

Artigo

Produção, Caracterização e Utilização de Membranas de Poliestireno Sulfonado e Polissulfona como Catalisadores na Reação de Esterificação do Ácido Oleico

Lima, A. P.; Tirone, A. V.; Batista, A. C. F.; de Moraes, L. C.; de Souza, P.P.; Duarte, M. V. F.; Pasquini, D.*

Rev. Virtual Quim., 2018, 10 (1), no prelo. Data de publicação na Web: 19 de janeiro de 2018

<http://rvq.sbq.org.br>

Production, Characterization and Use of Sulfonated Polystyrene and Polysulfone Membranes as Catalysts in the Esterification Reaction of Oleic Acid

Abstract: Biodiesel is a renewable and non-toxic biofuel that can be produced by the esterification reaction. In this reaction, acid catalysts are used and, due to the numerous advantages, heterogeneous catalysts are gaining space. Polysulfone (PSF) and sulfonated polystyrene (PSS) membranes were prepared to catalyze the esterification reaction of oleic acid with methanol, producing biodiesel. Several morphological types of membranes were obtained: dense, porous and electrospun. The reaction conditions were: temperature of 100 °C, molar ratio of 10:1 (methanol:oleic acid), 5% catalyst and time of 2 hours. By means of the BET and BJH methods it was possible to obtain the surface area of the membranes, volume and pore size. The consumption of oleic acid and the formation of the ester were confirmed by the analyzes of CGMS and the FTIR bands, respectively. For the membranes that presented the PSS, 2 hours of reaction were enough for almost total consumption of oleic acid, except for the dense membrane.

Keywords: Esterification; Sulfonated Polystyrene; Oleic Acid; Polymer Membranes.

Resumo

O biodiesel é um biocombustível renovável e não tóxico que pode ser produzido pela reação de esterificação. Nesta reação, são usados catalisadores ácidos e, devido às inúmeras vantagens, os catalisadores heterogêneos estão ganhando espaço. Membranas de polissulfona (PSF) e poliestireno sulfonado (PSS) foram preparados para catalisar a reação de esterificação do ácido oleico com metanol, produzindo biodiesel. Foram obtidos vários tipos morfológicos de membranas: densas, porosas e eletrofiadas. As condições de reação foram: temperatura de 100 °C, razão molar de 10:1 (metanol:ácido oleico), 5% de catalisador e tempo de 2 horas. Por meio dos métodos BET e BJH foi possível obter a área superficial das membranas, volume e tamanho do poro. O consumo de ácido oleico e a formação do éster são confirmados pelas análises de CGMS e pelas bandas FTIR, respectivamente. Para as membranas que apresentaram o PSS, 2 horas de reação foram suficientes para o consumo quase total do ácido oleico, com exceção da membrana densa.

Palavras-chave: Esterificação; Poliestireno Sulfonado; Ácido Oleico; Membranas poliméricas.

* Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Campus Santa Mônica, CEP 38400-902, Uberlândia-MG; Brasil.

✉ daniel.pasquini@ufu.br

DOI:

Produção, Caracterização e Utilização de Membranas de Poliestireno Sulfonado e Polissulfona como Catalisadores na Reação de Esterificação do Ácido Oleico

Ana Paula de Lima,^a Andressa V. Tirone,^a Antonio Carlos F. Batista,^b Luís Carlos de Moraes,^c Patterson Patrício de Souza,^d Marcus Vinicius F. Duarte,^d Daniel Pasquini^{a,*}

^a Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Campus Santa Mônica, CEP 38400-902, Uberlândia-MG, Brasil.

^b Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Ciências Integradas do Pontal, Campus Pontal, CEP 38304-402, Uberlândia-MG, Brasil.

^c Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Instituto de Ciências Exatas, Naturais e Educação, Universidade, CEP 38025-180, Uberaba-MG, Brasil.

^d Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Departamento de Química, CEP 30480-000, Belo Horizonte-MG, Brasil.

