



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



LYNICKER YAN OLIVEIRA DOURADO

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE POLISSULFONA
SULFONADA COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO NA REAÇÃO DE
ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO COM METANOL**

**UBERLÂNDIA
2019**

LYNICKER YAN OLIVEIRA DOURADO

PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE POLISSULFONA
SULFONADA COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO NA REAÇÃO DE
ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO COM METANOL

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-graduação em Biocombustíveis da
Universidade Federal de Uberlândia como
requisito para obtenção do título de Mestre
em Ciência e Tecnologia de
Biocombustível.

Orientadora: Prof.^a Dra. Rosana Maria
Nascimento de Assunção.

UBERLÂNDIA
2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

ATA DE DEFESA

Programa de Pós-Graduação em:	Biocombustíveis				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 33, PPBIC				
Data:	21 de agosto de 2019	Hora de início:	14:10	Hora de encerramento:	16:22
Matrícula do Discente:	11712PGB005				
Nome do Discente:	Lynicker Yan Oliveira Dourado				
Título do Trabalho:	Preparação, caracterização e aplicação de polissulfona sulfonada como catalisador heterogêneo na reação de esterificação do ácido oleico com metanol				
Área de concentração:	Biocombustíveis				
Linha de pesquisa:	Produtos e Coprodutos				
Projeto de Pesquisa de vinculação:					

Reuniu-se na Sala 203 do Bloco B, Campus do Pontal, da Universidade Federal de Uberlândia, em Ituiutaba-MG, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Biocombustíveis, assim composta: Professores Doutores: Antonio Carlos Ferreira Batista, da Universidade Federal Uberlândia; Hernane da Silva Barud, da Universidade de Araraquara; e Rosana Maria Nascimento de Assunção orientador(a) do(a) candidato(a).

Iniciando os trabalhos o(a) presidente da mesa, Dr(a). Rosana Maria Nascimento de Assunção, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato(a), agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

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

D739 2019	<p>Dourado, Lynicker Yan Oliveira, 1993- Preparação, caracterização e aplicação de polissulfona sulfonada como catalisador heterogêneo na reação de esterificação do ácido oleico com metanol [recurso eletrônico] / Lynicker Yan Oliveira Dourado. - 2019.</p> <p>Orientadora: Rosana Assunção. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Biocombustíveis. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.2383 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Biocombustível. I. Assunção, Rosana, 1968-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Biocombustíveis. III. Título.</p> <p>CDU: 662.756</p>
--------------	---

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida e por me fortalecer todos os dias.

À minha mãe, por todo amor a mim dedicado, por acreditar nos meus sonhos e ser minha base. À minha família pelo apoio e incentivo nesta caminhada.

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

Ao Prof. Dr. Daniel Pasquini e a Prof^ª Dr^a Harumi Otaguro, que sempre se prontificaram em me ajudar ao longo da execução do trabalho.

Ao Prof. Dr. Anízio Marcio de Faria e a Mestre Andressa Tironi Vieira pela realização dos ensaios de CG-FID e na análise dos resultados.

Aos técnicos do laboratório Multiusuário IQ/UFU, Roni Marcos e Flayner Magayver, que sempre se prontificaram em me ajudar com as análises que foram realizadas para compor este trabalho.

Aos amigos do LABREPOL (Laboratório de Reciclagem de Polímeros /UFU) e aos que fiz durante esse percurso, Thiago, Gabriela Ciribelli, Samuel, Mel, Ingrid, Betina, Danilo e Allyson Leandro pelas discussões, colaboração no laboratório, nas aulas e na discussão das análises. Em especial a minha amiga Barbara Nascimento por toda ajuda, conselho e ensinamentos que levarei por toda vida e ao meu amigo Marcos que foi fundamental para que eu pudesse finalizar este trabalho e a todos os demais não mencionados.

A todos os meus amigos que estiveram comigo nessa caminhada.

Aos membros da banca examinadora, por sua valiosa contribuição nesse trabalho.

A todos que contribuíram com a minha formação acadêmica.

Ao programa de Pós-Graduação pela oportunidade concedida.

A FINEP pelo suporte financeiro para a infraestrutura do laboratório de pesquisa (01.11.0135.00) e do LEMUP (01.13.0371.00).

Muito Obrigado!

Resumo

A modificação química de matrizes poliméricas hidrofóbicas é um caminho alternativo para mudar propriedades como adesão, molhabilidade, biocompatibilidade, capacidade catalítica entre outras. Neste trabalho, a modificação química da polissulfona foi utilizada para obtenção de catalisadores ácidos heterogêneos. Estes catalisadores apresentam como vantagens fácil remoção do meio reacional, a possibilidade de reuso e a diminuição da corrosão de equipamentos pelo uso do ácido sulfúrico como catalisador. O biodiesel metílico produzido a partir do ácido oleico foi obtido via esterificação utilizando como catalisadores heterogêneos a polissulfona original (PSO) e sulfonadas (PSOS). A PSOS foi obtida a partir da sulfonação da PSO empregando ácido sulfúrico concentrado H_2SO_4 (98%) e ácido sulfúrico fumegante com 65% de SO_3 livre. Foram empregadas diferentes proporções dos reagentes e temperaturas na reação. A modificação química foi confirmada pelas análises dos grupos funcionais através da espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), Calorimetria exploratória diferencial (DSC), Termogravimetria (TGA) e titulação ácido-base dos grupos ácidos. Na reação do ácido oleico com metanol foram avaliados os catalisadores PSO, PSOS1, PSOS2, PSOS3, PSOS4, PSOS5 e PSOS6. A reação de esterificação do ácido oleico foi realizada na temperatura de 100°C , com razão molar de ácido oleico:metanol 1:10, com 5% (m/m) de catalisador em relação a massa de ácido oleico nos tempos de 0,5 a 6,0 horas. A conversão foi obtida através da altura das bandas de carbonila de éster e ácido carboxílico nos espectros na região do infravermelho e pela área do pico referente ao éster metílico observado nos cromatogramas obtidos em um equipamento de cromatografia gasosa. O melhor desempenho foi observado para o catalisador PSOS4 e PSOS6 com 97,3% e 75,0% de conversão aproximadamente. Estes resultados evidenciam que os polímeros modificados neste trabalho exibem potencial para utilização em reações de esterificação de ácidos graxos que podem ser empregadas na produção de biodiesel.

Palavras-chave: Polisulfona Sulfonada, Catalise-Heterogênea, Esterificação, Ácido Oleico.

Abstract

The chemical modification of hydrofobic polymer matrices is an alternative way to change properties such as adhesion, wettability, biocompatibility, catalytic capacity among others. The heterogeneous acid catalysts were used in this work due to their advantages such as reuse, reduction of equipment corrosion and can be easily removed from the reaction mixture. Thus, methyl biodiesel was synthesized via the esterification of oleic acid using the polysulfone sulfonated (PSOS) polymer matrix as heterogeneous catalysts. PSOS was obtained from the sulfonation of Polysulfone employing concentrated sulfuric acid H₂SO₄ (98%). Different ratios of reagents and temperatures (° C) were employed. The chemical modification was confirmed by the functional groups analyzes through infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TGA) and acid-base titration of the acid groups. In the reaction of oleic acid with methanol the catalysts PSO, PSOS1, PSOS2, PSOS3, PSOS4, PSOS5 and PSOS6 were evaluated. The reaction was carried out at a temperature of 100 ° C, with a molar ratio of oleic acid: methanol 1:10, with 5% (w / w) catalyst to oleic acid mass in times of 0.5 to 6.0 hours. The conversion was obtained by the height of the ester and carboxylic acid carbonyl bands in the infrared spectra and by the methyl ester peak area observed in the chromatograms obtained on a gas chromatography equipment. The best performance was observed for catalyst PSOS4 and PSOS6 with approximately 97.3% and 75.0% conversion. These results show that the modified polymers in this work show potential for use in fatty acid esterification reactions that can be employed in biodiesel production.

Keywords: Sulfonated Polysulfone, Heterogeneous Catalysis, Esterification, Oleic Acid.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principais matérias primas para produção de biodiesel encontradas no Brasil.....	17
Figura 2. Exemplo de ácidos graxos de ocorrência natural.....	20
Figura 3. Reação geral de transesterificação para obtenção de biodiesel.....	21
Figura 4. Etapa geral da transesterificação de um triglicerídeo.....	22
Figura 5. Reação geral de esterificação para obtenção de biodiesel.....	23
Figura 6. Processo de esterificação dos ácidos graxos.....	23
Figura 7. Mecanismo proposto para a sulfonação do anel aromático.....	28
Figura 8. Estrutura química da Polissulfona (PSO).....	29
Figura 9. Curva analítica para o Oleato de Metila, empregando o método de calibração por padrão interno. Padrão interno: heptadecanoato de metila.....	35
Figura 10. Estrutura da PSO após a reação de sulfonação.....	37
Figura 11. Espectro de infravermelho das amostras de PSO e PSOS1, PSOS2, PSOS3, PSOS4 após o processo de sulfonação. Região entre 4000 a 650cm ⁻¹ (a); A ampliação no espectro das regiões 2000 a 650cm ⁻¹ (b).....	38
Figura 12. Polissulfona (PSO) e Polissulfona sulfonada (PSOS).....	40
Figura 13. Micrografias de MEV da superfície (x1000) da a) PSO, b) PSOS1, c) PSOS2, d) PSOS3, e) PSOS4, f) PSOS5, g)PSOS6.....	41
Figura 14. Micrografias de MEV da superfície (x1000) da a) PSO, b) PSOS1, c) PSOS2, d) PSOS3, e) PSOS4, f) PSOS5, g) PSOS6.....	42
Figura 15. Curvas TG para PSO e PSOS.....	44
Figura 16. Curvas DTG para PSO, PSOS1, PSOS4 e PSOS6.....	45
Figura 17. CTI em função da % de perda de massa dos grupos sulfônicos.....	46
Figura 18. Curva de DSC para as amostras de PSO, PSOS4 e PSOS6.....	47
Figura 19. Esterificação do ácido oleico com metanol em presença de catalisador ácido.....	48
Figura 20. Espectros de FTIR do ácido oleico e do oleato de metila para avaliação das bandas de carbonila associadas ao grupo ácido carboxílico e ao grupo éster.....	50
Figura 21. Espectros de FTIR do ácido oleico e das amostras de biodiesel obtidas utilizando PSO como catalisador, temperatura de 100 °C e tempos reacionais de 30min, 1h, 2h, 3h, 4h, 5h e 6 h; além de zoom das regiões correspondentes aos picos de éster e do ácido oléico.....	51
Figura 22. Espectros de FTIR do ácido oleico e das amostras de biodiesel obtidas utilizando PSOS1 como catalisador, temperatura de 100 °C e tempos reacionais de 30min, 1h, 2h, 3h, 4h, 5h e 6 h; além de zoom das regiões correspondentes aos picos do éster e do ácido oléico.....	52

Figura 23. Espectros de FTIR do ácido oleico e das amostras de biodiesel obtidas utilizando PSOS2 como catalisador, temperatura de 100 °C e tempos reacionais de 30min, 1h, 2h, 3h, 4h, 5h e 6 h; além de zoom das regiões correspondentes aos picos do éster e do ácido oléico.	53
Figura 24. Espectros de FTIR do ácido oleico e das amostras de biodiesel obtidas utilizando PSOS3 como catalisador, temperatura de 100 °C e tempos reacionais de 30min, 1h, 2h, 3h, 4h, 5h e 6 h; além de zoom das regiões correspondentes aos picos do éster e do ácido oléico.	53
Figura 25. Espectros de FTIR do ácido oleico e das amostras de biodiesel obtidas utilizando PSOS4 como catalisador, temperatura de 100 °C e tempos reacionais de 30min, 1h, 2h, 3h, 4h, 5h e 6 h; além de zoom das regiões que correspondentes aos picos de éster e do ácido oleico.	54
Figura 26. Espectros de FTIR do ácido oleico e das amostras de biodiesel obtidas utilizando PSOS5 como catalisador, temperatura de 100 °C e tempos reacionais de 30min, 1h, 2h, 3h, 4h, 5h e 6 h; além de zoom das regiões correspondentes aos picos do éster e do ácido oleico.	54
Figura 27. Espectros de FTIR do ácido oleico e das amostras de biodiesel obtidas utilizando PSOS6 como catalisador, temperatura de 100 °C e tempos reacionais de 30min, 1h, 2h, 3h, 4h, 5h e 6 h; além de zoom das regiões correspondentes aos picos de éster e do ácido oleico.	55
Figura 28. Para calcular a porcentagem do ácido oleico e do éster pelo FTIR.	56
Figura 29. Cromatograma da conversão do ácido oleico em oleato de metila para a amostra PSO. OM = oleato de metila, PI = padrão interno (heptadecanoato de metila), * outras substâncias não identificadas.	58
Figura 30. Conversão do ácido oleico em oleato de metila catalisada por PSOS em função do tempo.	60
Figura 31. Conversão do ácido oleico em oleato de metila catalisada por PSOS em função do tempo.	64
Figura 32. Reutilização do PSOS4 e PSOS6 na esterificação do ácido oleico com metanol (1:10 (óleo/álcool), 5% (m/m) a 100 °C, 6 horas).	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais tipos de ácidos graxos livres presentes na constituição das matérias-primas para	19
Tabela 2. Proporção dos reagentes para a sulfonação do PSO.....	31
Tabela 3. Dados para construção da curva analítica do Oleato de Metila.....	35
Tabela 4. Capacidade de troca iônica do PSO e PSOS.	39
Tabela 5. Temperaturas (°C) e entalpias (ΔH) associadas aos eventos endotérmicos presentes nas curvas DSC.....	47
Tabela 6. Análise quantitativa a partir dos espectros de FTIR dos produtos da esterificação.	56
Tabela 7. Porcentagem de conversão de ácido oleico para oleato de metila, medida por cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama.	59
Tabela 8. Exemplos de materiais poliméricos utilizados na reação de esterificação.....	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGL: Ácido Graxo Livre

PSOS: Polissufona Sulfonada

PSO: Polissulfona

DSC: Calorimetria Exploratória Diferencial

CEIB: Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel

ANP: Agência Nacional do Petróleo

PNPB: Programa Nacional de Produção de Biodiesel

AO: Ácido oleico

Me: Metanol

OM: Oleato de Metila

THF: Tetraidrofurano

NMP: N-metil pirrolidona

DMF: dimetilformamida

DMAc: dimetilacetamida

CTI: Capacidade de Troca Iônica

FTIR: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

IV: Infravermelho

TGA: Termogravimetria

TGA: Termogravimetria

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

GC: Cromatografia Gasosa

GS: Grau de sulfonação

Tg: Temperatura de transição vítrea

PSO: Polissulfona

PSOS: Polissulfona sulfonada

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2 REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1 Biodiesel	15
2.2 Matérias-primas para a produção de biodiesel.....	17
2.3 Tecnologias para produção de biodiesel	20
2.3.1 Transesterificação.....	20
2.3.2 Esterificação.....	22
2.4 Catálise.....	24
2.4.1 Catálise Homogênea	25
2.4.2 Catalise Heterogênea.....	25
2.5 Polímeros	26
2.5.1 Sulfonação.....	27
2.5.2 Modificação química da Polissulfona (PSO)	28
3.1 Objetivo Geral.....	30
3.2 Objetivos Específicos.....	30
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
4.1 Obtenção de Catalisadores Sulfônicos.....	31
4.1.1 Sulfonação da Polissulfona.....	31
4.1.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	32
4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	32
4.1.4Capacidade de Troca Iônica (CTI)	32
4.1.5 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC.....	33
4.1.6 Análise termogravimétrica – TGA.	33
4.2 Esterificação do ácido oleico com metano usando catálise heterogênea	33
4.2.1 Conversão do ácido oleico em ésteres metílicos.....	33
4.2.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	34
4.2.3 Cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama (GC-FID)	34
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1 Avaliação da modificação química da Polissulfona(PSO)	36
5.2 Caracterização dos polímeros PSO e da PSOS	40

5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	40
5.2.2 Caracterização do comportamento térmico da Polissulfona e da Polissulfona Sulfonada	43
5.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	46
5.3 Utilização da Polissulfona Sulfonada (PSOS) em reações de esterificação do ácido oleico com metanol.....	48
5.3.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	49
5.3.2 Cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama (GC-FID)	58
5.3.3 Reutilização dos catalisadores.....	64
6 CONCLUSÃO	65
7 REFERÊNCIAS	67

1. INTRODUÇÃO

A procura por alternativas sustentáveis na produção de energia limpa e renovável é cada vez mais necessária, devido ao aumento da demanda de energia, aumento do preço do petróleo bruto, aquecimento global devido à emissão de gases de efeito estufa, poluição e demanda rápida de oferta de combustíveis fósseis.

Uma alternativa para minimizar as demandas por combustíveis fósseis e produção de energia renovável é o Biodiesel, conhecido como combustível verde de queima limpa que é produzido a partir fontes biológicas renováveis, tais como, óleos vegetais e gorduras de origem animal. O biodiesel tem caráter atóxico é biodegradável, apresenta baixa emissão de gases que agredem o meio ambiente, entre outros aspectos positivos (CORDEIRO et al., 2011; ABBASZADEH et al., 2012; PRADHAN; CHAKRABORTY; CHAKRABORTY, 2016).

Atualmente, o processo mais comum para a obtenção do biodiesel é a transesterificação de óleos vegetais com grande excesso de metanol. O biodiesel pode ser produzido também através da esterificação de ácidos graxos, empregando álcoois mono-hidroxilados de cadeia curta na presença de catalisadores homogêneos, heterogêneos ou enzimáticos (CORDEIRO et al., 2011).

Em reações para produção de biodiesel de matérias primas com elevado teor de ácidos graxos livres (AGL), a transesterificação alcalina pode ser inadequada se realizada em uma única etapa devido à possibilidade de ocorrência de reações secundárias como a produção de sabão (BENTO, 2013). Neste sentido, a realização de uma etapa anterior no qual o ácido graxo livre seja convertido em ésteres favorece o rendimento e a qualidade com biocombustível produzido. A catálise ácida heterogênea leva a produção de ésteres metílicos e etílicos com a vantagem ainda de permitir a remoção do catalisador do meio reacional para que possa ser reutilizado sem provocar reações secundárias ou dificuldades no processo. Materiais poliméricos funcionais, tais como microesferas e membranas, dispersas ou ancoradas como catalisadores ácidos sólidos (catálise heterogênea) poderiam superar as deficiências e substituir os ácidos líquidos. Assim poderiam ser facilmente retirados da mistura reacional e reutilizados, além de reduzir substancialmente a corrosão de equipamento (BASKAR, AISWARYA, 2016).

A modificação química dos polímeros tem recebido grande atenção devido à importância do ponto de vista da variedade de materiais que podem ser produzidos e o grande número de funções (KEANE, 2007; ASSUNÇÃO et al., 2005; RODRIGUES et al., 2005;

LANDIM et al., 2007). Em várias aplicações industriais propriedades como adesão, molhabilidade, transparência e biocompatibilidade são muito desejáveis uma vez que a maior parte das matrizes poliméricas convencionais são hidrofóbicas e inertes (ASSUNÇÃO et al., 2005). Entre as reações químicas a sulfonação é uma das mais comuns para mudar a superfície de materiais hidrofóbicos tornando-as hidrofílicas pela presença dos grupos sulfônicos produzindo sítios ativos ácidos (MACHADO et al., 2007; MACHADO et al., 2010) para o estudo de catálise na reação de esterificação.

Existe uma infinidade de polímeros comerciais que podem ser empregados na constituição de catalisadores devido à presença de grupos que apresentam atividade catalítica, que podem ser reutilizados pela boa estabilidade destes grupos funcionais, estabilidade mecânica e térmica e elevada área superficial (ASSUNÇÃO et al., 2005).

Diante do exposto este trabalho tem como finalidade produzir materiais ácidos com atividade catalítica baseado no emprego do polissulfona sulfonada (PSOS). Estes materiais foram testados e avaliados como catalisadores em reações de esterificação do ácido oleico com o metanol.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Biodiesel

Segundo a Resolução nº 7 de 19 de março de 2008, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o biodiesel (B100) é definido como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais. O biodiesel possui características similares ao diesel de petróleo em praticamente todas as propriedades (ANP, 2018).

Em 2003 foram criados os primeiros estudos para a criação de uma política para o biodiesel no Brasil, com a criação da Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel (CEIB) e do Grupo Gestor pelo governo federal. Em dezembro de 2004, o governo federal lançou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), com o objetivo inicial de introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira, onde, definiu todos os parâmetros necessários à produção e utilização do biodiesel no país. Com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, o principal resultado dessa primeira fase foi a definição de um arcabouço legal e regulatório (ANP, 2018).

