR.....	58
4.9	CROMATOGRAFIA GASOSA - CG	69
5.	CONCLUSÃO.....	75
6.	REFERENCIAS.....	76

1. INTRODUÇÃO

1.1 Questões Energéticas

Grande parte da energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural, no entanto, essas fontes não são renováveis. Os combustíveis fósseis ainda são responsáveis pelo fornecimento de três quartos da energia consumida no mundo e ainda respondem por boa parte dos negócios e principalmente das políticas internacionais das grandes potências econômicas (SOLUTIONS, 2015). As questões ambientais são o maior desafio da humanidade neste século. Problemas ambientais relacionados ao consumo de combustíveis fósseis como poluição ambiental, aquecimento global e alterações climáticas, o preço crescente do petróleo, além desse ser um recurso não renovável e a dependência energética são fatores que catalisam a busca por fontes alternativas de energia (BAUTISTA et al., 2016).

Na década de 1970, com o advento da crise econômica e geopolítica e a crise do petróleo em 1973, os países dependentes da importação de combustível – incluindo o Brasil, buscaram por novas alternativas energéticas. Com o preço do petróleo aumentando, a busca por fontes de energias alternativas passou não apenas a ser viável e necessária, mas uma questão de garantir o fornecimento energético (SOLUTIONS, 2015).

O transporte é a atividade com o futuro mais incerto no que diz respeito à demanda de energia na União Europeia (UE). Cerca de 67 % da demanda atual de petróleo na UE é considerada necessária para atender esse setor (MARTI et al., 2007). O sistema de transporte é um dos maiores responsáveis pela emissão de gás carbônico na atmosfera, sendo quase todo esse sistema dependente de combustíveis derivados do petróleo. Como se espera que o número de veículos praticamente triplicará até meados do século XXI, é provável que o aquecimento do planeta tende a piorar e se tornar insustentável (MATTEI, 2004).

O crescimento econômico em aceleração na maioria dos países em desenvolvimento resultou em uma demanda cada vez maior de energia. A necessidade de mobilidade e as aspirações das pessoas por uma vida melhor impulsionam o aumento da demanda por petróleo. No Brasil, a participação máxima do petróleo e derivados na matriz energética foi em 1979, atingindo 50,4 %. A redução de 8,3 % até 2015 evidencia que o país está diminuindo o consumo dos combustíveis fósseis e aumentando o consumo de

energias renováveis como, biodiesel e etanol derivado da cana e do bagaço da cana (ANP, 2017).

De acordo com o relatório da Agência Internacional de Energia (IEA), o mundo vai precisar de 60 % a mais de energia em 2030 do que hoje, dos quais 45 % serão contabilizados pela China e Índia. Se esta tendência continuar, o mundo será confrontado com uma crise de energia, pois as reservas de petróleo em todo o mundo estarão esgotadas em menos de 45 anos (AHMAD et al., 2011).

É neste contexto que ganham importância os biocombustíveis, não só como alternativa à matriz energética mundial, mas também do ponto de vista econômico e social. O termo biocombustível remete à ideia do uso de produtos energéticos sustentáveis, podendo significar a transição de um modelo baseado, fundamentalmente no petróleo, para um modelo baseado no uso de produtos de origem animal e vegetal renováveis e sustentáveis (MATTEI, 2004). Os dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol, obtido principalmente a partir de cana-de-açúcar, e o biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais e adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis (ANP, 2018).

1.2 Biodiesel

O biodiesel é uma mistura de alquil ésteres de cadeia linear, um biocombustível de fonte renovável que pode ser usado como combustível alternativo e como aditivo para o diesel de petróleo. O prefixo "bio" denota sua origem biológica e o caráter renovável (MARTI et al., 2007).

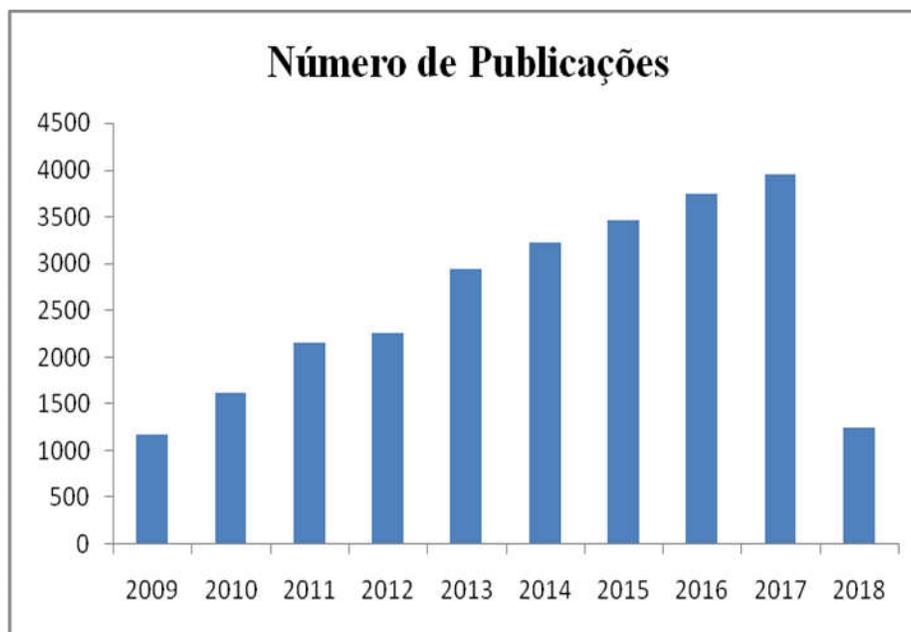
Em 2004, a fim de consolidar a cultura do Biodiesel no Brasil, o governo criou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). Este programa visa promover o desenvolvimento regional e a inclusão social, especialmente através da inserção de um mercado maior representado pelos agricultores familiares na região Nordeste. Assim, além de criar emprego e renda, este programa aumenta a arrecadação tributária, alavanca o processo de desenvolvimento regional e fomenta a agricultura familiar, enquanto estimula a organização de cooperativas (CASTANHEIRA et al., 2014).

No artigo 4º da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 define-se biodiesel como: “Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores à combustão

interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”.

O crescente interesse em biodiesel pode ser visto em função do número de trabalhos científicos publicados sobre este assunto nos últimos anos. Na Figura 1 são apresentados os resultados de uma pesquisa feita no site ScienceDirect (acesso em 16/02/2018).

Figura 1: Número de publicações sobre o tema “Biodiesel”.



Fonte: A autora.

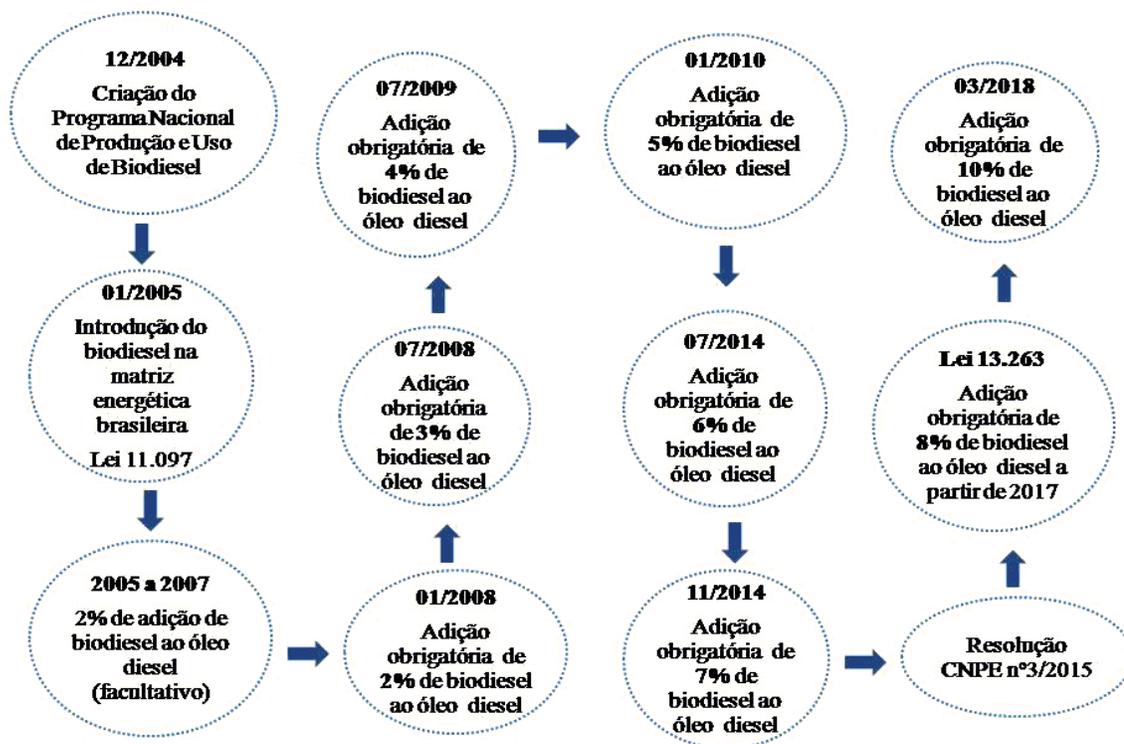
No Brasil, inicialmente, empregou-se 2 % de biodiesel (em volume) no diesel (B2) em caráter experimental entre 2005 e 2007. A obrigatoriedade veio no artigo 2º da Lei nº 11.097/2005, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira. Em janeiro de 2008, A mistura de 2 % de biodiesel (B2) no óleo diesel tornou-se obrigatória em todo o território nacional. Com o amadurecimento do mercado brasileiro, esse percentual foi sucessivamente ampliado, passando de 2 % em 2005 à 7 % em 2014 (ANP, 2018).

Em 2015, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) autorizou a comercialização e o uso voluntário de misturas com biodiesel, em quantidade superior ao percentual de sua adição obrigatória ao óleo diesel, levando-se em consideração os limites máximos de vinte por cento em frotas cativas ou consumidores rodoviários e trinta por cento no transporte ferroviário em uso agrícola e industrial (LIMA, 2017).

A Lei nº 13.263/2016 determinou um cronograma de aumento do teor de biodiesel a partir de 2017 (ANP, 2018), no entanto, em março de 2018 o governo federal antecipou o aumento dos atuais 8 % para 10 % de biodiesel no óleo diesel.

A Figura 2 apresenta a ordem cronológica da evolução do biodiesel no Brasil.

Figura 2: Evolução do biodiesel no Brasil.



Fonte: (LIMA, 2017).

A comercialização do biodiesel é feita através de leilões pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Os leilões funcionam como um mecanismo transparente de comercialização, por ser público, são conhecidos todos os volumes transacionados e seus respectivos fornecedores, assim como a condição de preço. Além disso, os leilões oferecem igualdade de acesso entre fornecedores e asseguram a participação da agricultura familiar (SOLUTIONS, 2015). No sistema de leilões, o produtor de biodiesel vende para a Petrobras, que vende para os distribuidores que depois diluem o biodiesel e levam até os postos de combustível (ALVIM, 2011).

O biodiesel deve ser produzido seguindo especificações técnicas restritas, tais como ASTM D-6751/02 nos Estados Unidos e EN 14.214 na Europa. A especificação brasileira é similar à europeia e à americana, com alguma flexibilização para atender às

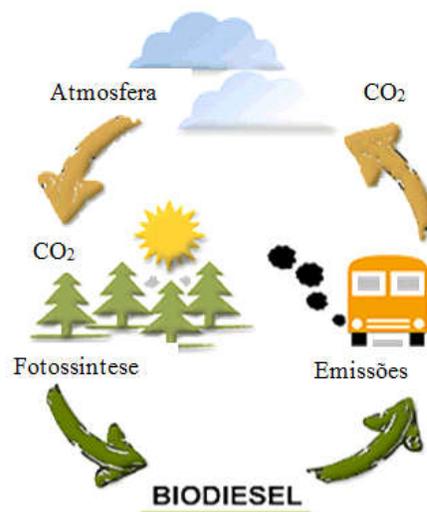
características de matérias-primas nacionais, sendo empregadas as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), da American Society for Testing and Materials (ASTM), da International Organization for Standardization (ISO) e do Comité Européen de Normalisation (CEN) (ENCARNAÇÃO, 2007).

A cerca das propriedades físico-químicas do biodiesel, as propriedades viscosimétricas e de combustão são similares às do diesel de petróleo, o que faz com que ele possa ser usado como substituto, ou ainda na forma de misturas com o diesel, que são conhecidas como blendas. Como comparação, o biodiesel puro (B100) libera cerca de 90 % da energia do diesel e, portanto, espera-se que o desempenho seja similar ou muito próximo em relação ao torque e à potência do motor (SOLDI, 2006; VLNIESKA, 2013).

As vantagens do biodiesel são inúmeras:

- É um combustível renovável, não tóxico, baixo teor de enxofre e aromáticos;
- Apresenta um aumento da lubrificação das peças com as quais entra em contato, prolongando a vida útil e reduzindo a frequência de manutenção dos motores;
- Baixa emissão de poluentes, sendo considerado ambientalmente correto, oferecendo também um novo caminho para reciclar o dióxido de carbono. O biodiesel permite que se estabeleça um ciclo fechado de carbono no qual o CO_2 é absorvido quando a planta cresce e é liberado quando o biodiesel é queimado no motor, conforme mostra a Figura 3:

Figura 3: Ciclo fechado do carbono usando biodiesel.



Fonte: (TRINDADE, 2007).

- Tem alto ponto de fulgor, o que garante mais segurança no manuseio e transporte;
- Pode ser utilizado sem a necessidade de adaptação dos motores já existentes;
- Gera emprego e renda principalmente para as famílias dos agricultores do semi-árido brasileiro;
- O Brasil dispõe de solo e clima adequados ao cultivo de oleaginosas, o que assegura o suprimento interno e possibilita potencial de exportação;
- Diminui a dependência dos combustíveis fósseis (AVHAD; MARCHETTI, 2015; GALADIMA; MURAZA, 2014; LU et al., 2016; MARINKOVIĆ et al., 2016; REIS et al., 2015).

Embora tenha uma vasta extensão territorial, todas as regiões brasileiras produzem menos que suas capacidades, conforme mostra a Tabela 1:

Tabela 1: Capacidade de produção e produção mensal de biodiesel por região no Brasil.

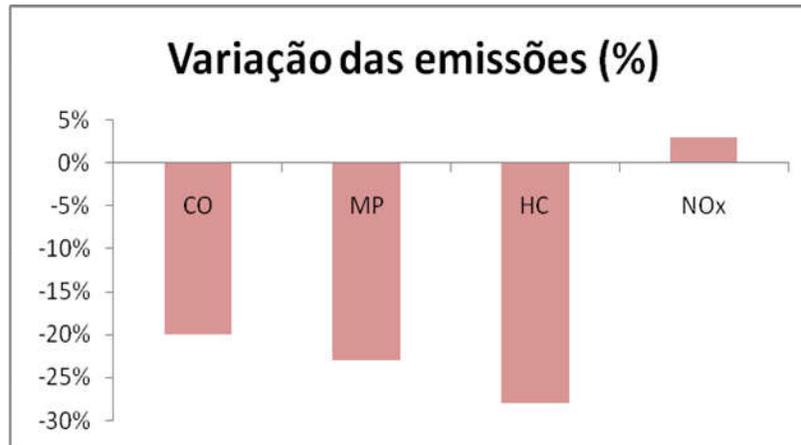
Região	Capacidade Autorizada (m³)	Produção Mensal de Biodiesel (m³)
Centro Oeste	243.638	113.702
Nordeste	37.954	20.108
Norte	20.130	188
Sudeste	82.833	24.078
Sul	243.370	97.284

Fonte: (ANP, 2017).

Segundo o Ministério da Agricultura, a emissão dos gases do efeito estufa (GEE), utilizando o biodiesel de soja, é 70 % menor se comparados ao diesel fóssil, considerando as emissões totais de gases oriundos do biodiesel desde a fase agrícola até o consumidor final (MAPA, 2016).

Considerando-se o uso do B20, em média, os estudos registraram redução de 20 % nas emissões de monóxido de carbono (CO), redução de 23 % de material particulado (MP) e de 28 % dos hidrocarbonetos (HC). No caso do NOx, há um pequeno aumento das emissões, da ordem de 3 %, (Figura 4) configurando como uma desvantagem da utilização do biodiesel (MAPA, 2016).

Figura 4: Variação das emissões de gases quando se usa o B20.

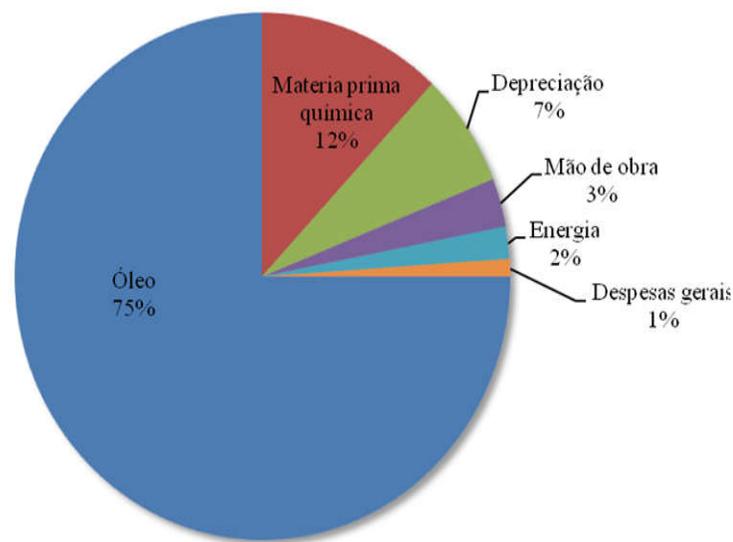


Fonte: A autora.

Dentre os pontos negativos pode-se citar a tendência à oxidação, o menor poder calorífico do biodiesel, quando comparado ao diesel e o alto custo de produção ocasionado, em grande parte, pelo alto custo da matéria prima (GIAKOUMIS, 2013) que representa de 75-80 % do custo operacional total.

Na Figura 5 está representada a contribuição financeira para a produção do biodiesel.

Figura 5: Representação gráfica da contribuição financeira dos parâmetros mais importantes na produção de biodiesel.

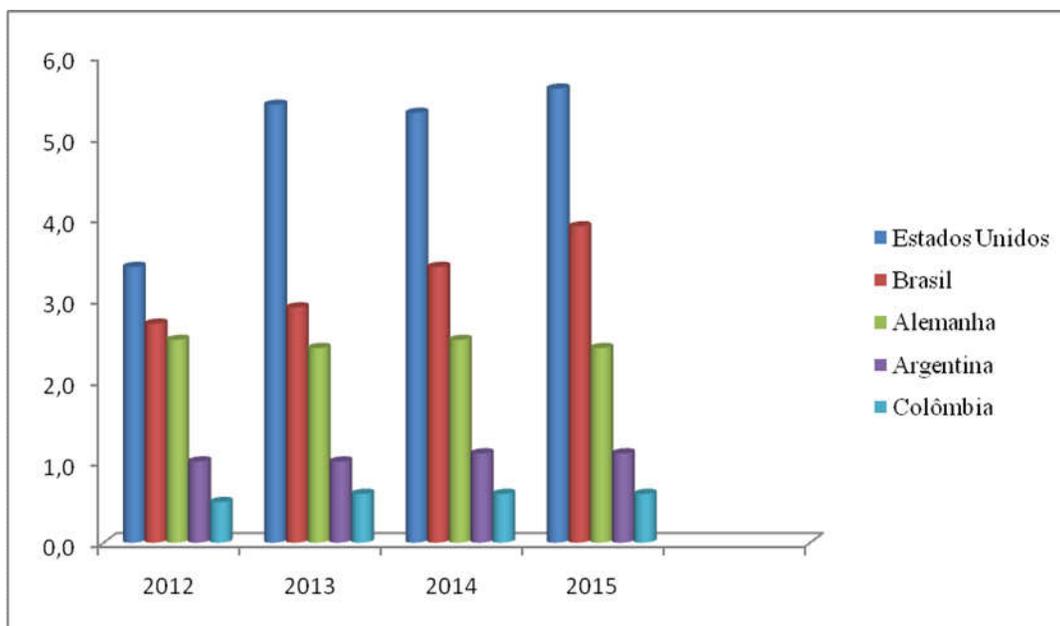


Fonte: (DIYA'UDDEEN et al., 2012).

Segundo o Boletim de Energia do Ministério de Minas e Energia, a produção de biodiesel foi de 3937 mil m³ em 2015, crescimento de 15,1 % sobre 2014. Atualmente, o Brasil conta com 53 unidades produtoras de biodiesel, sendo 40 % na região Centro Oeste, 37 % na região Sul, 13 % na região Sudeste, 7 % na Nordeste e 3 % na Norte.

Em 2015, o Brasil foi o segundo maior consumidor mundial de biodiesel (3,9 milhões de m³), atrás somente dos Estados Unidos (5,6 milhões de m³). A Figura 6 mostra os principais produtores de Biodiesel no mundo em 2016 (Ministério das Minas e Energia, 2016).

Figura 6: Produção de biodiesel no mundo, em milhões de m³.



Fonte: A autora.

1.3 Matérias-Primas

Muitas são as matérias-primas que podem ser usadas na produção de biodiesel, como: óleos vegetais, gordura animal, óleos e gorduras residuais. Óleos vegetais e gorduras são basicamente compostos de triglicerídeos, ésteres de glicerol e ácidos graxos.

Os óleos vegetais são produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol (triacilgliceróis ou triglicerídios), cujos ácidos graxos contêm cadeias

de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação que podem ser utilizados para a preparação de biodiesel. Os óleos vegetais possuem 98 % de triglicerídeos e pequenas quantidades de mono e diglicerídeos. Estes contêm quantidades substanciais de oxigênio em sua estrutura. Os ácidos graxos, que compõem os triglicerídeos, variam em seu comprimento de cadeia de carbono e do número de ligações duplas. Diferentes tipos de óleos vegetais têm diferentes tipos de ácidos graxos. Na Tabela 2 encontram-se os ácidos graxos presentes em alguns óleos vegetais.

A escolha da matéria-prima irá influenciar a composição e as propriedades do biodiesel obtido. As matérias-primas contendo altos teores de ácidos graxos insaturados (ligações duplas e triplas) levam a redução na estabilidade oxidativa (LIMA, 2017).

Tabela 2: Alguns ácidos graxos encontrados em alguns óleos vegetais.

Ácido Graxo		Óleo de Palma	Óleo de Oliva	Óleo de Amendoim	Óleo de Soja	Óleo de Girassol	Óleo de Amêndoa	Óleo de Milho
Láurico	C12:0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Mirístico	C14:0	0,7	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Palmítico	C16:0	36,7	11,6	8,0	11,3	6,2	10,4	6,5
Palmitoleico	C16:1	0,1	1,0	0,0	0,1	0,1	0,5	0,6
Esteárico	C18:0	6,6	3,1	1,8	3,6	3,7	2,9	1,4
Oleico	C18:1	46,1	75,0	53,3	24,9	25,2	77,1	65,6
Linoleico	C18:2	8,6	7,8	28,4	53,0	63,1	7,6	25,2
Linolênico	C18:3	0,3	0,6	0,3	6,1	0,2	0,8	0,1
Aracnídeo	C20:0	0,4	0,3	0,9	0,3	0,3	0,3	0,1
Gadoleico	C20:1	0,2	0,0	2,4	0,3	0,2	0,0	0,1
Beénico	C22:0	0,1	0,1	3,0	0,0	0,7	0,1	0,0
Erucico	C22:1	0,0	0,0	0,0	0,3	0,1	0,0	0,1
Lignocérico	C24:0	0,1	0,5	1,8	0,1	0,2	0,2	0,1

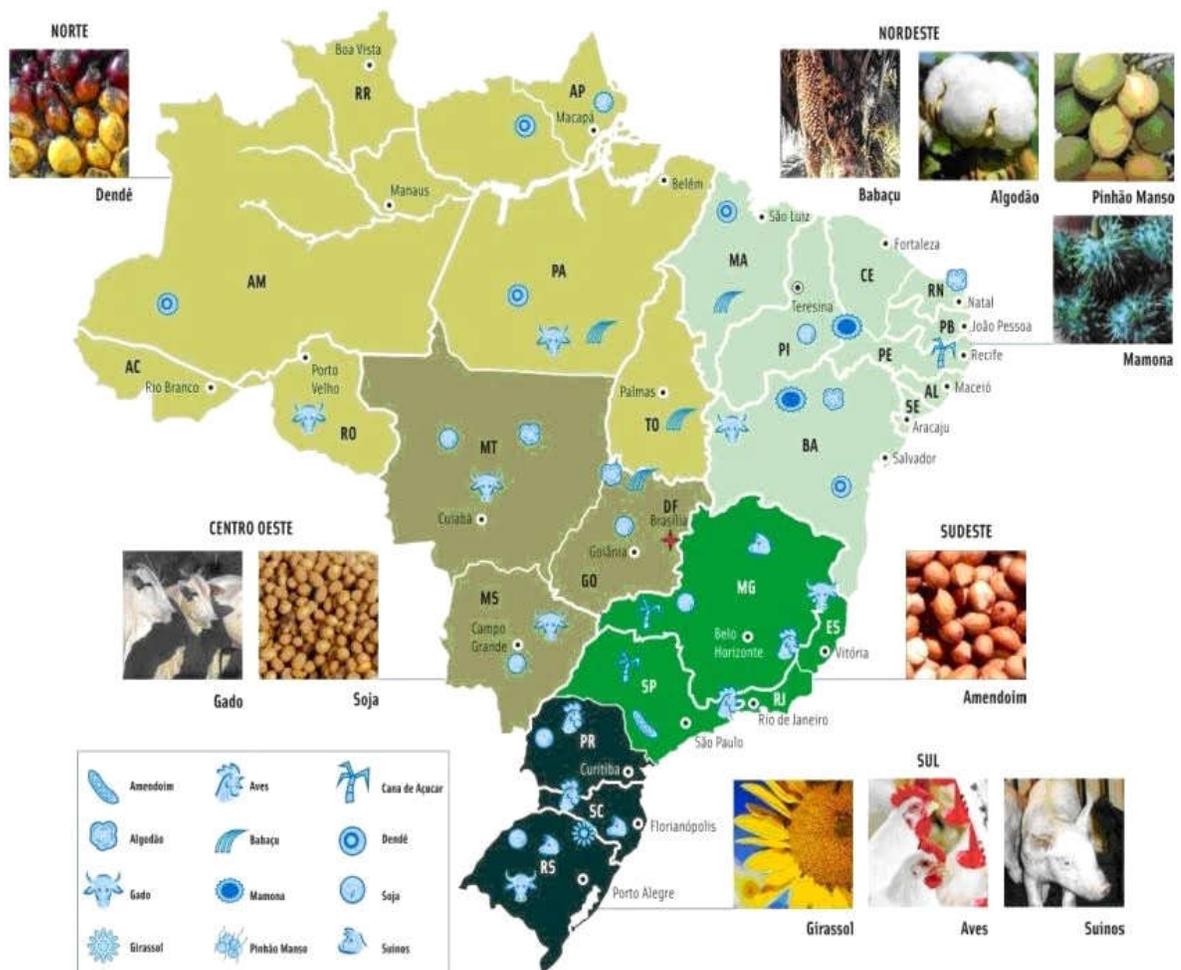
Fonte: (BALAT; BALAT, 2008).