* daniel.pasquini@ufu.br

Recebido em 5 de outubro de 2017. Aceito para publicação em 17 de janeiro de 2018

1. Introdução
2. Materiais e Métodos
 - 2.1. Materiais
 - 2.2. Sulfonação do Poliestireno
 - 2.3. Produção das membranas
 - 2.4. Reação de esterificação
 - 2.5. Técnicas de caracterização
3. Resultados e Discussões
4. Conclusão

1. Introdução

A necessidade de mudança na matriz energética brasileira, a degradação ambiental associada ao uso de combustíveis fósseis e o possível esgotamento das reservas de

petróleo são fatores que catalisaram a busca por fontes alternativas de energia. Nesta vertente surge o biodiesel, um combustível de origem renovável, biodegradável, não tóxico, livre de enxofre e aromáticos dentre outras vantagens.^{1,2} O biodiesel pode ser produzido pela reação de transesterificação via catálise básica ou ácida, partindo de um

óleo vegetal ou gordura animal como matéria prima, ou mais recentemente estudado, microrganismos como microalgas e leveduras devido ao seu elevado teor de lipídios (até 50% em peso); ou pela reação de esterificação, utilizando um ácido graxo ou óleo residual e um catalisador ácido. Os alcoóis são agentes esterificantes que doam o próton para formação da água, subproduto na reação de esterificação. Os mais utilizados são o metanol e o etanol, a escolha depende da disponibilidade de cada país e do preço.³

Na reação de esterificação, o ácido graxo é protonado por um ácido de Bronsted, facilitando o ataque nucleofílico do álcool à carbonila, resultando em um intermediário tetraédrico que rearranja, elimina uma molécula de água e forma uma molécula de éster.⁴

Os catalisadores utilizados podem ser homogêneos ou heterogêneos. Os catalisadores básicos homogêneos dependem da qualidade do óleo utilizado,

devendo a porcentagem de ácidos graxos livres ser bem pequena, em torno de 0,5%, pois pode favorecer a reação de saponificação, diminuindo o rendimento do biodiesel.⁵ Os catalisadores homogêneos ácidos trazem o problema da corrosão dos equipamentos, diminuindo a vida útil dos mesmos.^{6,7} Já os catalisadores heterogêneos, embora necessitem de condições mais severas de reação, podem ser reutilizados, são mais fáceis de trabalhar, pois com uma simples filtração é possível retirá-lo do meio reacional e não geram água residual do processo de lavagem do biodiesel.⁸

Vários catalisadores heterogêneos foram relatados para a produção do biodiesel, como: resinas de troca iônica, zircônia sulfonada, zeólitas,¹ $ZnAl_2O_4$,⁹ $ZrTiO_4$,¹⁰ Nb_2O_5/SO_4 ,² ZnO ,¹¹ Zr-SBA-15.¹² Há vários estudos do uso de materiais poliméricos modificados como catalisadores da reação de esterificação. A tabela 1 resume alguns trabalhos encontrados na literatura.

Tabela 1. Exemplos de materiais poliméricos utilizados na reação de esterificação.

Catalisador	Matéria-prima	Rendimento [%]	Referência
MPD-SO ₃ H	Ácido oleico	94,0	12
Poli(VMPS)-PW	Ácido oleico	97,4	13
PD-En-SO ₃ H	Ácido oleico	85,0	14
H-PDVB-x-SSFAI	Ácido oleico	89,0	15
SPES/PES	Óleo acidificado	97,6	16
PS-SO ₃ H	Gordura bovina	70,0	17
Quitosana -SO ₃ H	Ácido palmítico	89,0	18
Poliestireno sulfonado - divinilbenzeno	Ácidos graxos do óleo de palma	97,0	19
PS-SO ₃ H	Ácido oleico	90,0	20
PVA_SSA40	Ácido palmítico	94,0	21
D50W8	Ácido palmítico	80,0	21
POSS-[VMPS][H ₂ SO ₄]	Ácido oleico	94,1	22
Zr(SO ₄) ₂ /SPVA	Óleo acidificado	94,5	23
PSSA/PVA	Óleo acidificado	80,0	24
PES – SO ₃ H	Ácido acético	43,0	25

O poliestireno (PS) é um polímero com boas propriedades mecânicas e isolantes sendo empregado em vários setores como materiais descartáveis (copos, pratos, bandejas, etc.), proteção para equipamentos

eletrônicos e espumas para embalagens e proteção.¹³ Também pode ser modificado quimicamente produzindo um novo material, como a sulfonação, originando o poliestireno sulfonado (PSS).