Em 2004 a fim de consolidar a cultura do Biodiesel no Brasil teve início a sua mistura ao diesel fóssil, em caráter experimental e, entre 2005 e 2007, no teor de 2%, a

comercialização passou a ser voluntária. A obrigatoriedade veio no artigo 2º da Lei nº 11.097/2005, conhecido como lei do biodiesel que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira. Em janeiro de 2008, entrou em vigor a mistura legalmente obrigatória de 2% (B2), em todo o território nacional. Em 2014 com o amadurecimento do mercado brasileiro, a Lei 13.033 definiu que a mistura de biodiesel ao óleo diesel deveria ser aumentada inicialmente para 6 % (B6) a partir de 1º de julho depois para 7 % (B7) a partir de 1º de novembro, esse percentual foi sucessivamente ampliado demonstrando a crescente importância desta cadeia de produção para o desenvolvimento político e tecnológico do Brasil. (RICO et al., 2015; ANP, 2018; RAMOS et al., 2017).

Em 2016 a Lei nº 13.263 alterou a Lei nº 13.033 e determinou um cronograma de aumento do teor de biodiesel a partir de 2017, a mistura deveria ser aumentada para 8% (B8) em março de 2017, 9% (B9) em março de 2018 e 10% (B10) em março de 2019, no entanto, em 2018 o governo federal antecipou o aumento dos atuais 8 % para 10 % de biodiesel no óleo diesel (ANP, 2018). Em agosto de 2019 foi publicado no Diário Oficial da União pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP a portaria que aumenta de 10% para 11% a partir de 1º de setembro a obrigatoriedade de mistura de biodiesel ao óleo diesel fóssil, conforme estabelecido pela Resolução CNPE nº 16/2018. Os 11% passam a ser o percentual mínimo de mistura, se as Distribuidoras de Combustível desejarem podem alcançar ao teto de 15%, de acordo com dispositivo do artigo 3º da Resolução 16/2018 que também entrará em vigor em setembro (ANP, 2019).

A comercialização do biodiesel é feita através de leilões pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Os leilões têm como objetivo dar transparência às informações dos certames, garantindo que a mistura do biodiesel ao diesel de petróleo seja realizada pelas distribuidoras, que negociam os produtos diretamente com os postos de distribuição, a fim de estimular o investimento na produção e controlar a comercialização nacional do produto (ANP, 2018).

Em contraste com diesel mineral, o biodiesel é uma bioenergia limpa derivado de matéria-prima renovável, possui diversas vantagens em relação ao diesel comum, por exemplo, é praticamente isento de enxofre e compostos aromáticos, proporcionando uma combustão mais limpa e livre do gás SO₂ e compostos cancerígenos, Além disso, não contribui para o aumento do nível de dióxido de carbono na atmosfera, no qual o CO₂ é absorvido quando a planta cresce e é liberado quando o biodiesel é queimado no motor, assim, minimiza a intensidade do efeito estufa. Possui maior ponto de fulgor, temperatura na qual o combustível torna-se inflamável, tornando-se mais seguro seu manuseio, armazenagem e

transporte. Possui alto número de cetano, é biodegradável, não tóxico e possui excelente capacidade lubrificante, proporcionando maior vida útil aos equipamentos e motores (PARENTE, 2003; LU et al., 2016; ABBASZAADEH et al., 2012; REIS et al., 2015; DEGIRMENBASI et al., 2015). Também apresenta desvantagens frente ao diesel mineral, como exemplo, menor estabilidade oxidativa, decorrente das ligações insaturadas existentes nas cadeias carbônicas (PARENTE, 2003).

2.2 Matérias-primas para a produção de biodiesel

O Brasil, devido à sua grande extensão territorial, que apresenta uma ampla diversidade de oleaginosas que podem ser utilizadas para produção de biodiesel. De forma geral, pode-se afirmar que quaisquer óleos e gorduras vegetais ou animais podem ser utilizados para produção deste biocombustível (TALEBIAN-KIAKALAIEH; AMIN; MAZAHARI, 2013). Na Figura 1, destacam-se, a soja, dendê, girassol, algodão, amendoim, mamona e o pinhão-manso gorduras animais e óleos residuais, microalgas (RAMOS et al., 2011).

Figura 1. Principais matérias primas para produção de biodiesel encontradas no Brasil.



Fonte: FRANCO E SOUZA (2010)

Existem várias fontes de óleo vegetal. Segundo dados da ANP, no Brasil, o óleo de soja é 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 %).

A maioria das matérias-primas para produção são os óleos vegetais, que competem com a indústria de alimentos, precisa de uma grande porcentagem da corrente de terra arável disponível, sendo assim, é necessário explorar novas fontes para a produção a fim de reduzir esses problemas e baratear a produção. O custo da matéria-prima é um fator importante para a viabilidade econômica, na produção do biodiesel. De modo complementar, a tendência atual é substituir os óleos comestíveis de alto valor agregado por outras fontes a fim de reduzir o custo da produção. A utilização de óleos que não competem com a alimentação humana, como óleos brutos ou ainda subprodutos oleosos das indústrias, possui uma elevada acidez, favorecendo a reação de esterificação, devido à alta quantidade de ácidos graxos livres (KARMEE et al., 2015; RAMOS et al., 2011; SHI et al., 2013; CARRERO et al., 2015).

De acordo com a resolução ANVISA RDC 270 de 2015, são chamados de óleo os lipídios que se mantêm líquidos e gorduras os lipídios que se mantêm em estado sólido a 25°C. Os óleos e gorduras são constituídos por uma mistura de diversos compostos químicos, entre os principais grupos de lipídios, os triglicerídeos têm maior importância, por terem como principais componentes os ácidos graxos que são encontrados na natureza na forma não associada, sendo assim conhecidos como ácidos graxos livres, ou associados formando outras classes de compostos químicos na qual contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação (ligações duplas entre os átomos de carbono) em sua cadeia hidrofóbica que podem ser utilizados para a preparação de biodiesel (RAMALHO, SUAREZ, 2013). A utilização de materiais graxos alternativos é de grande interesse científico e industrial, pois pode reduzir significativamente o custo de produção (BALAT, 2011). Na tabela 1 é apresentada a fórmula química das principais e mais importantes cadeias de ácidos graxos livres que compõem os triglicerídeos.

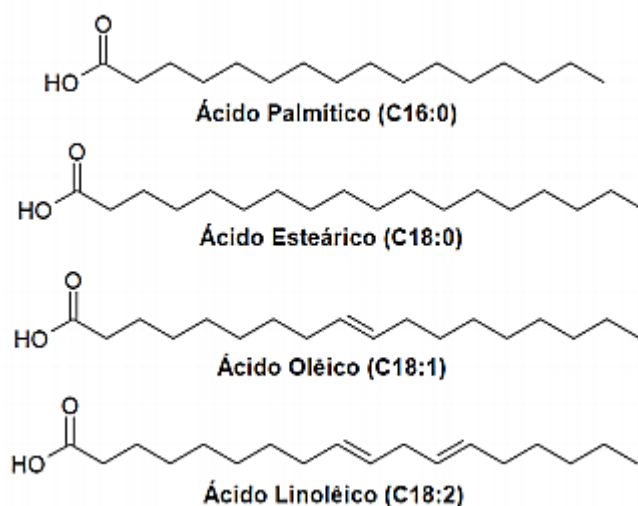
Tabela 1. Principais tipos de ácidos graxos livres presentes na constituição das matérias-primas para produção de biodiesel

Ácido Graxo	Nome Sistemático	Símbolo	Fórmula
Láurico	dodecanóico	C12 ou C12:0	$C_{12}H_{24}O_2$
Palmítico	hexadecanóico	C16 ou C16:0	$C_{16}H_{32}O_2$
Estearico	octadecanóico	C18 ou C18:0	$C_{18}H_{36}O_2$
Oleico	<i>cis</i> -9-octadecenóico	C18:1(n9)	$C_{18}H_{34}O_2$
Linoleico	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12-octadecadienóico	C18:2(n9,12)	$C_{18}H_{32}O_2$
Linolênico	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15-octadecatrienóico	C18:3(n9,12,15)	$C_{18}H_{30}O_2$
Erúcico	<i>cis</i> -13-docosenóico	C22:1(n13)	$C_{22}H_{42}O_2$
Ricinoleico	12-hidroxi- <i>cis</i> -9-octadecenóico	C18:1(n9):OH(n12)	$C_{18}H_{34}O_3$

Adaptado: (RAMOS, 2017)

Quimicamente, o biodiesel é constituído de ésteres alquílicos de ácidos graxos. Os ácidos graxos destilados são subprodutos com baixo valor agregado em comparação aos óleos refinados obtidos no processo de refino de óleos vegetais. Como exemplo, o ácido oleico que é o ácido graxo majoritário presente na maioria dos óleos vegetais e gorduras animais, ainda pode-se citar, os ácidos palmítico, estearico e láurico, ambos apresentados na Figura 2 (REIS et al., 2015.) O biodiesel pode ser obtido por meio de transesterificação de triglicerídeos ou da esterificação de ácidos graxos ambos na presença de um álcool de cadeia curta, como o metanol ou etanol e de catalisador ácido ou básico (MA, HANNA, 1999; CASIMIRO et al., 2013)

Figura 2. Exemplo de ácidos graxos de ocorrência natural.



Fonte: SAAD (2005)

2.3 Tecnologias para produção de biodiesel

Apesar de energeticamente favorável, o uso direto de óleos vegetais como combustível para motores é problemático, principalmente pela sua alta viscosidade, baixa volatilidade, combustão incompleta, formação de depósito de carbono nos sistemas de injeção, obstrução dos filtros e dos sistemas de injeção, a qual é incompatível com esses motores e causa alguns problemas relacionados ao tipo e à qualidade do combustível, assim como às condições climáticas (TASHTOUSH; 2003; THANH, et al., 2012; NARWAL; GUPTA, 2013).

Assim, visando reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, diferentes alternativas têm sido consideradas para permitir o uso em motores a diesel sem qualquer problema operacional, tais como: microemulsão, pirólise ou craqueamento térmico, diluição (mistura direta) e trans/inter/esterificação. Sendo que a reação de transesterificação é a rota mais eficiente do ponto de vista do custo e da eficiência visto que o processo é relativamente simples e, portanto, a preferida pela indústria para produção de biodiesel (KHAN et al., 2014).

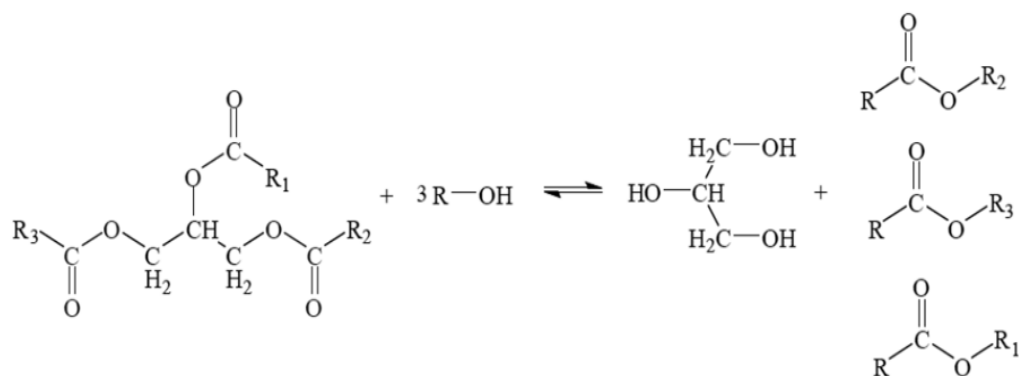
2.3.1 Transesterificação

Dentre os procedimentos citados a cima, o mais comum é o método de transesterificação também conhecida como alcoólise, que consiste em reagir um triglicerídeo

com um álcool para formar ésteres e glicerol, tendo como resultado o biodiesel como produto principal e glicerina (RAMOS et al., 2011).

A reação genérica de transesterificação na Figura3.

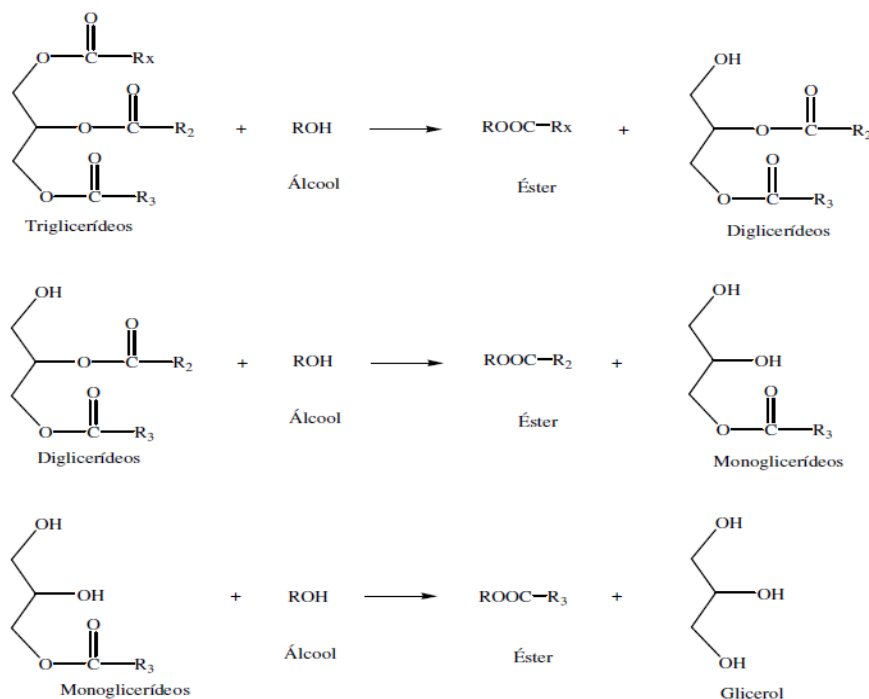
Figura 3. Reação geral de transesterificação para obtenção de biodiesel.



Fonte: MACHADO (2013).

Na transesterificação, o processo é normalmente uma sequência de três etapas consecutivas, apresentadas na Figura 4, as quais, são todas reações reversíveis. Na primeira etapa ocorre a conversão gradativa onde, moléculas de diglicerídeos são formadas a partir de moléculas de triglicerídeos na presença de um álcool e catalisador. Na segunda etapa, os diglicerídeos formados são convertidos em monoglicerídeos nas mesmas condições da etapa anterior. E por fim, os monoglicerídeos são convertidos em moléculas de glicerol (RAMOS, et al., 2017). A razão molar estequiométrica de álcool e óleo na transesterificação é de 3:1 (três mols de álcool para um mol de óleo), um excesso de álcool é normalmente utilizado para assim aumentando o rendimento da reação e facilitar a separação da glicerina formada favorecer o deslocamento do equilíbrio melhorando o rendimento do produto desejado (RAMOS et al., 2011).

Figura 4. Etapa geral da transesterificação de um triglicerídeo.



Fonte: PAIVA (2010).

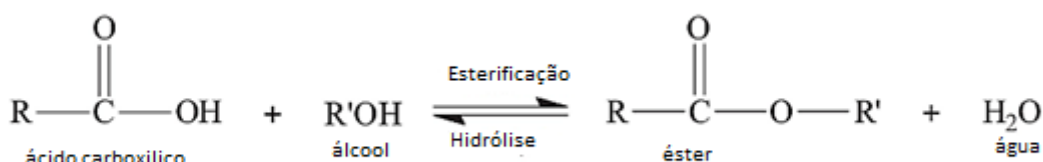
Os álcoois, que são os agentes de transesterificação, é o metílico (metanol), o etílico (etanol), o propílico (propanol). O metanol e o etanol são frequentemente empregados, sendo o metanol o mais utilizado devido ao seu custo e suas propriedades físico-químicas (polaridade e menor cadeia carbônica), por ser mais reativo implica em menor temperatura e tempo de reação, entretanto, o metanol apesar de poder ser sintetizado a partir de recursos renováveis, é obtido em sua maioria a partir de materiais fósseis, além de ser um material considerado tóxico (LÔBO; FERREIRA, 2009). Já o etanol, no Brasil, apresenta um grande potencial devido a sua baixa toxicidade e fácil disponibilidade é renovável e produz biodiesel com maior número de cetano e lubricidade (ABBASZADEH et al., 2012).

2.3.2 Esterificação

Os custos da produção de biodiesel por transesterificação são geralmente maiores que os da produção de petrodiesel. A alternativa para reduzir esses custos é o uso de matéria-prima não refinada, porém, para o uso dessa matéria-prima, um grande problema encontrado é a alta carga de ácidos graxos livres (AGL) presentes. Frequentemente se usam catalisadores alcalinos na reação por serem mais baratos, combinados aos ácidos graxos livres que saponificam e reduzem o rendimento (CARRERO et al., 2015), tornando a reação de

transesterificação inviável. Assim, o processo de obtenção de biodiesel através da rota de esterificação vem ganhando mais espaço. A reação de esterificação consiste entre um ácido graxo e um álcool de cadeia curta, na presença de catalisador, resultando na formação de um éster e água como subproduto, esta reação é mostrada na Figura 5 (RAMOS et al., 2011; VIEIRA, 2011; TEIXEIRA, 2011; MENEZES, 2010).

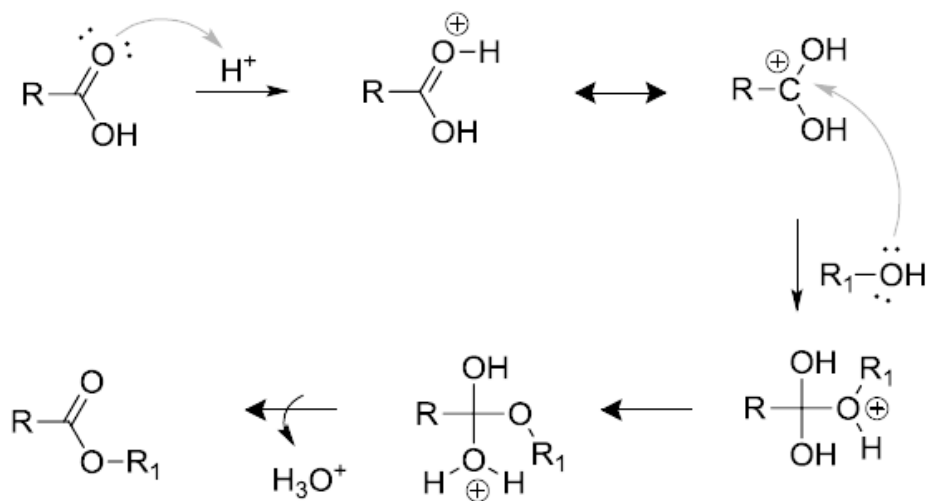
Figura 5. Reação geral de esterificação para obtenção de biodiesel.



Fonte: (PEREIRA et al., 2014)

Por se tratar de uma reação reversível, os catalisadores mais utilizados no processo são de procedência ácida tais como ácido clorídrico, ácido fosfórico e ácido sulfúrico como mostrado na Figura 7. O ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) quanto à reação inversa (hidrólise do éster), assim, para deslocar o equilíbrio para a formação dos produtos recomenda-se a utilização de um excesso de álcool de cadeia curta como metanol ou etanol, (CHRISTIE, 1993; TEIXEIRA, 2011).

Figura 6. Processo de esterificação dos ácidos graxos.



Fonte: RAMOS (2011).

A Figura 6 mostra o mecanismo de esterificação de ácidos graxos, onde R e R₁ representam, respectivamente, as cadeias carbônicas hidrofóbicas do ácido graxo e do álcool.

O mecanismo mostra que a protonação do grupo carbonila do ácido que leva à formação um carbocátion, que posteriormente sofre um ataque nucleofílico do álcool R1-OH, produzindo um intermediário tetraédrico que, por sua vez, elimina água e leva à formação do éster e à regeneração do catalisador H⁺ (RAMOS, 2011).

Tendo em vista as vantagens da reação de esterificação, vários pesquisadores vêm estudando o emprego da esterificação na produção de biodiesel, obtendo bons resultados, como: Lima e colaboradores (LIMA, et al., 2017) estudaram a esterificação do ácido oleico com metanol, produzindo oleato de metila que pode ser empregado como biodiesel, utilizando membranas poliméricas de polissulfona (PSF) e poliestireno sulfonado (PSS) como catalisador, com 4 horas de reação a 100 °C. A eficiência da esterificação foi de 95,8 %.

Sobreira (SOBREIRA, 2016) avaliou a atividade catalítica do Poli(1-feniletileno) (PS) e do Poli(1-cloroetileno) (PVC) sulfonado na esterificação metílica do ácido oleico. Atingindo um grau de conversão superior a 90% para todos os polímeros estudados em 6 horas de reação.

2.4 Catálise

Para a produção de biodiesel, os catalisadores são fundamentais, pois sua utilização apresenta um importante papel na melhoria da taxa de reação, atuam de forma a diminuir a energia necessária para que a reação ocorra, o que contribui para diminuir o tempo da reação, além, também, de auxiliar na obtenção de melhores rendimentos reacionais em determinadas condições de trabalho. Os catalisadores homogêneos e heterogêneos são os mais reportados pela literatura, onde o primeiro forma uma única fase com os reagentes e o segundo se apresenta numa fase diferente (MENEZES, 2010; VIEIRA, 2011).