O Brasil, devido às boas condições de clima, solo e vasta extensão territorial possui uma grande diversidade de matérias-primas potenciais para produção de biodiesel. A escolha da matéria-prima para a produção de biodiesel depende largamente de fatores

geográficos e da economia local. Dependendo da origem e da qualidade da matéria-prima; mudanças no processo de produção podem ser necessárias (FERNANDES, 2011).

A Figura 7 apresenta o as principais matérias-primas para produção de biodiesel por região no Brasil.

Figura 7: Principais matérias primas para produção de biodiesel, encontradas no Brasil.



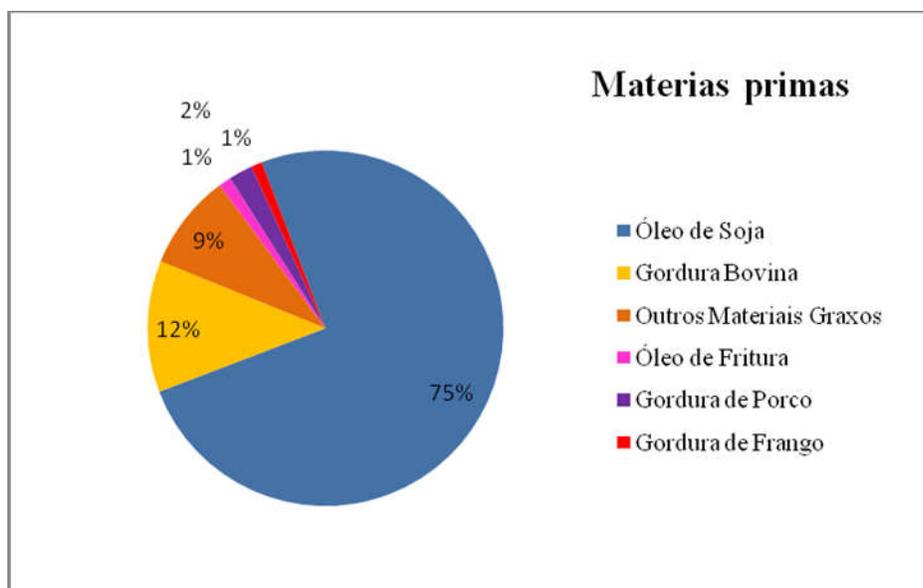
Fonte: (ESTEVEES; PEREIRA, 2016).

Embora mais de 350 oleaginosas fossem identificadas, apenas soja, palma, girassol, cártamo, algodão, canola, sebo animal e óleo de amendoim são consideradas fontes potenciais de óleos para produção do biodiesel (DEMIRBAS, 2009).

Segundo dados da ANP, o óleo de soja continua sendo a principal matéria-prima para a produção de biodiesel (B100), equivalente a 75 % do total, seguida da gordura bovina (12 %) e outros materiais graxos (9 %), conforme mostra a Figura 8.

Resíduos de óleos vegetais e gorduras animais já foram utilizados como matérias-primas para a produção de biodiesel além do óleo de fritura. A utilização destas matérias-primas reduz a geração de resíduos orgânicos, uma vez que, normalmente, estas não são reaproveitadas após o uso. No entanto, os grandes desafios, especialmente para o fluxo de matéria-prima de resíduos, como óleo de cozinha usado e gordura, são a infra-estrutura de coleta e logística. Por exemplo, o sistema de recolhimento para o óleo de cozinha usado pode ser um obstáculo, pois as fontes são geralmente dispersas e sem qualquer controle de qualidade (JANAUN; ELLIS, 2010).

Figura 8: Perfil nacional das matérias primas utilizadas na produção do biodiesel.

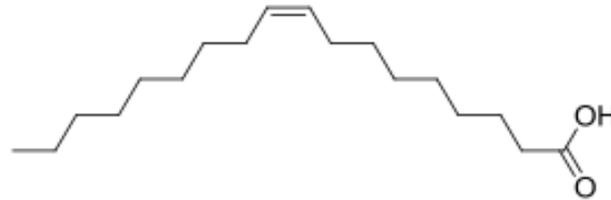


Fonte: (ANP, 2017).

Outro exemplo de uso de matérias-primas de baixo custo seria o uso de ácidos graxos destilados obtidos no processo de refino de óleos vegetais, estes são subprodutos com baixo valor comercial em comparação aos óleos refinados, como exemplo, pode-se citar os ácidos oleico, palmítico, esteárico e láurico (REIS et al., 2015).

O ácido oleico é o ácido graxo majoritário existente na maioria dos óleos vegetais e gorduras animais (CARDOSO, 2011). Os lipídios contendo ácido oleico são encontrados no azeite de oliva, nos óleos de canola, amendoim, nozes, amêndoas, castanhas e abacate, principalmente. É um ácido graxo monoinsaturado de configuração cis, (18 carbonos e uma dupla ligação, 18:1 cis, ou ácido cis-9-octadecenoico), estável e pode ser aquecido (CARVALHO, 2013). A Figura 9 apresenta a estrutura do ácido oleico.

Figura 9: Estrutura do ácido oleico: 18 carbonos e uma instauração.



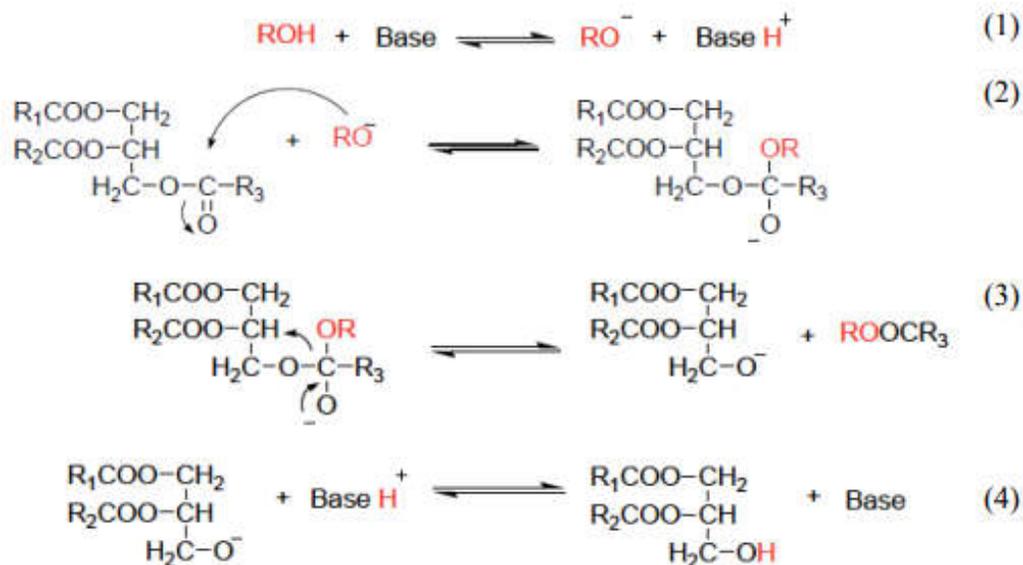
Fonte: (SOBREIRA, 2016).

1.4 Produção do Biodiesel

O processo para produção de biodiesel consiste na seleção do método adequado, que varia de acordo com a matéria-prima selecionada: transesterificação para os triglicerídeos e esterificação para os ácidos graxos. O processo mais comum de produção de biodiesel é transesterificação, utilizando catalisadores básicos homogêneos.

Na reação de transesterificação, também conhecida como alcoólise, um óleo vegetal (ou gordura animal) reage com um álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol, na presença de um catalisador, obtendo o biodiesel como produto principal e a glicerina como subproduto, Figura 10 (TUBINO; JUNIOR; BAUERFELDT, 2016). É uma sequência de três reações reversíveis, em que a molécula de triglicerídeo é convertida em diglicerídeo, monoglicerídeo e glicerol. Normalmente, utiliza-se álcool em excesso a fim de deslocar o equilíbrio da reação para formação dos produtos. A glicerina e o biodiesel são separados por decantação e/ou por centrifugação. O biodiesel produzido deve ser lavado e, posteriormente, desumidificado visando retirar contaminantes como catalisador, glicerol e álcool que possam ainda estar retidos no produto (ENCARNAÇÃO, 2007).

Figura 10: Mecanismo da reação de transesterificação originando o biodiesel.



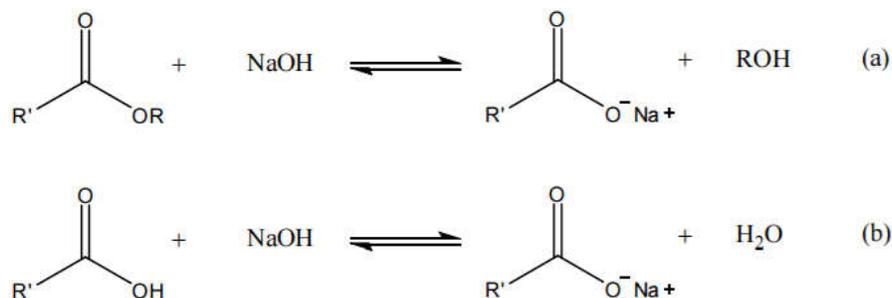
Fonte: (ENCINAR et al., 2012).

O primeiro passo é a reação da base com álcool, produzindo o catalisador protonado e um alcóxido (Reação 1). O ataque nucleofílico do alcóxido à carbonila do triglicerídeo gera um complexo intermediário tetraédrico a partir do qual um ânion do diglicerídeo e o éster monoalquílico são formados (Reação 2 e 3). Posteriormente, o catalisador é desprotonado, formando o diglicerídeo, regenerando a espécie ativa (Reação 4) que, então, reagirá com uma segunda molécula de álcool, iniciando outro ciclo catalítico. Dessa forma, diglicerídeos e monoglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo em uma mistura de ésteres monoalquílicos e glicerol (SCHUCHARDT et al., 1998).

Vários são os fatores que interferem no rendimento da reação como: razão molar óleo:álcool, tempo e temperatura de reação, tipo e quantidade de catalisador, entre outros. A transesterificação na síntese de biodiesel é geralmente catalisada por catalisadores homogêneos básicos, como o hidróxido de sódio ou potássio; mas, pode-se empregar catalisadores ácidos, como o ácido sulfúrico. Entretanto, para matérias primas com altos valores de ácidos graxos livres (superior a 2 % em peso), a reação não se torna uma opção viável, uma vez que leva a reação conhecida como saponificação (Figura 11), diminuindo o rendimento da reação, além de dificultar a separação do catalisador do meio reacional e a

purificação do produto. Já o emprego de catalisadores ácidos homogêneos trás o problema da corrosão dos reatores e lentidão da reação.

Figura 11: Reações secundárias na transesterificação: (a) saponificação do éster formado. (b) neutralização de ácidos graxos livres.



Fonte: (MACHADO, 2013).

A presença de água e ácidos graxos livres diminui a eficiência de conversão e tornam difíceis as etapas de separação da glicerina e purificação do biodiesel na reação de transesterificação. Assim, reações catalisadas por catalisadores ácidos heterogêneos respondem bem a essas dificuldades, uma vez que, na reação de esterificação não há formação de glicerina, é fácil separar o biodiesel do meio reacional e purificá-lo (MACHADO, 2013).

1.4.1 Esterificação

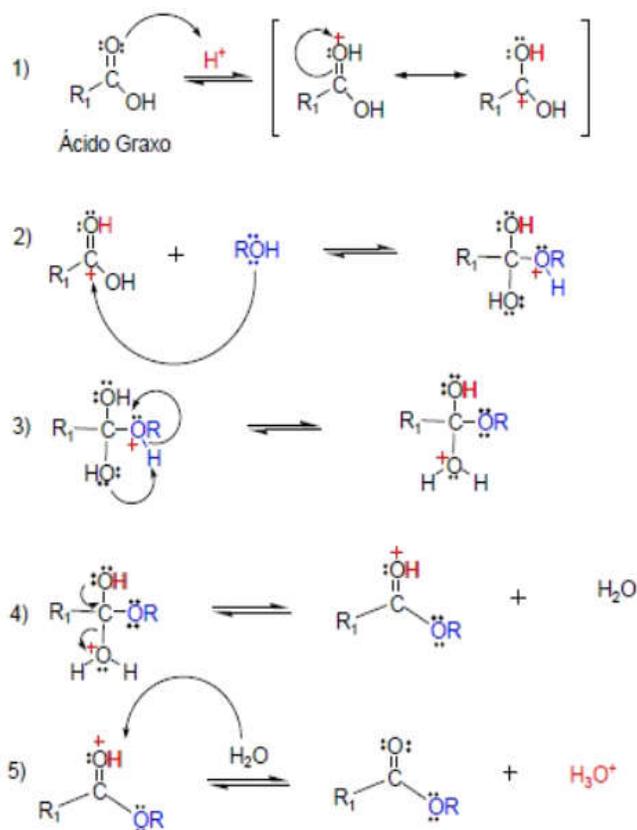
A esterificação vem sendo considerada uma rota promissora para obtenção de biodiesel. É uma reação com grande aplicação industrial como: produção de perfumes, aromatizantes, produtos farmacêuticos e plastificantes (VIEIRA, 2011).

Para a formação do biodiesel, um ácido graxo reage com um álcool de cadeia curta e um catalisador ácido, obtendo o biodiesel como produto principal e a água como subproduto (CASTANHEIRO et al., 2006). Nesta reação não ocorre contaminação de biodiesel por resíduos de glicerina, e se obtém um biodiesel de elevada pureza não sendo necessária a etapa de lavagem e conseqüentemente, a geração de efluentes (GOMES, 2009). Por se tratar de uma reação reversível, o ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) quanto a reação inversa (hidrólise do éster), assim, para deslocar o

equilíbrio para a formação dos produtos é necessário utilizar álcool em excesso (MACHADO, 2013). Diferente da transesterificação, a matéria-prima utilizada na esterificação são ácidos graxos ao invés de triglicerídeos, o que a torna mais vantajosa devido à possibilidade do uso de matérias-primas de baixo valor agregado, tais como resíduos e borras ácidas (ENCARNAÇÃO, 2007).

Na reação de esterificação, o ácido graxo é protonado por um ácido de Bronsted, facilitando o ataque nucleofílico do álcool à carbonila, resultando em um intermediário tetraédrico que rearranja, elimina uma molécula de água e forma uma molécula de éster, conforme mostra a Figura 12 (VIEIRA, 2011).

Figura 12: Mecanismo da reação de esterificação.



Fonte: (VIEIRA, 2011).

O metanol é comumente utilizado em esterificação e transesterificação devido o baixo preço, a cadeia de carbono curta e forte polaridade. No entanto, o metanol é gerado principalmente pela hidrogenação catalítica sob pressão de monóxido de carbono e é

tóxico. A escolha de uma ou outra rota (metílica ou etílica) depende da realidade de cada país, dos preços de cada um dos produtos e da disponibilidade (MATTEI, 2004).

A reação de esterificação para produzir biodiesel foi utilizada pela empresa Agropalma localizada em Belém, no Pará em 2005. Em parceria com a UFRJ a empresa instalou uma planta de produção de biodiesel a partir da esterificação de ácidos graxos residuais do processo de refino do óleo. A planta possuía capacidade para produção de 30 milhões de litros de biodiesel por ano, e utilizava o metanol como reagente (ENCARNAÇÃO, 2007). A fábrica operou até 2010 e foi a primeira no mundo a utilizar catalisador heterogêneo de Nióbio.

Tendo em vista as dificuldades da reação de transesterificação e as vantagens da reação de esterificação, vários pesquisadores vêm estudando o emprego da esterificação na produção de biodiesel, obtendo bons resultados, como descritos abaixo:

Zhou e colaboradores (ZHOU; NIU; LI, 2016), estudaram a esterificação com etanol do ácido oleico utilizando um catalisador ácido heterogêneo à base de carbono, produzido por carbonização parcial de bambu com sucessivas sulfonações. As condições reacionais foram: razão molar etanol:ácido oleico de 7:1, 6 % de catalisador, 2 horas de reação a 90 °C. A eficiência da esterificação foi de 98,4 %.

Ilgén (ILGEN, 2014) avaliou a atividade catalítica da Amberlist 46 (divinilbenzeno sulfonado/copolímero de estireno) na esterificação metílica do ácido oleico. Empregando uma razão molar metanol: ácido oleico de 3:1, a 100 °C por 2 horas de reação e 15 % de catalisador, obteve rendimento na faixa de 96,8 % a 98,3 %.

Gomes e colaboradores (GOMES; BHANJA; BHAUMIK, 2016), estudaram o emprego de um catalisador polimérico poroso na esterificação. Poli-divinilbenzeno-co-trialilamina foi sulfonado e reagido com 1mmol de ácido láurico e 5 mL de metanol durante 10 horas à temperatura ambiente. O rendimento obtido foi de 98 %.

Aldana-Perez et al. (ALDANA-PÉREZ et al., 2012) estudaram a esterificação etílica do ácido oleico a 80 °C na razão molar de 10:1 (etanol:ácidooleico) utilizando carbono mesoporoso Starbom-300 (derivado do amido) sulfonado. Em 3 horas de reação houve 60 % de conversão.

Colonelli e Silva (COLONELLI; SILVA, 2014) estudaram a influência das variáveis na reação de esterificação usando a resina Amberlyst® 15 e óleo de macaúba. Os pesquisadores conseguiram um rendimento de 97 % em um intervalo de tempo de 6 a 8 horas.

Nas reações de esterificação, as principais variáveis do processo são razão molar entre álcool/ácido graxo, o tipo de álcool, o catalisador, a temperatura, a taxa de conversão do processo (que está diretamente relacionada ao tempo de reação) e a agitação a ser utilizada. Sendo a conversão do processo, a variável de resposta (LEÃO, 2009).

1.5 Catalisadores

Vários são os catalisadores utilizados na produção de biodiesel pelos métodos de esterificação e transesterificação. Podem ser ácidos, básicos ou enzimáticos; homogêneos ou heterogêneos.

A catálise homogênea ocorre quando o catalisador e o reagente formam uma mistura homogênea. Nos sistemas catalíticos heterogêneos o catalisador se encontra em uma fase diferente dos reagentes. Normalmente o catalisador é sólido e os reagentes e produtos são líquidos ou gasosos. Para que ocorra a reação, o reagente deve se difundir na superfície do catalisador que então irá adsorvê-lo (CARDOSO, 2011).

Para a produção do biodiesel, os catalisadores alcalinos (homogêneos) mais utilizados são o hidróxido de potássio (KOH) e o hidróxido de sódio (NaOH). São eficientes, menos corrosivos do que o processo ácido são materiais de baixo custo e obtêm um elevado rendimento. No entanto, a presença de umidade no processo e valores de ácidos graxos livres maiores que 2 % m/m favorecem a reação de saponificação, forma emulsão e diminui a formação do biodiesel (MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007; SANI; DAUD; ABDUL AZIZ, 2014). O catalisador ácido (homogêneo) mais utilizado é o ácido sulfúrico (H_2SO_4). Apresenta problemas ocasionados pela corrosão causando contaminação e encarecendo a produção, além da reação ser lenta, chegando a ser 4000 vezes mais lenta do que a reação catalisada por base. No entanto, são menos sensíveis aos ácidos graxos livres (ANDRIJANTO, 2012). O grande obstáculo ao uso de catalisadores homogêneos é o fato de não ser reutilizado. Somado a isso, para purificação e lavagem do biodiesel, há necessidade de uma grande quantidade de água ocasionando geração de resíduos (HERNÁNDEZ-HIPÓLITO et al., 2015; MARINKOVIĆ et al., 2016).

Os catalisadores heterogêneos convertem ácidos graxos em ésteres alquílicos com cinética mais lenta em relação à catálise homogênea, entretanto, oferecem várias vantagens sobre catalisadores homogêneos. Eles são facilmente removidos do meio da reação, podem ser reutilizados e evitam problemas de corrosão, redução das etapas de purificação

dos produtos, etc. (GUERREIRO et al., 2006; REIS et al., 2015; GROSSI et al., 2010). Especificamente, no caso da catálise heterogênea ácida, as resinas de troca iônica e polímeros quimicamente modificados com grupamentos ácidos são mais empregados e têm maior disponibilidade comercial. Como exemplo, as resinas LewatitSPC112 e Amberlyst 15 (com grupamentos SO_3H) são opções disponíveis no mercado para essa finalidade (VLNIESKA, 2013).

Os catalisadores enzimáticos apresentam elevada seletividade, formando pouco ou nenhum subproduto em condições reacionais brandas, entretanto, o alto custo de produção e tempos de reação muito longos são fatores negativos. Além disso, algumas enzimas apresentam sensibilidade ao metanol, podendo causar a desativação das mesmas (LIMA, 2017).

Membranas funcionais com os grupos de ácido forte, como uma forma de catalisadores ácidos sólidos, têm atraído uma atenção considerável: são capazes de eliminar a corrosão nos equipamentos em comparação com o ácido líquido e podem ser reutilizáveis sem qualquer tratamento, de modo a diminuir o efluente de águas residuais. Além disso, membranas catalíticas funcionais podem ser facilmente preparadas por mistura do polímero ou hibridar com outros componentes ativos (SHI; HE; LI, 2011).

Na Tabela 3 se encontra um resumo dos diferentes tipos de catalisadores empregados na produção do biodiesel, com suas respectivas vantagens e desvantagens.

1.5.1 Catalisador Heterogêneo

Como dito anteriormente, a catálise heterogênea oferece vantagens técnicas e ambientais em relação à catálise homogênea, pois facilita a purificação dos monoésteres alquílicos, permite a reciclagem do catalisador sólido ao longo de sua vida útil, minimiza a geração de efluentes, obtém produtos com alto grau de pureza, não são corrosivos, dentre outras. Vários sólidos têm sido propostos como catalisadores em potencial para a síntese do biodiesel. O desempenho destes materiais como catalisadores está naturalmente relacionado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrados nestes materiais (CORDEIRO et al., 2011; VIEIRA, 2011).

Na produção de biodiesel utilizando catalisadores heterogêneos, o processo de separação do produto final é muito simples, consistindo em uma filtração ou centrifugação, para separar o catalisador, seguida da evaporação do álcool não reagido (VIEIRA, 2011).

Os catalisadores heterogêneos podem ser empregados puros ou suportados sobre uma matriz, podendo esta, ter ou não atividade catalítica. Na literatura são encontrados vários exemplos de catalisadores sólidos: resinas de troca iônica, zeólitas, óxidos mistos, aluminossilicatos, metais suportados em matriz de sílica, polímeros, peneiras moleculares, dentre outros (CEOLIM, 2013, GOMES, et al., 2016).

No trabalho de Andrijanto e colaboradores (ANDRIJANTO et al., 2012) o uso do catalisador ácido sulfônico suportado em poliestireno hiper-reticulado foi estudado na esterificação do ácido oléico com metanol a 65 °C. Em duas horas de reação foi obtida uma conversão de 80%.

Para se livrar das limitações da catalise homogênea, Gomes e Parceiros (GOMES, et al., 2016) optaram pela esterificação utilizando divinilbenzeno e trietilamina sulfonados como catalisadores a temperatura ambiente.

Yu e Colaboradores (YU et al., 2018) utilizaram o carvão sulfonado como catalisador para a esterificação do ácido oleico em metanol, em 3 horas de reação obteve 98% de eficiência.

Apesar das inúmeras vantagens do uso da catálise heterogênea, esta requer condições mais severas de reações. No trabalho de Aranda e Suarez (ARANDA, SUAREZ, 2009), a esterificação utilizando catalisador homogêneo obteve 90% de rendimento na metade do tempo da catálise heterogênea e utilizando uma temperatura 30 °C mais baixa.

Geralmente, propriedades texturais pobres, como área superficial e porosidade baixas são as principais preocupações para a catálise heterogênea. Estas características limitam a acessibilidade das partículas de reagente à maioria dos locais ativos porque existe um contato muito baixo entre os locais ativos do catalisador e o reagente, resultando em um tempo de reação muito prolongado.

Dado ao exposto, é importante e necessário maiores estudos na área da catálise heterogênea a fim de sanar ou controlar as dificuldades encontradas no processo e promover o desenvolvimentos de novos catalisadores heterogêneos.

Tabela 3: Tipos de catalisadores para a produção de biodiesel com suas vantagens e desvantagens.