Já a polissulfona (PSF) é um polímero de alta performance com boa estabilidade térmica e química. Há relatos na literatura de modificação da polissulfona para um novo material com propriedades catalíticas.^{14,15}

Este trabalho estuda o uso de membranas densa, porosa e eletrofiada de PSF e PSF_PSS na reação de esterificação com ácido oleico e metanol.

para fabricar as membranas juntamente com o poliestireno sulfonado. Ácido oleico (Fluka Analytical) e metanol PA (Sigma Aldrich) para a reação de esterificação. Hidróxido de potássio PA (Vetec) para a análise de infravermelho e metanol PA (Sigma Aldrich) para a cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

O poliestireno utilizado foi o INNOVA N1841. Este foi sulfonado utilizando ácido sulfúrico 98% (Merck) e anidrido acético PA (Vetec). Polissulfona de massa molecular média de 35.000 em pellets (Sigma Aldrich)

2.2. Sulfonação do Poliestireno

A sulfonação foi realizada conforme o trabalho de Rodrigues *et al.*,¹³ com algumas modificações. O poliestireno foi dissolvido em diclorometano e sulfonado com acetilsulfato, produzido pela reação do anidrido acético com ácido sulfúrico. O polímero foi precipitado em água gelada e adicionado hidróxido de sódio até o pH igual a 5. Foi obtido o grau de sulfonação pela equação 1:^{16,17}

$$GS = \frac{0,104 \times M_{NaOH} \times V_{NaOH}}{M - (0,081 \times M_{NaOH} \times V_{NaOH})} \quad \text{Eq. 1}$$

Em que:

0,104 = Massa molar da unidade monomérica.

M_{NaOH} = Molaridade da solução padrão de NaOH.

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

M = Massa da amostra.

0,081 = Massa molar do grupo SO_3H .

(m/m) do mesmo e 90% (m/m) de PSF. Após a completa dissolução (cerca de 6 horas), a solução foi espalhada em uma placa de vidro com auxílio de um extensor com espessura de 200 μm para evaporação do solvente à temperatura ambiente. Obteve-se assim a membrana densa. Para a membrana porosa, a placa de vidro com a solução polimérica foi mergulhada em um banho de antissolvente (água) para a precipitação da membrana. Para a membrana eletrofiada, a solução polimérica (30 mL de THF na concentração de 20% (m/v)) foi colocada em uma seringa e injetada na vazão de 1,7 mL/min em um anteparo com uma diferença de potencial de 15 KV, os fios foram recolhidos a uma distância de 20 cm da seringa.¹⁸

2.3. Produção das membranas

Em um erlenmeyer com tampa, dissolveu-se a PSF em 35mL de tetraidrofurano (THF) na concentração de 17,0% (m/v), misturando com ajuda de um agitador magnético, a temperatura ambiente. Para as membranas que apresentaram PSS, foi adicionado 10%

2.4. Reação de esterificação

Na reação de esterificação, 5% do catalisador foi adicionado ao metanol e deixado em repouso por 24 horas. Posteriormente, esta solução foi adicionada ao reator Parr, modelo 4848 juntamente com o ácido oleico. A reação ocorreu a 100°C no tempo de 2h. A razão molar ácido:álcool foi de 1:10, resultando em, aproximadamente, 21 mL de reagentes no meio reacional. Após decorrido o tempo de reação, o catalisador foi retirado do meio reacional por uma simples filtração e o produto foi rota-evaporado para retirar água e excesso de metanol.

2.5. Técnicas de caracterização

O PSS foi caracterizado pelo Grau de Sulfonação (GS) e infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

As membranas obtidas foram caracterizadas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), Brunauer, Emmett e Teller - BET e Barrett, Joyner e Halenda - BJH e análise termogravimétrica (TGA).

Os ésteres produzidos foram caracterizados por infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC-MS).

Para analisar a morfologia dos materiais, avaliou-se as membranas no microscópio Carl Zeiss Mod Evo Ma10 e também no Tescam Vega 3 LMU. As imagens capturadas foram da superfície e das fraturas feitas com nitrogênio líquido.

O GS foi realizado conforme metodologia de Becker e Cavalheiro,^{16,17} e calculados a partir da equação 1.

Análise termogravimétrica foi feita em um analisador termogravimétrico (SHIMADZU DTG-60H). Cerca de 5 mg da amostra sólida foi aquecida até 600°C na razão de 10°C/min.¹⁹

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foram feitos em um equipamento Shimadzu IRPrestige-21,

na faixa de 4000–400 cm^{-1} , 32 scans, utilizando o método do KBr.¹⁹

A área de superfície - Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi medida usando um instrumento de adsorção física (Micromeritics Instrument - ASAP 2020) a -196 °C. Antes da medição, a amostra foi desgaseificada a 90 °C durante 4 h sob alto vácuo.³² O tamanho e volume dos poros foram determinados utilizando o método BJH (Barrett, Joyner e Halenda) tomando como base a curva de adsorção do material.