Materiais poliméricos funcionais dispersos ou ancorados como catalisadores ácidos sólidos estão sendo estudados no intuito de substituir os ácidos líquidos, que são altamente corrosivos (CHOUHAN; SARMA, 2011).

2.4.1 Catálise Homogênea

O biodiesel, atualmente é produzido usando catalisador de base homogênea, tais como alcóxido de metais alcalinos, hidróxidos, carbonatos de sódio ou potássio. Os catalisadores em fase homogênea têm sido usados nas indústrias por apresentarem operações modestas, alcançarem alta conversão em tempo mínimo, alta atividade catalítica, serem amplamente disponível e econômico (ABBASZAADEH et al., 2012). Entretanto, os catalisadores homogêneos, podem apresentar problemas como, a necessidade de etapas de separação; toxicidade; corrosão de equipamentos; poluição; geração de efluentes; dificuldade na remoção do catalisador, causando perda de biodiesel em função da lavagem com água para recuperação do catalisador (CHEN et al., 2015).

No processamento dos triglicerídeos para produção de biodiesel, uma das alternativas é a catálise ácida homogênea. Os principais catalisadores ácidos para o processo de transesterificação são ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido sulfônico. A catálise ácida conduz a elevados rendimentos em ésteres alquílicos, mas as reações são lentas, sendo necessárias temperaturas elevadas (acima dos 100°C) e mais de 3 horas de reação (ANDRIJANTO, 2012). Contudo, a transesterificação ácida é uma excelente via para se produzir biodiesel, a partir de matéria-prima com elevada quantidade de ácidos graxos livres. Porém surgem novos problemas, como oscitados anteriormente, difíceis separação, reutilização, problemas ambientais e de corrosão (VIEIRA, 2011).

Os catalisadores alcalinos são mais atrativos no ponto de vista industrial por serem menos corrosivos que os ácidos. Contudo, na presença de ácidos graxos livres e de água ocorre a formação de sabões. O sabão provoca um aumento da viscosidade no produto final, ocorre à formação de géis que reduz o rendimento e torna os processos de decantação e purificação onerosos e difíceis. Além disso, a presença do sabão provoca a hidrólise dos ésteres alquil, catalisadas pela base, formando ácidos graxos livres e reduzindo a eficiência de produção do biodiesel (ABBASZAADEH et al., 2012; RAMOS, 2011).

2.4.2 Catalise Heterogênea

Um caminho alternativo desse trabalho para melhorar o processo de produção e separação do biodiesel é buscar o uso de catalisadores heterogêneos que possam ser removidos e reutilizados sem provocar reações secundárias ou dificuldades no processo de separação do biodiesel.

Os catalisadores heterogêneos apresentam uma série de vantagens em relação aos catalisadores homogêneos. Entre elas, a facilidade de separação do produto da reação, a obtenção de produtos com alto grau de pureza, a facilidade de regeneração e a possibilidade de reutilização dos sólidos. Além disso, não são corrosivos e não exigem uma etapa de lavagem do produto, não produzem sabões por neutralização dos ácidos graxos livres e saponificação dos triglicerídeos, representando uma menor geração de resíduos ao final do processo (CORREIA et al., 2015; MACHADO, 2013). No entanto, os catalisadores heterogêneos ainda requerem condições extremas em relação ao rendimento e ao tempo da reação, quando comparados aos catalisadores homogêneos (ABBASZADEH et al., 2012).

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.

Doyle e Colaboradores (DOYLE et al., 2016) utilizaram o zeólito preparado a partir de caulim como catalisador para a esterificação do ácido oléico em etanol, em 1 hora de reação obteve 85% de eficiência.

Materiais poliméricos funcionais, tais como microesferas e membranas, dispersas ou ancoradas como catalisadores ácidos sólidos (catálise heterogênea) poderiam superar as deficiências e substituir os ácidos líquidos. Assim poderiam ser facilmente retirados da mistura reacional e reutilizados, além de reduzir substancialmente a corrosão de equipamentos (BENTO, 2013).

2.5 Materiais Poliméricos

O desenvolvimento de tecnologia relacionada à funcionalização superficial de polímeros tem recebido grande atenção devido a importância do ponto de vista da variedade de materiais que podem ser produzidos e o grande número de funções (KEANE, 2007; ASSUNÇÃO et al., 2005; RODRIGUES et al., 2005; LANDIM et al., 2007).

Materiais poliméricos funcionais, tais como microesferas e membranas, dispersas ou ancoradas como catalisadores ácidos sólidos (catálise heterogênea) poderiam superar as deficiências e substituir os ácidos líquidos. Assim poderiam ser facilmente retirados da mistura reacional e reutilizados, além de reduzir substancialmente a corrosão de equipamento (BENTO, 2013). Apesar das várias vantagens que os catalisadores sólidos apresentam, estudos apontam que a estrutura e textura interferem diretamente na seletividade da reação,

influenciando na adsorção e absorção seletiva dos reagentes e produtos (BENTO, 2013; KEANE, 2007).

Por estes motivos, o estudo de novos materiais micro e nanoestruturados, com morfologias diversificadas, atuando como catalisadores sólidos, tais como microesferas e membranas preparadas por eletrofiação, são materiais com potencial para produção de biodiesel, com a finalidade de aumentar a eficiência da produção de biodiesel e reduzir os problemas encontrados nos processos em que membranas convencionais são empregadas como catalisadores heterogêneos. (BENTO, 2013; OZDEMIR et al., 2006; ASSUNÇÃO et al., 2005).

Em várias aplicações industriais, propriedades como adesão, molhabilidade, transparência e biocompatibilidade, são muito desejáveis uma vez que a maior parte das matrizes poliméricas convencionais são hidrofóbicas e inertes. Várias técnicas são empregadas na modificação de polímeros e as mais comuns envolvem o uso de reações químicas, tratamento com descargas elétricas, tratamentos térmicos entre outros (ASSUNÇÃO, et al., 2005).

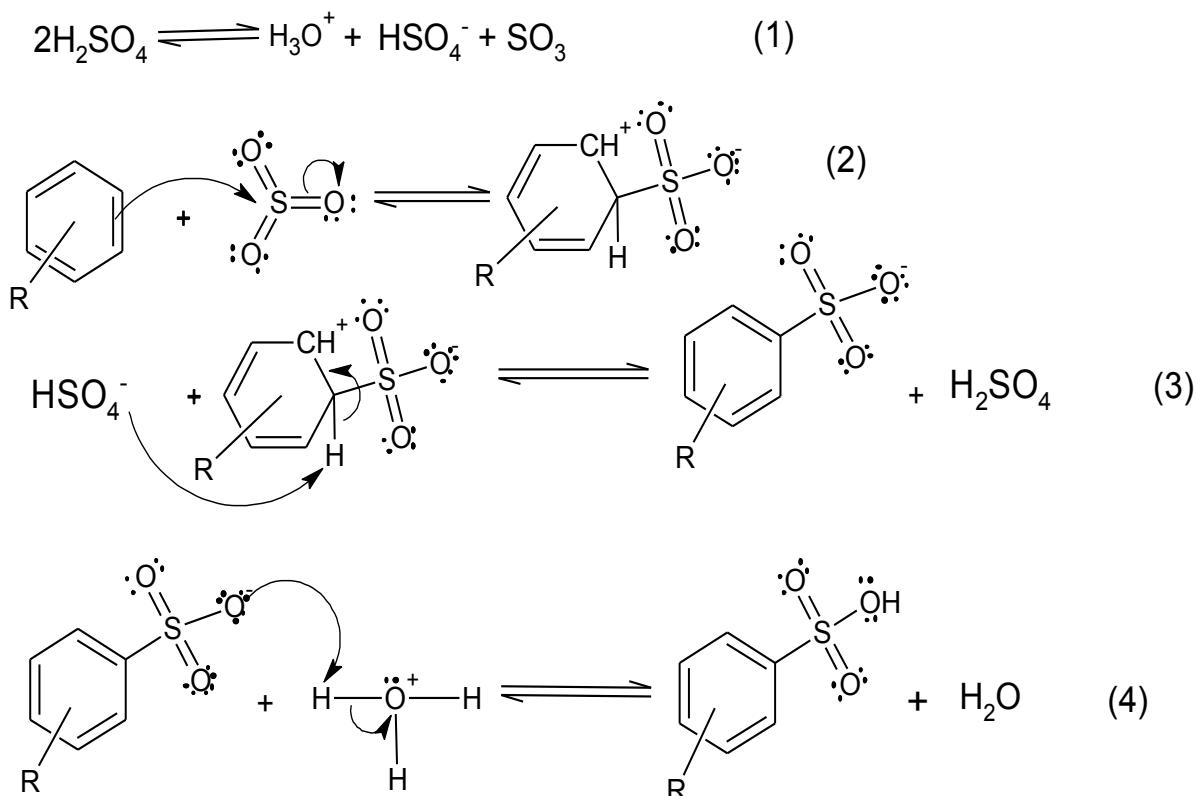
Dentre as técnicas empregadas, as reações químicas estão entre os processos mais comuns sendo que a sulfonação é um dos procedimentos mais empregados e de maior eficiência, uma vez que muda a superfície antes hidrofóbica para uma superfície hidrofílica pela introdução dos grupos sulfônicos. Um dos aspectos importantes relativos à sulfonação é a possibilidade de criar membranas iônicas altamente condutoras (MACHADO et al., 2010).

2.5.1 Sulfonação

A modificação química pelo método de sulfonação tem se mostrado um caminho adequado para modificação de polímeros com anéis aromáticos em sua cadeia principal, a fim de obter propriedades hidrofílicas desejáveis em muitas aplicações, tais como materiais de troca iônica, membranas de osmose reversa, nanofiltração, microfiltração, assim como membranas trocadoras de prótons para a aplicação em células a combustível (PERES et al., 2007).

A sulfonação consiste na reação de substituição para ligar um grupo SO_3H (grupo sulfônico) na molécula de interesse. Essa substituição ocorre formando-se uma ligação entre o grupo sulfônico e um carbono da estrutura. A figura 7 está representando um mecanismo proposto para a sulfonação do anel aromático.

Figura 7. Mecanismo proposto para a sulfonação do anel aromático.



Adaptado: SOLOMOS (2002).

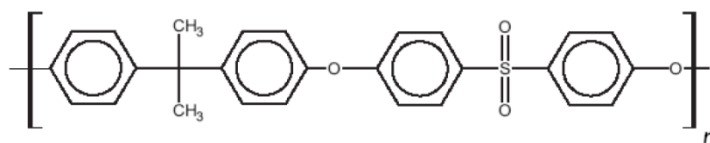
Na etapa (1) do mecanismo proposto para sulfonação do anel aromático ocorre a dissociação do ácido sulfúrico, em seguida, na etapa (2) o mecanismo de reação do anel aromático e nas etapas (3 e 4) substituição eletrofílica aromática.

Os agentes sulfonantes podem ser o ácido sulfúrico (H_2SO_4), trióxido de enxofre (SO_3) ou ainda derivados desses dois compostos como acil ou alquil sulfatos (Ex. $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4$), ácido clorosulfônico (HClO_3S), dióxido de enxofre (SO_2), sulfitos (R_2SO_3) e ácido sulfídrico (H_2S) (STIRTON, 1940; KUČERA, 1998).

2.5.2 Modificação química da Polissulfona (PSO)

A polissulfona (PSO) é um polímero termoplástico molecular amorfo formado por dois monômeros: bisfenol- A e difenilsulfona. 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). A estrutura do polímero é mostrada na Figura 8.

Figura 8. Estrutura química da Polissulfona (PSO).



Fonte: SANTOS (2011).

Este polímero apresenta como principais propriedades a excelente resistência mecânica, boa estabilidade térmica, sua temperatura de transição vítrea é de 185°C, sendo relativamente inerte apresentando elevada resistência à hidrólise e à oxidação, em altas temperaturas, mantém suas propriedades elétricas inalteradas (LU et al., 2005). A Polissulfona possui caráter hidrofóbico e é um polímero de características predominantemente amorfas (ANADÃO et al., 2009).

Na indústria a Polissulfona pode ser empregada em vários dispositivos: Conectores, corpos de bobinas, isoladores de alta frequência, soquetes de lâmpadas, tampas de proteção de contato e entradas de antena. Considerando a elevada resistência e o caráter inerte, este polímero pode ser eficientemente modificado para atuar como matriz polimérica em processo de catálise heterogênea, conforme proposta neste trabalho.

A Polissulfona é solúvel em uma série de solventes orgânicos e polares apróticos como é o caso da N-metil pirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF) e adimetilacetamida (DMAc) (LU et al., 2005).

A sulfonação da Polissulfona, em geral na literatura é realizada com a introdução dos grupos sulfônicos. A sulfonação da PSO usando trióxido de enxofre com trietilfosfato foi relatado no trabalho de O’Gara e colaboradores (O’GARA et al., 1987) e o ácido clorossulfônico foi utilizado para sulfonação da polissulfona por Thang, Blanco e Hasiotis (THANG, et al., 2014; BLANCO et al., 2002; HASIOTIS et al., 2001). Neste trabalho, foi investigado o emprego do ácido sulfúrico e ácido sulfúrico fumegante como agente sulfonante. O ácido sulfúrico mesmo sendo um agente menos efetivo que os materiais citados anteriormente têm como vantagem o baixo custo e a possibilidade de recuperação. Diante do exposto, neste trabalho a Polissulfona sulfonada foi preparada em reação com ácido sulfúrico e ácido sulfúrico fumegante visando à produção de materiais para atuar como catalisadores ácidos na produção ésteres metílicos de ácidos graxos.

3 OBJETIVO

3.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para reações de esterificação baseado na modificação química da matriz polimérica Polissulfona (PSO) através da inserção de grupos sulfônicos ácidos.

3.2 Objetivos Específicos

- ✓ Realizar a modificação química da Polissulfona com ácido sulfúrico concentrado, através da modificação da razão polímero: ácido sulfúrico e da temperatura reacional;
- ✓ Identificar através da técnica espectroscopia na região do infravermelho a modificação química da polissulfona;
- ✓ Determinar o teor de grupos ácidos no polímero produzido;
- ✓ Caracterizar o material produzido quanto a propriedades térmicas usando calorimetria exploratória diferencial;
- ✓ Avaliar a morfologia dos polímeros produzidos por microscopia eletrônica de varredura;
- ✓ Avaliar a atividade catalítica do polímero quimicamente modificado através da reação de esterificação do ácido oleico com metanol usando as técnicas espectroscopia na região do infravermelho e cromatografia gasosa para identificar a formação do oleato de metila, assim como sua conversão.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e métodos

Para o preparo da polissulfona sulfonada foram empregados reagentes e solventes informados a seguir: Polissulfona, massa molar $37.000 \text{ g mol}^{-1}$ (Sigma – Aldrich), Dimetilformamida (Merck) 99.5%; ácido sulfúrico 98% PA ACS (Vetec); ácido sulfúrico fumegante, 65% de SO_3 livre (Sigma – Aldrich).

Para a reação de esterificação: ácido oleico 90% (Sigma – Aldrich) e Metanol 99,0 % (Synth).

4.2 Obtenção de Catalisadores Sulfônicos

4.2.1 Sulfonação da Polissulfona

A modificação química da polissulfona (PSO) foi realizada através de reações do polímero com ácido sulfúrico concentrado (98% m/m) ou ácido sulfúrico fumegante, 65% de grupos SO_3 livres. Para a realização da reação, o polímero PSO 0,5 g, foi inicialmente dissolvido em 5,0 mL de N,N-Dimetilformamida sob agitação magnética. Após completa dissolução da PSO, o ácido sulfúrico (concentrado ou fumegante) foi adicionado lentamente sob agitação. O sistema foi mantido sob agitação por 30 minutos quando o sólido formado foi lavado até pH igual 5,0 e finalmente seco em estufa a 80°C por 24 horas. As quantidades de ácido sulfúrico e a temperatura da reação foram modificados de acordo com os dados apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Condições utilizadas na reação de sulfonação da PSO.

AMOSTRA	PSO (g)	H_2SO_4 98% (mL)	H_2SO_4 65% SO_3 (mL)	T ($^\circ\text{C}$)
PSO	0,500	-----	-----	-----
PSOS1	0,500	2,0	0,0	25
PSOS2	0,500	4,0	0,0	25
PSOS3	0,500	8,0	0,0	25
PSOS4	0,500	8,0	0,0	60
PSOS5	0,500	8,0	0,0	120
PSOS6	0,500	0,0	8,0	25

Fonte: O autor.

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

Os espectros de absorção na região do infravermelho, para cada amostra, foram obtidos em um espectrofotômetro da marca Agilent Technologies, Modelo Cary 630 FTIR, com cristal diamante de ATR (do inglês “Attenuated Total Reflectance”). Os dados foram obtidos com resolução de 4 cm^{-1} , 140 varreduras no intervalo de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} . As análises foram realizadas no Laboratório de Equipamentos Multiusuários da Universidade Federal de Uberlândia, Campus Pontal – LEMUP.

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Com o objetivo de analisar a morfologia dos polímeros sulfonados, foram obtidas as imagens de microscopia eletrônica de varredura em um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo VEGA3, TESCAN, operando a 10 kV. As amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro em uma metalizadora para carbono e ouro modelo Quorum QR 150ES e analisadas quanto à superfície. Os ensaios foram realizados no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ-UFU).

4.1.4 Capacidade de Troca Iônica (CTI)

A capacidade de troca iônica indica a número de miliequivalentes de íons trocados entre uma solução e 1 g do material sólido. A capacidade de troca iônica pode ser determinada por análise titulométrica e calculada a partir da **Equação 1**.

$$CTI = \frac{M_{NaOH} \times V_{NaOH}}{M_s} \quad (1)$$

Onde: M é a molaridade da solução padrão de NaOH (mol L^{-1}), V é o volume da solução necessário para neutralizar a solução ácida (mL) e M_s é a massa da amostra seca (g).

Para a determinação da CTI, foram pesados entre 0,1 g a 0,2 g do polímero que foram adicionados em béqueres contendo 20 mL de uma solução de NaCl ($1,00\text{ mol L}^{-1}$) durante 24 horas. Decorridas às 24 horas, as soluções remanescentes foram tituladas com uma solução padrão de NaOH ($0,0212\text{ mol L}^{-1}$). Sendo todo o procedimento realizado em triplicata.

4.1.5 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

As propriedades térmicas das amostras de PSO e PSOS foram analisadas por Calorimetria Exploratória Diferencial através do emprego de um equipamento de DSC da TA Instruments, modelo DSC-25. Cerca de 6 mg de cada amostra em cadinhos de alumínio foram analisadas em um na taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, de 25 a $230\text{ }^{\circ}\text{C}$, em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Equipamentos Multiusuários da Universidade Federal de Uberlândia, Campus Pontal – LEMUP.

4.1.6 Análise termogravimétrica – TGA.

A estabilidade térmica das amostras assim como eventos que levam a mudança da massa da amostra com o aumento de temperatura foram avaliados através da análise térmica. Os ensaios foram realizados em um Analisador Termogravimétrico, modelo TGA 55, da TA Instruments. Em cada ensaio, cerca de 6 mg de catalisador foi aquecida em porta amostra de platina de alta temperatura (Pt-HT) de 25 até $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, na razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio em fluxo de $60\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Equipamentos Multiusuários da Universidade Federal de Uberlândia, Campus Pontal – LEMUP.

4.2 Esterificação do ácido oleico com metano usando catálise heterogênea.

4.2.1 Conversão do ácido oleico em ésteres metílicos

Realizaram-se as reações de esterificação do ácido oleico com metanol. Em todas as reações, utilizou-se como catalisador as amostras PSO; PSOS1 a 6. Os experimentos foram conduzidos em sistema de refluxo com balão de três bocas a temperatura 100°C em banho de óleo. O sistema foi vedado e mantido sob agitação em um agitador magnético.

As condições reacionais realizadas neste trabalho foram adaptadas de trabalhos anteriores (SOBREIRA, 2017). Neste caso, foi empregado a razão molar ácido oleico: metanol (1:10), 5 % (m/m) de catalisador e a temperatura de reação de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. A reação foi acompanhada por 6 horas sendo retiradas alíquotas de tempos em tempos (30, 60,

120,180,240,300 e 360 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.

O produto da reação foi avaliado por espectroscopia na região do infravermelho e por cromatografia gasosa por detecção por ionização de chama - FID.

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

A presença de grupos químicos funcionais que serão avaliados no ácido oleico e oleato de metila, produto da reação de esterificação, foi avaliada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Para avaliar a ocorrência da reação, algumas gotas da mistura reacional foram inseridas no cristal de ATR (do inglês “Attenuated Total Reflectance”) e analisadas em um espectrofotômetro de absorção no infravermelho da marca Agilent Technologies, Modelo Cary 630 FTIR. Os espectros foram registrados no intervalo de 4000 a 650cm^{-1} com resolução espectral de 4cm^{-1} e 140 varreduras.