Tipo de catalisador	Vantagens	Desvantagens
Catalisadores Básicos Homogêneos	Reações rápidas Condições reacionais brandas Altas taxas de conversão Amplamente disponíveis Economicamente viáveis	Óleos com baixo valor de AGL Formação de sabão se AGL for maior que 2% Formação de sabão reduz o rendimento Formação de sabão dificulta a purificação do produto
Catalisadores Básicos Heterogêneos	Reações mais rápidas do que a catálise ácida Fácil separação do catalisador Possibilidade de reuso e regeneração do catalisador Eliminar a etapa de lavagem do biodiesel	Sensível a óleos com altos teores de AGL Formação de sabão se AGL for maior que 2% Formação de sabão reduz o rendimento do biodiesel Lixiviação dos sítios ativos do catalisador Formação de sabão dificulta a purificação do produto
Catalisadores Ácidos Homogêneos	Insensível ao conteúdo de AGL no óleo Utilização de óleos de baixa qualidade	Taxa de reação muito lenta Condições reacionais mais severas Problemas associados à corrosão de equipamentos Separação de catalisador do meio reacional é problemático
Catalisadores Ácidos Heterogêneos	Insensível ao conteúdo de AGL no óleo Utilização de óleos de baixa qualidade Elimina a etapa de lavagem do biodiesel Fácil separação do catalisador no meio reacional Possibilidade de reuso e regeneração do catalisador	Procedimento de síntese é dispendioso Condições reacionais drásticas São necessários longos tempos de reação Lixiviação dos sítios ativos do catalisador
Catalisadores Enzimáticos	Insensível ao conteúdo de AGL no óleo Utilização de óleos de baixa qualidade Condições reacionais brandas Simple passo de purificação	São necessários longos tempos de reação Alto custo Sensibilidade ao metanol, capaz de desativar a enzima

Fonte: (LIMA, 2017).

1.5.2 Membranas poliméricas

Membranas são finas camadas, muito utilizadas como barreiras nos processos de separação, filtração, purificação, permitindo a passagem de algumas espécies e restringindo a de outras. As membranas sintéticas, em sua grande maioria, são preparadas a partir de materiais poliméricos com características químicas e físicas das mais variadas. Em função de suas aplicações, elas apresentam diferentes estruturas (AMADO, 2006). Atualmente há o emprego de membranas catalíticas, no qual são ancorados grupos que apresentam sítios ativos para catalisar uma determinada reação. Essas membranas não possuem propriedades de separação molecular, em vez disso, facilita o contato entre os reagentes e os locais catalíticos localizados nos caminhos de fluxo da membrana (SHAH; RITCHIE, 2005). A Tabela 4 mostra alguns trabalhos da literatura usando catalisadores poliméricos para produção de biodiesel.

De acordo com a morfologia das membranas, elas podem ser classificadas em membranas densas ou porosas (ENGEL, 2011). As membranas densas são estruturas homogêneas, não porosas e produzidas mais comumente pelo método *casting*, que consiste no espalhamento da solução polimérica em um material inerte (como placa de vidro) e a consequente evaporação do solvente. As membranas porosas são formadas por poros e produzidas pela inversão de fases, que consiste no espalhamento da solução polimérica em um material inerte e a posterior precipitação da membrana em um banho de não solvente (SOUZA, 2006).

Vários fatores devem ser levados em conta na escolha do polímero como catalisador, como: área superficial, porosidade, tamanho de partícula, estabilidade térmica e mecânica frente às condições em que a reação catalisada é conduzida.

Dentre os catalisadores heterogêneos ácidos, os que mais despertam interesse são aqueles nos quais os sítios ativos se encontram covalentemente ligados a uma matriz polimérica sintética. Um citado na literatura é o poliestireno sulfonado (SOLDI, 2006).

Este trabalho utiliza membranas poliméricas de várias formas para catalisar a esterificação do ácido oleico com metanol, produzindo o biodiesel.

Tabela 4: Exemplos de materiais poliméricos utilizados na reação de esterificação.

Catalisadores	Matéria-prima	Álcool	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Rendimento (%)	Referencia
MPD-SO ₃ H	Ácido oleico	Metanol	4	100	94	(PAN et al., 2016)
Poly(VMPS)-PW	Ácido acético	N-butanol	1,5	110	97,4	(LENG; JIANG; WANG, 2012)
PD-En-SO ₃ H	Ácido oleico	Metanol	4	100	85	(PAN et al., 2017)
H-PDVB-x-SSFAI	Ácido acético	Pentanol	4	110	89	(HE et al., 2015)
SPES/PES	Óleo acidificado	Metanol	5	65	97,6	(SHI; HE; LI, 2011)
PS-SO ₃ H	Sebo bovino	Butanol	5	75	70	(SURESH et al., 2017)
Quitosana-SO ₃ H	Ácido palmítico	Metanol	6	60	89	(CAETANO et al., 2013)
PS-SO ₃ H	Ácido oleico	Etanol	8	105	90	(GROSSI et al., 2010)
PVA_SSA40	Acido palmítico	Metanol	24	60	94	(CAETANO et al., 2009)
D50W8	Acido palmítico	Metanol	24	60	80	(CAETANO et al., 2009)
POSS-[VMPS][H ₂ SO ₄]	Ácido oleico	Metanol	3	70	94,1	(LU et al., 2016)
Zr(SO ₄) ₂ /SPVA	Óleo acidificado	Metanol	2	65	94,5	(SHI et al., 2010)
PSSA/PVA	Óleo acidificado	Metanol	8	64	80	(ZHU et al., 2010)
PES – SO ₃ H	Acido acético	Etanol	11	25	43	(SHAH; RITCHIE, 2005)

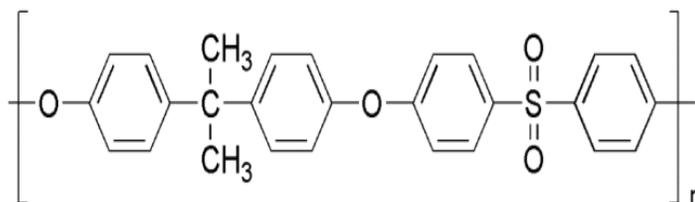
Fonte: A autora.

1.5.3 Polissulfona (PSF)

A polissulfona é um plástico de engenharia largamente empregado para fabricação de membranas para microfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e para separação de gases. A polissulfona possui caráter hidrofóbico (ANADÃO et al., 2009) e é um polímero de características predominantemente amorfas. Apresenta elevada resistência aos ácidos, álcalis, soluções salinas, detergentes, óleos e alcoóis (SOUZA, 2006). Em altas temperaturas, mantém suas propriedades elétricas inalteradas, mesmo perto da temperatura de transição vítrea (T_g – temperatura na qual a amostra passa de um estado vítreo para uma estrutura em que as cadeias têm maior mobilidade), ou seja, 180 °C (KUNITA et al., 2006).

A estrutura molecular da PSF é caracterizada pelo grupo diaril-sulfona, como mostra a Figura 13. Este grupo tende a atrair elétrons para o anel aromático e para o oxigênio do grupo sulfona e com essa ressonância determina ligações químicas muito fortes fixando especialmente grupos em uma configuração plana, condição em que o polímero tem excelente estabilidade térmica e rigidez a elevadas temperaturas (SOUZA, 2006).

Figura 13: Estrutura da polissulfona.



Fonte: (SANTOS, 2011).

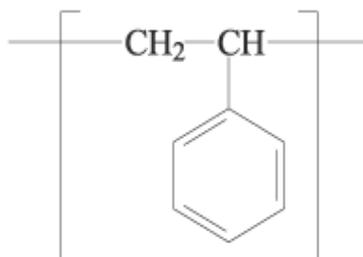
Há relatos na literatura do emprego da membrana de polissulfona como purificador do biodiesel, obtendo bons resultados (HE; GUO; ZHU, 2006), o éster que flui na fibra da membrana sai transparente e claro. A pureza do biodiesel foi cerca de 99 %, o valor mais alto entre os métodos de refinação empregados. Propriedades como densidade, viscosidade cinemática, conteúdo de água atenderam as normas ASTM.

1.5.4 Poliestireno (PS) e Poliestireno Sulfonado (PSS)

O poliestireno é um polímero termoplástico formado pela polimerização do estireno. Possui boa moldabilidade quando exposto ao calor, boas propriedades mecânicas e isolantes,

de baixo custo sendo muito usado na indústria de descartáveis como copos, bandejas, pratos, entre outros. Na Figura 14 apresenta a estrutura do poliestireno.

Figura 14: Estrutura do poliestireno.



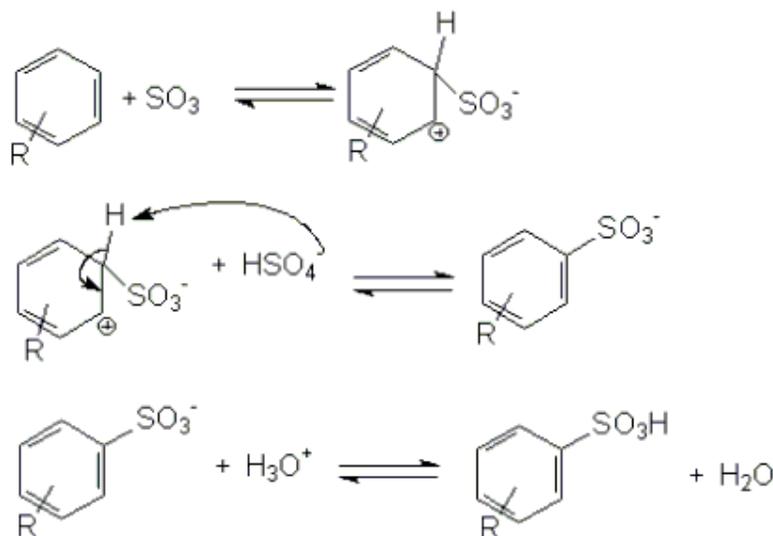
Fonte: (ARAÚJO; KAWANO, 2001).

Uma das formas de aproveitar o descarte do poliestireno é modificá-lo quimicamente dando-lhe outras funções. Um exemplo é a sulfonação, originando um material com grupamento ácido para ser usado como aditivo em argamassa, agente coadjuvante na floculação do tratamento da água e catalisador para reações (RODRIGUES FILHO et al., 2008; LANDIM et al, 2007; GROSSI et al., 2010).

A sulfonação consiste na reação de substituição para ligar um grupo SO₃H (grupo sulfônico) na molécula de interesse. Essa substituição ocorre formando-se uma ligação entre o grupo sulfônico e um carbono da estrutura. Segue na Figura 15, o mecanismo de sulfonação para o poliestireno.

Ocorre uma substituição eletrofílica aromática. Os agentes sulfonantes podem ser o ácido sulfúrico (H₂SO₄), trióxido de enxofre (SO₃) ou ainda derivados desses dois compostos como acil ou alquil sulfatos (Ex. C₂H₆SO₄), ácido clorosulfônico (HClO₃S), dióxido de enxofre (SO₂), sulfitos (R₂SO₃) e ácido sulfídrico (H₂S). Os grupos sulfônicos perdem prótons facilmente devido à estabilização do par de elétrons por ressonância entre os oxigênios e o átomo de enxofre. Como os grupamentos sulfônicos são altamente polares, essa característica auxilia enormemente a não solubilização da matriz polimérica no meio graxo (VLNIESKA, 2013).

Figura 15: Mecanismo de sulfonação do PS com ácido sulfúrico.



Fonte: (SOUSA; NUNES, 2014).

No caso do PS com ácido sulfúrico, o polímero reage com o ácido sulfúrico e assume-se que ocorre sulfonação predominantemente na posição para (ANDRIJANTO, 2012). A atividade do catalisador polimérico é influenciada pelas características do material e pelo teor de grupos sulfônicos incorporados (REIS et al., 2015). A Tg do PS é por volta de 100 °C, mas a sulfonação pode alterar esse valor (MARTINS; RUGGERI; DE PAOLI, 2003).

1.6 Blendas Poliméricas

Segundo a IUPAC uma blenda polimérica é “uma mistura macroscopicamente homogênea de duas ou mais espécies diferentes de polímeros”. Existem vários processos para se realizar esta mistura. Entre os principais estão:

- A mistura de materiais poliméricos na forma fluida a quente, método amplamente difundido na indústria. As blendas obtidas por mistura mecânica podem ser processadas por meio de extrusão, injeção ou misturadores intermitentes.

- A dissolução dos componentes de uma blenda em um mesmo solvente que será evaporado posteriormente e obtenção de um filme, técnica bastante usada em experimentos de menor escala (UFRGS, 2017).

A solubilização dos polímeros é um processo físico que não altera a estrutura química da cadeia polimérica, sendo relativamente lenta e acontece em dois estágios: No primeiro estágio, o polímero incha em contato com o solvente devido a difusão das moléculas do solvente para dentro do polímero, formando um gel intumescido. Este estágio só ocorre se houver certa semelhança entre as estruturas químicas do polímero e do solvente e as interações polímero-polímero forem muito menores que as interações polímero-solvente. No segundo estágio, a absorção de mais solvente faz com que o gel intumescido desintegre, formando uma solução (CIVIERO, 2006).

A mistura de diferentes tipos de polímeros frequentemente produz blendas poliméricas miscíveis, imiscíveis ou parcialmente miscíveis. A miscibilidade relaciona-se com a capacidade de dois ou mais componentes se misturarem em nível molecular, resultando numa mistura homogênea. Uma forma simples de verificação da miscibilidade pode ser feita através do número e posição da Tg do material (LUNA e al., 2015).

Nas blendas miscíveis, os polímeros formam uma única fase e estão intimamente misturados em nível molecular, apresentando somente um valor de Tg, entre os valores das Tg's dos polímeros individuais. Já os componentes das blendas imiscíveis são essencialmente independentes. Este tipo de blenda apresenta uma separação natural entre os componentes, formando assim um sistema heterogêneo de duas ou mais fases. Em um sistema binário, tais misturas apresentarão como estrutura uma matriz, que se encontra em maior quantidade, de um polímero e uma fase dispersa de um outro. Espera-se que essas blendas apresentem valores de Tg praticamente iguais às dos polímeros individuais. As blendas parcialmente miscíveis devem apresentar, então, valores de Tg relativos aos seus componentes, mas situados entre os valores dos polímeros individuais (LUNA e al., 2015; CIVIERO, 2006).

O desenvolvimento de blendas poliméricas é muito importante, pois raramente obtém-se em um único polímero todas as propriedades necessárias para a aplicação final da maioria dos produtos e, por meio das blendas é possível melhorar o desempenho dos artefatos e, em alguns casos, reduzir custos (ROSSINI, 2005).

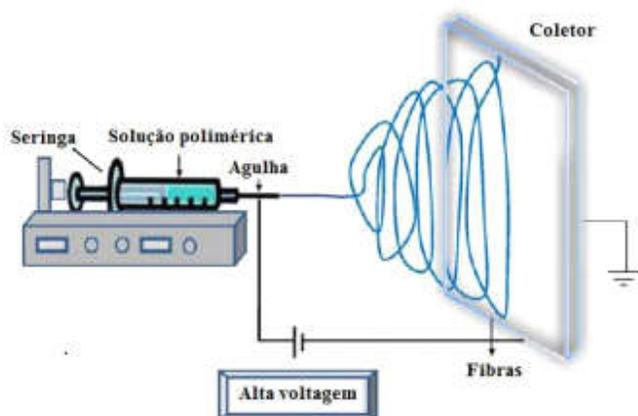
1.7 Eletrofiação

Esta técnica trata-se da formação de fibras/fios a partir de uma solução polimérica submetida à alta tensão. São várias as aplicações, como filtração, suportes biológicos e sensores (SUBRAMANIAN; WEISS; SHAW, 2010).

Aplicação de fibras/fios em catálise é favorável quando se considera a alta razão comprimento-diâmetro destas estruturas. No entanto, polímeros normalmente não possuem propriedades que impliquem em efeitos catalíticos. Assim, é necessário adicionar às fibras catalisadores tais como partículas metálicas, enzimas ou ancoramento de grupos. As fibras/fios oferecem um suporte de alta área específica e razoável estabilidade, que são aspectos necessários para sistemas catalíticos (COSTA et al., 2012).

O sistema consiste em um fluido polimérico no interior de uma seringa com uma agulha na ponta da seringa, por onde o fluido sai formando os fios. A seringa é geralmente impulsionada por uma bomba de infusão. O sistema de coleta é composto por um coletor de fibras, localizado em frente à agulha, entre os quais será criada a diferença de potencial (Figura 16) (ENGEL; TESSARO; CARDOZO, 2011).

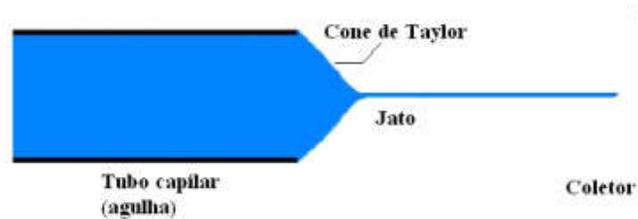
Figura 16: Esquema do processo de eletrofiação.



Fonte: (ENGEL; TESSARO; CARDOZO, 2011).

A partir do momento em que a solução polimérica é impulsionada pela bomba até a ponta da agulha, a gota formada é submetida ao campo elétrico e adquire forma cônica, formando a estrutura denominada de cone de Taylor, conforme mostra a Figura 17. Aumentando ainda mais a intensidade do campo elétrico, um jato da solução polimérica é ejetado em direção à região de menor potencial elétrico, ou seja, o coletor (ENGEL; TESSARO; CARDOZO, 2011).

Figura 17: Representação do cone de Taylor com o jato em direção ao coletor, que formará uma fibra.



Fonte: (ENGEL; TESSARO; CARDOZO, 2011).

Diversos parâmetros podem ser trabalhados a fim de otimizar o sistema de acordo com as características desejadas, como: vazão da solução, distância do alvo coletor, voltagem aplicada, concentração da solução polimérica e o tipo de solvente (ALMEIDA et al., 2012).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral:

Desenvolver e caracterizar catalisadores poliméricos heterogêneos a partir do poliestireno sulfonado e da polissulfona e aplicá-los na produção de biodiesel metílico a partir do ácido oleico.

2.2 Objetivos específicos:

- Sulfonar o PS dando origem ao PSS.
- Determinar o grau de sulfonação do PSS.
- Produzir as membranas de PSF e PSF_PSS – densa, porosa e eletrofiada.
- Caracterizar as membranas/ reagentes obtidos pelas técnicas:
 - Microscopia eletrônica de varredura – MEV,
 - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier/Refletância Total Atenuada – FTIR/ATR,
 - Análise termogravimétrica – TGA,
 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) das membranas e PSS,
 - Determinação da área superficial por BET.
- Utilização das membranas como catalisadores na reação de esterificação.
- Estudar os vários tempos de reação para a esterificação.
- Caracterizar o produto obtido pela reação de esterificação pelas técnicas:
 - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR,
 - Cromatografia Gasosa – GC

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Reagentes Utilizados

Os reagentes utilizados nos procedimentos experimentais estão listados na Tabela 5.

Tabela 5: Reagentes utilizados nos procedimentos experimentais.

Reagente	CAS	Fabricante
Diclorometano	75-09-2	Vetec
Anidrido acético	108-24-7	Vetec
Ácido Sulfúrico	7664-93-9	Vetec
Tetraidrofurano	109-99-9	Vetec
Metanol	67-56-1	Dinamica
Ácido Oleico	112-80-1	Fluka
Poliestireno	9003-53-6	Inova
Polissulfona	25135-51-7	Sigma-Aldrich
Brometo de Potássio	7758-02-3	Vetec
Hidróxido de Sódio	1310-73-2	Vetec
Oleato de metila – Padrão cromatográfico	112-62-9	Sigma-Aldrich

3.2 Sulfonação do Poliestireno

Inicialmente, o poliestireno (PS) comercial foi sulfonado utilizando a seguinte metodologia:

Dissolveram-se 2 gramas de poliestireno comercial em 30 mL de diclorometano (overnight) utilizando um agitador magnético. Adicionaram-se 2,1 mL de anidrido acético e 1,4 mL de ácido sulfúrico e procedeu-se com agitação por 35 minutos. Adicionou-se água gelada na solução formada para ocorrer a precipitação e NaOH 50 % v/v até pH igual a 5. O material foi seco em estufa à 35 °C.

3.3 Produção das membranas

3.3.1 Método *Casting*

Foram preparadas membranas densas, porosas de polissulfona (PSF) pura e da mistura polissulfona (PSF) e poliestireno sulfonado (PSS).

- Membrana Densa de PSF

A membrana foi produzida pelo método “*casting*” (GUERREIRO et al., 2006). Em um erlenmeyer com tampa, dissolveu-se a PSF em 35mL de tetraidrofurano (THF) na concentração de 17,0 % (m/v), sob agitação magnética, à temperatura ambiente de aproximadamente 27 °C. Após a completa dissolução (cerca de 6 horas), a solução foi espalhada em uma placa de vidro com a ajuda de um extensor, com espessura de 200 µm, para evaporação do solvente à temperatura ambiente de aproximadamente 27 °C.

- Membrana Porosa de PSF

Em um erlenmeyer com tampa, dissolveu-se a PSF em 35 mL de THF na concentração de 17,0 % (m/v), sob agitação magnética, à temperatura ambiente de aproximadamente 27 °C. Após a completa dissolução (cerca de 6 horas), a solução foi espalhada em uma placa de vidro com a ajuda de um extensor, com espessura de 200 µm. Após passar 30 segundos (tempo obtido após testes preliminares), a placa com a solução polimérica foi vertida em um banho de água (não solvente). Posteriormente, deixou-se a membrana secar à temperatura ambiente de aproximadamente 27 °C.

- Membrana Densa de PSS em PSF

A membrana foi produzida pelo método “*casting*”. Em um erlenmeyer com tampa, dissolveu-se uma mistura de 10 % em massa de PSS e 90 % de PSF em 35 mL de THF na concentração de 18,8 % (m/v), utilizando um agitador magnético à temperatura ambiente. Após a completa dissolução (cerca de 6 horas), a solução foi espalhada em uma placa de vidro com a ajuda de um extensor, com espessura de 200 µm, para evaporação do solvente à temperatura ambiente de aproximadamente 27 °C.

- Membrana Porosa de PSS em PSF

Em um erlenmeyer com tampa, dissolveu-se uma mistura de 10 % em massa de PSS e 90 % de PSF em THF na concentração de 18,8 % (m/v), utilizando um agitador magnético à temperatura ambiente de aproximadamente 27 °C. Após a completa dissolução (cerca de 6

horas), a solução foi espalhada em uma placa de vidro com a ajuda de um extensor, com espessura de 200 μm . Após passar 30 segundos, a placa com a solução polimérica foi vertida em um banho de água (não solvente). Posteriormente, deixou-se a membrana secar à temperatura ambiente de aproximadamente 27 °C.

3.3.2 Método Eletrofição

Foram preparadas membranas eletrofiadas de polissulfona (PSF) pura e da mistura polissulfona (PSF) e poliestireno sulfonado (PSS).

- Membrana Eletrofiada de PSF

Em um erlenmeyer com tampa, dissolveu-se a PSF em 30 mL de THF na concentração de 25 % (m/v), sob agitação magnética, à temperatura ambiente de aproximadamente 27 °C. Após a completa dissolução (cerca de 6 horas), a solução foi colocada em uma seringa e aplicada uma tensão de 15KV. A uma distância de 20 cm da seringa, os fios poliméricos foram captados em um anteparo.

- Membrana Eletrofiada de PSS em PSF

Em um erlenmeyer com tampa, dissolveu-se a mistura de 10 % em massa de PSS e 90 % de PSF em 30 mL de THF na concentração 25 % (m/v), utilizando um agitador magnético à temperatura ambiente de aproximadamente 27 °C. Após a completa dissolução (cerca de 6 horas), a solução foi colocada em uma seringa e aplicada uma tensão de 15KV. A uma distância de 20 cm da seringa, foram captados em um anteparo os fios poliméricos formados.

3.4 Reação de Esterificação

Realizaram-se as reações de esterificação do ácido oleico com metanol utilizando as diferentes membranas produzidas como catalisadores. Os experimentos foram conduzidos em sistema fechado, utilizando um reator de bancada Parr 4848 (ParrInstrumentCompany) equipado com sistema de aquecimento, agitação magnética, controlador de temperatura e com capacidade de 450 mL. Na Figura 18 são apresentados os componentes do reator.

As condições reacionais foram obtidas a partir de um levantamento da literatura e testes preliminares: razão molar ácido oleico: metanol 1:10, 5 % (m/m) de catalisador à 100 °C e tempos de 10 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 240 min, 360 min, 480 min e 600 min. Após o término da reação, filtrou-se o produto para retirar o catalisador, e rota-evaporou-

se para retirar o excesso de álcool e água. Antes da reação, a membrana polimérica foi deixada por 24 horas no metanol utilizado na reação.

Figura 18: Reator Parr, modelo 4848 utilizado nas reações para a síntese do biodiesel.



Fonte: A autora.

3.5 Caracterizações Estruturais, Térmicas e Morfológicas das Membranas Produzidas

3.5.1 Espectroscopia de Infravermelho com Refletância Total Atenuada

A reação de sulfonação do PS foi verificada através da espectrofotometria de Infravermelho com refletância total atenuada. Colocou-se um filme da amostra sobre o cristal e incidiu a radiação sobre o cristal, que por sua vez, incide na amostra. Obtiveram-se os espectros de absorção no intervalo de 4000 a 600 cm^{-1} , com resolução espectral de 4 cm^{-1} e 16 varreduras.