4.2.3 Cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama (GC-FID)

As análises dos produtos da reação de esterificação do ácido oleico foram realizadas em um cromatógrafo a gás da marca Thermo[®], modelo Focus CG. As condições do ensaio realizado foram: Temperatura do forno da coluna: isoterma a $190\text{ }^{\circ}\text{C}$; injeção Split, com divisão de fluxo 1:10 e temperatura de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$; detecção por ionização em chama, com temperatura do detector a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$; injeção de $1\text{ }\mu\text{L}$ de amostra; tempo total de análise de cada amostra de 5 min. Para a análise em questão foi utilizada uma 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.

4.2.3.1 Construção da curva analítica do oleato de metila

Uma solução estoque de oleato de metila (OM) a $100\text{ }\mu\text{LmL}^{-1}$ 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} .

As concentrações das soluções de oleato de metila empregadas na construção da curva analítica são apresentadas na Tabela 3.

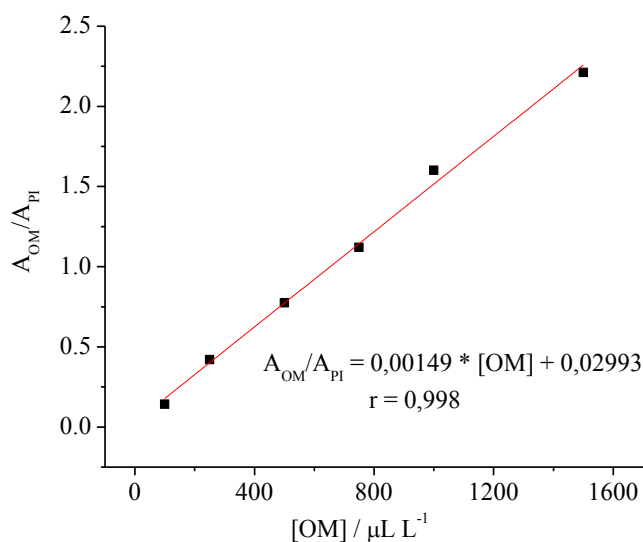
Tabela 3. Dados para construção da curva analítica do Oleato de Metila.

[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: O autor

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 apresentado na Figura (9).

Figura 9. Curva analítica para o Oleato de Metila, empregando o método de calibração por padrão interno. Padrão interno: heptadecanoato de metila.



Fonte: O autor

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação da modificação química da Polissulfona(PSO)

Neste trabalho, o polímero polissulfona (PSO) foi escolhido como suporte e catalisador para reações de esterificação, devido a dois aspectos fundamentais: i) a elevada estabilidade térmica que permite seu uso em diversos ciclos sem alterações significativas da matriz e ii) devido ao fato que este polímero sem modificação apresenta pequena atividade para reação de esterificação do ácido oleico, fato observado no trabalho de LIMA (2018). A atividade catalítica dos catalisadores heterogêneos em reações de esterificação aumenta com o aumento do número de grupos ácidos, condição que não é encontrada na polissulfona não modificada. Portanto, o comportamento observado por LIMA (2018) não é usual para este polímero. WANG *et al* (2007), observaram que na produção de um catalisador a base de carbono mesoporoso sulfonado, que a capacidade catalítica não está apenas associada ao número de grupos ácidos, mas também a outras interações intermoleculares do catalisador com reagentes e produtos da reação. Considerando a ação já observada para as membranas de polissulfona e a possibilidade sulfonar o polímero de forma a criar um efeito sinérgico na catálise de algumas reações, neste trabalho a PSO foi modificada em reações com ácido sulfúrico concentrado e ácido sulfúrico fumegante 65% de SO₃.

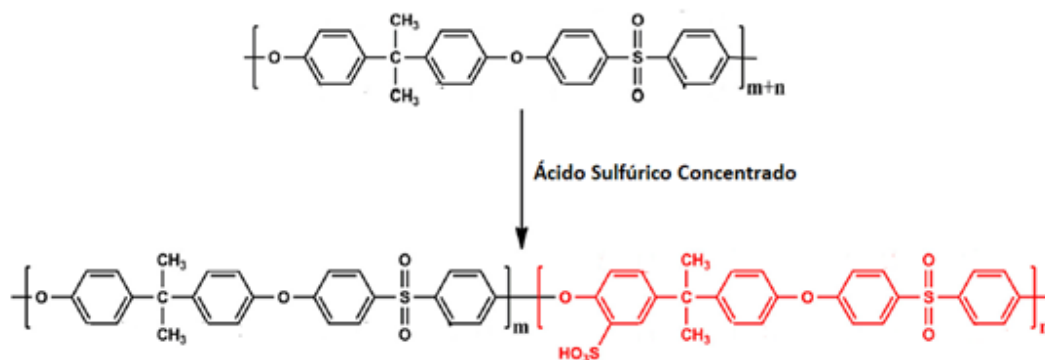
A PSO é um polímero que pode ser modificado quimicamente devido à presença de anéis aromáticos que podem sofrer reações de substituição eletrofílica. A sulfonação é uma reação química na qual o átomo de hidrogênio é substituído por grupo ácido sulfônico (-SO₃H). Nesta reação, com o emprego do ácido sulfúrico 98% e ácido sulfúrico fumegante como agente sulfonante, o grupo SO₃ é o eletrofilo para substituição do anel aromático (TROTA *et al.*, 1998). A substituição ocorre através do ataque eletrofílico na posição *meta* do anel benzênico aromático pelo ácido sulfúrico.

Na prática a reação de sulfonação da polissulfona ocorre predominantemente no anel aromático ligado ao carbono quaternário e a reação sofre com o impedimento estérico.

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 a não solubilização da matriz polimérica no meio graxo (VLNIESKA, 2013).

A Figura 10, apresenta a estrutura da estrutura da PSO e da Polissulfona sulfonada (PSOS) após a reação de sulfonação.

Figura 10. Estrutura da PSO após a reação de sulfonação.



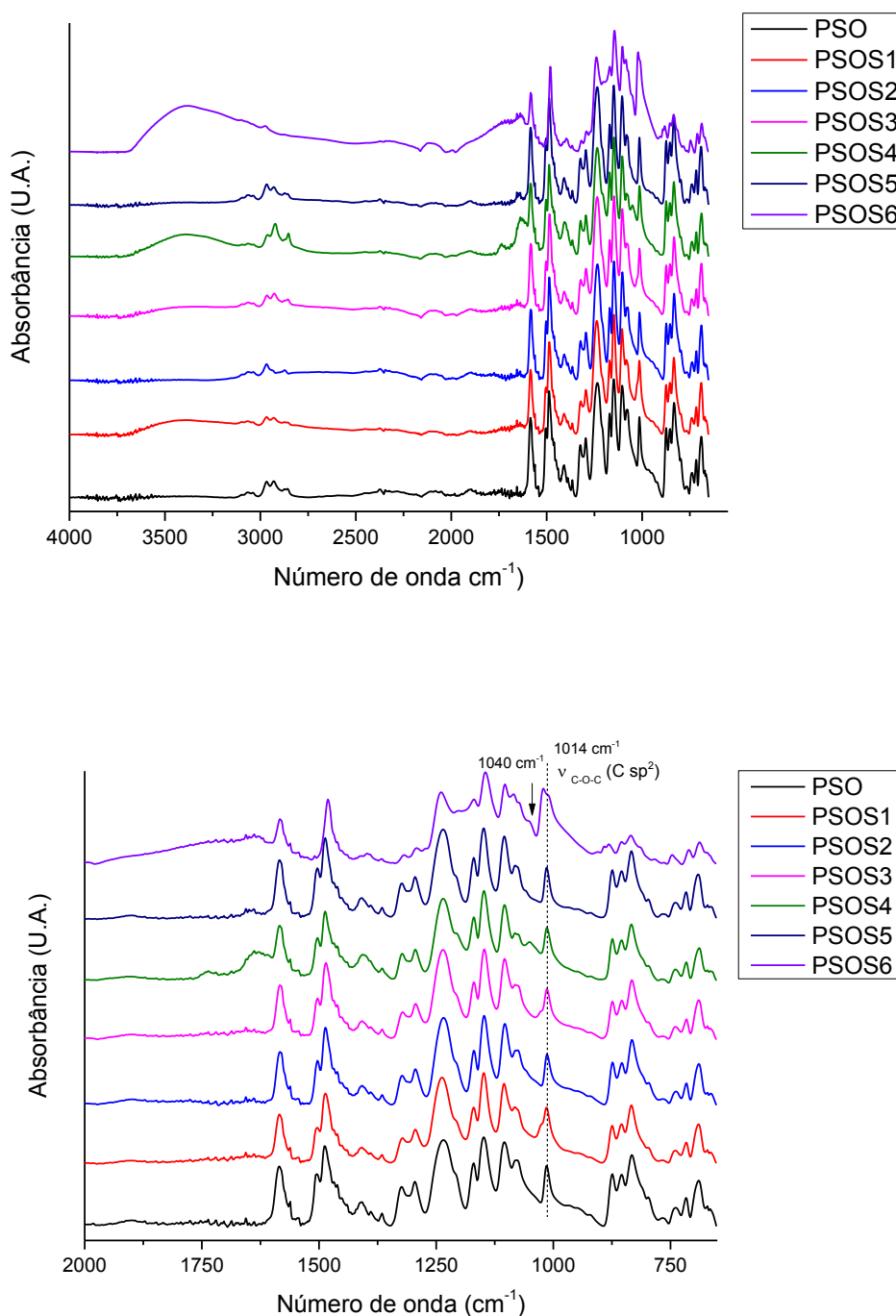
Adaptado: TANG et al., (2014).

Devido à estrutura da PSO, a reação de sulfonação pode, dependendo do tipo de agente sulfonante e das condições reacionais, a reação de sulfonação pode não ocorrer ou ocorrer com baixo grau de extensão. Ainda é importante ressaltar que devido ao efeito retirador de elétrons do anel aromático produzido pelo grupo sulfona, a sulfonação deve ocorrer predominantemente nos anéis aromáticos ligados no carbono quaternário conforme pode ser observado na Figura 10.

Para confirmar a sulfonação da PSO, o produto da reação foi avaliado pela técnica espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Os espectros obtidos estão apresentados na Figura 11(a) e (b).

A Figura 11(a) apresenta os espectros na região do infravermelho, registrados entre 4000 a 600 cm^{-1} . Para a PSO original, na região entre 4000 e 2000 cm^{-1} , observam-se os picos na região entre 3050 a 2850 cm^{-1} , atribuídos ao estiramento da ligação C – H dos anéis aromáticos, carbono sp^2 (3050 cm^{-1}) e C-H de carbono sp^3 (2963, 2925 e 2860 cm^{-1}). Na região de identidade, entre 2000 a 650 cm^{-1} , observa-se também as bandas características dapolissulfona em 1140 cm^{-1} , referente ao estiramento simétrico do grupo sulfona; em 1242 cm^{-1} , do estiramento C – O, de éter aromático; em 1014 cm^{-1} atribuído ao estiramento da unidade de difenil éter; em 1585 cm^{-1} , referentes ao estiramento C=C dos aromáticos; em 1015 cm^{-1} , referente a estiramento C-O assimétrico e em 714 cm^{-1} e em 835 cm^{-1} , referente à vibração molecular tipo rocking da ligação C-H nos anéis aromáticos (FERNANDES et al., 2018; YEH et al., 2004).

Figura 11. Espectro de infravermelho das amostras de PSO e PSOS1, PSOS2, PSOS3, PSOS4 após o processo de sulfonação. Região entre 4000 a 650 cm^{-1} (a); A ampliação no espectro das regiões 2000 a 650 cm^{-1} (b).



Fonte: O autor.

A modificação da PSO pode ser observada na região entre 4000 – 2500 cm^{-1} através do aparecimento de uma banda larga em aproximadamente 3500 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação O – H do grupo sulfônico (HERERO, et al., 2014), o aparecimento de uma banda

em 1645 cm^{-1} , de maneira indireta associada à deformação da molécula de água adsorvida no polímero modificado. Essas mudanças podem ser observadas para as amostras PSOS4 e PSOS6 com maior intensidade e em menor grau para as amostras PSOS1 e PSOS3. É importante ressaltar que a presença desta banda não confirma definitivamente a sulfonação da reação, uma vez que a presença de umidade no material poderia também levar ao aparecimento desta banda.

Para avaliar as modificações os espectros foram analisados na região entre 2000 a 650 cm^{-1} , conforme pode ser observado na Figura 11(b). As mudanças observadas entre 1010 a 1050 cm^{-1} estão atribuídas a sulfonação da amostra. Espera-se que a banda em 1014 cm^{-1} , presente no espectro da PSO, seja duplicada para a amostra sulfonada, ou tenha um aumento na largura a meia altura aliado esta modificação a presença do ombro em 1040 cm^{-1} é uma indicação de que a sulfonação foi efetiva. Estes detalhes podem ser observados para a amostra PSOS4 e para a PSOS6 com maior efetividade. A análise dos espectros na região do infravermelho confirma a sulfonação mas indicam também que essa foi pouco efetiva para as amostras tratadas com ácido sulfúrico concentrado e mais efetiva com ácido sulfúrico fumegante, uma vez que este reagente possui cerca de 65% de SO_3 livre.

Considerando a aplicação do polímero modificado como catalisador ácido em reações de esterificação, foi avaliada a capacidade de troca iônica (CTI) da PSO e dos polímeros modificados. A capacidade de troca iônica (CTI) apresentada na Tabela 4 indica o número de grupos ácidos presentes no polímero funcionalizado que são trocados entre o polímero e uma solução aquosa iônica.

Tabela 4. Capacidade de troca iônica do PSO e PSOS.

Polímero	CTI (meqg⁻¹)
PSO	0
PSOS1	$0,17 \pm 0,0324$
PSOS2	$0,20 \pm 0,0214$
PSOS3	$0,26 \pm 0,0391$
PSOS4	$0,29 \pm 0,0115$
PSOS5	$0,35 \pm 0,0434$
PSOS6	$0,43 \pm 0,0138$

Fonte: O autor

Os valores de CTI encontrados para os polímeros sulfonados neste trabalho ficaram entre $0,17$ a $0,43\text{ meqg}^{-1}$. Observa-se o aumento muito pequeno considerando o desvio padrão

observado para as amostras PSOS 1 a 4. Observa-se um pequeno aumento para as amostras PSOS5 e PSOS6.

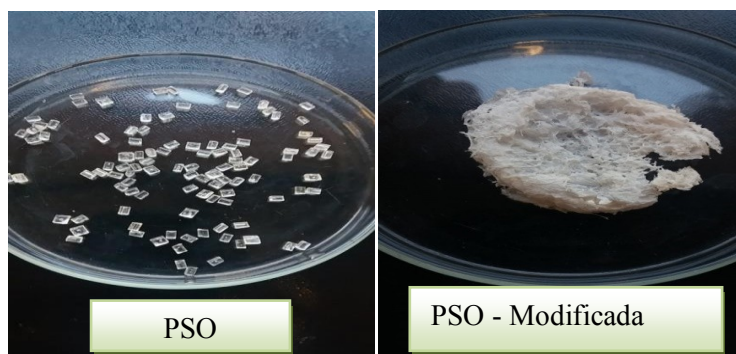
Os valores obtidos são inferiores aos observados para maioria dos polímeros sulfonados encontrados na literatura, o policarbonato sulfonado com trióxido de enxofre em torno de 0,58 meq/g (SMITHA, et al., 2003) e a polissulfona sulfonada por ácido clorossulfônico em torno de 0,53 meq/g a 1,19 meq/g (LUFRANO, et al., 1999). Para modificação das polissulfonas são empregados agentes sulfonantes mais efetivos em vários trabalhos que elevam o grau de sulfonação e também a capacidade de troca iônica. Entretanto, a escolha de empregar o ácido sulfúrico neste trabalho visa tornar o processo mais acessível e barato com a recuperação do ácido sulfúrico utilizado na síntese e do catalisador depois da reação de esterificação. Os resultados mostram uma melhora na CTI para a amostra PSOS6, muito provavelmente devido a presença de elevada porcentagem de SO_3 livre.

5.2 Caracterização dos polímeros PSO e da PSOS

5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

O aspecto físico dos polímeros obtidos através do processo de sulfonação da polissulfona utilizando ácido sulfúrico concentrado como agente sulfonante, pode ser observado na Figura 12. A estrutura da polissulfona sulfonada observada é resultante da reorganização do polímero após precipitação e provavelmente do contato deste com o ácido sulfúrico.

Figura 12. Polissulfona (PSO) e Polissulfona sulfonada (PSOS).



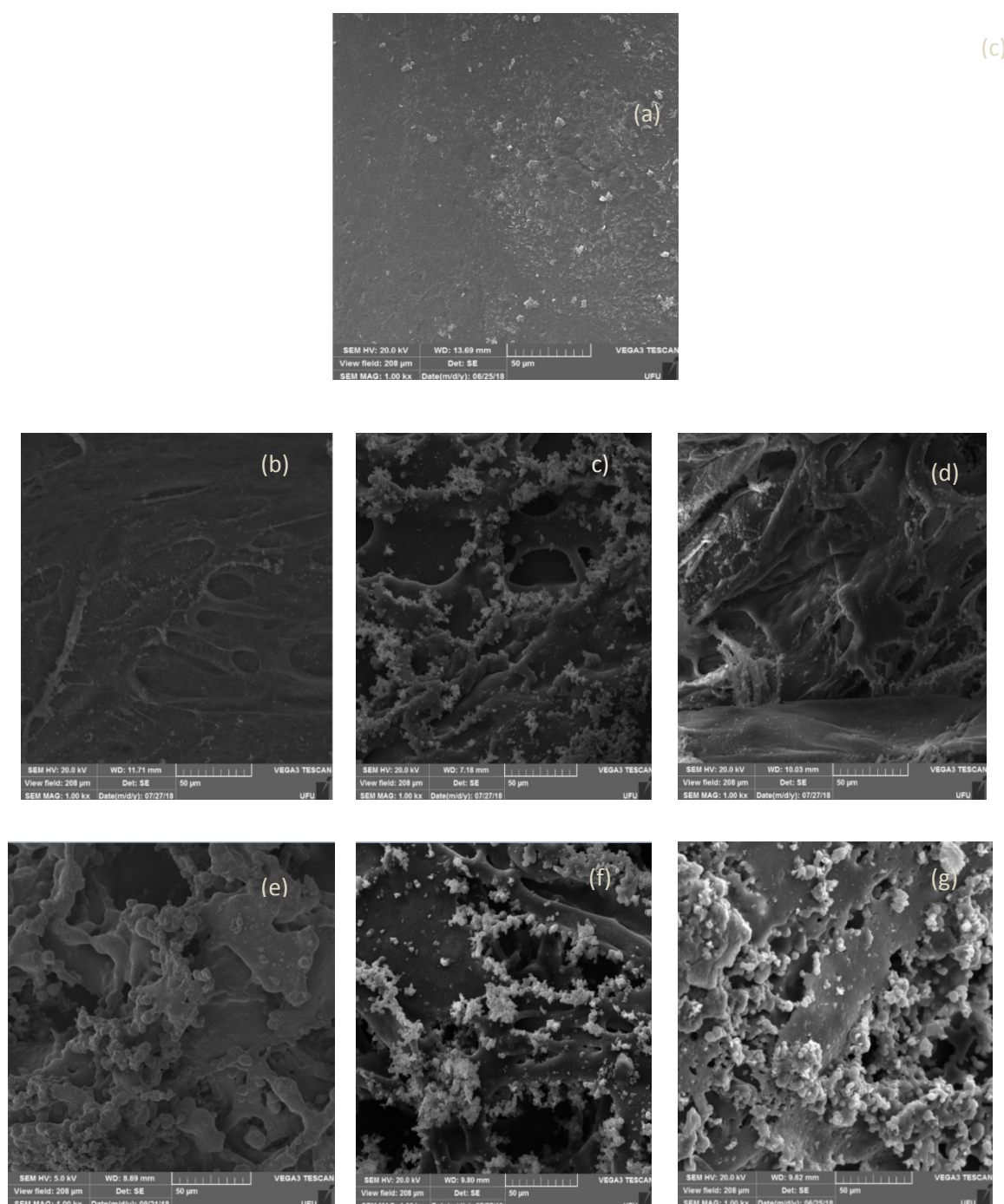
Fonte: O autor.

A re-precipitação da polissulfona depois da sulfonação leva a formação de uma estrutura porosa que pode estar associada a oclusão inicial da água e do ácido sulfúrico no

momento da precipitação. Os processos de lavagem e secagem levam os polímeros a condição observada na Figura 12.

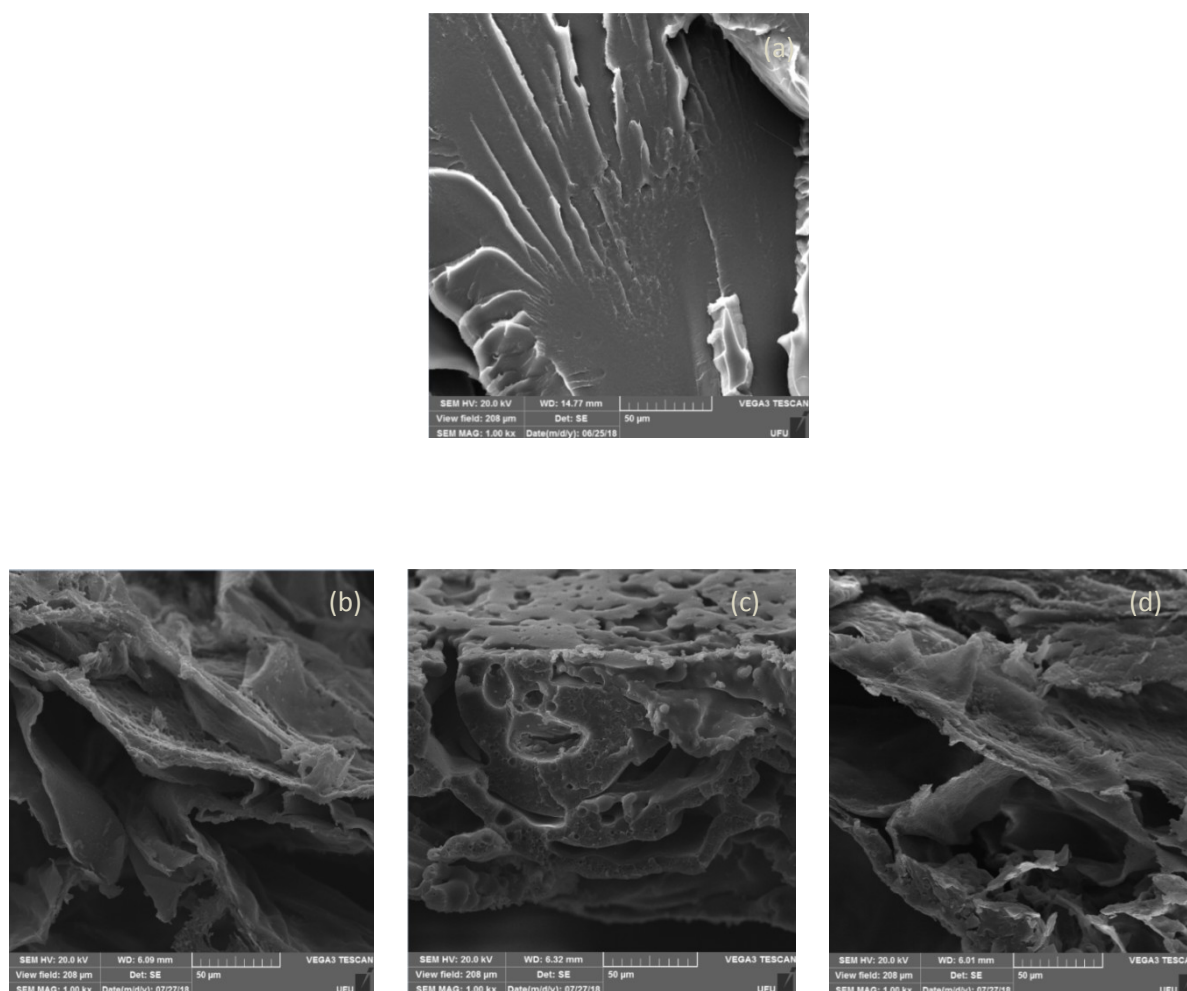
A morfologia dos materiais produzidos em comparação com a polissulfona original pode ser observada nas micrografias de microscopia eletrônica de varredura apresentadas nas Figuras 13 (Superfície das amostras) e 14 (Corte transversal).

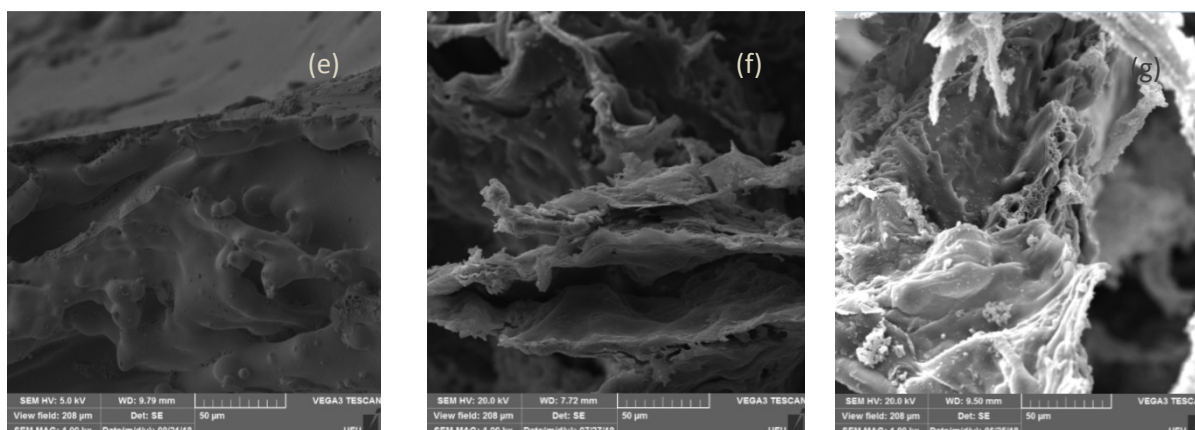
Figura 13. Micrografias de MEV da superfície (x1000) da a) PSO, b) PSOS1, c) PSOS2, d) PSOS3, e) PSOS4, f) PSOS5, g)PSOS6.



Na Figura 13, podem ser observadas as diferenças morfológicas entre a amostra original (PSO) não modificada e as amostras sulfonadas, as diferenças estão de acordo com o grau de ataque do ácido sulfúrico na superfície e modificação química do polímero. Na Fig. 13 (a), observa-se que a PSO original apresenta uma estrutura densa sem poros aparentes. Nas Fig. 13 (b-g) é possível se observar um processo erosivo da estrutura promovido provavelmente pelo ataque do ácido sulfúrico. As amostras PSOS1, PSOS2 e PSOS3, apresentam aparentemente um ataque corrosivo da na superfície. Para as amostras PSOS4, PSOS5 e PSOS6, observa-se maior heterogeneidade estrutural, com regiões em escamas alguns canais e processos promovidos pelo contato com ácido sulfúrico na reação, estes aspectos aliados a agregação e reorganização do polímero em meio aquoso deva a formação das estruturas.

Figura 14. Micrografias de MEV da superfície (x1000) da a) PSO, b) PSOS1, c) PSOS2, d) PSOS3, e) PSOS4, f) PSOS5, g) PSOS6.





O corte transversal das amostras permite investigar a estrutura interna e avaliar a modificação morfológica provocada durante o processo de modificação química. Na Figura 14 pode ser observado, a estrutura densa dos pellets de PSO e a mudança desta estrutura durante o processamento das amostras modificadas que inclui as etapas de dissolução do PSO, sua modificação química, re-precipitação e secagem. As amostras modificadas apresentam estrutura menos densa que o material de partida devido ao processamento a que foram sujeitas durante a modificação química com a formação de camadas de polímeros e regiões de reentrâncias sem polímero fato observado para todas amostras modificadas em maior ou menor grau. As amostras que apresentam a maior modificação em relação ao material original são a PSOS4, PSOS5 e PSOS6, entretanto é nítido tanto na Figura 13 como na 14, que a amostra PSOS6 sofre as maiores modificações.

5.2.2 Caracterização do comportamento térmico da Polissulfona e da Polissulfona Sulfonada

As amostras foram caracterizadas por duas técnicas para avaliação de algumas propriedades térmicas do polímero original e dos polímeros modificados: i) Análise termogravimétrica e ii) Calorimetria Exploratória diferencial.

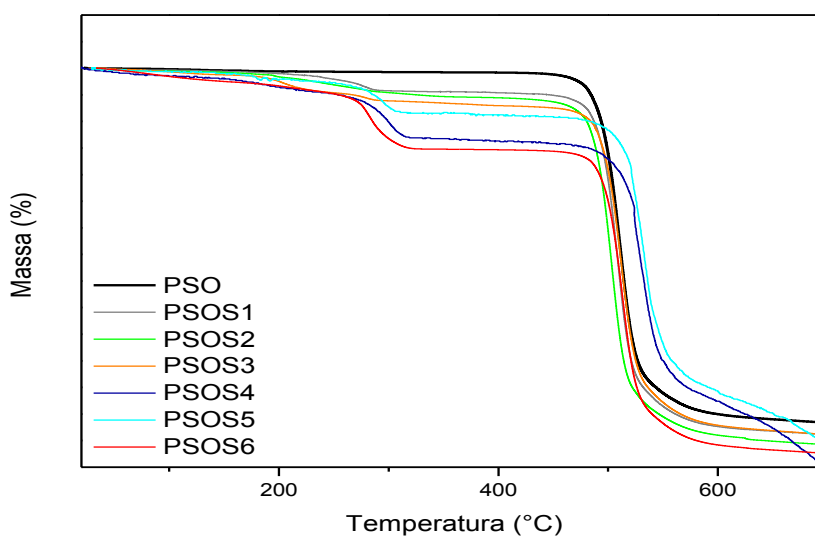
Na análise termogravimétrica, a massa é a propriedade avaliada quando as amostras são submetidas ao aquecimento. Neste trabalho, a análise termogravimetria é empregada para determinar a estabilidade térmica de amostras sulfonadas assim como avaliar a dessorção de solventes que ainda possam estar retidos na estrutura polimérica. Os grupos sulfônicos são particularmente sensíveis ao aumento de temperatura e a diminuição da estabilidade térmica

do material produzido pode estar diretamente relacionada à presença destes, neste caso, este ensaio é um indicativo do grau de modificação química do polímero. Para este estudo as amostras foram aquecidas sob uma taxa controlada em atmosfera inerte no forno.

O PSO é um polímero extremamente estável fato que é confirmado na curva TG, o polímero apresenta um único evento térmico com temperatura *onset* igual a 489,66 °C e resíduo de 33,62% na temperatura de 600 °C.

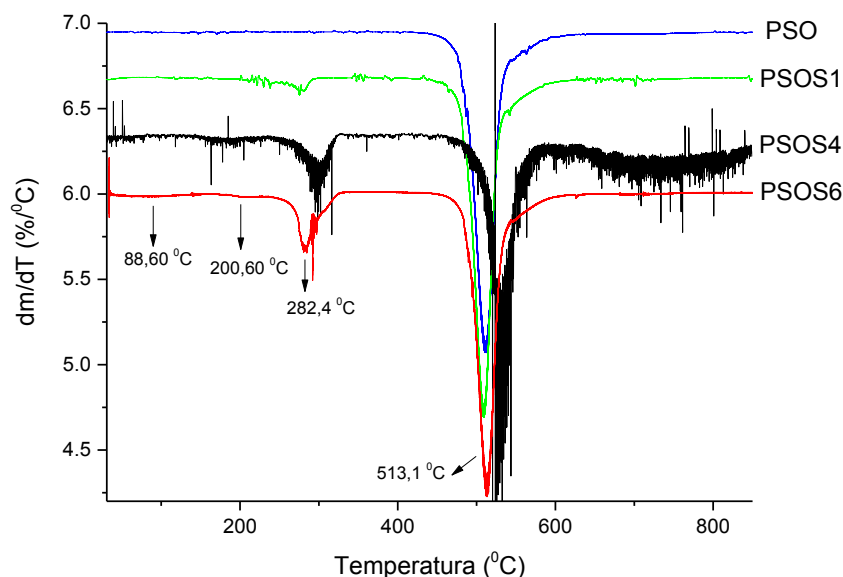
Para os materiais modificados podem ser observados novos eventos que podem estar relacionados ao processamento das amostras e a modificação química dos polímeros.

Figura 15. Curvas TG para PSO e PSOS.



Para avaliar os eventos térmico presentes nas curvas TG das amostras sulfonadas foram analisadas as curvas de primeira derivada da massa com respeito a temperatura, apresentadas na Figura 16.

Figura 16.Curvas DTG para PSO, PSOS1, PSOS4 e PSOS6.

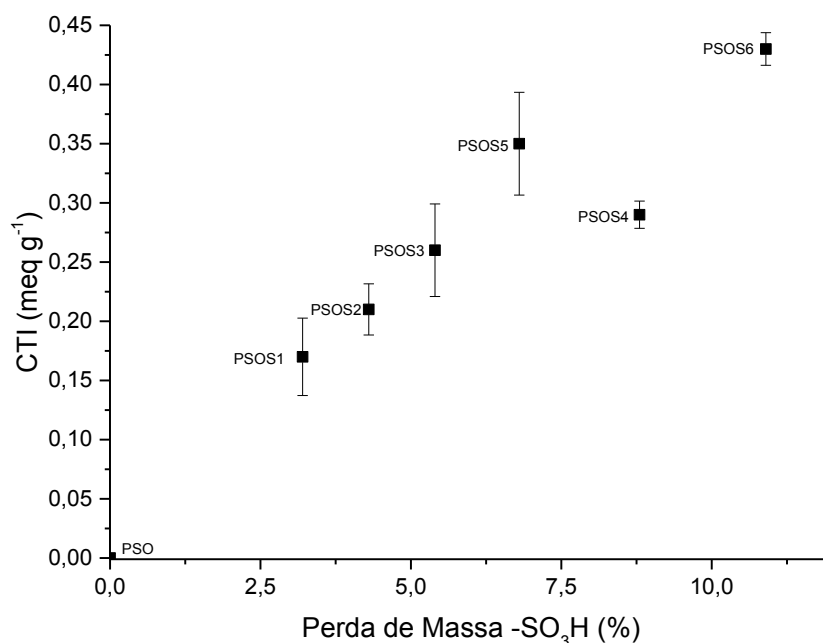


As amostras escolhidas foram aquelas que mostraram o menor (PSOS1) e os maiores graus de modificação (PSOS4 e PSOS6). As curvas de derivada mostram as mudanças observadas no ensaio detalhando os eventos que são difíceis de serem identificados na curva de perda de massa. Para a amostra PSOS1, praticamente não se observa grandes modificações em relação a amostra de PSO original, com apenas 2 eventos nítidos: o primeiro entre 215 a 340 °C, aproximadamente, com uma perda de massa de cerca de 3,2% e o segundo entre 450 a 650 °C, atribuído a degradação da cadeia polimérica principal, com uma perda de massa de 65,1%. O primeiro evento possivelmente está atribuído a decomposição dos grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) e pode indicar a modificação química parcial da estrutura polimérica. Este fato pode ser confirmado para as amostras PSOS4 e PSOS6. Para estas amostras outros eventos podem ser identificados. O primeiro evento, com uma perda de massa próxima de 2%, ocorre entre 50 a 200 °C sendo atribuído a perda de água adsorvida na estrutura do material polimérico modificado, o segundo evento que aparece de forma mais nítida na Fig. 16 como um pico antes do evento principal, entre 235 a 350 °C, semelhante ao observado para a amostra PSOS1, pode ser atribuído a decomposição dos grupos $-\text{SO}_3\text{H}$. A decomposição de grupos sulfônicos é mencionada na literatura (LIMA, et al., 2018; PROENÇA, 2009; GUPTA e SHERER, 1994; DEVRIM, et al., 2009), sendo que a faixa de temperatura pode variar entre

200 a 400⁰C dependendo do tipo de polímero sulfonado. Para amostra PSOS4 a perda de massa observada neste foi de 8,8% e para a PSOS6 foi de 10,9%.

Embora o número de grupos ácidos obtidos a partir da medida de CTI não possa ser comparado diretamente a grau de sulfonação da amostra, observa-se uma tendência no aumento da CTI e aumento da perda de massa atribuída a decomposição dos grupos sulfônicos, conforme pode ser observado na Figura 17, aspecto que possivelmente indica o grau de modificação químico das amostras.

Figura 17. CTI em função da % de perda de massa dos grupos sulfônicos.

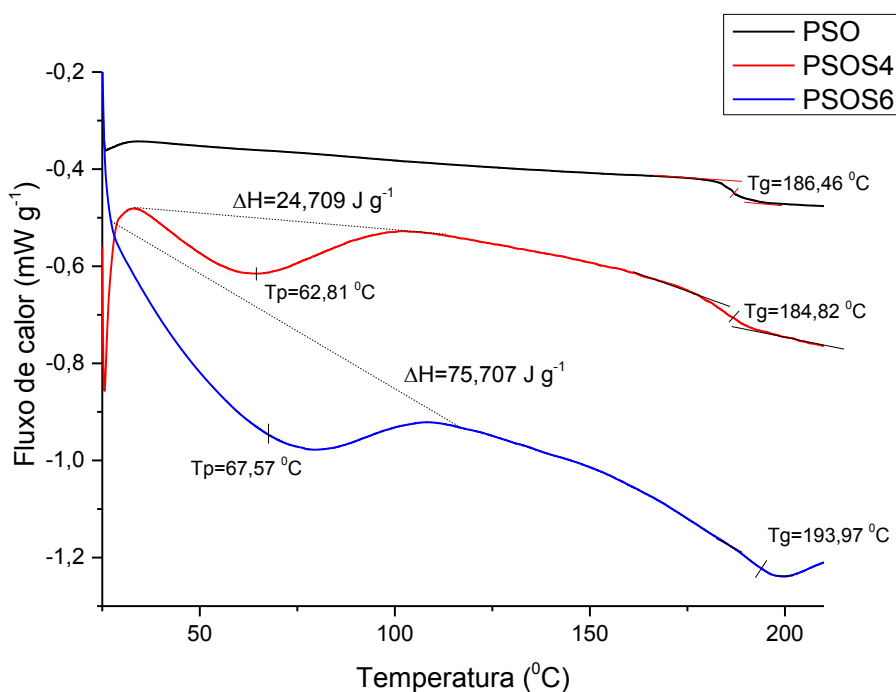


5.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A partir das curvas de DSC, representadas na Figura 18 foi possível identificar um evento térmico para amostra prístino a dois eventos endotérmicos para as amostras modificadas. Para as amostras modificadas, o primeiro evento endotérmico ocorre a temperaturas menores que 100°C e pode ser atribuído a volatilização de água adsorvida na superfície da polissulfona sulfonada, uma vez que o material após a sulfonação possui grupos hidrofílicos que favorecem a adsorção de água. O segundo evento se caracteriza por uma mudança de inflexão na linha de base que ocorre em aproximadamente 185°C, o evento com estas características é denominado temperatura de transição vítrea (T_g), que informa a passagem do estado vítreo para o estado elastomérico no qual o polímero adquire maior

mobilidade. A elevada temperatura de transição vítrea reflete a estrutura rígida da cadeia polimérica que não é modificada pela sulfonação e, portanto, os valores obtidos para os derivados sulfonados sofrem pequenas alterações (TROTA et al., 1998; LU et al., 2005). A polissulfona original (PSO) apresenta apenas um evento a cerca de 186,46°C referente à temperatura de transição vítrea (T_g), Figura 18.

Figura 18. Curva de DSC para as amostras de PSO, PSOS4 e PSOS6.



Fonte: O autor.

O perfil das curvas de DSC mostra as diferenças entre a amostra original (PSO) e as amostras sulfonadas. Na tabela 5 são observados quantitativamente os dados de entalpia de volatilização da água e a temperatura máxima de volatilização e a temperatura de transição vítrea para todas as amostras produzidas. Estes dados foram encontrados conforme apresentado na Figura 18.

Tabela 5. Temperaturas (°C) e entalpias (ΔH) associadas aos eventos endotérmicos presentes nas curvas DSC.

Amostras	$\Delta H_{H_2O}(J\ g^{-1})$	$T_{H_2O}(^{\circ}C)$	$T_g(^{\circ}C)$
PSO	0	0	186,81
PSOS1	35,32	79,14	182,91
PSOS2	33,12	65,16	183,07
PSOS3	25,42	80,07	183,50

PSOS4	24,71	62,81	184,82
PSOS5	49,14	87,19	183,95
PSOS6	75,71	67,57	193,97

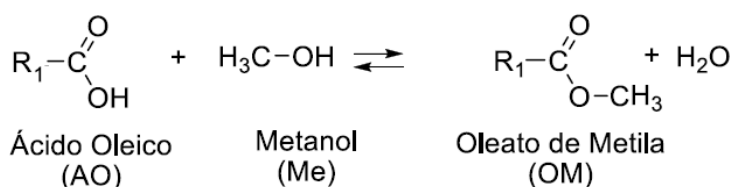
Fonte: O auto

Na tabela 5, pode ser observado que a Tg dos polímeros modificados varia muito pouco com as amostras. A sulfonação da polissulfona leva a um aumento da rigidez da estrutura macromolecular, assim a pequena alteração da Tg indica pequena alteração da estrutura podendo este processo ser apenas superficial. Entretanto, os dados de TGA mostram alterações significativas para as amostras PSOS4 e PSOS5 que indicam modificação química das amostras. Os dados da Tabela 5 para entalpia de volatilização de água e a temperatura do processo de volatilização mostram que possivelmente ocorreu um aumento da interação água-polímero com a inserção de grupos sulfônicos se comparados com o polímero puro PSO devido ao aumento da hidrofilicidade das amostras sulfonadas. Este aspecto pode ser observado principalmente para amostra PSOS6 que apresenta um aumento na ΔH_{H_2O} e Tg, um aspecto que pode estar relacionado ao uso do ácido sulfúrico fumegante como reagente pois apresenta mais grupos SO_3 livres para reagir com a PSO.