3.5.2 Grau de Sulfonação do PSS (GS)

Pesaram-se 0,2 g do polímero sulfonado dissolvendo-os em 15 mL de metanol. Após a adição de gotas de fenolftaleína, a solução foi titulada com solução padronizada de NaOH 0,01 mol/L. Calculou-se o grau de sulfonação (GS) com a equação 01 (BECKER, 2007; CAVALHEIRO, 2010).

$$GS = \frac{104 \times M_{NaOH} \times V_{NaOH}}{m - (81 \times M_{NaOH} \times V_{NaOH})} \quad \text{Equação (01)}$$

Onde:

104 = Massa molar da unidade monomérica (g mol^{-1}).

M_{NaOH} = Molaridade da solução padrão de NaOH (mol L^{-1}).

V_{NaOH} = Volume da solução de NaOH gasto na titulação (L).

m = Massa da amostra (g).

81 = Massa molar do grupo SO_3H (g mol^{-1}).

3.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Com o objetivo de analisar a morfologia das membranas produzidas, avaliaram-se as mesmas no microscópio Carl Zeiss Mod Evo Ma10 e também no Tescam Vega 3 LMU. Com as amostras fixadas no porta-amostra, as mesmas receberam uma fina camada de ouro, com intuito de tornar a amostra condutora de elétrons, resultando em uma imagem de alta qualidade e resolução.

3.5.4 Área Superficial e Porosidade - BET

A área superficial das membranas produzidas foi determinada por isotermas de adsorção de nitrogênio, usando o método BET (Brunauer, Emmett e Teller) em um equipamento ASAP 2020 (Micromeritics), o tamanho e volume do poro foram determinados utilizando o método BJH (Barrett, Joyner e Halenda).

As amostras foram pesadas e submetidas ao pré-tratamento a 90°C durante 4 h sob vácuo para retirada de umidade adsorvida. Foram obtidas isotermas de adsorção e Dessorção

de N₂ a 77K, em diferentes pressões parciais de N₂. Finalmente, as amostras analisadas foram pesadas novamente para a obtenção dos valores de área e volume de poro.

3.5.5 Análise Termogravimétrica – TGA

Para avaliar a estabilidade térmica das membranas produzidas, foram obtidas curvas termogravimétricas utilizando um equipamento SHIMADZU DTG-60H. Aqueceram-se aproximadamente 5 mg da amostra em um porta-amostra de alumínio, na faixa de temperatura de 25 °C a 600 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min⁻¹.

3.5.6 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

Com o intuito de avaliar o comportamento térmico dos materiais, foi utilizado o equipamento TA Instruments modelo Q-20. Aqueceram-se aproximadamente 5 mg da amostra em um porta amostra de alumínio, na faixa de temperatura de 20 °C a 300 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min⁻¹. Realizaram-se duas varreduras para que as amostras pudessem ser analisadas na segunda varredura.

3.6. Caracterização do Produto da Reação de Esterificação

3.6.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR

A presença de grupos químicos funcionais de interesse no ácido oleico e nos produtos das reações de esterificação foi verificada através da espectrofotometria de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Pesou-se 0,1 grama de KBr e fez-se a pastilha. Gotejaram-se de 1 a 2 gotas do biodiesel na pastilha. Com o espectrômetro shimadzu IR-PRESTIGE 21 obtiveram-se os espectros de absorção no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹ com resolução espectral de 4 cm⁻¹ e 32 varreduras.

3.6.2 Cromatografia Gasosa - GC

Os produtos das reações de esterificação do ácido oleico foram analisados por GC da marca Thermo®, modelo Focus GC. Temperatura do forno da coluna: isoterma a 190 °C; injeção Split, com divisão de fluxo 1:10 e temperatura de 250 °C; detecção por ionização em chama, com temperatura do detector a 250 °C; injeção de 1 µL de amostra; tempo total de análise de cada amostra de 5 min. Coluna empregada: coluna capilar com fase estacionária de poli(etilenoglicol), marca Carbowax, 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme.

3.6.2.1 Preparação das amostras para análise no Cromatógrafo a gás

Inicialmente, foi preparada uma solução da amostra em n-heptano a partir da diluição de 100 µL da amostra para 1 mL do solvente. 10 µL dessa amostra foram adicionados a 1000 µL de solução de heptadecanoato de metila (padrão interno) a 525 mg L⁻¹.

3.6.2.2 Construção da curva analítica do oleato de metila

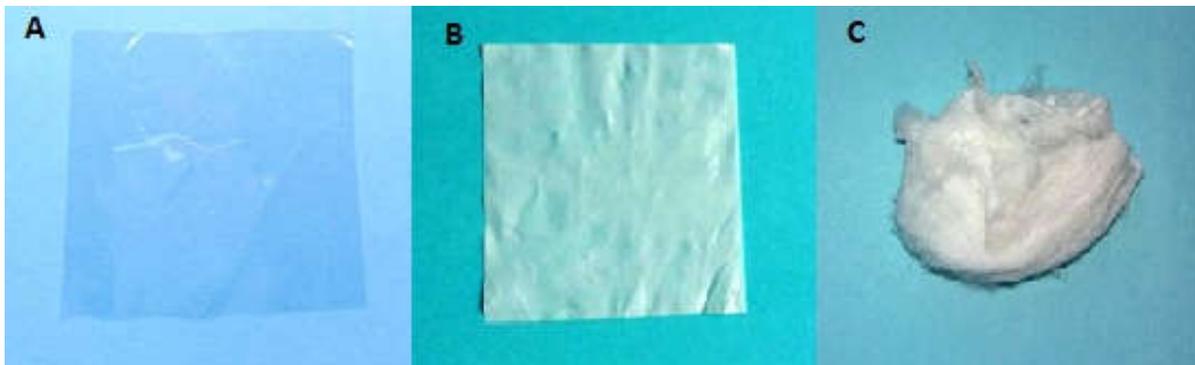
Uma solução estoque de oleato de metila (OM) a 100 µL mL⁻¹ em n-heptano foi preparada inicialmente com o padrão do éster. Para a construção da curva analítica, soluções padrões do oleato de metila foram preparadas a partir da adição de volumes conhecidos da solução estoque à solução de heptadecanoato de metila (padrão interno, PI) a 525 mg L⁻¹.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Fotografias das Membranas

As fotografias das membranas produzidas estão representadas nas Figuras 19 e 20.

Figura 19: Membranas de PSF (A) densa, (B) porosa e (C) eletrofiada.



Fonte: A autora.

Figura 20: Membranas de PSF_PSS (A) densa, (B) porosa e (C) eletrofiada.



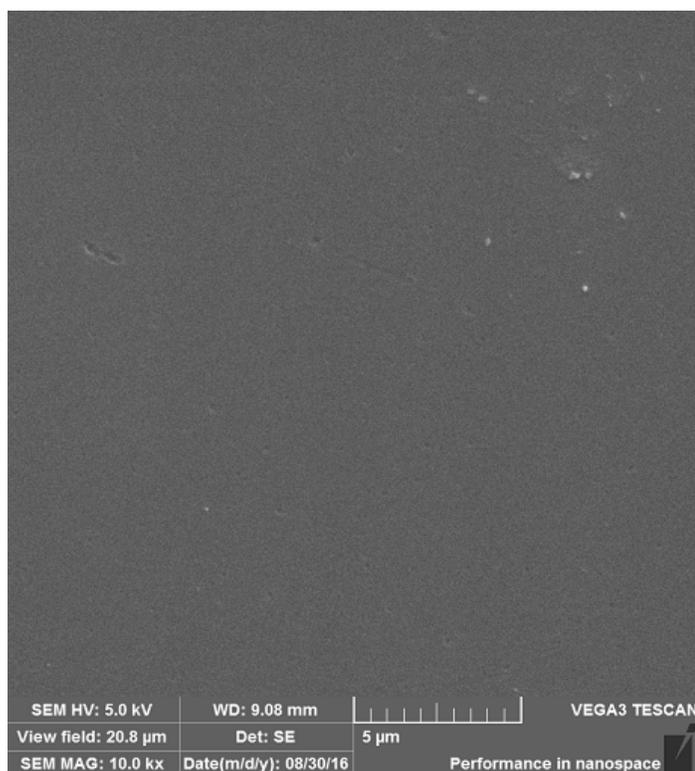
Fonte: A autora

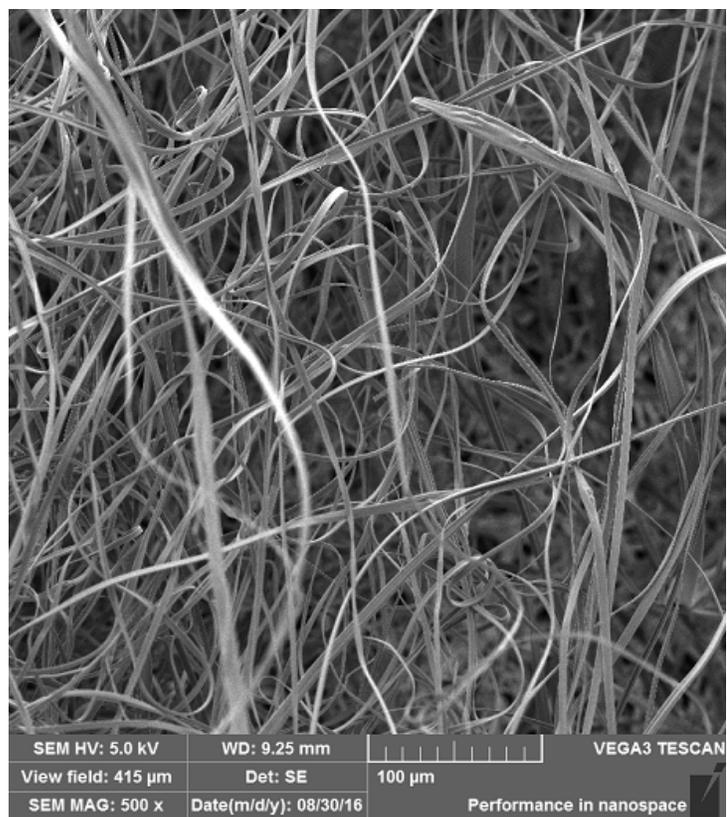
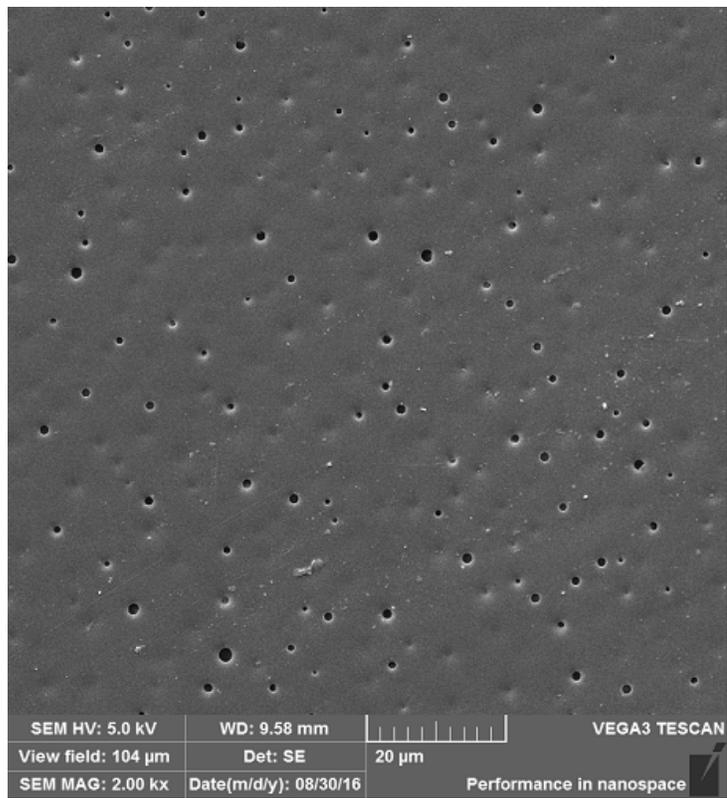
As membranas densas (A) são transparentes, homogêneas e resistentes, as membranas porosas (B) são brancas e opacas, e as membranas eletrofiadas (C) são brancas e macias, semelhantes a um algodão devido às fibras formadas.

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura das Membranas - MEV

Pelas microscopias eletrônicas obtidas é possível obter informações importantes da morfologia das membranas. Nas Figuras 21 e 22 estão apresentadas as superfícies das membranas densa, porosa e eletrofiada de PSF e PSF_PSS, respectivamente.

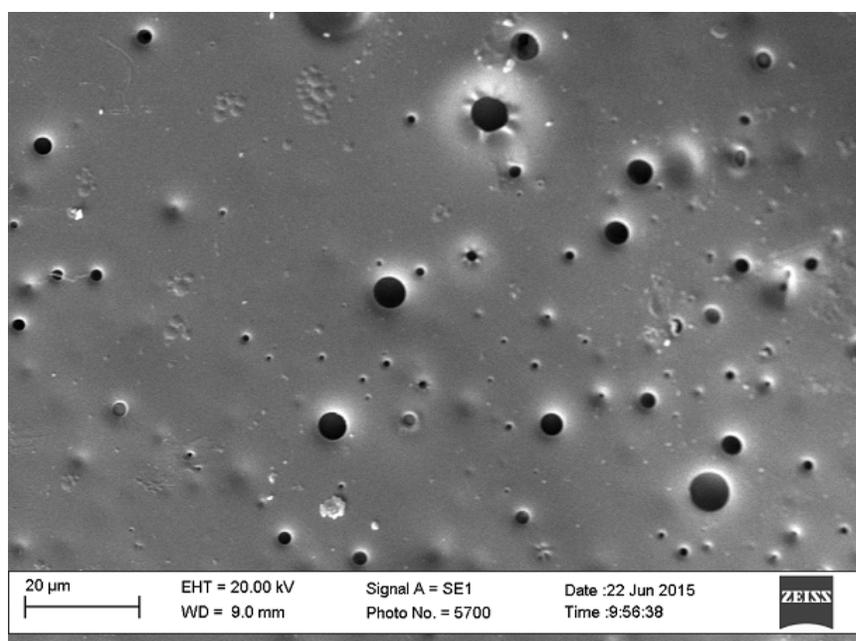
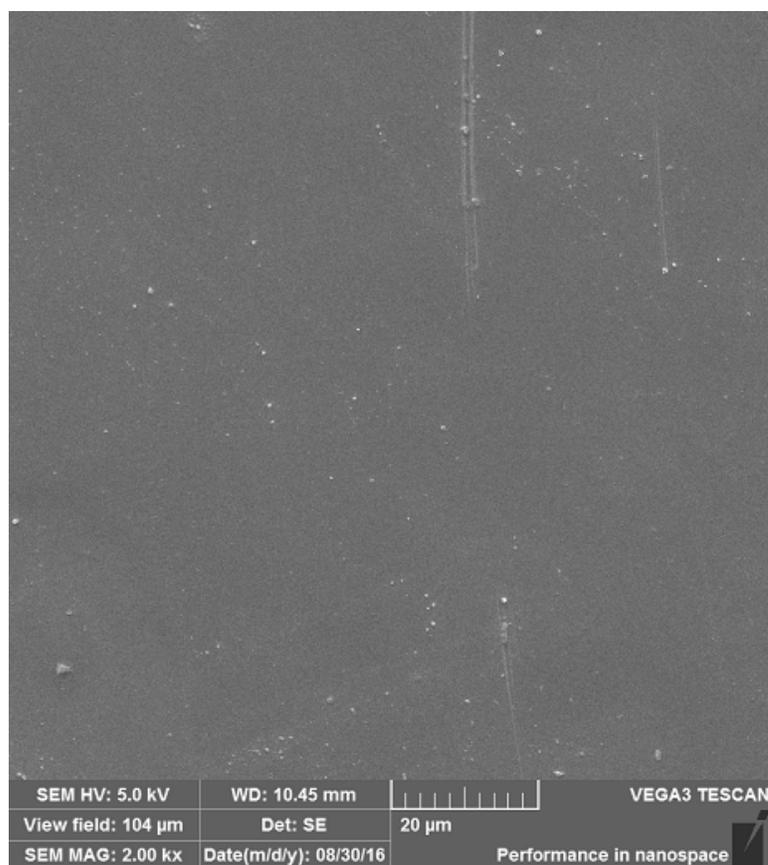
Figura 21: Microscopia eletrônica de varredura da superfície das membranas a) densa, b) porosa e c) eletrofiada de PSF.

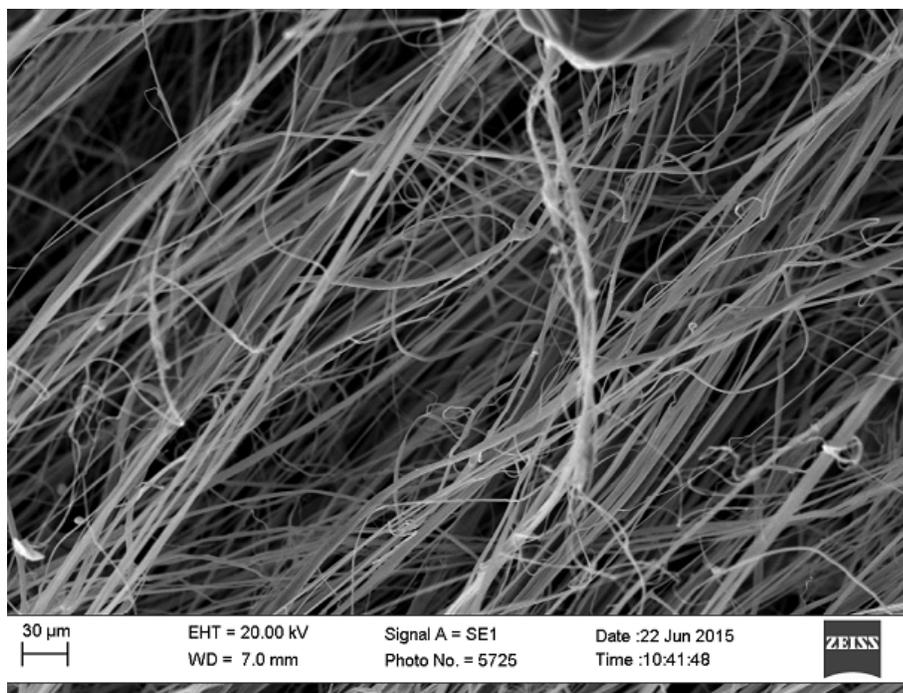




Fonte: A autora.

Figura 22: Microscopia eletrônica de varredura da superfície das membranas a) densa, b) porosa e c) eletrofiada de PSF_PSS.



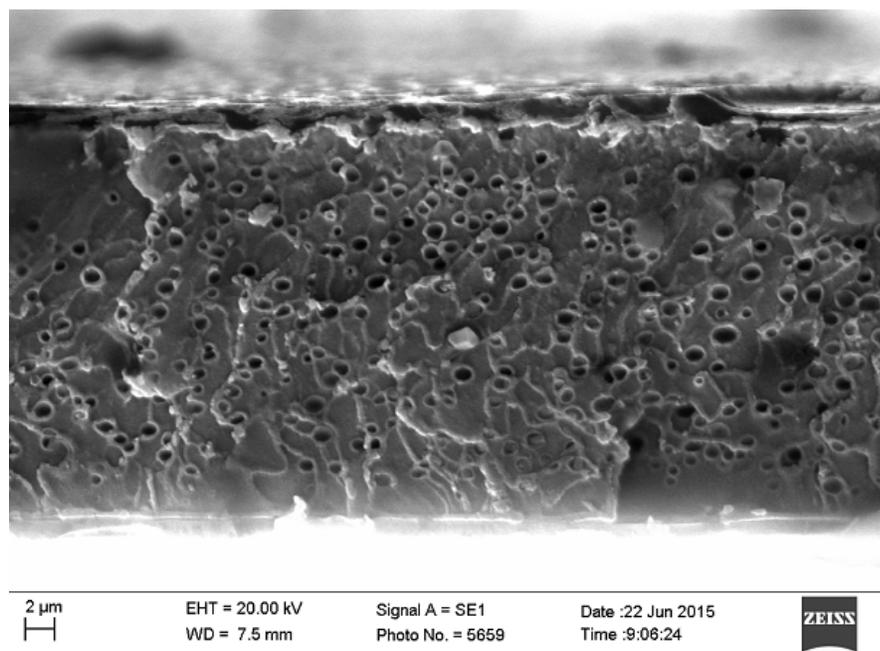
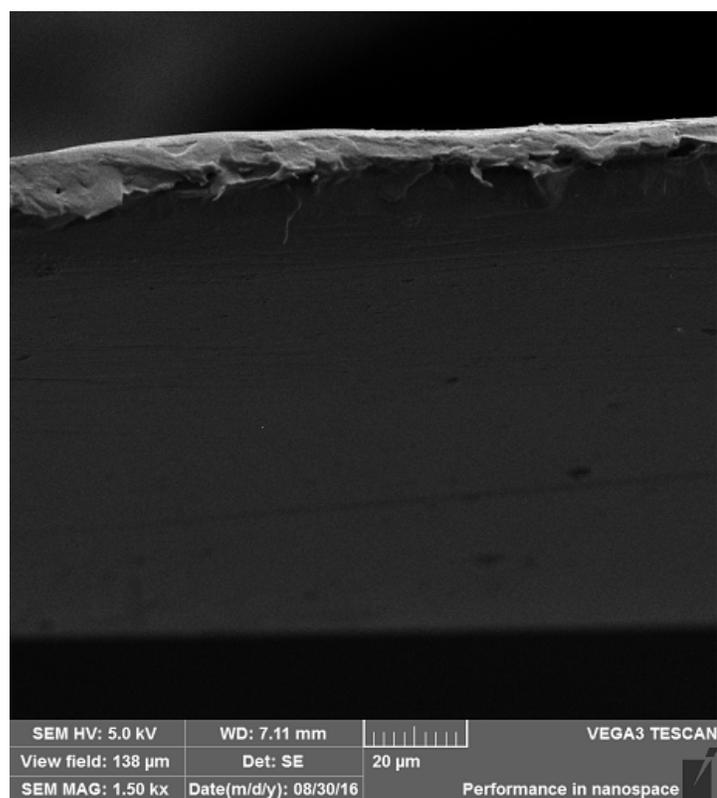


Fonte: A autora.

Nas Figuras 21 e 22 é possível perceber a diferença na morfologia das membranas em decorrência dos diferentes processamentos empregados, conforme foi a proposta deste trabalho. Os procedimentos realizados tornaram possíveis as preparações de membranas densas e porosas, esta por inversão de fase. A eletrofiação foi eficiente para a produção de fios de diâmetros inferiores a 15 µm em um emaranhado físico que aumenta significativamente a área de contato das membranas. As membranas densas apresentaram um aspecto homogêneo e uniforme, as membranas porosas apresentaram muitos poros em muitas regiões e com tamanhos variados, inferiores a 10 µm e as membranas eletrofiadas apresentaram fios longos e bem definidos.

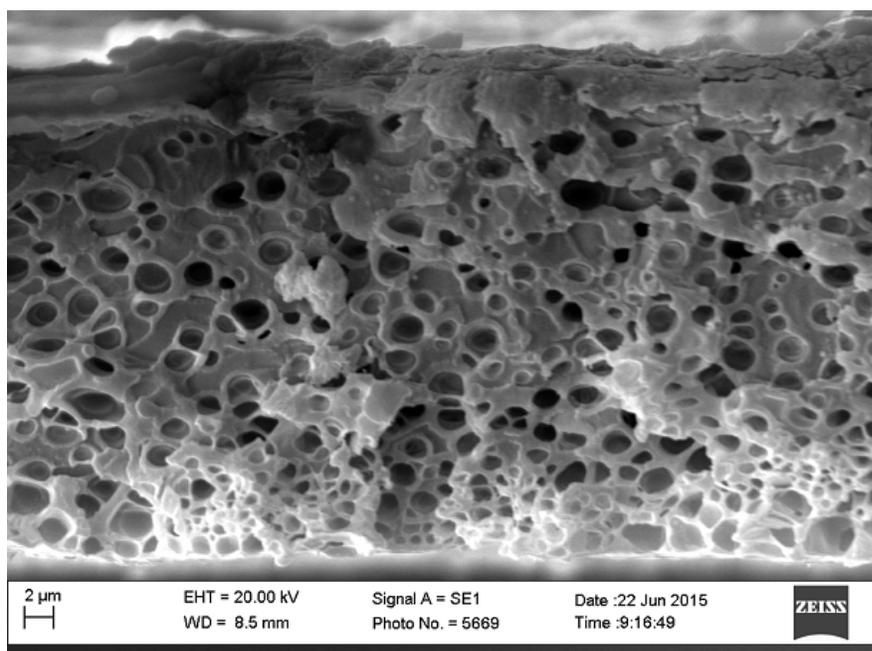
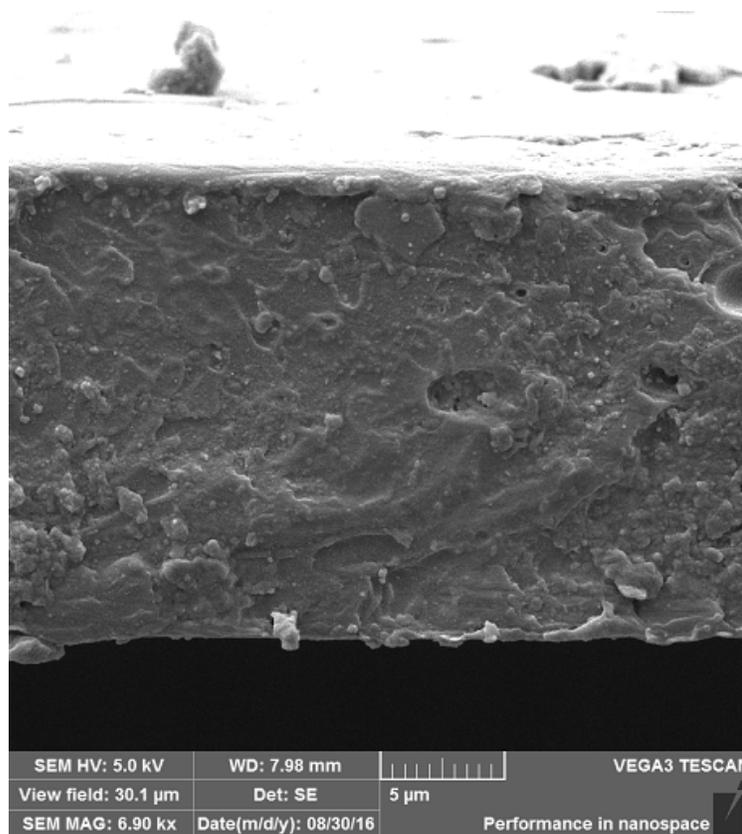
A fim de se confirmar a estrutura na espessura das membranas na secção transversal, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura para as membranas fraturadas. Nas Figuras 23 e 24 estão apresentadas as fraturas das membranas densa e porosa de PSF e PSF_PSS, respectivamente, feitas em nitrogênio líquido. Na imagem da quebra, nota-se que a forma da membrana (densa ou porosa) se prolonga por toda a sua extensão. Estas diferenças nas estruturas das membranas são significativas, pois poderão ter efeitos diferentes nas reações de esterificação, uma vez que apresentam diferentes áreas superficiais.