5.3 Utilização da Polissulfona Sulfonada (PSOS) em reações de esterificação do ácido oleico com metanol.

A reação do ácido oleico com metanol catalisada por polissulfona sulfonada leva a formação do oleato de metila conforme a reação química descrita na Figura 19.

Figura 19. Esterificação do ácido oleico com metanol em presença de catalisador ácido



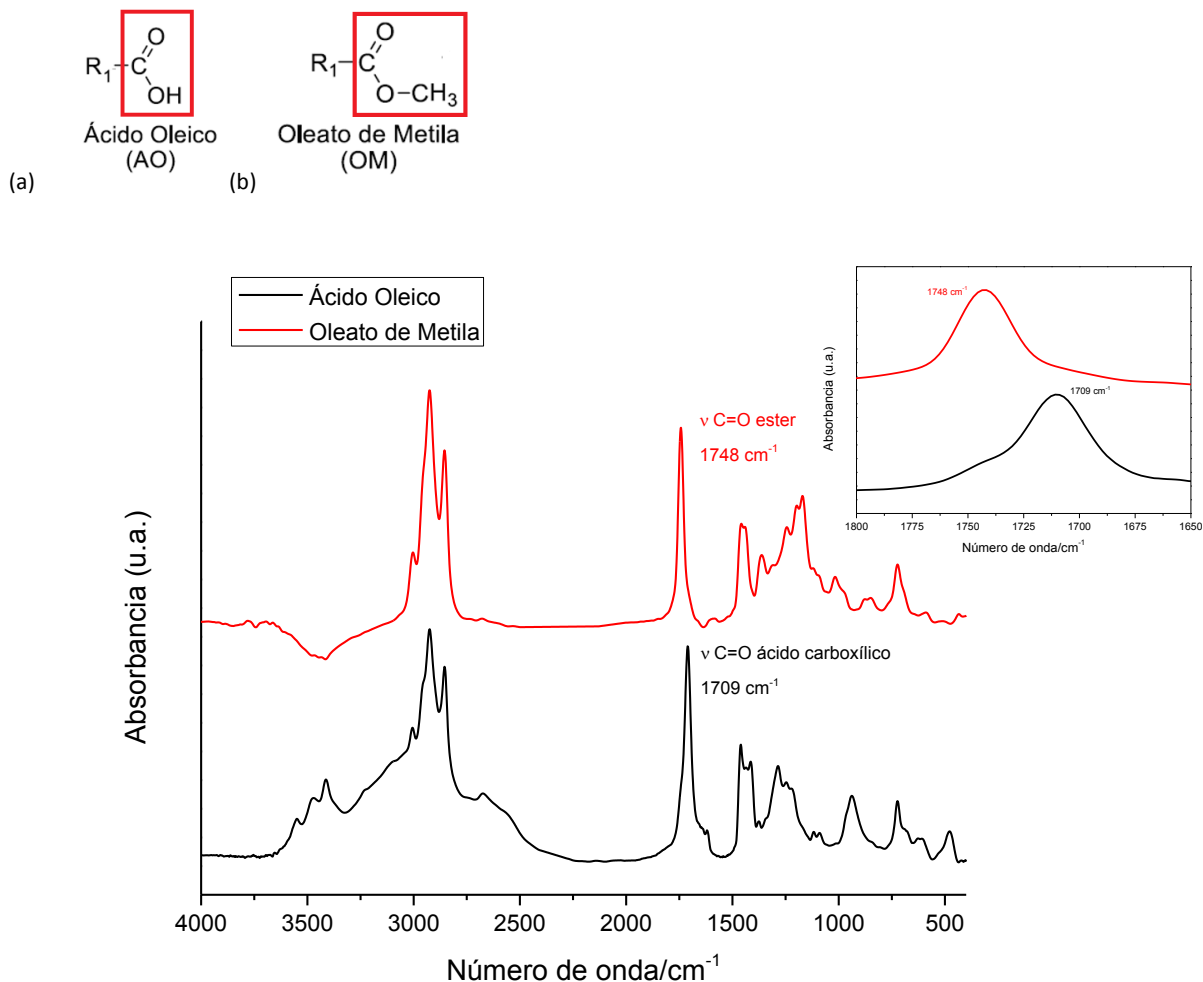
Considerando os reagentes e produtos a conversão da reação pode ser acompanhada por espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear, cromatografia gasosa entre outras possíveis técnicas. Neste trabalho foram empregadas as técnicas de espectroscopia na região do infravermelho e cromatografia gasosa.

5.3.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A FTIR é empregada como uma técnica analítica moderna para estimar a conversão de biodiesel em razão de ser um método rápido e de fácil detecção (O'DONNELL et al., 2013). Ela mede a transição entre estados vibracionais que ocorre quando uma molécula absorve energia na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Os diferentes grupos funcionais e os seus tipos de ligações têm frequências e intensidades de absorção distintas no infravermelho, e por isso constitui hoje um importante recurso, em complemento a outras técnicas, para identificação e elucidação estrutural de uma substância orgânica, além da possibilidade de controle e acompanhamento de reações (SILVERSTAIN et al., 2000). As Figuras 21 a 25 apresentam os espectros na região do infravermelho para o ácido oleico com o metano e para o produto da reação, o oleato de metila utilizando os catalisadores PSO, PSOS1, PSOS2, PSOS3, PSOS4 PSOS5 e PSOS6.

A Figura 20 apresenta os espectros na região do infravermelho do ácido oleico e o oleato de metila para identificação das bandas que foram empregadas para avaliar a conversão da reação de esterificação.

Figura 20. Espectros de FTIR do ácido oleico e do oleato de metila para avaliação das bandas de carbonila associadas ao grupo ácido carboxílico e ao grupo éster.



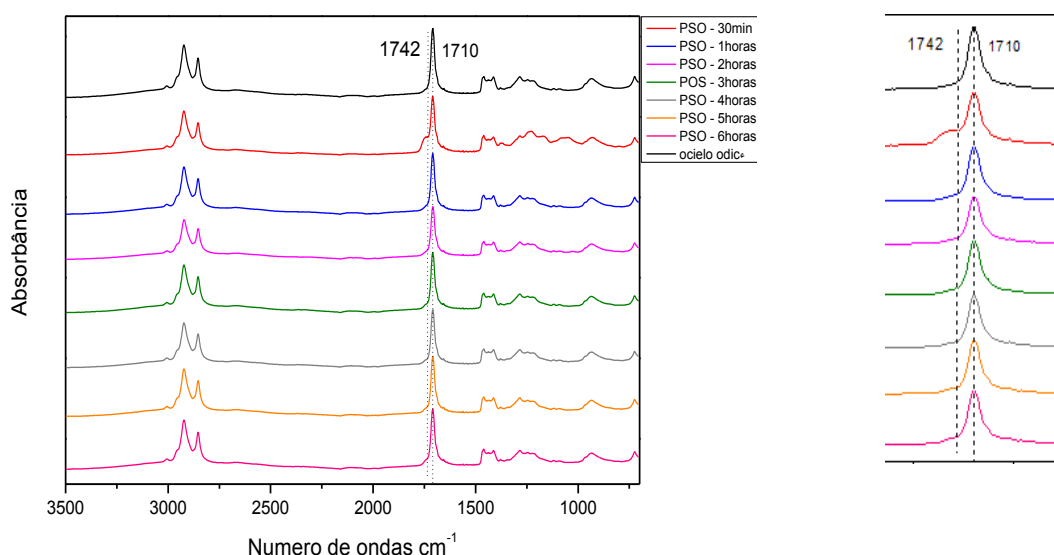
O espectro de infravermelho do ácido oleico exibe uma banda larga e intensa na região entre 3550 a 2500 cm^{-1} associado ao estiramento da ligação O-H de ácido carboxílico, as bandas em 2927 e 2855 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico do grupo $-CH_2$, as bandas em 1710 e 1286 cm^{-1} , atribuídas respectivamente aos estiramentos da ligação C=O do grupo ácido carboxílico e da ligação C-O de éter. É possível identificar ainda as bandas em 1464 cm^{-1} e 941 cm^{-1} atribuídas a deformação da ligação O-H no plano e fora do plano da cadeia principal.

Na esterificação do ácido oleico o produto da reação é o oleato de metila que pode ser identificado através das mudanças observadas no espectro na região do infravermelho, sendo que as principais alterações são o desaparecimento da banda larga entre 3500 a 2500 cm^{-1} e o deslocamento da banda de carbonila para 1740 a 1750 cm^{-1} , caracterizando a formação do

grupo éster. Na análise de amostras de biodiesel, que apresenta uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos, a banda em 1175 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação O – CH₃ apresenta especial importância por ser também um indicativo da reação de esterificação. Observam-se ainda as bandas na região de 1361 cm^{-1} de média intensidade referente à deformação angular simétrica C-H do grupo metila CH₃; em 1448 cm^{-1} correspondente ao estiramento assimétrico do grupo -CH₃; em 720 cm^{-1} , característico de cadeias longas de hidrocarbonetos (CH₂)_n. Ainda através do espectros, é possível identificar as bandas características dos estiramentos simétrico e assimétrico de C-H em grupos -CH₂ e -CH₃, as bandas na região do 2850, 2930 e 3000 cm^{-1} (JIANG et al., 2012).

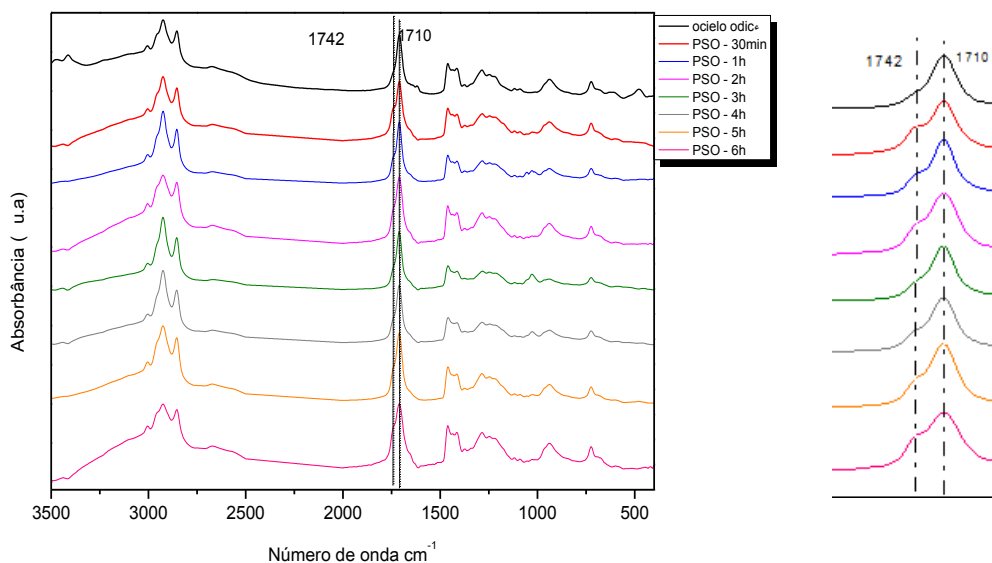
A figura 21, apresenta os espectros na região do infravermelho para o ácido oleico e para os produtos da reação com o metanol na presença da PSO sem modificar usado como catalisador, por 0,5 a 6 horas de reação.

Figura 21. Espectros de FTIR do ácido oleico e das amostras de biodiesel obtidas utilizando PSO como catalisador, temperatura de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e tempos reacionais de 30min, 1h, 2h, 3h, 4h, 5h e 6 h; além de zoom das regiões correspondentes aos picos de éster e do ácido oléico.



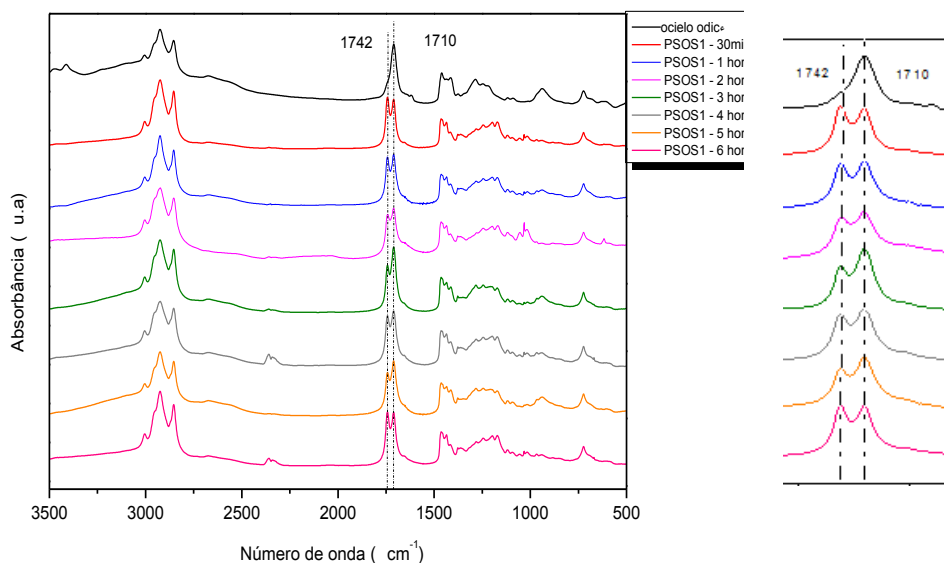
Na figura 21 é possível observar uma pequena modificação dos espectros na região do infravermelho com 1 hora de reação, a avaliação é feita na região do estiramento do grupo carbonila. Embora o processo não atinja elevada conversão, o resultado mostra que o processo de catálise é mais complexo e não pode ser explicado apenas através da presença de grupos ácidos no material polimérico. A análise por cromatografia, apresentada no próximo item é mais efetiva nesta análise.

Figura 22. Espectros de FTIR do ácido oleico e das amostras de biodiesel obtidas utilizando PSOS1 como catalisador, temperatura de 100 °C e tempos reacionais de 30min, 1h, 2h, 3h, 4h, 5h e 6 h; além de zoom das regiões correspondentes aos picos do éster e do ácido oléico.



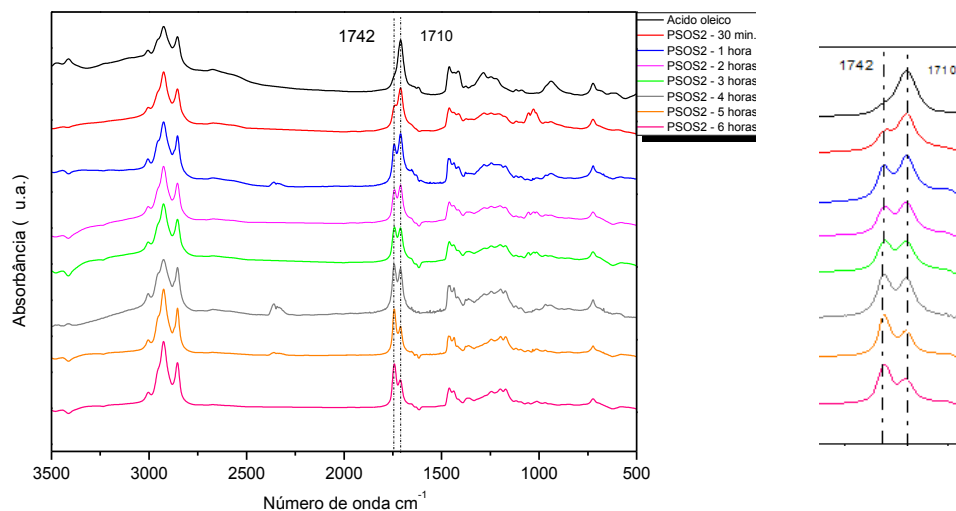
Na figura 22, pode ser observada apenas uma pequena modificação dos espectros na região do infravermelho que ficam mais evidente quando a avaliação é feita na região do estiramento do grupo carbonila. Nesta região, observado no destaque ao lado da figura é possível observar que a polissulfona modificada catalisa a reação de esterificação com o aparecimento da banda de éster e diminuição de intensidade da banda de ácido carboxílico. Entretanto, mesmo com 6 horas de reação a conversão não atinge nem 50% da extensão de reação.

Figura 23. Espectros de FTIR do ácido oleico e das amostras de biodiesel obtidas utilizando PSOS2 como catalisador, temperatura de 100 °C e tempos reacionais de 30min, 1h, 2h, 3h, 4h, 5h e 6 h; além de zoom das regiões correspondentes aos picos do éster e do ácido oléico.



Na figura 23 é possível observar claramente a formação o oleato de metila. Entretanto mesmo para 6 horas de reação, a conversão da reação não é completa, embora seja mais eficiente que o catalisador anterior.

Figura 24. Espectros de FTIR do ácido oleico e das amostras de biodiesel obtidas utilizando PSOS3 como catalisador, temperatura de 100 °C e tempos reacionais de 30min, 1h, 2h, 3h, 4h, 5h e 6 h; além de zoom das regiões correspondentes aos picos do éster e do ácido oléico.



Na figura 24, observamos um aumento da conversão da reação para a amostra PSOS3, possivelmente devido ao aumento dos grupos ácidos e possível porosidade da amostra que favorece a atividade catalítica.

Figura 25. Espectros de FTIR do ácido oleico e das amostras de biodiesel obtidas utilizando PSOS4 como catalisador, temperatura de 100 °C e tempos reacionais de 30min, 1h, 2h, 3h, 4h, 5h e 6 h; além de zoom das regiões que correspondentes aos picos de éster e do ácido oleico.

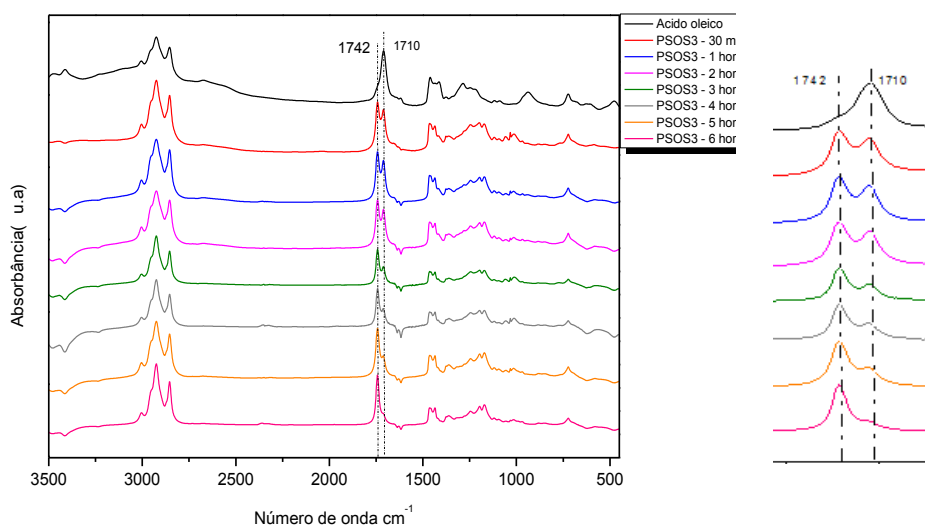
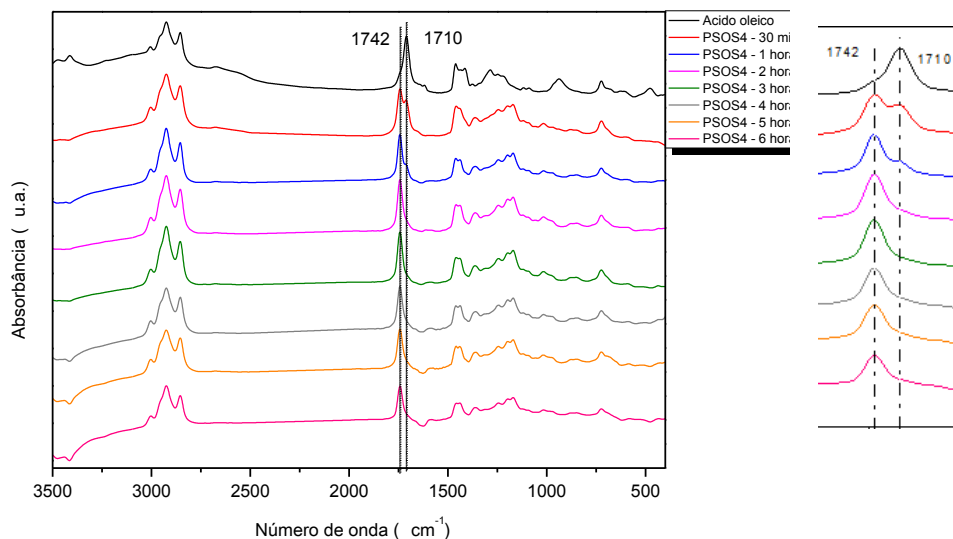
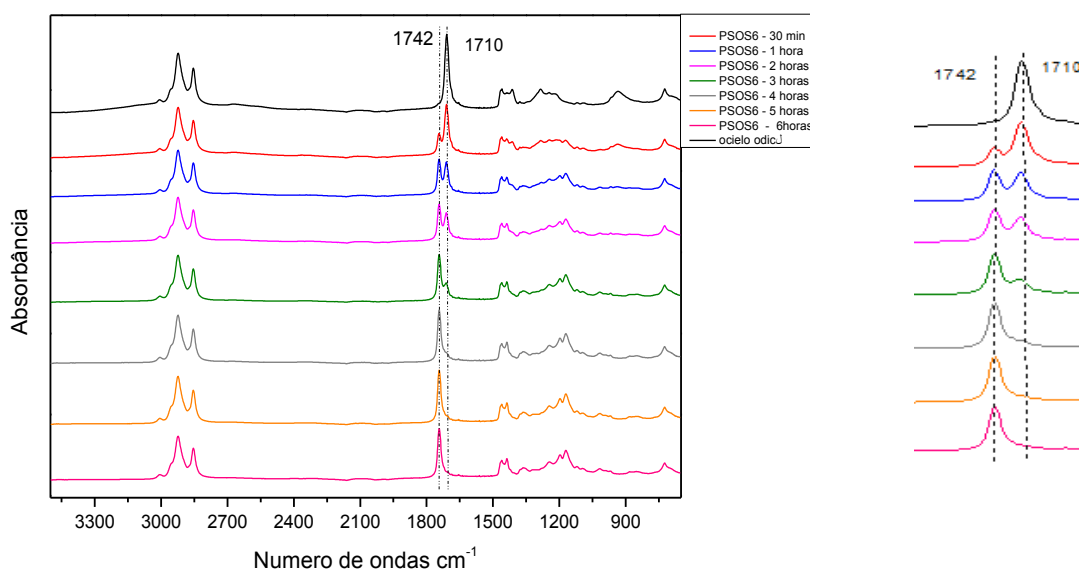


Figura 26. Espectros de FTIR do ácido oleico e das amostras de biodiesel obtidas utilizando PSOS5 como catalisador, temperatura de 100 °C e tempos reacionais de 30min, 1h, 2h, 3h, 4h, 5h e 6 h; além de zoom das regiões correspondentes aos picos do éster e do ácido oleico.



As amostras PSOS3 e PSOS4 promovem um aumento significativo na conversão do ácido oleico a oleato de metila, sendo que para última amostra, é possível observar na região atribuída ao grupo carbonila apenas o pico referente ao éster metílico no espectro de infravermelho com 3 horas de reação, o que possivelmente indica conversão quase completa.

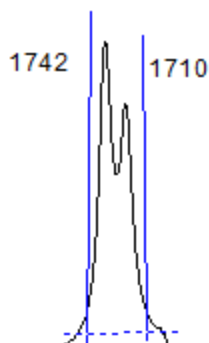
Figura 27. Espectros de FTIR do ácido oleico e das amostras de biodiesel obtidas utilizando PSOS6 como catalisador, temperatura de 100 °C e tempos reacionais de 30min, 1h, 2h, 3h, 4h, 5h e 6 h; além de zoom das regiões correspondentes aos picos de éster e do ácido oleico.



Na Figura 27 e seu destaque ao lado, é possível observar na região atribuída ao grupo carbonila apenas o pico referente ao éster metílico no espectro de infravermelho com 4 horas de reação. É possível indicar a conversão completa para esta amostra que apresenta uma maior quantidade de grupos ácidos.

A análise da conversão da reação através da espectroscopia na região do infravermelho foi realizada considerando os picos em 1710 e 1742 cm^{-1} , característicos do ácido oleico e do oleato de metila, respectivamente. A altura relativa dos picos foi utilizada para calcular a conversão da reação, conforme esquema apresentado na Figura 28.

Figura 28. Para calcular a porcentagem do ácido oleico e do éster pelo FTIR.



Fonte: O autor

A conversão da reação de esterificação foi avaliada através do cálculo da proporção da altura dos picos referentes ao estiramento do grupo carbonila de ácido carboxílico do ácido oleico e do grupo carbonila de éster do oleato de metila. A linha de base foi traçada entre os dois picos e altura de cada um deles no espectro foi registrada, a proporção percentual entre os picos foi utilizada para mensurar a conversão da reação e está apresentada na tabela 6.

Tabela 6. Análise quantitativa a partir dos espectros de FTIR dos produtos da esterificação.

Catalisador	Temperatura (°C)	Tempo (h)	OM(%)
PSO	25	0,5h	0
PSO	25	1h	14,3
PSO	25	2h	0
PSO	25	3h	0
PSO	25	4h	0
PSO	25	5h	0
PSO	25	6h	0
PSOS1	25	0,5h	33,1
PSOS1	25	1h	31,0
PSOS1	25	2h	31,4
PSOS1	25	3h	26,5
PSOS1	25	4h	25,7
PSOS1	25	5h	31,4
PSOS1	25	6h	33,8
PSOS2	25	0,5h	50,8
PSOS2	25	1h	46,7
PSOS2	25	2h	47,2
PSOS2	25	3h	41,2
PSOS2	25	4h	47,6
PSOS2	25	5h	43,5
PSOS2	25	6h	50,4
PSOS3	25	0,5h	36,6
PSOS3	25	1h	43,8
PSOS3	25	2h	46,5
PSOS3	25	3h	50,5
PSOS3	25	4h	48,0
PSOS3	25	5h	61,3

PSOS3	25	6h	60,6
PSOS4	60	0,5h	54,5
PSOS4	60	1h	54,0
PSOS4	60	2h	54,6
PSOS4	60	3h	67,6
PSOS4	60	4h	68,0
PSOS4	60	5h	70,7
PSOS4	60	6h	81,7
PSOS5	120	0,5h	57,4
PSOS5	120	1h	73,2
PSOS5	120	2h	83,8
PSOS5	120	3h	84,6
PSOS5	120	4h	85,0
PSOS5	120	5h	84,9
PSOS5	120	6h	85,7
PSOS6	25	0,5h	40,05
PSOS6	25	1h	48,02
PSOS6	25	2h	57,60
PSOS6	25	3h	64,90
PSOS6	25	4h	75,04
PSOS6	25	5h	77,70
PSOS6	25	6h	89,09

Fonte: O autor.

Os resultados apresentados na tabela 6 mostraram que todos os catalisadores promoveram à reação de esterificação do ácido oleico. O PSO original sem modificação, não apresentou desempenho na catálise da reação que tenha sido identificado pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho. Segundo LIMA (2018) membranas porosas de Polissulfona apresentaram atividade catalítica para reação de esterificação do ácido oleico. Um dos fatores que explica tal atividade é o fato da área superficial da membrana ser elevada em comparação ao material denso e sem poros aparentes usado neste trabalho. A diferença morfológica pode ser responsável pela diferença de desempenho.

Em relação aos materiais modificados, as amostras que apresentaram maiores valores de CTI foram as que apresentaram melhor desempenho, neste caso, as amostras PSOS4, PSOS5 e PSOS6, com porcentagens de ácido oleico de 81,7; 85,7 e 89,9%.

Utilizando como parâmetro às seis horas de reação, observa-se que a amostra PSOS1 apresentou cerca de 33,8% de conversão e estes valores aumentaram gradativamente até atingir cerca de 89% para o catalisador PSOS6. Este resultado está de acordo como a maior capacidade de troca iônica para este material.

Na produção dos catalisadores com os melhores desempenhos nos testes catalíticos a quantidade do agente sulfonante (H_2SO_4) na produção do catalisador e o aumento da temperatura para PSOS1, PSOS2, PSOS3, PSOS4, PSOS5 em que os mesmos foram

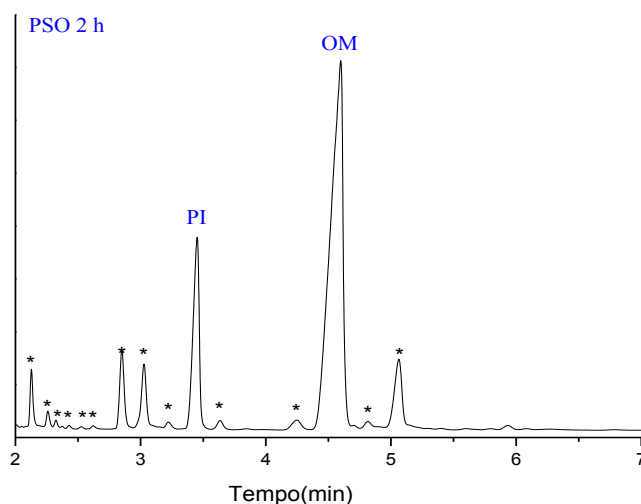
sulfonados, foram parâmetros que influenciaram a conversão do ácido oleico em ésteres. O agente sulfonante utilizado para PSOS6 foi um parâmetro que influenciou para um melhor resultado do catalisador, chegando a uma conversão do ácido oleico em ésteres de 89%.

Embora a espectroscopia na região do infravermelho tenha permitido a avaliação rápida da reação de esterificação, o mesmo pode ser realizado com a cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama – FID, com maior eficiência e adequação na quantificação do produto.

5.3.2 Cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama (GC-FID)

A cromatografia a gás é uma das técnicas utilizadas para quantificar o teor de biodiesel, pois apresenta elevada seletividade e eficiência da separação. Neste trabalho, a conversão da reação de esterificação do ácido oleico com metanol para formar oleato de metila foi analisada por cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama (CG-FID). A Figura 29 apresenta o padrão cromatográfico do produto da reação catalisado com PSO sem modificação.

Figura 29. Cromatograma da conversão do ácido oleico em oleato de metila para a amostra PSO. OM = oleato de metila, PI = padrão interno (heptadecanoato de metila), * outras substâncias não identificadas.



A conversão do ácido oleico em oleato de metila foi quantificada a partir da equação da curva analítica (Fig. 9 e tabela 3, procedimento experimental) esta apresentada na Tabela 7 e figura 29. Foram realizadas análises de CG-FID para as amostras que apresentaram

melhores resultados no FTIR (PSO, PSOS3, PSOS4, PSOS5 e PSOS6) e da amostra sem modificação (PSO) como parâmetro de comparação.

Tabela 7. Porcentagem de conversão de ácido oleico para oleato de metila, medida por cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama.

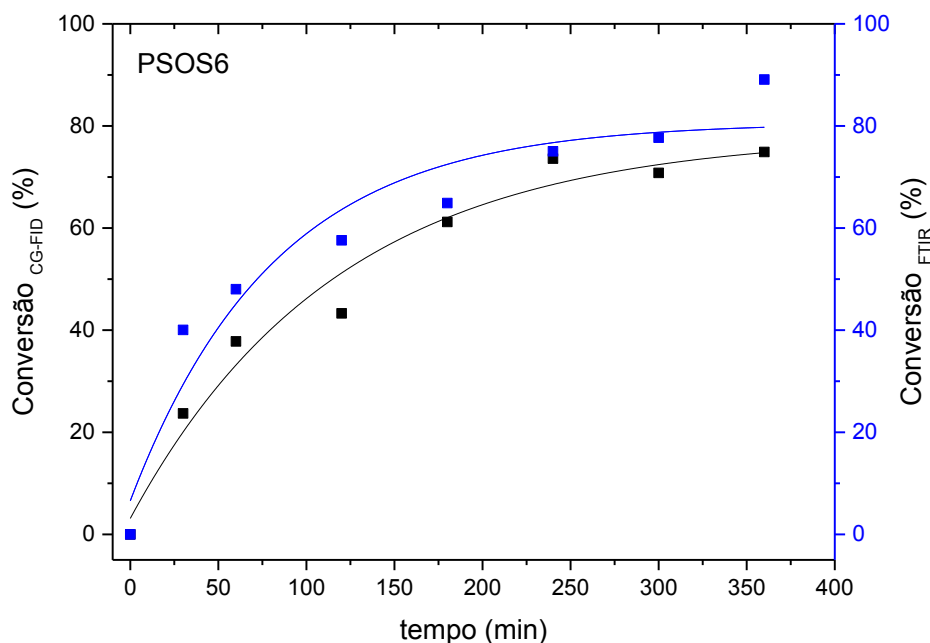
Amostras	Área de pico			% conversão
	OM	PI	OM/PI	
PSO – 30 min	64,8	51,2	1,27	9,7
PSO – 60 min	19,0	43,6	0,45	6,6
PSO – 120 min	46,9	51,2	0,94	7,3
PSO – 180 min	34,8	48,8	0,74	5,4
PSO – 240 min	64,4	49,4	1,32	9,4
PSO – 300 min	50,3	45,5	1,13	8,7
PSO – 360 min	62,2	55,3	1,17	7,7
PSOS3 – 30 min	40,4	34,8	1,16	10,2
PSOS3 - 60 min	109,7	35,5	3,09	18,3
PSOS3 - 120 min	99,1	26,3	3,85	23,3
PSOS3 - 180 min	106,5	31,8	3,43	31,7
PSOS3 - 240 min	197,3	43,1	4,57	30,1
PSOS3 - 300 min	143,5	23,5	6,02	51,1
PSOS3 - 360 min	278,7	26,6	10,78	64,2
PSOS4 - 30 min	244,2	45,7	5,41	64,3
PSOS4 – 60 min	244,9	28,8	8,68	64,6
PSOS4 – 120 min	223,5	28,5	7,93	62,1
PSOS4 – 180 min	376,6	34,8	10,82	58,6
PSOS4 – 240 min	288,2	37,5	7,74	62,2
PSOS4 – 300 min	358,5	31,0	11,81	73,3
PSOS4 – 360 min	446,3	28,6	15,67	97,3
PSOS5 - 30 min.	48,4	346,5	7,16	47,8
PSOS5 – 60 min.	51,2	372,3	7,27	48,6
PSOS5 – 120 min	102,6	397,4	3,87	25,8
PSOS5 – 180 min	45,6	401,5	8,80	58,8
PSOS5 – 240 min	50,7	503,0	9,92	66,4
PSOS5 – 300 min	39,06	336,2	8,61	57,6

PSOS5– 360 min	41,3	246,4	6,00	40,0
PSOS6 - 30 min.	7,25	85,96	11,84	23,7
PSOS6 – 60 min.	7,35	181,15	24,62	37,8
PSOS6 – 120 min	8,09	220,99	27,31	43,3
PSOS6 – 180 min	8,36	317,72	38,00	61,2
PSOS6 – 240 min	12,85	518,97	40,36	73,6
PSOS6 – 300 min	11,92	519,48	49,59	70,8
PSOS6 – 360 min	11,48	540,32	47,06	74,9

Fonte: O autor.

A Figura 30 apresenta a porcentagem de conversão da reação de esterificação do ácido oleico com metanol, catalisada com o PSOS6, com o tempo de reação até que esta tenda à condição de equilíbrio. Com 240 minutos são observados os maiores rendimentos da reação, estes dados podem ser observados tanto para a conversão da reação obtida por dados cromatográficos como por dados de espectroscopia na região do infravermelho.

Figura 30. Conversão do ácido oleico em oleato de metila catalisada por PSOS em função do tempo.



Fonte: O autor.

É possível observar que os rendimentos encontrados por cromatografia são inferiores àqueles observados nos dados de espectroscopia na região do infravermelho. Este aspecto está

relacionado com o fato que as bandas avaliadas no infravermelho não se encontram completamente separadas e, portanto, existe uma dificuldade na separação da contribuição de cada uma delas para mistura final, diferente do perfil cromatográfico.

Para o catalisador PSO, observa-se uma baixa conversão da reação, aspecto esperado, sendo 9,7% com 30 minutos de reação, não havendo modificações significativas com aumento do tempo de reação.

As amostras PSOS4 e PSOS6 apresentam o melhor desempenho catalítico com 6 horas de reação de cerca de 97% e 75% de conversão. Quanto ao catalisador PSOS5, nota-se para as reações com 300 e 360 minutos uma diminuição gradativa na conversão de ésteres diferente do observado para os catalisadores PSOS3, PSOS4 e PSOS6 que com o aumento do tempo reacional, ocorre um aumento na conversão de ésteres.

Assim como observado nos dados de FTIR, dos catalisadores avaliados neste trabalho, os melhores desempenhos são verificados para PSOS4 e PSOS5 e PSOS6 cujos produtos exibem em média maiores conversões de ésteres que as obtidas usando os outros catalisadores.

Conforme pode ser observado nos dados de GC-FID, a temperatura em que se produziu as polissulfonas sulfonadas foi um parâmetro significativo na conversão do ácido oleico em ésteres. Dessa forma, considerando o catalisador com o melhor desempenho nos ensaios de esterificação, verifica-se que para o catalisador sulfonado a 60°C (PSOS4) obteve-se o melhor rendimento de ésteres.

O uso de catalisadores poliméricos em reações de esterificação é objeto de estudo na literatura o que pode ser observado para os trabalhos descritos na tabela 8.

Tabela 8. Exemplos de materiais poliméricos utilizados na reação de esterificação.

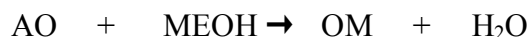
Autor	Catalisador	Reação	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Conversão (%)
CAETANO et al., 2009	Poli (álcool vinílico) e poliestireno sulfonados	Esterificação do Ácido oleico + metanol	2 h	60	90%
GROSSI et al., 2010	Poliestireno expandido sulfonado	Esterificação do Ácido oleico + etanol	8h	70	90%
AGUIAR et al., (2017)	Poliestireno sulfonado	esterificação do ácidos graxos do óleo de Palma em butanol	6h	150	94%
SOBREIRA, 2016	PVC desidroclorado sulfonado	Esterificação do Ácido oleico + metanol	6h	100	94%
ANDRIJANTO et al., 2012	Ácido sulfônico suportado em poliestireno hiper-reticulado	Esterificação do ácido oleico + metanol	2h	65	80%
O autor	Polissulfona sulfonada	Esterificação do ácido oleico + metanol	6h	100	97%

Fonte: O autor.

Para esta finalidade, no entanto, não foi encontrado na literatura trabalhos em que foi estudado a polissulfona sulfonada como catalisador ácido para reações de esterificação na produção de biodiesel.

O estudo cinético da reação de esterificação do ácido oleico, assim como de outros ácidos graxos, é uma importante etapa para aplicação deste em processos em escala piloto e larga escala na produção de biodiesel. Para tanto vários parâmetros devem ser investigados com a temperatura do processo e a porcentagem do catalisador, que neste trabalho foram

definidos a partir do trabalho de SOBREIRA (2016). Neste trabalho, o estudo cinético foi realizado considerando alguns aspectos:



AO: Ácido Oleico; MEOH: CH₃OH; OM: Oleato de Metila

- (i) A reação de esterificação foi catalisada pelo PSOS6 no estado sólido (catálise heterogênea) sendo assim a etapa que controla o processo é a reação na superfície do catalisador. Neste sentido é possível negligenciar a reação inversa e a mudança na concentração de catalisador;
- (ii) A cinética da reação pode ter dependência da concentração de AO e MEOH. Considerando que a proporção molar entre AO e MEOH é 1:10 e a quantidade de metanol está em excesso, esta pode ser considerada constante durante a reação química, desta forma as equações cinéticas podem ser expressas como a seguir:

$$-\frac{d[AO]}{dt} = k[AO][MEOH]$$

Para elevadas concentrações de MEOH,

$$-\frac{d[AO]}{dt} = k[AO]$$

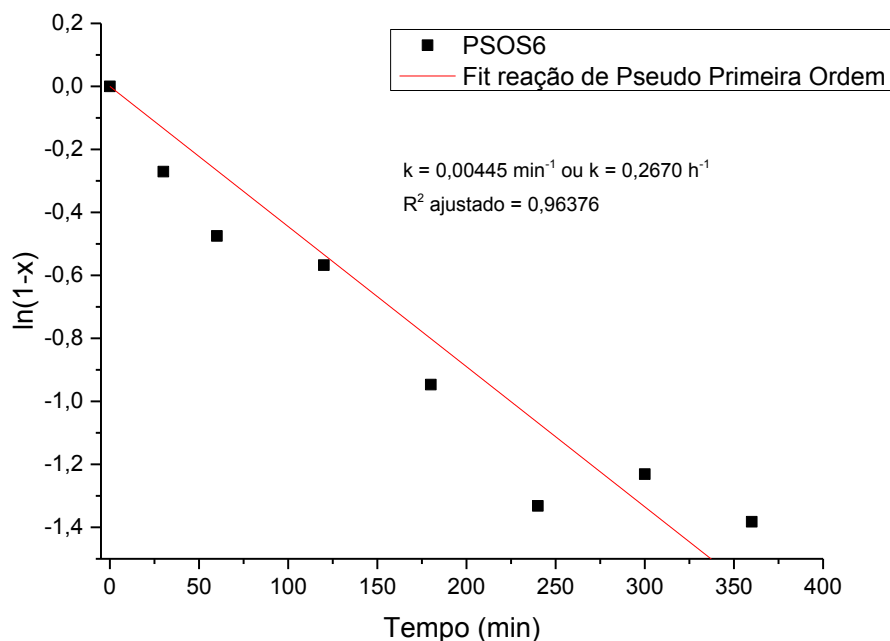
Para a produção de 100% de OM, teremos uma concentração de AO igual a:

[AO]=1-x, assim para uma reunião de pseudo primeira ordem temos:

$$\ln(1-x)=k.t \quad (0 \leq x \leq 1)$$

A Figura 31 apresenta o ajuste linear dos dados cinéticos para o catalisador PSOS6, considerando o modelo de pseudo primeira ordem.