Figura 23: Microscopia eletrônica de varredura da fratura das membranas a) densa e b) porosa de PSF.



Fonte: A autora.

Figura 24: Microscopia eletrônica de varredura da fratura das membranas a) densa e b) porosa de PSS_PSF.



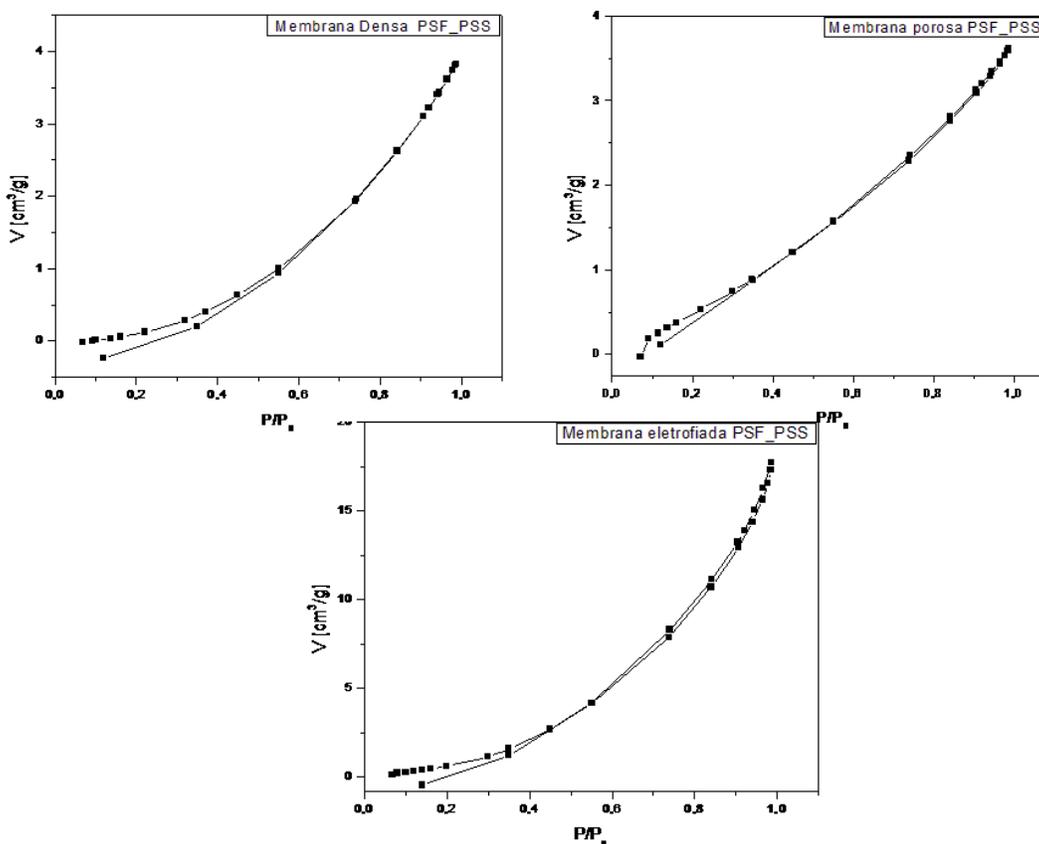
Fonte: A autora.

As membranas porosas obtidas de PSF_PSS são classificadas como assimétricas, uma vez que, como o nome indica, apresenta uma estrutura diferente no topo e na base, sendo que a porosidade, o tamanho dos poros ou morfologia podem ser diferentes ao longo da estrutura. Neste caso, é possível observar nas Figuras 23b e 24b uma camada densa logo acima da membrana porosa, fazendo com que esta se comporte como densa (RIBEIRO, 2014). Esta característica pode impactar diretamente no rendimento da reação de esterificação, uma vez que a camada densa na membrana porosa assimétrica pode dificultar o acesso dos reagentes aos poros/interior da membrana.

4.3 Análise Morfológica das Membranas Produzidas - BET

A Figura 25 apresenta as isotermas experimentais das membranas de PSF_PSS a -196°C (77 K).

Figura 25: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 das membranas de PSF_PSS.



Fonte: A autora.

A IUPAC classifica seis tipos principais de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio. A forma obtida para as curvas das membranas estudadas é característica de uma isoterma do tipo III, de acordo com a classificação da IUPAC. Esta isoterma é convexa ao eixo x em toda a sua extensão e, portanto, não exibe um ponto B (indica o estágio no qual a monocamada de gás está completa e a adsorção de multicamada está prestes a começar). As isotermas deste tipo não são comuns, mas existem vários sistemas (por exemplo, nitrogênio em polietileno) que dão isotermas com curvatura gradual e um ponto B indistinto. São características da adsorção em multicamadas, essa observação pode ocorrer em sólidos não porosos, sólidos macroporosos ou materiais com mesoporos. Nesses casos, as interações adsorvato-adsorvato desempenham um papel importante, ou seja, as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido (HOSTERT, 2013; SING et al., 1982; TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001). Embora as curvas se assemelhem à isoterma III, segundo a IUPAC, é possível ver uma diferença sutil entre os caminhos de adsorção (ramo inferior) e dessorção (ramo superior) de nitrogênio nas membranas.

A área superficial é definida como a superfície interna no material por unidade de massa, m^2g^{-1} e é limitada pela superfície externa do sólido. As medidas de diâmetro e de volume de poros por adsorção de nitrogênio são feitas a partir das pressões relativas correspondentes que surgem nas curvas de adsorção ou dessorção para sólidos porosos e correspondem, respectivamente, à condensação e evaporação de líquidos nos poros (SANTANA et al., 2012; TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

Na Tabela 6 estão apresentados os valores da área superficial, diâmetro e volume dos poros das membranas de PSF_PSS

Tabela 6: Área superficial, diâmetro e volume dos poros das membranas de PSF_PSS.

Membranas	Área superficial por BET (m^2/g)	Diâmetro médio dos poros (nm)	Volume médio dos poros (cm^3g^{-1})
PSF_PSS Densa	~ 0	6,24	0,0058
PSF_PSS Porosa	5,42	5,42	0,0050
PSF_PSS Eletrofiada	184,36	6,86	0,0271

Fonte: A autora.

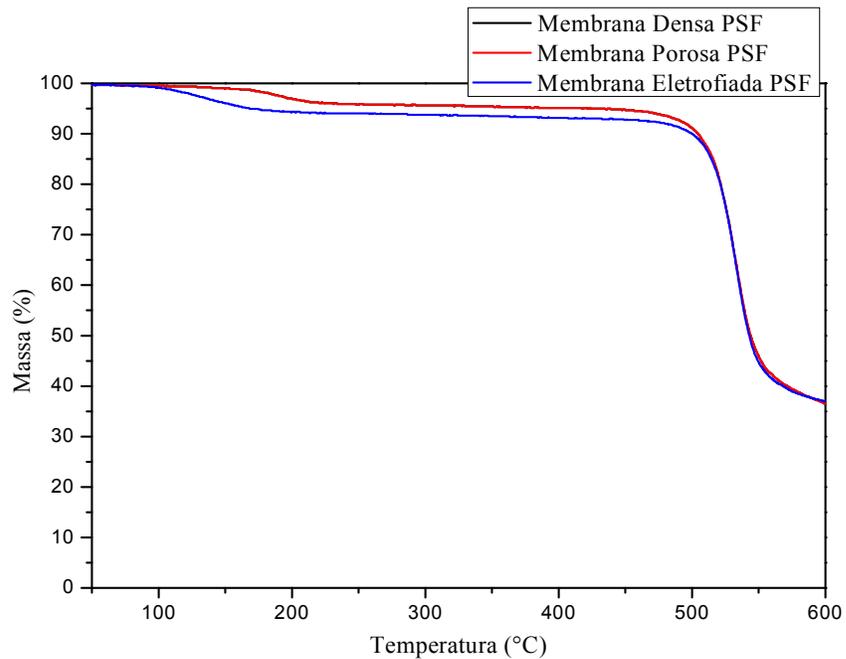
A conversão de uma reação para um sistema catalítico heterogêneo está associada não só com a condição de funcionamento (tal como a massa de catalisador, proporção molar de reagente e temperatura), mas também às propriedades físicas do catalisador heterogêneo (tais

como a porosidade, espessura, a área de superfície específica) (DAI et al., 2007). Analisando a Tabela 6, a maior área superficial, tamanho e volume de poros é da membrana eletrofiada de PSF_PSS, o que determina melhor acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos. Assim, a molécula alvo pode interagir mais facilmente com o grupo funcional presente na superfície em relação aos materiais não porosos (GOMES; BHANJA; BHAUMIK, 2016).

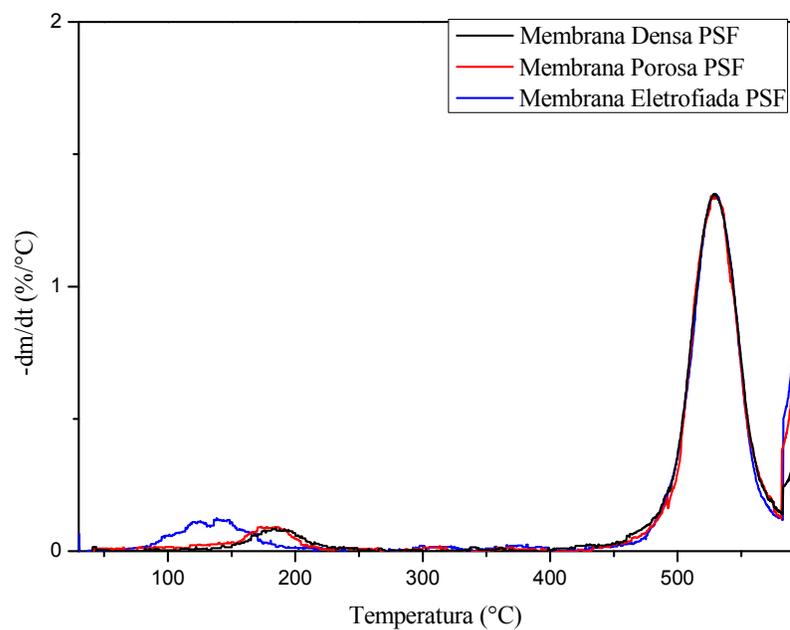
Quando a catálise ocorre na superfície de um sólido, uma grande área superficial é necessária para obter uma velocidade de reação significativa. Em muitos catalisadores, esta área é fornecida pela presença de poros, como é o caso da membrana porosa de PSF_PSS (CARDOSO, 2011). Esta apresenta a segunda maior área superficial dos materiais produzidos, ficando intermediária no tamanho e volume de poros. Já a membrana densa, apresenta uma área próxima de zero, o que dificulta o acesso dos reagentes aos sítios catalíticos. De acordo com o tamanho dos poros, de 2 a 50 nm, esses materiais são classificados como mesoporos.

4.4 Análise Termogravimétrica (TGA e DTG) do PS das Membranas de PSF e PSF_PSS

As curvas de TGA e DTG mostram a variação da massa das membranas quando submetidas ao aquecimento. As Figuras 26 e 27 apresentam as curvas da análise termogravimétrica (TGA) e da derivada da análise térmica (DTG) das membranas de PSF.

Figura 26: Curvas TG para as membranas de PSF.

Fonte: A autora.

Figura 27: Curvas de DTG para as membranas de PSF.

Fonte: A autora.

Para as membranas densa e porosa de PSF, há uma perda de massa inicial até aproximadamente 230 °C referente à água adsorvida no material. A cadeia principal do polímero começa a se degradar um pouco antes de 500 °C, chegando à taxa máxima de degradação no ponto mais alto da DTG. Para a membrana eletrofiada de PSF, há uma perda de massa inicial até aproximadamente 190 °C pode ser atribuída à água adsorvida no material. A cadeia principal do polímero começa a se degradar um pouco antes de 500 °C chegando ao máximo no ponto mais alto da DTG. Para as membranas de polissulfona, a temperatura de degradação máxima foi de 531 °C, 532 °C e 531 °C para as membranas densa, porosa e eletrofiada, respectivamente. Esses resultados estão de acordo com os trabalhos de Souza, Amorim e Lando (AMORIM et al., 2016; LANDO, 2016; SOUZA, 2006). Na Figura 26 há sobreposição das curvas da membrana densa e porosa.

Para as membranas densa e porosa de PSF não há diferenças significativas no TGA/DTG. Para a membrana eletrofiada de PSF, a área superficial maior resulta em uma degradação mais rápida. Seguem na Tabela 7, as variações de massa das membranas de PSF.

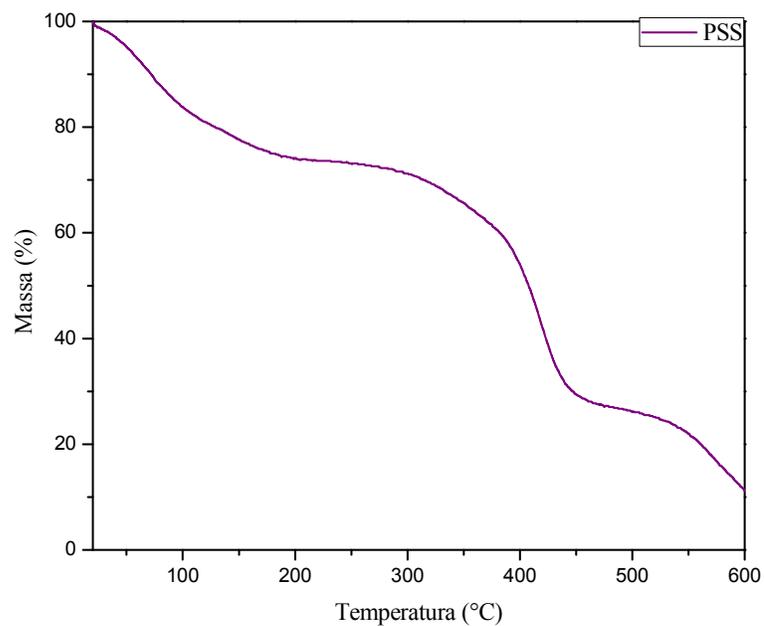
Tabela 7: Dados obtidos da TGA: Perdas de massas das membranas de PSF.

Membrana	Varição de massa (%)	Temperatura inicial e final de degradação (°C)
Densa PSF	4,00	36 – 229
	61,71	434 – 600
Porosa PSF	4,00	42 – 229
	61,71	434 – 600
Eletrofiada PSF	5,47	31 – 190
	60,44	417 – 600

Fonte: A autora.

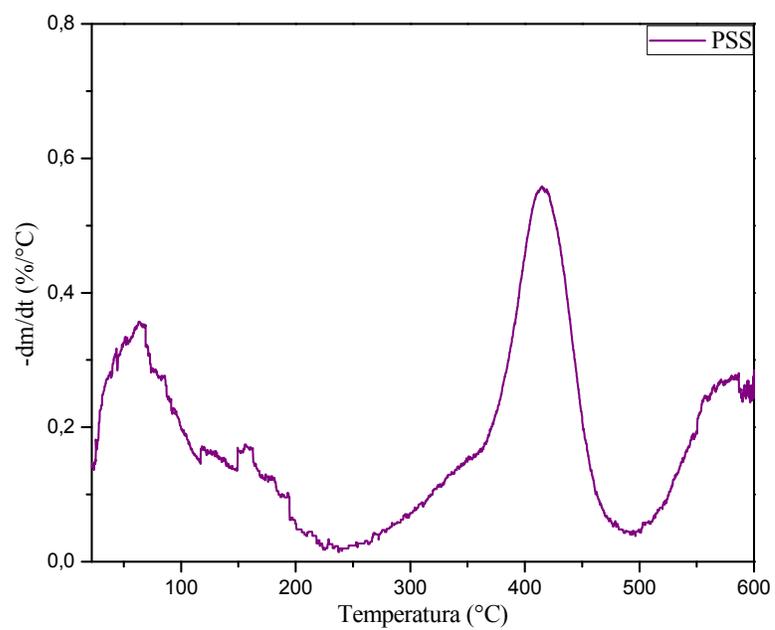
As Figuras 28 e 29 apresentam as curvas de TGA e DTG do polímero PSS produzido.

Figura 28: Curva TG para o PSS.



Fonte: A autora.

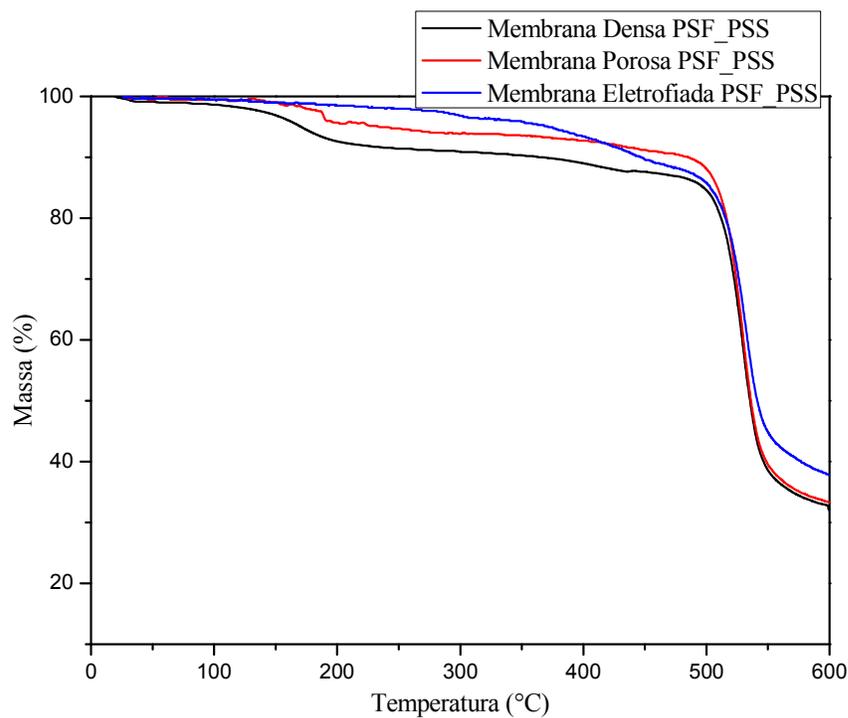
Figura 29: Curva de DTG do PSS.



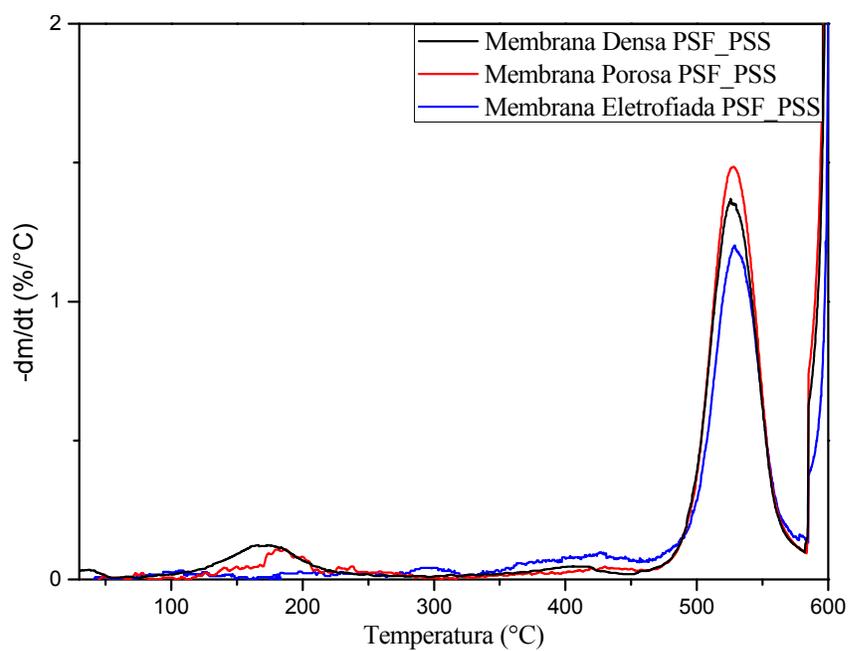
Fonte: A Autora.

O PSS pode ser classificado como um copolímero, já que apresenta diferentes tipos de monômeros, portanto a degradação térmica apresenta vários estágios, neste caso, há perdas de massas em três faixas de temperaturas distintas, como pode ser observado nas Figuras 28 e 29. Inicialmente há uma perda de massa atribuída a água adsorvida na superfície, uma vez que o material é higroscópico. Uma segunda perda de massa ocorre geralmente entre 200 e 400 °C, devido a dessulfonação do material pela saída de SO₂, neste caso ocorreu entre 245 °C e 487 °C, chegando a temperatura máxima de degradação em 416 °C, a perda de massa nesta etapa foi de aproximadamente 44 %, comprovando a sulfonação do PS. Uma terceira perda de massa ocorre a partir de 500 °C e corresponde a degradação da matriz polimérica (poliestireno) (SOLDI, 2006).

As Figuras 30 e 31 apresentam os gráficos de TGA/DTG das membranas de PSF_PSS. Assim como nas membranas de PSF, nas membranas de PSF_PSS ocorrem perdas de água adsorvida nas membranas até a temperatura aproximada de 100 °C. A perda de massa que ocorre por volta de 200 °C se deve a presença dos grupos sulfônicos ligados ao PSS (MARTINS, 2002; PROENÇA, 2009). A perda de massa continua até próximo a 470 °C, devido à presença do PSS. A partir de 470 °C, inicia a degradação dos materiais, chegando ao ponto máximo no pico mais alto da DTG. Para as membranas de PSF_PSS, a temperatura de degradação máxima foi de 526 °C, 527 °C e 527 °C para as membranas densa, porosa e eletrofiada, respectivamente. A membrana eletrofiada de PSF_PSS apresentou uma maior estabilidade térmica, seguida da membrana porosa e densa. Na Tabela 8 estão apresentadas as perdas de massa das membranas de PSF_PSS.

Figura 30: Curvas TG para as membranas de PSF_PSS.

Fonte: A autora.

Figura 31: Curvas de DTG para as membranas de PSF_PSS.

Fonte: A autora.

Tabela 8: Dados obtidos da TGA: Perdas de massas das membranas de PSF_PSS.

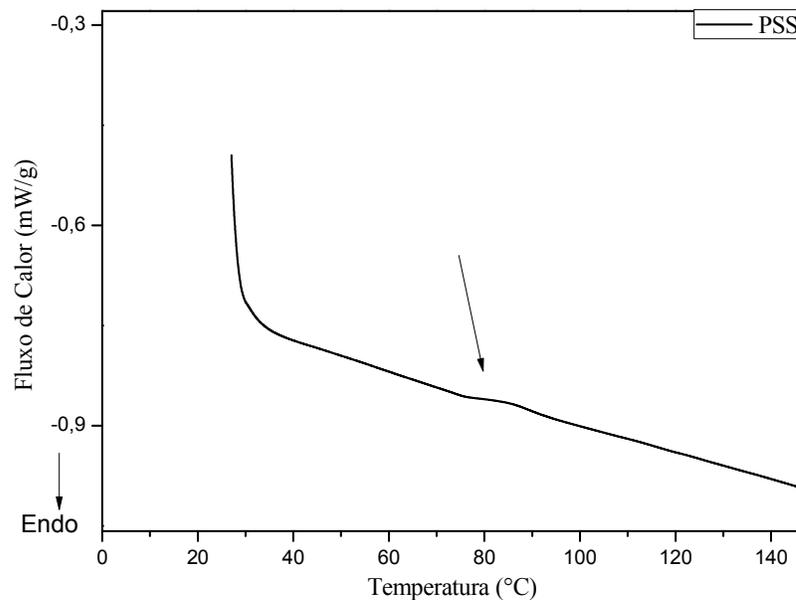
Membrana	Varição de massa (%)	Temperatura inicial e final de degradação (°C)
Densa PSF_PSS	1,41	22 – 105
	7,00	105 – 470
	62,45	470 – 600
Porosa PSF_PSS	0,75	27 – 119
	8,85	119 – 470
	64,67	470 – 600
Eletrofiada PSF_PSS	0,39	26 – 100
	10,26	185 – 470
	57,14	470 – 600

A estabilidade térmica da PSF é maior que do PSS. Apesar de na membrana de PSF_PSS apresentar 10 % de PSS, o comportamento térmico da blenda é similar a da PSF, há um ganho na estabilidade térmica comparado ao PSS. Exceto para o PSS, os valores de temperatura de degradação das membranas poliméricas são superiores ao valor usado na reação de esterificação (100 °C), mostrando que não há degradação térmica das membranas durante a reação.

4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para o PSS e para as membranas produzidas

Para determinar possíveis eventos térmicos que geram modificações nas curvas de DSC, como as transições de primeira e segunda ordem, foi utilizada a técnica do DSC. As Figuras 32 e 33 exibem as curvas do DSC para o PSS e as membranas produzidas.

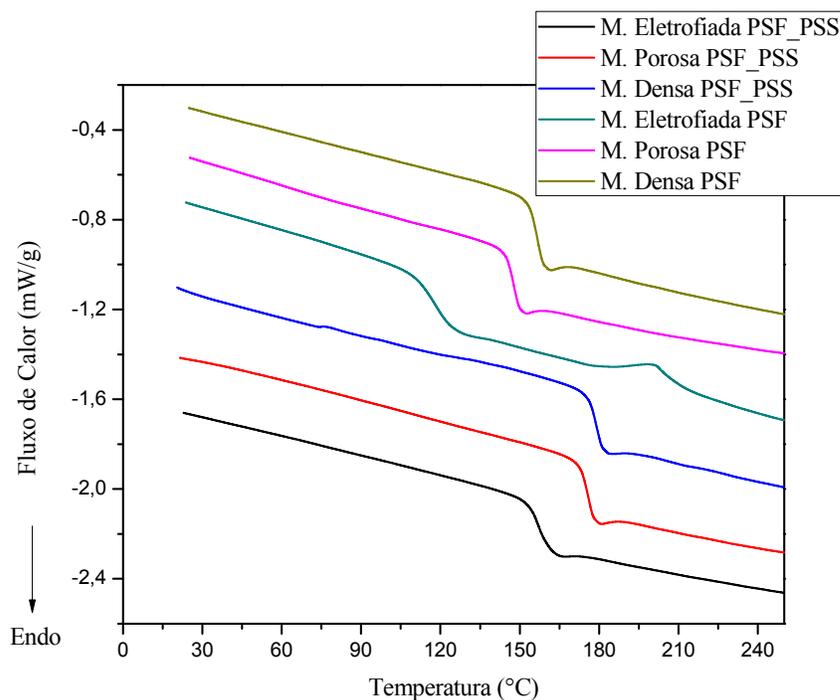
Figura 32: Curva de DSC para o PSS.



Fonte: A autora.

Há uma variação na linha de base representada pela seta na Figura 32, caracterizado como uma transição de segunda ordem, em que há variação de capacidade calorífica (YAMAKI; PEDROSO; ATVARIS; 2002). Trata-se da transição vítrea do PSS na temperatura de 84 °C. Na literatura, encontramos valores maiores de T_g para o PSS, porém a sulfonação é conduzida em condições mais severas de temperatura e tempo (HALLWASS; ALMEIDA; DI PAOLI, 2007).

Figura 33: Curvas de DSC para as membranas de PSF e PSF_PSS.



Fonte: A autora.

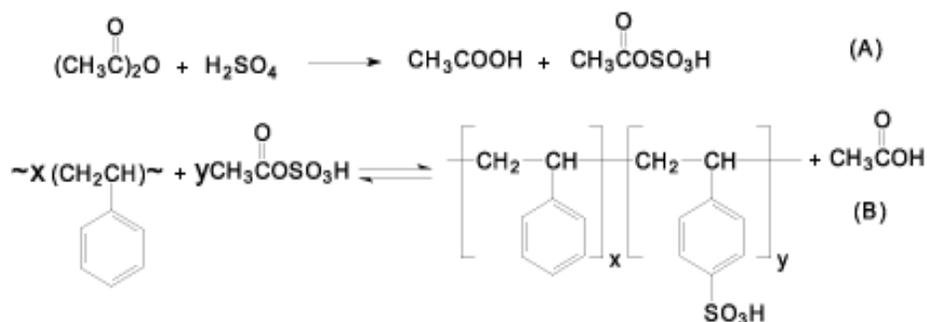
Pode-se observar na Figura 33 que todas as curvas apresentam um deslocamento na linha de base, caracterizado como uma transição de segunda ordem, em que há variação de capacidade calorífica, porém sem variações de entalpia. Trata-se da transição vítrea, que apresentou valores entre 160 °C a 170 °C, para as membranas densas e porosas, com poucas variações entre si, valores próximos são encontrados na literatura (SOUZA, 2006). A membrana eletrofiada de PSF apresentou um comportamento diferenciado (curva azul na Figura 33). A Tg ocorreu próxima a temperatura de 115 °C, e um pico exotérmico aparece em 193 °C, característico de uma reorganização/ ordenamento das cadeias. Isso ocorre, pois a formação dos fios por eletrofiação permite que os mesmos fiquem mais elastoméricos e assim, sofrem rearranjo. Já a membrana eletrofiada de PSF_PSS apresentou uma Tg de 160 °C, esse aumento na temperatura em comparação a membrana eletrofiada de PSF se deve a presença das ligações de PSS, ou seja, é necessário mais energia para romper mais ligações.

A mistura dos dois polímeros (PSF e PSS) trouxe uma Tg para a blenda bem próxima do valor da PSF, uma vez que o valor do PSS foi bem abaixo. Isso pode ser explicado pela quantidade de cada material na mistura (90 % de PSF e 10 % de PSS).

4.6 Grau de Sulfonação do PSS

A reação de sulfonação do poliestireno foi possível devido ao agente sulfonante, sulfato de acetila, formado pelo ácido sulfúrico concentrado e anidrido acético. Os diferentes níveis de sulfonação são dependentes da concentração de sulfato de acetila e da temperatura da reação. A Figura 34 apresenta as equações da reação de formação do sulfato de acetila e sulfonação do poliestireno.

Figura 34: (A) Formação do sulfato de acetila a partir do anidrido acético e ácido sulfúrico. (B) Sulfonação do poliestireno.



Fonte: (MARTINS; RUGGERI; DE PAOLI, 2003).

O grau de sulfonação foi determinado conforme descrito na parte experimental, e o valor obtido foi de 24 %.

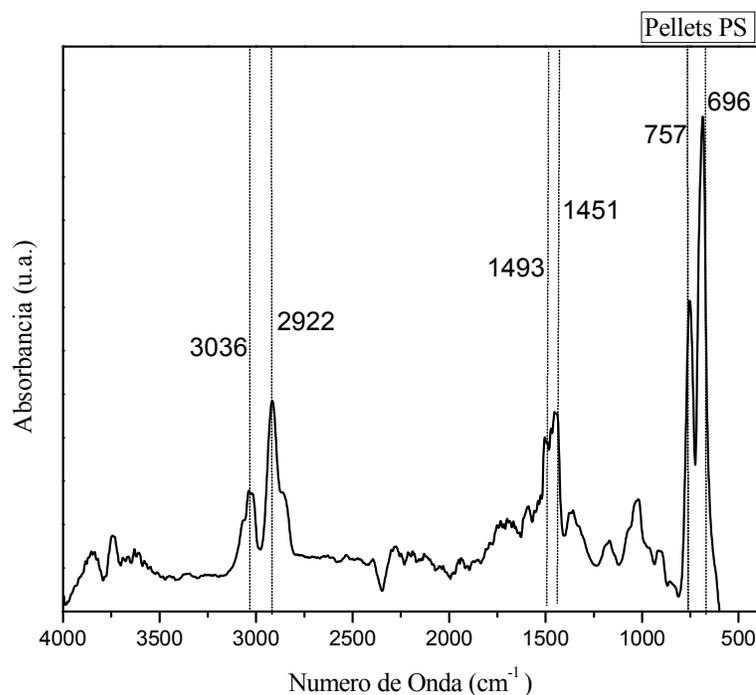
Para grau de sulfonação superior a 30 % observa-se uma elevada solubilidade em água, devido à polaridade do grupamento sulfônico (MARTINS; RUGGERI; DE PAOLI, 2003), portanto, o PSS obtido não é solúvel em meio polar.

4.7 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada (ATR)

A presença de grupos químicos funcionais de interesse foi verificada através da espectrofotometria de Infravermelho por refletância total atenuada (ATR). Tem extensa

aplicação na identificação dos compostos, pois se trata de uma técnica não destrutiva, de fácil acesso e não requer pré-tratamento da amostra (LIMA, 2017). Os espectros de infravermelho por ATR do PS e PSS estão apresentados nas Figuras 35 e 36.

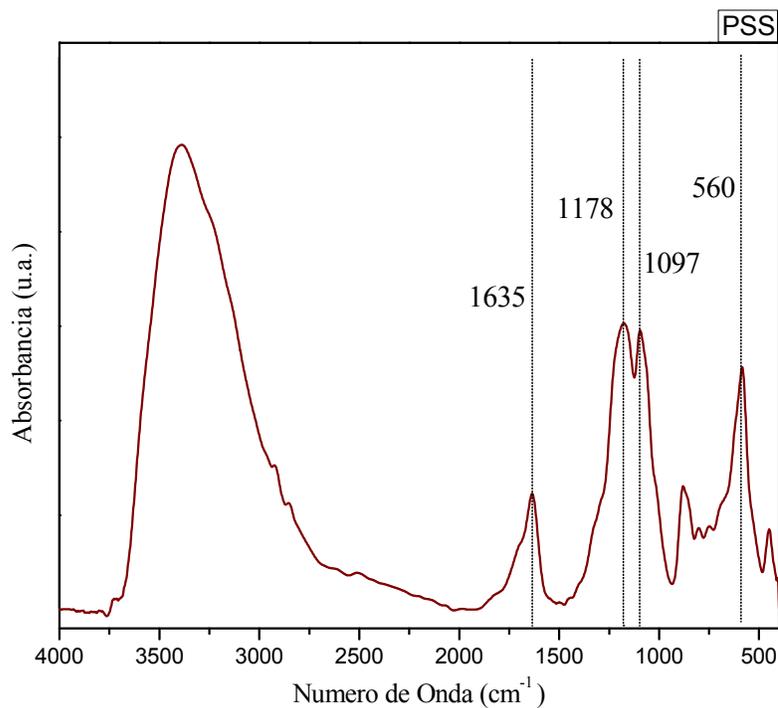
Figura 35: Espectro de infravermelho por ATR dos pellets de PS.



Fonte: A autora

A Figura 35 apresenta absorções de deformação axial de C-H de grupos alifáticos em 2922 cm^{-1} , já em 3036 cm^{-1} estiramento axial de C-H do anel aromático. Em 757 cm^{-1} deformação angular fora do plano de C-H do anel aromático, e a 696 cm^{-1} deformação angular fora do plano do anel aromático monossustituído. As bandas em 1451 cm^{-1} e 1493 cm^{-1} são atribuídas respectivamente ao estiramento C-H do anel no plano e o estiramento da ligação C-C do anel no plano (PEDROZA; MONTEIRO; TAVARES, 2007; SILVA et al., 2016).

Figura 36: Espectro de infravermelho por ATR do PSS.

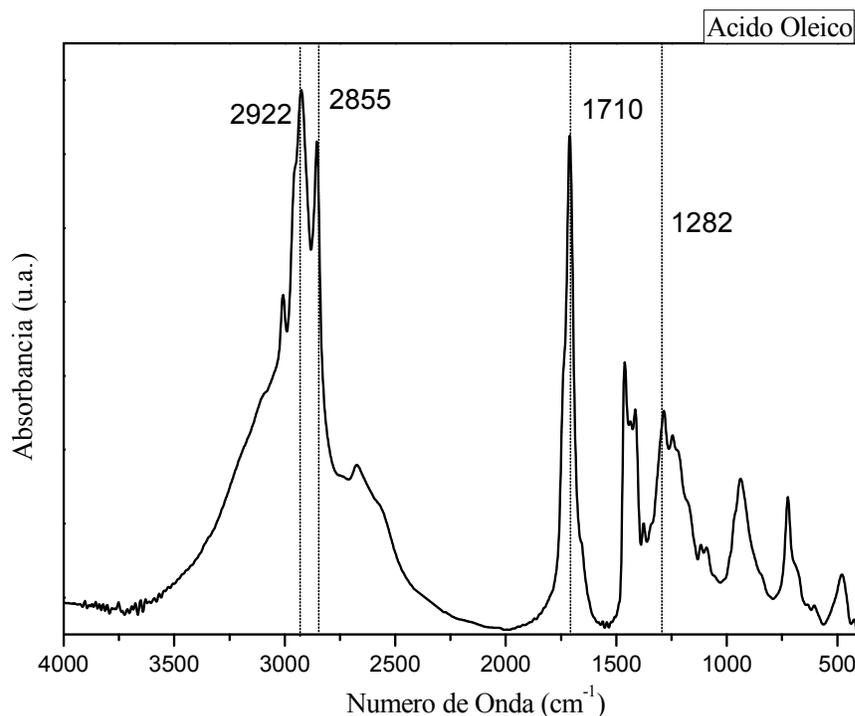


Fonte: A autora

As bandas em 1097, 1178 e 560 cm^{-1} , são evidências da sulfonação, pois são atribuídas aos estiramentos do grupo $-\text{SO}_2-\text{O}^-$ e SO_3H (RODRIGUES FILHO et al., 2008; SOLDI, 2006). A banda em 1635 cm^{-1} corresponde aos carbonos insaturados $\text{C}=\text{C}$ de aromáticos. As bandas de estiramento $\text{C}-\text{H}$ de aromáticos ocorrem próximos de 3000 cm^{-1} (SOBREIRA, 2016). O estiramento em 3400 cm^{-1} é atribuído ao grupo hidroxila dos grupos sulfônicos- SO_3H (CÁNOVAS et al., 2006).

A Figura 37 apresenta o espectro de infravermelho por ATR do ácido oleico.

Figura 37: Espectro de infravermelho por ATR do ácido oleico.



Fonte: A autora.

A banda mais importante do espectro de infravermelho do ácido oleico (Figura 37) é a 1710 cm^{-1} , atribuída à vibração axial do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$) dos ácidos graxos (CARVALHO, 2013). A banda alargada de 3250 a 3650 cm^{-1} refere-se a ligação O-H do ácido. Em 1282 cm^{-1} é atribuída à deformação axial C-O. As bandas em 2922 e 2855 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, aos estiramentos assimétricos e simétricos dos grupos CH_2 presente nas cadeias alifáticas (SILVA, 2013).

4.8 Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

A presença de grupos químicos funcionais de interesse foi verificada através da espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier. As Figuras 38 a 43 apresentam os gráficos de FTIR para os produtos da reação de esterificação utilizando membranas densa, porosa e eletrofiada de PSF e PSF_PSS com diferentes tempos de reações.

Figura 38: Espectros de FTIR dos produtos da reação de esterificação utilizando membrana densa de PSF e zoom da região correspondente aos picos do éster (1742 cm^{-1}) e do ácido (1710 cm^{-1}).

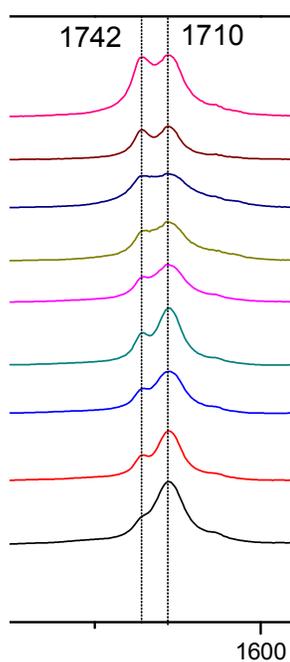
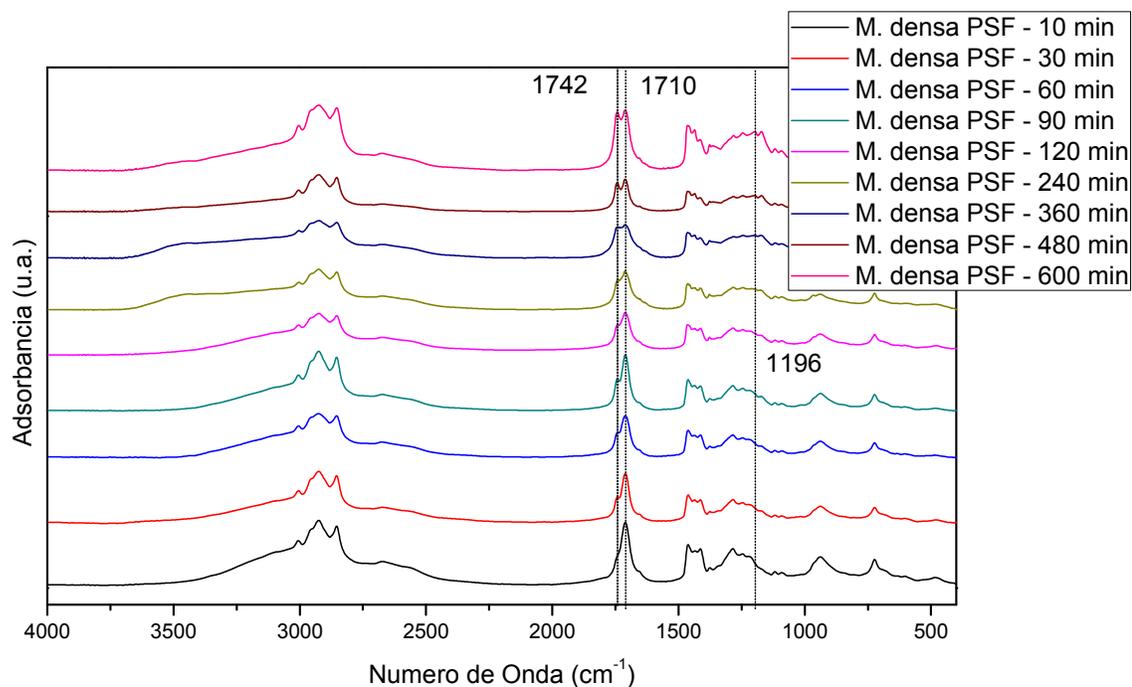


Figura 39: Espectros de FTIR dos produtos da reação de esterificação utilizando membrana densa de PSF_PSS e zoom da região correspondente aos picos do éster (1742 cm^{-1}) e do ácido (1710 cm^{-1})

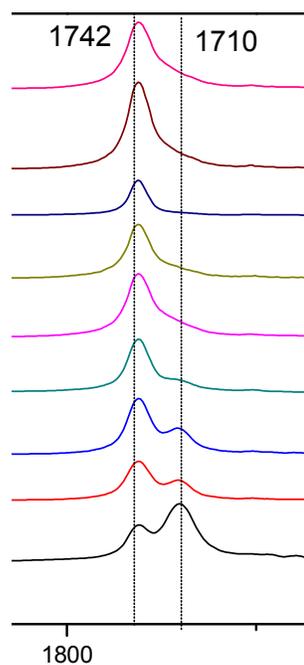
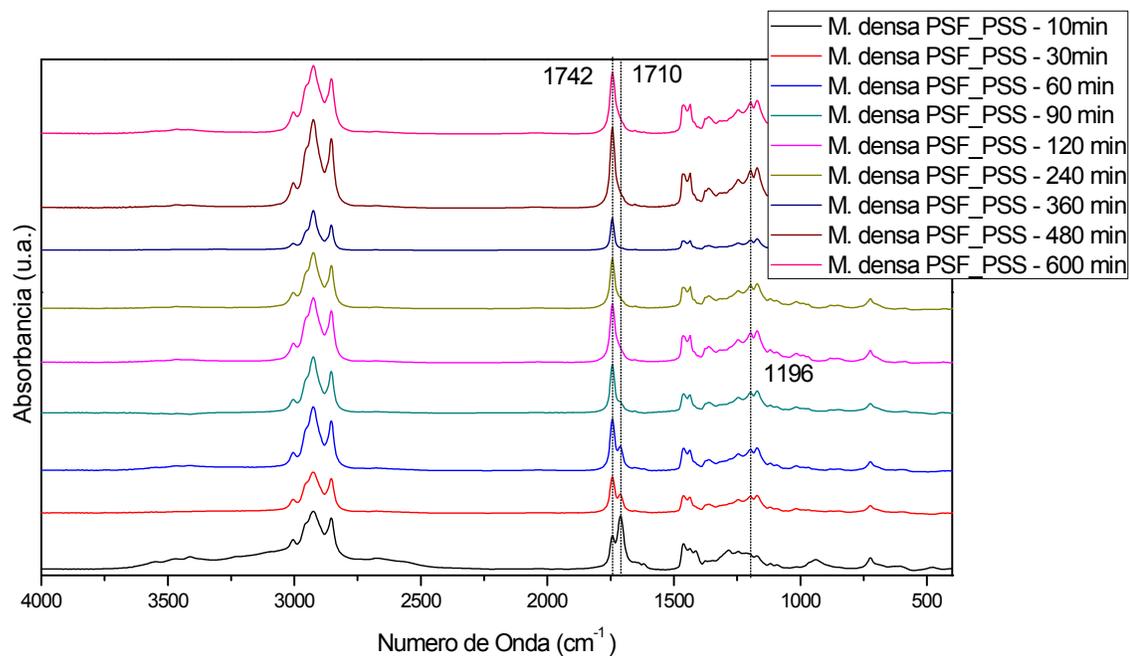


Figura 40: Espectros de FTIR dos produtos da reação de esterificação utilizando membrana porosa de PSF e zoom da região correspondente aos picos do éster (1742 cm^{-1}) e do ácido (1710 cm^{-1}).

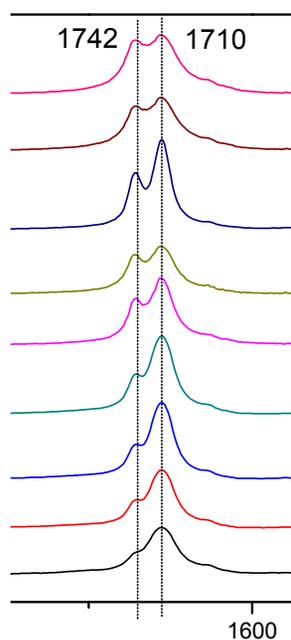
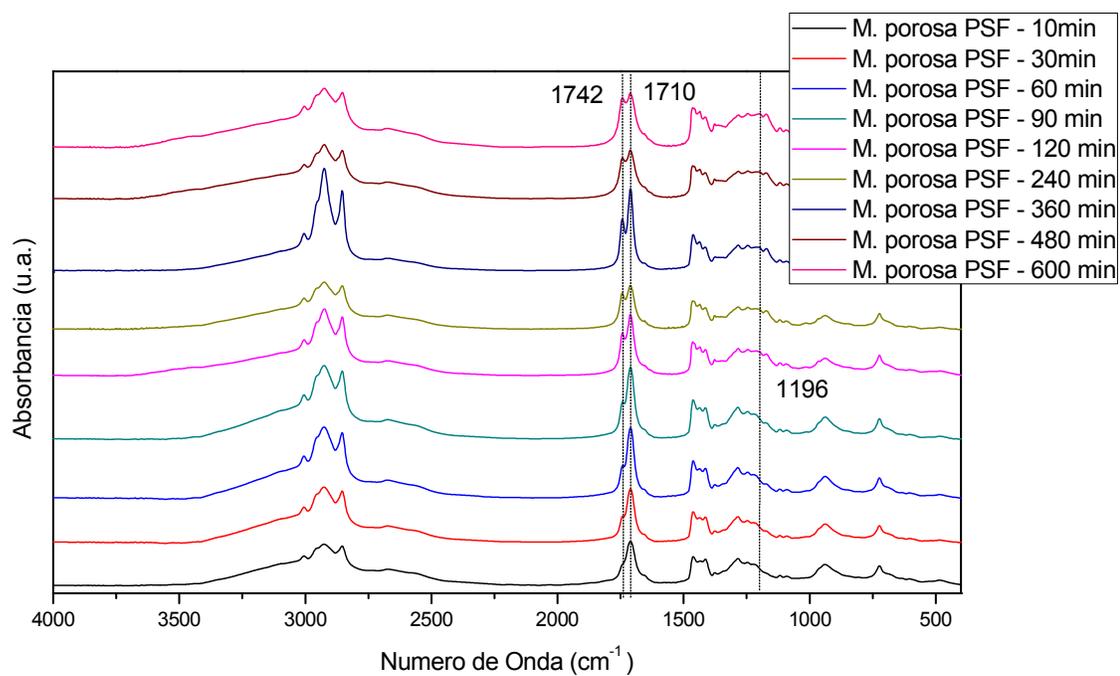


Figura 41: Espectros de FTIR dos produtos da reação de esterificação utilizando membrana porosa de PSF_PSS e zoom da região correspondente aos picos do éster (1742 cm^{-1}) e do ácido (1710 cm^{-1}).