Figura 31. Conversão do ácido oleico em oleato de metila catalisada por PSOS em função do tempo.

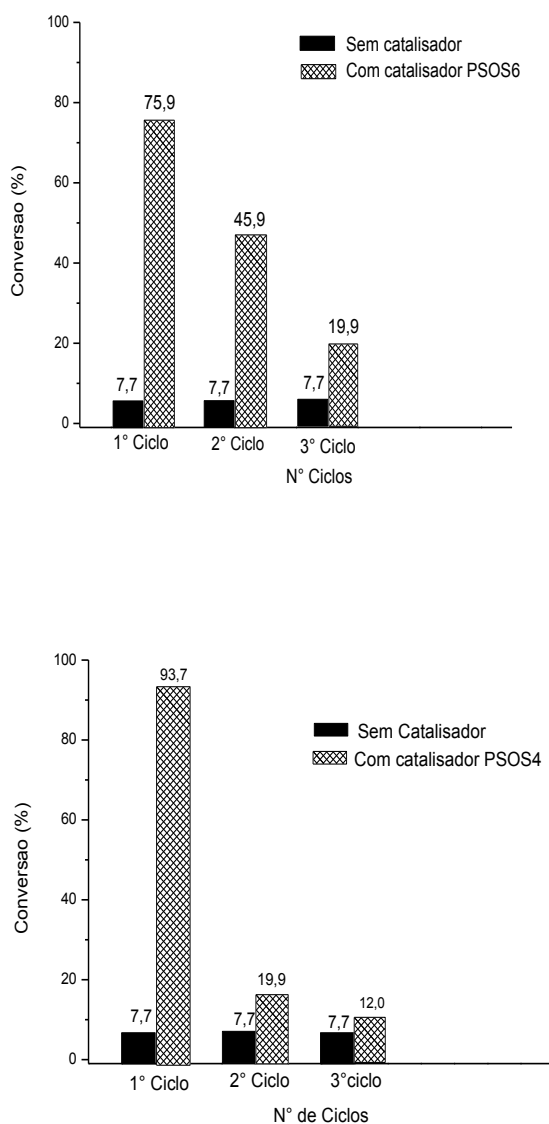


O ajuste linear considerando o modelo de primeira ordem é consistente como o modelo de pseudo primeira ordem proposto na reação. A constante de velocidade para a reação catalisada com o PSOS6 é 13,28 vezes superior ao valor obtido para reação de esterificação do ácido oleico sem catalisador apresentado no trabalho de Sobreira, 2016, $k = 0,0201 \text{ h}^{-1}$.

5.3.3 Reutilização dos catalisadores

Para verificar o comportamento dos catalisadores sintetizados que apresentaram melhores resultados (PSOS4, PSOS6) pelo CG-FID após seu reuso, foram feitos testes de reciclo do mesmo. Após a recuperação do catalisador, a quantidade de ácido oléico e metanol foram ajustadas para manter a razão molar de ácido oleico:metanol 1:10, com 5% (m/m) de catalisador. Os resultados estão apresentados na Figura32.

Figura 32. Reutilização do PSOS4 e PSOS6 na esterificação do ácido oleico com metanol (1:10 (óleo/álcool), 5% (m/m) a 100 °C, 6 horas).



Fonte: o autor.

Os dados apresentados na Figura 32 evidenciam que após a primeira reação o teor de ésteres produzido é bem inferior ao observado no primeiro uso do catalisador. Este comportamento pode ser decorrente da instabilidade da ligação química do grupo sulfônico na estrutura polimérica, resultando na hidrólise e perda de eficiência do catalisador ou pela perda de catalisador. Um dos maiores problemas de catalisadores heterogêneos é a rápida desativação dos sítios ácidos mesmo no primeiro reuso (WANG et. al., 2007). Outro aspecto que pode interferir na atividade catalítica é a possível contaminação do catalisador pelo ácido oleico ou oleato de metila que cobre os sítios ácidos do catalisador impedindo sua atuação na reação.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram produzidos catalisadores heterogêneos ácidos ativos baseados na modificação química da Polissulfona (PSO). A PSO foi quimicamente modificada com ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) 98%, produzindo a polissulfona sulfonada ácida. As modificações químicas de ambos os materiais foram confirmadas através das mudanças de perfil dos espectros na região do infravermelho (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e titulação ácido-base dos grupos ácidos. A polissulfona, antes hidrofóbica, apresentou características hidrofílicas após a inserção dos grupos sulfônicos. O grau de modificação do polímero é superficial de forma que o polímero sulfonado manteve aproximadamente a mesma estabilidade térmica que o polímero original, não havendo alterações significativas na temperatura de transição vítrea (T_g).

Os dados de FTIR e CG-FID evidenciaram os melhores catalisadores produzidos a partir da determinação da conversão da reação química de esterificação do ácido oleico com o metanol formando o oleato de metila. Neste sentido, foi possível avaliar o desempenho do catalisador considerando as melhores condições reacionais nas quais foram produzidos quanto a melhor proporção de ácido sulfúrico e temperatura de reação para o uso do ácido sulfúrico concentrado como agente modificante. O melhor desempenho na esterificação metílica do ácido oleico foi observado para os catalisadores PSOS4 e PSOS6.

Estes resultados evidenciam que a polissulfona sulfonada atua na catalise de reações de esterificação mesmo que com baixo grau de modificação química das polissulfonas, os materiais obtidos apresentam carga fixa e atividade catalítica exibindo potencial para utilização em reações de esterificação de ácidos graxos que podem ser empregadas na produção de biodiesel.

8 REFERÊNCIAS

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

<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.02.027> Get rights and content

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: Agosto 2019.

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: fevereiro 2019.

AGUIAR, M. V., SOUZA, A. L., GALDINO, F.S., SILVA, M. M. C., TEIXEIRA, G. V., LACHTER, R. E., Sulfonated poly(divinylbenzene) and poly(styrene divinylbenzene) as catalysts for esterification of fatty acids. **Renewable Energy**, v. 114 p.725 -732, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.07.084>

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.

ASSUNÇÃO, R. M. N.; ROYER, B.; OLIVEIRA, J. S.; RODRIGUES FILHO, G.; MOTTA, L. A. C. MOTTA. Characterization and application of the Sodium Poly(styrenesulfonate) produced from waste Polystyrene cups as admixture in concrete. **Journal Applied Polymer Science**, v.96, p.1534, 2005.

<https://doi.org/10.1002/app.21528>

B. Gupta and G.G. Scherer, Proton exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of monomers into Teflon-FEP films. *Chimica*. 48 (1994) 127.

BASKAR, G.; AISWARYA, R. Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 57, p.496– 504, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.101>

BALAT, M. Potential alternatives to edible oils for biodiesel production – A review of current work. **Energy Conversion and Management**, v. 52, p. 1479-1492, 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.10.011>

BENTO, R. **Desenvolvimento de membranas catalíticas poliméricas para a metanólise de ácidos gordos**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica) - Faculdade de Ciências e Tecnologia, UNL, Lisboa.

BLANCO, J.F.; NGUYEN, Q.T.; SCHAEZEL, P. Sulfonation of Polysulfone: Suitability of the Sulfonated Materials for Asymmetric Membrane Preparation. **J.Appl. Polym. Sci.** V.84, p.2461-247, 2002.
<https://doi.org/10.1002/app.10536>

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. **AppliedCatalysis A: General**, v. 359, p. 41–46, 2009.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.02.028>

CASIMIRO, M.H.; SILVA, A. G.; ALVAREZ, R.; FERREIRA. M. L.; RAMOS. M. A.; VITAL, J. PVA supported catalytic membranes obtained by γ -irradiation for biodiesel production. **Radiation Physics and Chemistry**, p. 1–5, 2013.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2013.05.058>

CARRERO, A.; VICENTE, G.; RODRIGUEZ, R.; DEL PESO, G.L.; SANTOS, C. Synthesis of Fatty Acids Methyl Esters (FAMES) from NannochloropsisGaditana Microalga using Heterogeneous Acid Catalysts. **Biochemical Engineering Journal**. 97, p. 119-124, 2015.
<https://doi.org/10.1016/j.bej.2015.02.003>

CHEN, Y.; CAO, Y.; SUO, Y.; ZHENG, G.; GUAN, X.; ZHENG, X. Mesoporous solid acid catalysts of 12-tungstosilicic acid anchored to SBA-15: Characterization and catalytic properties for esterification of oleic acid with methanol. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 51, p. 186-192, 2015.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.01.008>

CHOUHAN, A. P. S.; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4378–4399, 2011. Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.112>

CHRISTIE, W. W. Preparation of ester derivatives of fatty acids for chromatographic analysis. In: CHRISTIE, W.W **Advances in LipidMethodology**. Ed. W.W. Christie, Oily Press, Dundee, v. 2, p. 69-111, 1993.

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

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

DEGIRMENBASI, N.; COSKUN, S.; BOZ, N.; KALYON, M. D. Biodiesel synthesis from canola oil via heterogeneous catalysis using functionalized CaO nanoparticles. **Fuel**, v. 153, p. 620-627, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.018>

Devrim, Y., Erkan, S., Baç, N., & Eroğlu, I. (2009). Preparation and characterization of sulfonated polysulfone/titanium dioxide composite membranes for proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(8), 3467–3475.

DOYLE, A.M.; ALBAYTI, T.M.; ABBAS, A.S.; ALISMAEEL, T.Z. Biodiesel production by esterification of oleic acid over zeolite Y prepared from kaolin. **Renewable Energy**, v. 97, p. 19-23, (2016).

<https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.05.067>

FERNANDES, P.M.; MEDEIROS, K.M.; ARAÚJO, E.M.; ARAÚJO, B.A.; FILHO, E.A.S. Membranas de polisulfona/argila: influência de diferentes argilas na propriedade de barreira. **Revista Matéria**, v.23, n.1, 2018.

<http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620170001.0317>

FRANCO, L; SOUZA, E. Nova moeda no campo – Brasil amplia produção de etanol e biodiesel – beneficiando agricultores de todo o país. **Revista Globo Rural**. Ed. 299, 2010.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleo vegetais**. 2006. 136p. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2006. GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**. Dissertação de mestrado/UNICAMP, 2006.

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>

HASIoTIS, C.; DEIMEDE, V.; KONTOYANNIS, C. New polymer electrolytes based on blend of sulfonated polysulfone with polybenzimidazole. **Electrochemical Acta**. V.46, p. 2401-2401, 2001.

[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00437](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00437)

JIANG, Y.; LUAN, Y.; QIN, F.; ZHAO, L.; LI, Z. Catanionic vesicles from an amphiphilic prodrug molecule: A new concept for drug delivery systems. **RSC Advances**, v. 2, p. 6905-6912, 2012.

[DOI:10.1039/C2RA20653F](https://doi.org/10.1039/C2RA20653F)

KARMEE, S. K.; LINARDI, D.; LEE, J.; LIN, C. S. Conversion of lipid from food waste to biodiesel. **Waste Management**, v. 41, p. 169-173, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.03.025>

KEANE, M.A. Review: Catalytic conversion of waste plastics: focus on waste PVC. J. **Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 82, p.787 – 795.2007.

<https://doi.org/10.1002/jctb.1757>

KHAN, T. M. Y.; ATABANI, A. E.; BADRUDDIN, A. I.; BADRARUDIN, A.; KHAYOON, M. S.; TRIWAHYONO, S. Recent scenario and technologies to utilize non-edible oils for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 37, p. 840-851, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.05.064>

KUČERA, F; JANČÁŘ, J. Homogeneous and heterogeneous sulfonation of polymers: A review. **Polymer Engineering & Science**, v. 38, p.783-792, 1998.

<https://doi.org/10.1002/pen.10244>

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** 58 (2007) 457-463.

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

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

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Revista Virtual de Química**, v. 32, p. 1596-1608, 2009.

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422009000600044>

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, D.; ZOU, H.; GUAN, R.; DAI, H.; LU, L. Sulfonation of Polyethersulfone by chlorosulfonic acid. **Polymer Bulletin**, v. 54, p. 21-28, 2005.

<https://doi.org/10.1007/s00289-005-0361-x>

LUFRANO, F.; SQUADRITO, G.; PASSALACQUA, E. Sulfonated polysulfone as promising membranes for polymer electrolyte fuel cells. **Journal of Applied Polymer Science**. V. 77, 1250-1247, 2000.

[https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20000808\)77:6<1250::AID-APP9>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20000808)77:6<1250::AID-APP9>3.0.CO;2-R)

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

[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00025-5)

MACHADO, H.M.A.M.M.S., RODRIGUES FILHO, G, ASSUNÇÃO, R.M.N., SOARES, H.M; CANGÂNI, A. P. M., CERQUEIRA, D. A., MEIRELES, C. S. Chemical recycling PVC: Application of partially dehydrochlorinated PVC for production of chemical modified polymer used as ion exchange. *J. of Appl. Polymer Science*, 2010.

<https://doi.org/10.1002/app.31070>

MACHADO, H.M.A.M.M.S., SOARES, H.M; CANGÂNI, A. P. M., RODRIGUES FILHO, G, ASSUNÇÃO, R.M.N., CERQUEIRA, D. A., **Sulfonation of recycled poly (vinilchoride) for producing an ion exchange resin**. COMAT, Rio de Janeiro, 2007.

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

MENEZES, M. O.; **Monitoramento da Produção de Biodiesel Via Espectrofotometria no Infravermelho Próximo**. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) – Universidade Tiradentes do Paraná, Aracaju, 2010.

NARWAL, S. K.; GUPTA, R. Biodiesel production by transesterification using immobilized lipase. **Biotechnology Letters**, v. 35, p. 479-490, 2013.

O’GARA, J.F.; WILLIAMS, D.J.; MACKNIGHT, W.J.; KARASZ, F.E. Random homogeneous sodium sulfonated polysulfone ionomers: preparation, characterization and blend studies. **J. Polym. Sci. Part B. Polymer Physics**.V.25, p.1519-1536, 1987.

<https://doi.org/10.1002/polb.1987.090250714>

O’DONNELL, S.; DEMSHEMINO, I.; YAHAYA, M.; NWADIKE, I.; OKORO, L. A review on the spectroscopic analyses of biodiesel. **European International Journal of Science and Technology**, v. 2, p. 137-146, 2013.

OZDEMIR, S. S.; BUONOMENNA, M. G.; DRIOLI, E. Catalytic polymeric membranes: Preparation and application. *Applied Catalysis A: General*, v. 307, n. 2, p. 167–183, 2006.

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.03.058>

PAIVA, E.J.M. **Estudo da Produção de Biodiesel a partir de Óleo de Babaçu e Etanol utilizando Transesterificação Alcalina Tradicional com Agitação Mecânica e Assistida por Ultrassons**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

PRADHAN, P.; CHAKRABORTY, S.; CHAKRABORTY, R. Optimization of infrared radiated fast and energy-efficient biodiesel production from waste mustard oil catalyzed by

Amberlyst 15: Engine performance and emission quality assessments. Department. **Fuel**, v. 173, p. 60–68, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.01.038>

PEREIRA, C. O.; PORTILHO, M.F.; HENRIQUES, C.A.; ZOTIN, F. M. Z. SnSO₄ as Catalyst for Simultaneous Transesterification and Esterification of Acid Soybean Oil.

Journal of the Brazilian Chemical Society. n.25, 2014.

<http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20140267>

PERES, B.; SANTA MARIA, L. C.; SENA, M. Sulfonatedpoly(etherimide): A versatile route to prepare functionalized polymers by homogenous sulfonation. **Materials Letters**, v. 61 p. 2540-2543, 2007.

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.09.060>

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.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Ano 2003 Disponível em: <http://www.xitizap.com/Livro-Biodiesel.pdf>.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. **Revista virtual de Química**. 5(1), p. 2-15, 2013.

<http://www.uff.br/rvq/10.5935/1984-6835.20130002>

RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. Biodiesel: matérias-primas, tecnologias de produção e propriedades combustíveis. **Rev. Virtual Química**, v.9, 2017.

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

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>

RICO, A. L. de L. **Produção enzimática de biodiesel etílico em reator de leito fixo e regime de fluxo contínuo utilizando células íntegras de *Mucorcircinelloides* imobilizadas em espuma de poliuretano**. 2015. 97 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

RODRIGUES FILHO, G.; MEIRELES, C. S.; BRANDÃO, L. R.; ASSUNÇÃO, R. M. N. Diffusion of water through poly(styrenesulfonate) membranes produced from the sulfonation of wasted PS plastic cups. **Polymer Bulletin**, v.55, p.269-275, 2005.

[DOI 10.1007/s00289-005-0430-1](https://doi.org/10.1007/s00289-005-0430-1)

SAAD, E. B. **Etanolise do óleo de milho empregando catalisadores alcalinos e enzimáticos**. 115 f. Dissertação Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2005.

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

SHI, W.; Li, J.; HE, B.; YAN, F.; CUI, Z.; WU, K.; LIN, L.; QIAN, X.; CHANG, Y. Biodiesel production from waste chicken fat with low free fatty acids by an integrated catalytic process of composite membrane and sodium methoxide. **Bioresourcetechnology**, v. 139, p. 316–22, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.040>

SILVERSTAIN, R. M. W., F.X. **Identificação espectrométrica dos compostos orgânicos**. 6 ed.; LTC: Rio de Janeiro - RJ, 2000.

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.

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

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.

STIRTON, A. J.; PETERSON, R. F.; GROGGINS, P. H.; Sulfonated arylstearic acids. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 32, p.1136-1137, 1940.

<https://doi.org/10.1021/ie50368a023>

TALEBIAN-KIAKALAIEH, A.; AMIN, N. A. S.; MAZAHARI, H. A Review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Energy**, v. 104, p. 683-710, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.11.061>

TANG, Y.; XUE, Z.; ZHOU, X.; XIE, X.; TANG, C. Novel sulfonated polysulfone ion exchange membranes for ionic polymer–metal composite actuators. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.202,p.1164-1174, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.06.071>

TASHTOUSH, G.; AL-WIDYAN, M. I.; AL-SHYOUKH, A. O. Combustion performance and emissions of ethyl ester of a waste vegetable oil in a water-cooled furnace. **Applied Thermal Engineering**, v. 23, n. 3, p. 285-293, 2003.
[https://doi.org/10.1016/S1359-4311\(02\)00188-6](https://doi.org/10.1016/S1359-4311(02)00188-6)

TEIXEIRA, E. L. **Produção de biodiesel através da hidroesterificação do óleo de andiroba (*Carapaguianensis*, Aubl.) via catálise heterogênea ácida**. 2011. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

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

THANH, L. T.; OKITSU, K.; BOI, V. L.; MAEDA, Y. Catalytic technologies for biodiesel fuel production and utilization of glycerol: A review. **Catalysts**, v. 2, p. 191-222, 2012.
[Doi:10.3390/catal2010191](https://doi.org/10.3390/catal2010191)

TROTA, F.; DRIOLI, E.; MORAGLIO, G.; POMA, B. E.; Sulfonation of Polyetheretherketone by Chlorosulfuric Acid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 70, p. 477–482, 1998.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19981017\)70:3<477::AID-APP8>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19981017)70:3<477::AID-APP8>3.0.CO;2-K)

VIEIRA, S. S. **Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos**. 2011. 117 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – 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.

WANG, X. Q.; LIU, R.; WAJE, M. M.; et. al. Sulfonated ordered mesoporous carbon as a stable and highly active protonic acid catalyst. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 10, p. 2395–2397, 2007.
<https://doi.org/10.1021/cm070278r>

YEH, J. M.; CHEN, C. L.; CHEN, Y. C. Enhanced corrosion prevention effect of polysulfone–clay nanocomposite materials prepared by solution dispersion. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 92, n.1, p. 631–637, Abr. 2004.
<https://doi.org/10.1002/app.13435>

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>