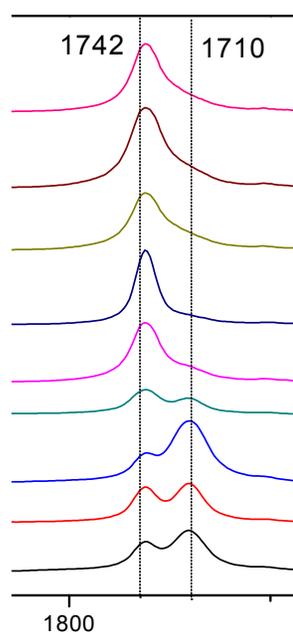
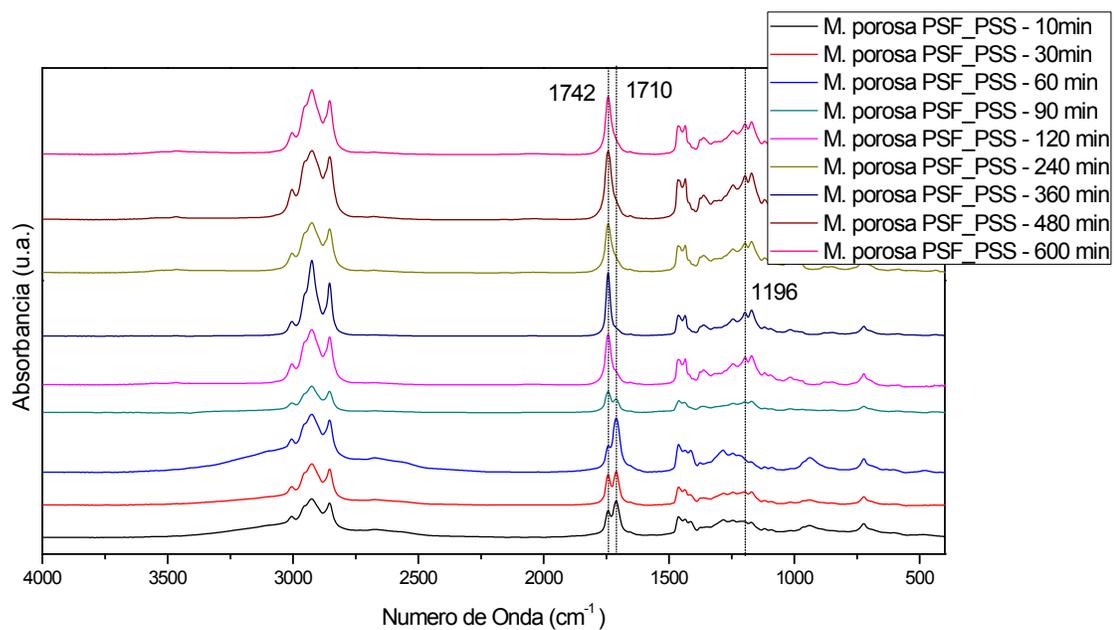


Figura 42: Espectros de FTIR dos produtos da reação de esterificação utilizando membrana eletrofiada de PSF e zoom da região correspondente aos picos do éster (1742 cm^{-1}) e do ácido (1710 cm^{-1}).

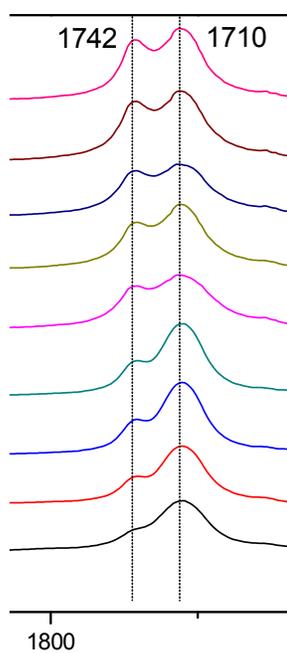
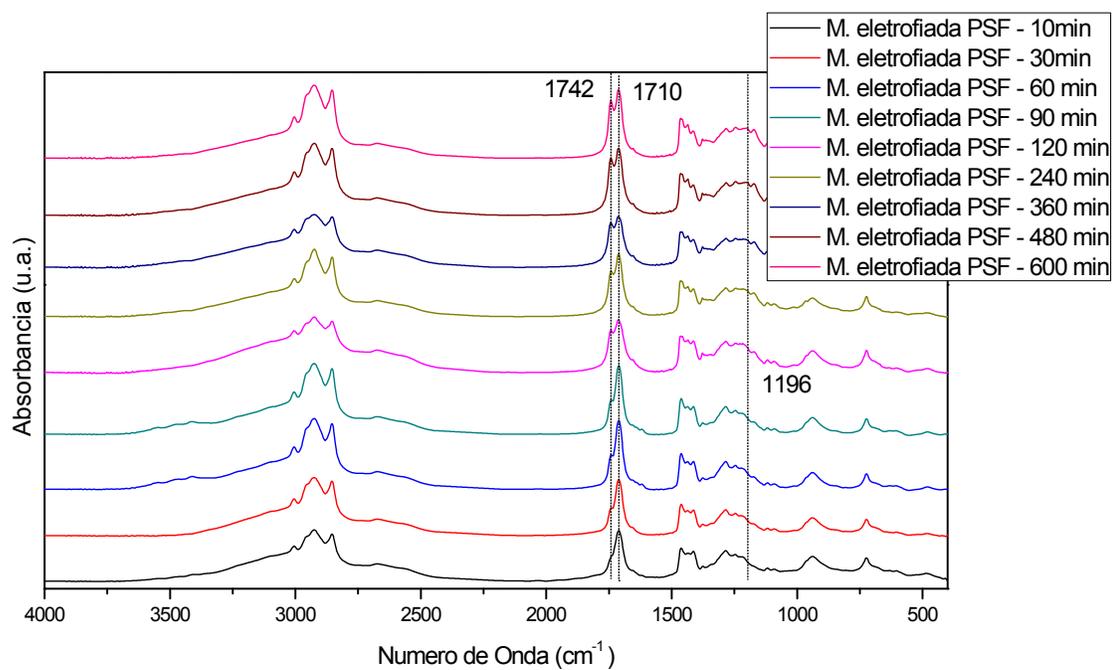
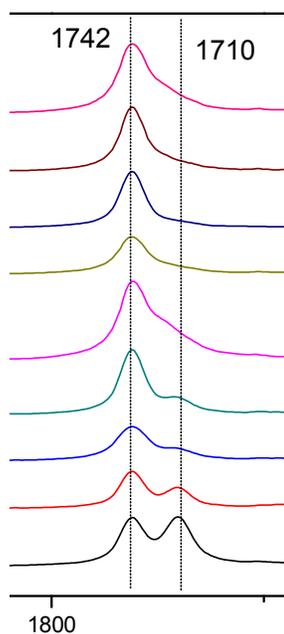
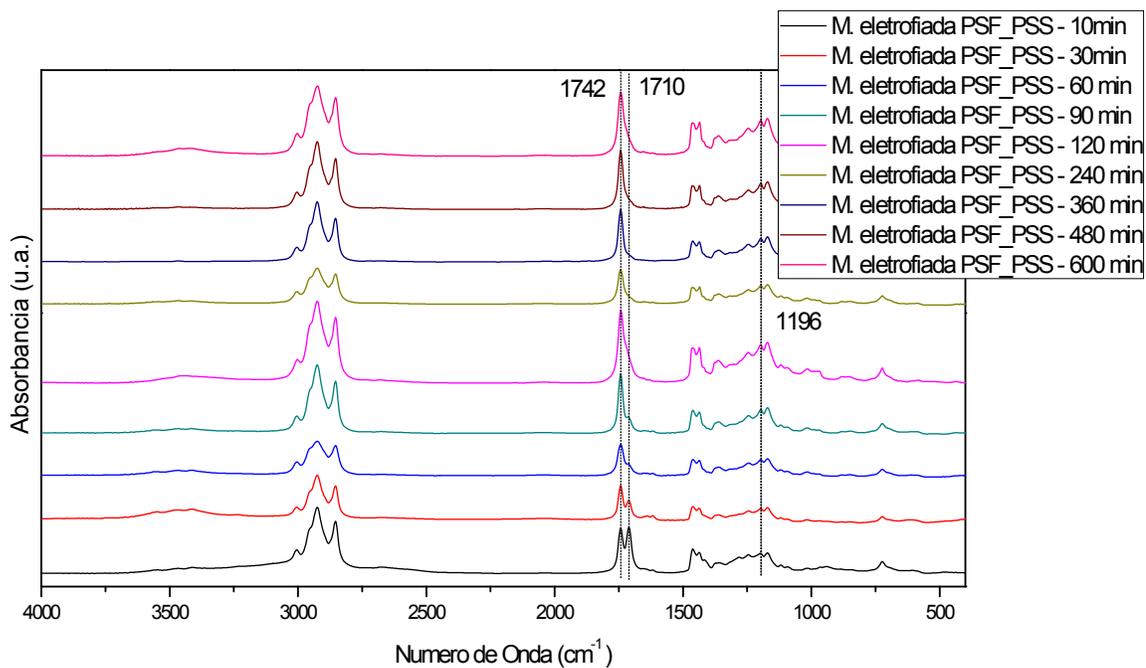
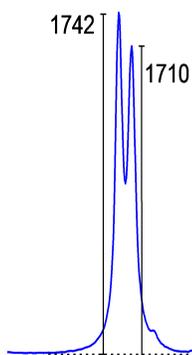


Figura 43: Espectros de FTIR dos produtos da reação de esterificação utilizando membrana eletrofiada de PSF_PSS e zoom da região correspondente aos picos do éster (1742 cm^{-1}) e do ácido (1710 cm^{-1}).



Analisando os gráficos da Figura 38, 40 e 42, para as reações que utilizaram as membranas de PSF o pico em 1710 cm^{-1} corresponde a ligação $\text{C}=\text{O}$ proveniente de ácidos é mais pronunciado, tanto para as membranas densa, como porosa e eletrofiada. O pico em 1742 cm^{-1} corresponde à ligação $\text{C}=\text{O}$ dos ésteres, aparece pouco ou nem aparece. A banda larga de 3000 a 3500 cm^{-1} bastante pronunciada no ácido oleico (Figura 37), referente a ligação $\text{O}-\text{H}$ do ácido, também está presente nos gráficos das membranas de PSF. O estiramento de $\text{O}-\text{CH}_3$ representado por 1196 cm^{-1} é típico de biodiesel metílico (RABELO et al., 2015; RUSCHEL et al., 2014) e é pouco pronunciado ou nem aparece nos espectros de infravermelho empregando a PSF. Esses dados comprovam a pouca conversão da reação de esterificação quando se utiliza as membranas de PSF. Em alguns casos, há a presença do biodiesel e do ácido oleico que não reagiu. Analisando quantitativamente os picos em 1170 cm^{-1} , característico do ácido e 1742 cm^{-1} característico do éster, e, portanto, do biodiesel, é possível calcular a porcentagem dos mesmos, levando em consideração a altura dos picos, conforme mostra o esquema da Figura 44:

Figura 44: Esquema para calcular a porcentagem do ácido oleico e do éster pelo FTIR.



Fonte: A autora.

Ao traçar uma linha de base sob os picos de interesse e determinar a altura dos mesmos, faz-se a relação entre eles com uma regra de três. As proporções entre os picos analisados estão apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9: Análise quantitativa do FTIR para as membranas PSF.

Membrana	Tempo de reação (min)	Ácido (pico 1710 cm⁻¹)(%)	Éster (pico 1742 cm⁻¹)(%)
Densa PSF	10	75,00	25,00
	30	62,50	37,50
	60	57,14	42,85
	90	62,50	37,50
	120	60,46	39,54
	240	54,00	46,00
	360	51,11	48,89
	480	52,38	47,62
	600	51,21	48,79
Porosa PSF	10	71,42	28,57
	30	62,50	37,50
	60	54,54	45,45
	90	54,54	45,45
	120	58,82	41,18
	240	53,84	46,16
	360	61,36	36,64
	480	55,17	44,83
	600	51,51	48,49
Eletrofiada PSF	10	71,42	28,57
	30	66,66	33,34
	60	63,40	36,60
	90	63,40	36,60
	120	54,16	45,84
	240	59,25	40,75
	360	51,11	48,89
	480	53,83	45,17
	600	54,83	45,17

Fonte: A autora.

Analisando as Figuras 39, 41 e 43 para as reações que utilizaram as membranas de PSF_PSS, temos que, inicialmente, a banda alargada de 3000 a 3500 cm⁻¹ bastante

pronunciada no ácido oleico (Figura 37), referente a ligação O-H do ácido é relativamente fina nos espectros de FTIR que utilizaram as membranas PSF_PSS, comprovando o consumo do ácido. O pico em 1710 cm^{-1} corresponde à ligação C=O proveniente de ácidos apresenta um pequeno “ombro”, comprovando mais uma vez o consumo de uma boa parte do ácido. O pico em 1742 cm^{-1} corresponde à ligação C=O dos ésteres e, portanto, a formação do biodiesel, está presente em todos os produtos das reações que utilizaram as membranas de PSF_PSS. O pico em 1196 cm^{-1} atribuído ao estiramento de O-CH₃ é típico de biodiesel metílico (RABELO et al., 2015) também está presente em todos os produtos das reações. Analisando quantitativamente os picos em 1170 cm^{-1} , característico do ácido e 1742 cm^{-1} característico do éster, e, portanto, do biodiesel temos as proporções calculadas na tabela 10.

Tabela 10: Análise quantitativa do FTIR para as membranas PSF_PSS.

Membrana	Tempo de reação	Acido (pico 1710 cm^{-1})(%)	Ester (pico 1742 cm^{-1}) (%)
Densa PSF_PSS	10	55,55	44,45
	30	33,33	66,67
	60	37,50	62,50
	90	16,66	83,34
	120	16,66	83,34
	240	25,00	75,00
	360	0	100,00
	480	11,11	88,89
	600	14,29	85,71
Porosa PSF_PSS	10	57,14	42,86
	30	57,14	42,86
	60	57,14	42,86
	90	40,00	60,00
	120	28,57	71,43
	240	14,29	85,71
	360	16,64	83,33
	480	22,22	77,78
	600	14,29	85,71
	10	50,00	50,00
	30	33,33	66,67

	60	25,00	75,00
Eletrofiada PSF_PSS	90	14,29	85,71
	120	30,00	70,00
	240	20,00	80,00
	360	16,66	83,34
	480	14,29	85,71
	600	14,29	85,71

Fonte: A autora.

Apenas as membranas de PSF não foram suficientes para promover uma catálise satisfatória, devido à sua resistência a hidrólise e ataques químicos (ácidos ou alcalis), consequência das cadeias estáveis ligadas ao anel benzênico (KUNITA et al., 2006). A presença do PSS promoveu a conversão em biodiesel por ser um bom doador de próton (H^+).

De acordo com a literatura, há vários trabalhos que estudam a esterificação empregando catalisadores ácidos poliméricos. No trabalho de Pan et al. (PAN et al., 2017) foi realizada a esterificação utilizando um catalisador ácido mesoporoso, PD-En-SO₃H, obtido a partir da sulfonação do etilenodiamina funcionalizado no polidivinilbenzeno. Foram necessárias 4 horas de reação a 100 °C para obter 85 % de rendimento.

Grossi et al. (GROSSI et al., 2010) realizaram a esterificação de ácido oleico com etanol utilizando como catalisador o poliestireno expandido sulfonado (numero de sítios ácidos de 5,9 mmol/g). Para obter um rendimento de 90 % foram necessárias 8 horas de reação.

Gomes et al., (GOMES; BHANJA; BHAUMIK, 2016) estudaram a esterificação metílica utilizando como catalisador o polímero poroso poli-divinilbenzeno-cotriammina (PDVTA) sulfonado, (numero de sítios ácidos de 2,3 mmol/g). Em 2 horas de reação à temperatura ambiente, o rendimento foi de 60 %. Para rendimento de 95 % foram necessárias 12 horas de reação.

Sobreira (SOBREIRA, 2016) estudou a esterificação do PSS com poli(1-cloroetileno) (PVC) a 100 °C e obteve rendimento superior a 92 % para 6 horas de reação.

Nos resultados obtidos 10 minutos foram suficientes para a conversão do ácido oleico em oleato de metila, utilizando membranas de PSF_PSS. O tempo é abaixo da maioria dos trabalhos encontrados na literatura sobre esterificação, utilizando catalisadores poliméricos, favorecendo a economia de tempo e energia.

4.9 Cromatografia Gasosa - CG

Existem várias técnicas analíticas para quantificar o teor de biodiesel formado, tais como ressonância magnética nuclear (RMN), inclusive metodologias cromatográficas como cromatografia de camada delgada (CCD), cromatografia a gás (CG) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (LIMA, 2017). A CG empregada apresentou elevada seletividade, sensibilidade e eficiência da separação. Foi possível obter a conversão do ácido oleico em oleato de metila.

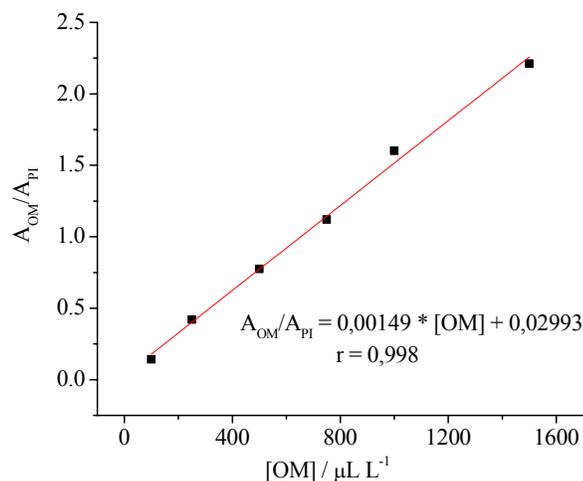
As concentrações das soluções de oleato de metila empregadas na construção da curva analítica são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11: Dados para construção da curva analítica do Oleato de Metila.

[OM] / $\mu\text{L mL}^{-1}$	[PI] / mg L^{-1}	A_{OM} / u.a.	A_{PI} / u.a.	$A_{\text{OM}}/A_{\text{PI}}$
1,50	525	2,782	19,498	0,143
1,00	525	7,930	18,885	0,420
0,75	525	18,667	24,103	0,774
0,50	525	36,504	32,585	1,120
0,25	525	56,262	35,127	1,602
0,10	525	89,200	40,334	2,212

Fonte: A autora.

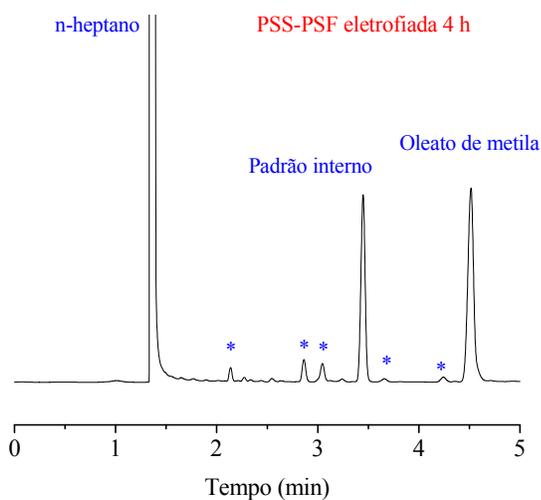
Figura 45: Curva analítica para o Oleato de Metila, empregando o método de calibração por padrão interno. Padrão interno: heptadecanoato de metila.



Fonte: A autora.

Construiu-se uma curva analítica para determinar a concentração de oleato de metila formado na esterificação. A regressão linear ficou bem ajustada aos dados, com coeficiente de regressão linear de 0,998, empregando o método do padrão interno. Um cromatograma típico de uma amostra está representado na Figura 46.

Figura 46: Cromatograma de separação do oleato de metila e heptadecanoato de metila. Reação de esterificação catalisada pela membrana de PSS_PSF eletrofiada.



Fonte: A autora.

A conversão do ácido oleico em oleato de metila foi quantificada a partir da equação da curva analítica e esta apresentada na Tabela 12 e representada nas Figuras 47 e 48.

Tabela 12: Porcentagem de conversão de ácido oleico para oleato de metila, medida por cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama.

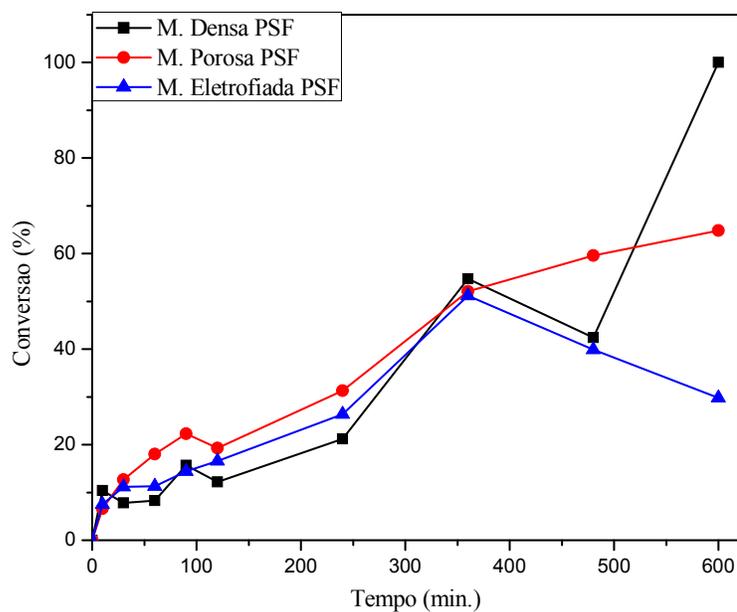
Amostras	% Conversão
PSF-D 10 min	10,4
PSF-D 30 min	7,8
PSF-D 60 min	8,3
PSF-D 90 min	15,7
PSF-D 120 min	12,2
PSF-D 240 min	21,2
PSF-D 360 min	54,7
PSF-D 480 min	42,4

PSF-D 600 min	100,0
PSF-P 10 min	6,6
PSF-P 30 min	12,7
PSF-P 60 min	18,0
PSF-P 90 min	22,3
PSF-P 120 min	19,3
PSF-P 240 min	31,3
PSF-P 360 min	52,1
PSF-P 480 min	59,6
PSF-P 600 min	64,8
PSF-E 10 min	7,5
PSF-E 30 min	11,2
PSF-E 60 min	11,3
PSF-E 90 min	14,4
PSF-E 120 min	16,6
PSF-E 240 min	26,4
PSF-E 360 min	51,2
PSF-E 480 min	39,9
PSF-E 600 min	29,8
PSF-PSS-D 10 min	30,0
PSF-PSS-D 30 min	56,2
PSF-PSS-D 60 min	87,0
PSF-PSS-D 90 min	63,9
PSF-PSS-D 120 min	91,6
PSF-PSS-D 240 min	85,1
PSF-PSS-D 360 min	72,5
PSF-PSS-D 480 min	95,4
PSF-PSS-D 600 min	75,3
PSF-PSS-P 10 min	38,9
PSF-PSS-P 30 min	40,0
PSF-PSS-P 60 min	65,5
PSF-PSS-P 90 min	56,3
PSF-PSS-P 120 min	73,4

PSF-PSS-P 240 min	62,8
PSF-PSS-P 360 min	63,3
PSF-PSS-P 480 min	70,7
PSF-PSS-P 600 min	77,8
PSF-PSS-E 10 min	70,5
PSF-PSS-E 30 min	63,4
PSF-PSS-E 60 min	70,6
PSF-PSS-E 90 min	69,0
PSF-PSS-120 min	59,1
PSF-PSS-E 240 min	95,8
PSF-PSS-E 360 min	81,4
PSF-PSS-E 480 min	68,1
PSF-PSS-E 600 min	58,8

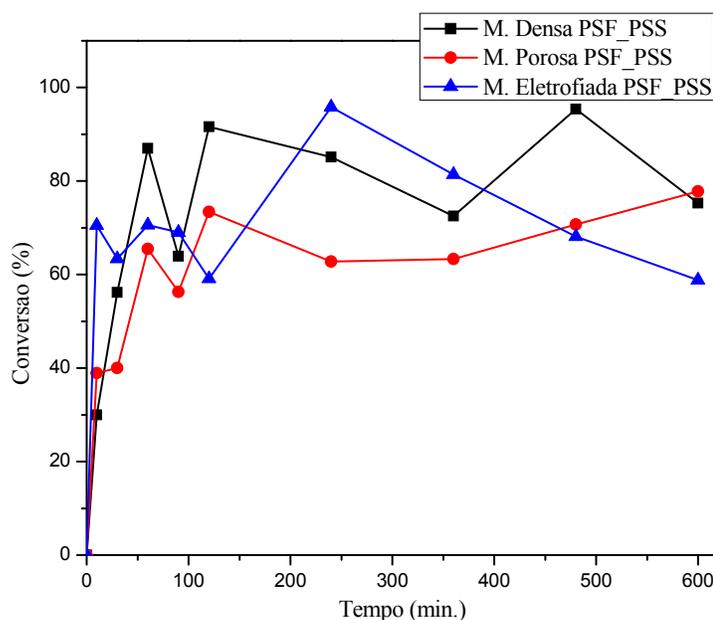
D: densa, P: porosa e E: eletrofiada.

Figura 47: Conversão em oleato de metila utilizando as membranas de PSF na reação de esterificação.



Fonte: A autora.

Figura 48: Conversão em oleato de metila utilizando as membranas de PSF_PSS na reação de esterificação



Fonte: A autora.

De uma forma geral, as membranas de PSF apresentaram pouca conversão de ácido oleico em oleato de metila, resultados regulares são possíveis apenas com tempos de reação longos. Já as membranas de PSF_PSS apresentaram resultados satisfatórios com apenas 10 minutos de reação. A membrana eletrofiada de PSF obteve uma conversão de 7,5 % em 10 minutos, já a membrana eletrofiada de PSF_PSS obteve conversão de 70,5 % no mesmo tempo. A membrana porosa de PSF obteve uma conversão de 19,3 % em 2 horas de reação, já a membrana porosa de PSF_PSS obteve conversão de 73,4 % no mesmo tempo. Um exemplo para a membrana densa é a reação que durou 1h30min, para a membrana de PSF o rendimento foi de 15,7 % e para a membrana de PSF_PSS foi de 63,9 % . Esses resultados reforçam a idéia que a presença do PSS foi decisiva para a catálise na reação.

Com relação à morfologia da membrana, a membrana eletrofiada apresenta a maior área superficial e, portanto, apresentou maior conversão. As membranas densa e porosa foram semelhantes. Embora as membranas porosas apresentem poros, elas são classificadas como assimétricas, ou seja, apresentam uma camada densa acima dos poros, o que pode ser visualizado pelo MEV, dificultando o acesso dos reagentes e se comportando como uma membrana densa, resultado em comportamentos similares nas conversões na reação de esterificação.

Não há relatos na literatura da mistura de PSF com PSS. No entanto, esses materiais separados são bastante estudados no meio científico. A tabela 4 lista alguns trabalhos utilizando catalisadores poliméricos ácidos para a reação de esterificação. No geral, são reações demoradas para obter um bom rendimento.

A faixa de tempo de reação estudada abrangeu desde tempos menores (10 minutos) até tempos maiores (600 minutos). Embora a catálise heterogênea necessite de condições mais severas de reação, 10 minutos de reação já apresentou conversão significativa.

SHAH e RITCHIE (SHAH; RITCHIE, 2005) realizaram esterificação à temperatura ambiente, no entanto, foram necessárias 11 horas para obter rendimento de 43 %. Já Gao et al., (GAO et al., 2015) e colaboradores estudaram a reação a 120 °C e em 8 horas obtiveram 90 % de rendimento.

Embora se espere que o aumento do tempo, aumente também a conversão da reação, há muitas variações encontradas nas porcentagens de oleato de metila. Isto pode estar relacionado ao equilíbrio da reação de esterificação, por se tratar de uma reação reversível, pode ocorrer tanto a formação do oleato de metila quanto a hidrólise do éster e a decomposição do ácido oleico novamente.

5. CONCLUSÃO

Seis catalisadores poliméricos foram sintetizados e caracterizados por várias técnicas. A análise de BET/BJH forneceu informações da área superficial de cada membrana e o tamanho e volume dos poros presentes, resultando em materiais mesoporosos; a membrana eletrofiada apresentou maior área superficial e maiores diâmetros e volumes dos poros. Na análise termogravimétrica a PSF apresenta maior estabilidade térmica, assim, nas membranas de PSF_PSS houve um ganho nesta estabilidade, uma vez que o PSS se degrada rapidamente. O infravermelho confirmou a estrutura química das membranas, a formação dos ésteres e consumo dos ácidos e a sulfonação do PS.

As membranas de PSF, densa porosa e eletrofiada, não foram eficientes para catalisar a reação de esterificação. Uma vez que a estrutura é resistente a ataques químicos, a presença de prótons que podem ser disponíveis se resume apenas na extremidade da cadeia do polímero. Pela cromatografia gasosa foi possível confirmar a formação do oleato de metila no produto da reação. As membranas de PSF_PSS apresentaram resultados satisfatórios na catálise da reação de esterificação. O próton fornecido pelo grupo sulfônico protona o ácido graxo iniciando a reação que formará o biodiesel.

A morfologia da membrana influencia diretamente na reação, uma vez que maior área superficial das membranas eletrofiadas de PSF_PSS mostraram altas conversões com apenas 10 minutos de reação. Já as membranas densa e porosa (assimétrica) de PSF_PSS apresentaram conversões significativas com maiores tempos de reações e apresentaram comportamentos semelhantes. A melhor condição reacional foi: razão molar ácido oleico:metanol 1:10, temperatura de 100 °C, 5 % de catalisador e 10 minutos de reação, para a membrana eletrofiada de PSF_PSS.

6. REFERENCIAS

AHMAD, A. L.; MATYASIN, N. H.; DEREK, C. J. C.; LIM, J.K. Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 1, p. 584–593, 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.09.018>

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

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.025>

ALMEIDA, R. S.; BOERY, M. N. O.; BARRA, G. M. O.; D'ÁVILA, M. A. Processo de eletrofição por aplicação de CA do polímero Poli(fluoreto de vinilideno) - PVDF. In: Congresso Latino Americano de Órgãos Sintéticos e Biomateriais, 2012, Natal, Rio Grande do Norte.

ALVIM, A. M.; SALLET, C. L. Biocombustíveis: uma análise da evolução do biodiesel no Brasil. **Economia& Tecnologia**, v. 25, p. 1-14, 2011.

AMADO, F. D. R. Produção e aplicação de membranas com polímeros convencionais e polianilina para uso eletrodialise no tratamento de efluentes industriais. 143 f. **Tese de Doutorado** - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

AMORIM, V. A.; MULLER, F.; HOCEVAR, M. A.; HANSEN, B.; MENEGUZZI, L. O.; BOMFIM, G. M.; FERREIRA, C. A. Funcionalização de polissulfona para desenvolvimento de membrana ânion seletiva: síntese e caracterização. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016, Natal, Rio Grande do Norte.

ANADÃO, P.; MONTES, R. R.; HESPANHOL, I.; WIEBECK, H.; VENEZUELA-DÍAZ, F. R. Desenvolvimento de membranas nanocompósitas a partir de polissulfona e argila bentonita

sódica para aplicação em microfiltração de água potável. 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2009, Campina Grande, Paraíba.

ANDRIJANTO, E. The study of heterogeneous catalysts for biodiesel synthesis. 198 f. **Tese de Doutorado** – University of Huddersfield, Inglaterra, 2012.

ANDRIJANTO, E.; DAWSON, E. A.; BROWN, D. R. Hypercrosslinked polystyrene sulphonic acid catalysts for the esterification of free fatty acids in biodiesel synthesis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 115 p. 261– 268, 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.040>

ANP - Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Brasil. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis>. Acesso em: jan 2018.

ANP - Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Brasil. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/boletins-anp/2386-boletim-mensal-do-biodiesel>. Acesso em: mai 2017.

ARANDA, D. A. G.; SUAREZ, P. A. Z. Catalisadores Homogêneos e Heterogêneos para a Esterificação de Ácidos Graxos. **Biodieselbr**, 2009.

ARAÚJO, S. C.; KAWANO, Y. Espectro Vibracional no Infravermelho Próximo dos Polímeros Poliestireno, Poli(Metacrilato de Metila) e Policarbonato. **Polímeros**, v. 11, p. 213–221, 2001.

<http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282001000400011>

ATKINS, P.; PAULA, J. Físico-Química. 6ª Edição, v. 2, 2010.

AVHAD, M. R.; MARCHETTI, J. M. A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 696–718, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.038>

BALAT, M.; BALAT, H. A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel. **Energy Conversion and Management**, v. 49, p. 2727–2741, 2008.

<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.03.016>

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

<https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.06.020>

BECKER, C. M. Obtenção e caracterização de polieletrólitos sulfonados à base de copolímeros estirênicos para membranas poliméricas. 96 f. **Dissertação de Mestrado** - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

CAETANO, C. S.; GUERREIRO, R.; FONSECA, I. M.; RAMOS, A. M.; VITAL, J.; CASTANHEIRO, J. E. Esterification of fatty acids to biodiesel over polymers with sulfonic acid groups. **Applied Catalysis A: General**, v. 359, p. 41–46, 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.02.028>

CAETANO, C. S.; CAIADO, M.; FARINHA, J.; FONSECA, M.; RAMOS, A. M.; VITAL, J.; CASTANHEIRO, J. E. Esterification of free fatty acids over chitosan with sulfonic acid groups. **Chemical Engineering Journal**, v. 230, p. 567–572, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.050>

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

<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.02.001>

CARDOSO, A. L. Catalisadores heterogeneos a base de heteropoliácidos e estanho para produção de biodiesel. 123 f. **Tese de doutorado - Universidade Federal de Viçosa**, Minas Gerais, 2011.

CARVALHO, I. S. B. Saponificação de ácidos graxos e triacilglicerídeos: Avaliação por espectrometria de infravermelho. 45 f. **Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal de Minas Gerais**, 2013.

CASTANHEIRA, E.; GRISOLI, R.; FREIRE, F.; PECORA, V.; COELHO, S. T. Environmental sustainability of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, v. 65, p. 680–691, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.enpol.2013.09.062>

CASTANHEIRO, J. E., RAMOS, A. M.; FONSECA, I. M.; VITAL, J. Esterification of acetic acid by isoamylic alcohol over catalytic membranes of poly(vinyl alcohol) containing sulfonic acid groups. **Applied Catalysis A: General**, v. 311, p. 17–23, 2006.

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.05.039>

CAVALHEIRO, R. S. Preparação e caracterização de polieletrólitos para célula a combustível baseada em poli(indeno) e álcoolpolivinílico. 46 f. **Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, Porto Alegre, 2010.

CEOLIM, M. Produção de catalisadores heterogêneos baseados em heteropoliácidos suportados em sílica para uso em reações de transesterificação. **Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Tecnológica Federal do Paraná**, Campo Mourão, 2013.

CIVIERO, E. Preparação e caracterização de blendas poliméricas recicladas. **Trabalho de Conclusão de Curso** - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

COLONELLI, T. A.; SILVA, C. Esterificação Heterogênea dos Ácidos Graxos Livres do Óleo da Polpa de Macaúba (*Acrocomiaaculeata*) em Etanol. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 35, p. 25–38, 2014.

<https://doi.org/10.5433/1679-0375.2014v35n1p25>

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

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422011000300021>

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

<http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282012005000018>

DAI, H.; GUAN, R.; LI, C.; LIU, J. Development and characterization of sulfonated poly(ether sulfone) for proton exchange membrane materials. **Solid State Ionics**, v. 178, p. 339–345, 2007.

<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.09.013>

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion and Management**, v. 50, p. 14–34, 2009.

<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.09.001>

DIYA'UDDEEN, B. H.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. W.; CHAKRABARTI, M. H. Performance evaluation of biodiesel from used domestic waste oils: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 90, p. 164–179, 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.psep.2012.02.005>

ENCARNAÇÃO, A. P. G. Geração de Biodiesel Pelos Processos de Transesterificação e Hidroesterificação, Uma Avaliação Econômica. 144 f. **Dissertação de Mestrado** - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

ENCIMAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; PARDAL, A. Transesterification of castor oil under ultrasonic irradiation conditions. Preliminary results. **Fuel Processing Technology**, v. 103, p. 9-15, 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.12.033>

ENGEL, A. B.; TESSARO, I. C.; CARDOZO, N. S. M. Síntese e caracterização de membranas compostas de triacetato de celulose através da técnica de electrospinning. 48 f. **Trabalho de Conclusão de Curso** - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

ESTEVES, R. A; PEREIRA, R. G. Análise sobre a Evolução do Biodiesel no Brasil. **Espacios**, v. 37, 2016.

FERNANDES, D. M. Obtenção e caracterização físico-química dos biodieseis metílico e etílico de algodão (*GossypiumHirsutum*). 100 f. **Dissertação de Mestrado**- Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2011.

GALADIMA, A.; MURAZA, O. Biodiesel production from algae by using heterogeneous catalysts: A critical review. **Energy**, v. 78, p. 72–83, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.06.018>

GAO, Z.; GAO, Z.; TANG, S. K.; CUI, X.; TIAN S.; ZHANG, M. Efficient mesoporous carbon-based solid catalyst for the esterification of oleic acid. **Fuel**, v. 140, p. 669–676, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.012>

GIAKOUMIS, E. G. A statistical investigation of biodiesel physical and chemical properties, and their correlation with the degree of unsaturation. **Renewable Energy**, V. 50, p. 858-878, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.07.040>

GOMES, M. M. R. Produção de biodiesel a partir da esterificação dos ácidos graxos obtidos por hidrólise do óleo residual de peixe. 93 f. **Dissertação de Mestrado** - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

GOMES, R.; BHANJA, P.; BHAUMIK, A. Sulfonated porous organic polymer as a highly efficient catalyst for the synthesis of biodiesel at room temperature. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 411, p. 110–116, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.10.016>

GUERREIRO, L.; CASTANHEIRO, J. E.; MARTIN-ARANDA, R. M., RAMOS A. M.; VITAL, J. Transesterification of soybean oil over sulfonic acid functionalised polymeric membranes. **Catalysis Today**, v. 118, p. 166–171, 2006.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.12.012>

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

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.05.029>

HALLWASS, F.; ALMEIDA, Y. M. B.; DE PAOLI, M. A. Solid-State ¹³C NMR Analysis of Sulfonated Polystyrene. **Annals of Magnetic Resonance**, v. 6, p. 46-55, 2007.

HASSAN, S. Z.; VINJAMUR, M. Parametric effects on kinetics of esterification for biodiesel production: A Taguchi approach. **Chemical Engineering Science**, v. 110, p. 94-104, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.11.049>

HE, H. Y.; GUO, X.; ZHU, S. L. Comparison of membrane extraction with traditional extraction methods for biodiesel production. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, p. 457–460, 2006.

<https://doi.org/10.1007/s11746-006-1226-7>

HE, M.; XU, J.; MA, Z.; YUAN, H.; MA, J. Facile synthesis of acid mesoporous fluoropolymer as water-tolerant catalyst for esterification. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 211, p. 30–37, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.02.033>

HERNÁNDEZ-HIPÓLITO, P.; JUARÉZ-FLORES, N.; MARTÍNEZ-KLIMOVA, E.; GÓMEZ-CÓRTÉS, A.; BOKHIMI, X.; ESCOBAR-ALARCÓN, L.; KLIMOVA, T. E. Novel heterogeneous basic catalysts for biodiesel production: Sodium titanate nanotubes doped with potassium. **Catalysis Today**, v. 250, p. 187–196, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.03.025>

HOSTERT, L. Caracterização de catalisadores Cu-K₂O / MXOY -Nb₂O₅ pela técnica de adsorção e dessorção de N₂. 36 f. **Trabalho de Conclusão de Curso** - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

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.

<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.02.023>

JANAUN, J.; ELLIS, N. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 4, p. 1312–1320, 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.12.011>

KANDA, L. R. S.; CORAZZA, M. L.; ZATTA, L.; WYPYCH, F. Kinetics evaluation of the ethyl esterification of long chain fatty acids using commercial montmorillonite K10 as catalyst. **Fuel**, v. 193, p. 265-274, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.055>

KUNITA, M. H.; RINALDI, A. W.; GIROTTO, E. M.; RADOVANOVIC, E.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Copper sulfide coated polysulfone films. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 3707–3713, 2006.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.05.051>

LANDIM, A. S.; RODRIGUES FILHO, G.; ASSUNÇÃO, R. M. N. 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, p. 457–463, 2007.

<https://doi.org/10.1007/s00289-006-0669-1>

LANDO, G. A. Filmes de polissulfona modificados superficialmente por irradiação UV assistida para avaliação da biodegradação por micro-organismos. 97 f. **Dissertação de Mestrado** - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

LEÃO, L. S. Estudo empírico e cinético da esterificação de ácidos graxos saturados sobre o ácido nióico. 97 f. **Dissertação de Mestrado** - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

LENG, Y.; JIANG, P.; WANG, J. A novel Brønsted acidic heteropolyanion-based polymeric hybrid catalyst for esterification. **Catalysis Communications**, v. 25, p. 41–44, 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.04.014>

LIMA, A. L. Síntese, caracterização e avaliação de catalisadores básicos heterogêneos nanoestruturados para produção de biodiesel. 163 f. **Tese de Doutorado** - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 2017.

LU, D.; ZHAO, J.; LENG, Y.; JIANG, P.; ZHANG, C. Novel porous and hydrophobic POSS-ionic liquid polymeric hybrid as highly efficient solid acid catalyst for synthesis of oleate. **Catalysis Communications**, v. 83, p. 27–30, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.05.004>

LU, H.; YU, X.; YANG, S.; YANG H.; TU, S. T. MgO–Li₂O catalysts templated by a PDMS–PEO comb-like copolymer for transesterification of vegetable oil to biodiesel. **Fuel**, v. 165, p. 215–223, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.072>

LUNA, C. B. B.; SILVA, D. F.; BASÍLIO, S. K. T.; ARAÚJO, E. M.; SILVA, A. L.; BEZERRA, A. F. C. Desenvolvimento de Blendas Poliméricas visando a Tenacificação dos Polímeros: Uma revisão. Semina: **Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 36, p. 67-80, 2015.

<https://doi.org/10.5433/1679-0375.2015v36n1p67>

MACHADO, S. A. Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) pela rota etílica. 135 f. **Dissertação de Mestrado** - Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Câmara setorial de cadeia produtiva de oleaginosas e biodiesel. **Usos de biodiesel no Brasil e no Mundo**. Brasil, 2016. Disponível em:

<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/sustentabilidade/agroenergia/arquivos-publicacoes-agroenergia/usos-de-biodiesel-no-brasil-e-no-mundo.pdf>. Acesso em: abr 2017.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, p. 1300–1311, 2007.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.08.006>

MARINKOVIĆ, D. M.; STANKOVIC, M. V.; VELICKOVIC, A. V.; AVRAMOVIC, J. M.; MILADINOVIC, M. R.; STAMENKOVIC, O. O.; VELIKOVIC, V. B.; JOVANOVIC, D. M. Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 56, p. 1387–1408, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.007>

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

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.02.002>

MARTINS, C. R. Blendas de polianilina e poliestireno obtidas por processamento reativo: Preparação e caracterização. 165 f. **Tese de Doutorado** - Universidade Estadual de Campinas, 2002.

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

<https://doi.org/10.1590/S0103-50532003000500015>

MATTEI, L. F. Programa Nacional para Produção e Uso do Biodiesel no Brasil (PNPB): Trajetória , Situação Atual e Desafios. In XLVI Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural, 2004, Florianópolis, Santa Catarina.

MEKALA, M. GOLI, V. Kinetics of esterification of methanol and acetic acid with mineral homogeneous acid catalyst. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 23, p. 100-105, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.cjche.2013.08.002>

PAN, H.; LI, H.; LIU, X. F.; ZHANG, H.; YANG, K. L.; HUANG, S.; YANHG, S. Mesoporous polymeric solid acid as efficient catalyst for (trans)esterification of crude *Jatropha curcas* oil. **Fuel Processing Technology**, v. 150, p. 50–57, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.04.035>

PAN, H.; LIU, X.; ZHANG, H.; YANG, K.; HUANG, S.; YANG, S. Multi-SO₃H functionalized mesoporous polymeric acid catalyst for biodiesel production and fructose-to-biodiesel additive conversion. **Renewable Energy**, v. 107, p. 245–252, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.02.009>

PEDROZA, O. J. O.; MONTEIRO, E. E. C.; TAVARES, M. I. B. Caracterização por espectroscopia no infravermelho do terpolímero de estireno/acido acrílico / n-Octadecil-acrilamida. In 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campina Grande, Paraíba, 2007.

SOLUTIONS, P. Biodiesel: a (r)evolução nas mãos do Brasil. **APROBIO**. p. 43, 2015. Disponível em http://aprobio.com.br/wp-content/uploads/2015/08/Peterson-Solution_vers%C3%A3o-portugu%C3%AAs.pdf. Acesso em: jun 2017.

PROENÇA, M. P. Desenvolvimento de membranas íon-seletivas de PSS e polianilina dopada para aplicação em eletrodialise. 130 f. **Dissertação de Mestrado** - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

RABELO, S. N.; FERRAZ, V. P.; OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. FTIR Analysis for Quantification of Fatty Acid Methyl Esters in Biodiesel Produced by Microwave-Assisted

Transesterification. **International Journal of Environmental Science and Development**, v. 6, p. 964–969, 2015.

<https://doi.org/10.7763/IJESD.2015.V6.730>

RIBEIRO, D.P. S. Desenvolvimento e caracterização de membranas para aplicação no processo de produção de energia por Osmose Retardada por Pressão. 69 f. **Dissertação de Mestrado** - Lisboa, 2014.

REIS, M. C.; FREITAS, F. A.; LACHTER, R.; GIL, R. A. S. S.; NASCIMENTO, R. S. V.; POUBLE, R. L.; BORRÉ, L. B. Produção de biodiesel a partir de ácidos graxos provenientes do refino de óleos vegetais via catálise ácida heterogênea e micro-ondas. **Química Nova**, v. 38, n. 10, p. 1307–1312, 2015.

<http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20150163>

Ministério de Minas e Energia. Resenha Energética Brasileira 2016. Disponível em:

<http://www.mme.gov.br/documents/10584/3580498/02+->

[Resenha+Energ%C3%A9tica+Brasileira+2017+-+ano+ref.+2016+%28PDF%29/13d8d958-de50-4691-96e3-3ccf53f8e1e4?version=1.0](http://www.mme.gov.br/documents/10584/3580498/02+-Resenha+Energ%C3%A9tica+Brasileira+2017+-+ano+ref.+2016+%28PDF%29/13d8d958-de50-4691-96e3-3ccf53f8e1e4?version=1.0). Acesso em: jul 2017

RODRIGUES FILHO, G.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; MARQUES, F. C. A.; CORRENTE, N. G.; MEIRELES, C. S. Síntese do poliestireno sulfonado para aplicações no tratamento de água produzido a partir de copos e bandejas descartadas de poliestireno. **Química Nova**, v. 31, p. 2004–2008, 2008.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000800017>

ROSSINI, E. L. Obtenção da blenda polimérica PET/PP/PE/EVA a partir de "garrafas PET" e estudo das modificações provocadas pela radiação ionizante. 162 f. **Tese de Doutorado** - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2005.

RUSCHEL, C. F. C.; HUANG, C. T.; SAMIOS, D.; FERRÃO, M. F. Exploratory analysis applied to attenuated total reflectance fourier transform infrared(ATR-FTIR) of biodiesel/diesel blends. **Química Nova**, v. 37, p. 810–815, 2014.

<https://doi.org/10.5935/0100-4042.20140130>

SANI, Y. M.; DAUD, W. M. A. W.; ABDUL AZIZ, A. R. Activity of solid acid catalysts for biodiesel production: A critical review. **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p. 140–161, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.10.052>

SANTANA, M. F. S.; KATEKAWA, M. E.; TANNOUS, K.; LIMA, A. K. V. O.; GASPARETTO, C. A. Área superficial e porosidade da fibra alimentar do albedo de laranja. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 14, p. 261–273, 2012.

<https://doi.org/10.15871/1517-8595/rbpa.v14n3p261-273>

SANTOS, T. Preparação e Caracterização de Membranas Compósitas Polissulfona/ Material Celulósico como Barreira Seletiva. 112 f. **Dissertação de Mestrado** - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2011.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, p. 199-210, 1998.

<https://doi.org/10.1590/S0103-50531998000300002>

SHAH, T. N.; RITCHIE, S. M. C. Esterification catalysis using functionalized membranes. **Applied Catalysis A: General**, v. 296, p. 12–20, 2005.

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.06.034>

SHI, W.; HE, B.; DING, J.; LI, J.; YAN, F.; LIANG, X. Preparation and characterization of the organic–inorganic hybrid membrane for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 1501–1505, 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.07.014>

SHI, W.; HE, B.; LI, J. Esterification of acidified oil with methanol by SPES/PES catalytic membrane. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 5389–5393, 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.074>

SHIMADZU. Cromatógrafo Gasoso. Disponível em: <http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/gc/index.shtml>. Acesso em: mai 2017.

SILVA, R. N.; SILVA, R. N.; NUNES, V. B.; JÚNIOR, J. D.; FIGUEIREDO, F. C. Caracterização por infravermelho do compósito formado por poliestireno expandido e celulose microcristalina. In Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016, Natal, Rio Grande do Norte.

SILVA, M. F. Engenharia de superfície de nanopartículas magnéticas para biomedicina: recobrimentos com macromoléculas visa. 90 f. **Dissertação de Mestrado** - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Applied Chemistry**, v. 54, p. 2201–2218, 1982.

<https://doi.org/10.1351/pac198254112201>

SOBREIRA, H. A. Preparação de catalisadores para reação de esterificação baseados em matrizes polimericas sulfonadas Poli(1-feniletileno) (PS) e Poli(1-cloroetileno) (PVC). 75 f. **Dissertação de Mestrado** - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

SOLDI, R. A. Síntese e caracterização de catalisadores poliméricos ácidos, a partir da reciclagem química de poliestireno, e avaliação na síntese de biodiesel em fase heterogênea. 109 f. **Dissertação de Mestrado** - Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2006.

SOUSA, B. P.; NUNES, G. A. Sulfonação do Poliestireno. 20 f. **Trabalho de Conclusão de Curso** – Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2014.

SOUZA, J. F. Desenvolvimento de membranas de polissulfona para imobilização de lipase. 124 f. **Dissertação de Mestrado** - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2006.

SUBRAMANIAN, C.; WEISS, R. A.; SHAW, M. T. Electrospinning and characterization of highly sulfonated polystyrene fibers. **Polymer**, v. 51, p. 1983–1989, 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.02.052>

SURESH, R.; ANTONY, J. V.; VENGALIL, R.; KOCHIMOOLAYIL G. E.; JOSEPH, R. Esterification of free fatty acids in non- edible oils using partially sulfonated polystyrene for biodiesel feedstock. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 66–74, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.09.060>

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, p. 808–818, 2001.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000600019>

TRINDADE, M. Combustíveis Alternativos - Biodiesel. Disponível em: <http://meio-ambiente-unisc7.blogspot.com.br/>. Acesso em: mai 2017.

TUBINO, M.; JUNIOR, J. G. R.; BAUERFELDT, G. F. Biodiesel synthesis: A study of the triglyceride methanolysis reaction with alkaline catalysts. **Catalysis Communications**, v. 75, p. 6–12, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.10.033>

UFRGS. Degradação e Estabilização de Polímeros - Blendas. Disponível em:

https://chasqueweb.ufrgs.br/~ruth.santana/degradacao_estabilizacao/41%20Blendas.html.

Acesso em: set 2017.

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

VLNIESKA, V. Polímeros sulfonados como catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel de óleos e gorduras ácidas. **Dissertação de Mestrado** - Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2013.

YAMAKI, S. G.; PEDROSO, A. G.; ATVARS, T. D. Z. O estado vítreo dentro da perspectiva do curso de graduação em química (Físico-Química). **Química Nova**, Vol. 25, p. 330-334, 2002.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000200023>

YU, H.; NIU, S.; BAI, T.; TANG, X.; LU, C. Microwave-assisted preparation of coal-based heterogeneous acid catalyst and its catalytic performance in esterification. **Journal of Cleaner Production**, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.145>

ZHOU, Y.; NIU, S.; LI, J. Activity of the carbon-based heterogeneous acid catalyst derived from bamboo in esterification of oleic acid with ethanol. **Energy Conversion and Management**, v. 114, p. 188–196, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.027>

ZHU, M.; HE, B.; SHI, W.; FENG, Y.; DING, J.; LI, J.; ZENG F. Preparation and characterization of PSSA/PVA catalytic membrane for biodiesel production. **Fuel**, v. 89, p. 2299–2304, 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.02.001>