Para quantificar o consumo de ácido oleico, as análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás (Agilent Technologies 7890A GC System) acoplado a espectrômetro de massas (Agilent 5975C inerte MSD Triple-Axis Detector), e uma coluna capilar (HP-5). A identificação dos constituintes químicos das amostras analisadas foi realizada pela comparação com os espectros de massas das substâncias do banco de dados do sistema GC/MS. O gás de arraste foi o hélio, split 150:1, volume injetado 1 μL . Rampa de aquecimento: 140°C por 1 min, rampa de 10 °C/min até 250°C permanecendo por 5 min.

3. Resultados e Discussões

O PS foi sulfonado com o sulfato de acetila, formado pelo ácido sulfúrico concentrado e anidrido acético. O valor encontrado para o grau de sulfonação foi de 24%, um valor considerável e que não traz problemas no meio reacional. Para grau de sulfonação superior a 30% observa-se uma elevada solubilidade em água, devido a polaridade do grupamento sulfônico.²⁰

Pelo MEV da figura 1 é possível analisar a morfologia das membranas produzidas. Estruturas homogêneas para as membranas densas, materiais com poros para as membranas porosas e materiais formados por vários fios para as membranas eletrofiadas. Os poros e fios são bem definidos.

Para a membrana porosa de PSF o tamanho médio dos poros é inferior a 5 μm e para a

membrana porosa de PSF_PSS o tamanho médio dos poros é inferior a 10 μm . Para as membranas eletrofiada, a espessura dos fios de ambas as membranas são inferiores a 15 μm e os comprimentos são longos.

A fim de se confirmar a estrutura das membranas, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura para as membranas fraturadas. Na imagem do corte, nota-se que a forma da membrana (densa ou porosa) se prolonga por toda a sua extensão. Estas diferenças nas estruturas das membranas são significativas pois terão efeitos diferentes nas reações de esterificação, uma vez que apresentam diferentes áreas superficiais, assim os grupos sulfônicos podem estar mais acessíveis ou não.

Pela análise termogravimétrica, apresentada na figura 2, é possível analisar a perda de massa com o aumento da temperatura, obtendo assim, a temperatura máxima de degradação. Para as membranas densa e porosa de PSF, há uma perda de massa inicial até aproximadamente 132 $^{\circ}\text{C}$, referente à saída de água fisicamente adsorvida na superfície do material. Uma segunda perda de massa no intervalo entre 132 $^{\circ}\text{C}$ a aproximadamente 230 $^{\circ}\text{C}$ pode ser atribuída à quebra das ligações dos grupos sulfônicos. A cadeia principal do polímero começa a se degradar um pouco antes de 500 $^{\circ}\text{C}$ chegando ao máximo no ponto mais alto da DTG. Para a membrana eletrofiada de PSF, há uma perda de massa inicial até aproximadamente 78 $^{\circ}\text{C}$. Uma segunda perda de massa no intervalo entre 78 $^{\circ}\text{C}$ a aproximadamente 190 $^{\circ}\text{C}$ pode ser atribuída à quebra das ligações dos grupos sulfônicos. A cadeia principal do polímero começa a se degradar um pouco antes de 500 $^{\circ}\text{C}$. Para as membranas de polissulfona, a temperatura de degradação máxima foi de 531 $^{\circ}\text{C}$, 532 $^{\circ}\text{C}$ e 531 $^{\circ}\text{C}$ para as membranas densa, porosa e eletrofiada, respectivamente. Esses

resultados estão de acordo com os trabalhos de Amorim, Lando e Souza.²¹⁻²³ Na figura 2 há sobreposição das curvas da membrana densa e porosa.

Para as membranas densa e porosa de PSF não há diferenças significativas no TGA/DTG. Para a membrana eletrofiada de PSF, os grupos sulfônicos estão mais expostos, resultando numa degradação mais rápida dos grupos ancorados.

O PSS pode ser classificado como um copolímero, portanto a degradação térmica apresenta vários estágios, neste caso, há perdas de massas em três faixas de temperaturas distintas. Inicialmente há uma perda de massa atribuída a água adsorvida na superfície, uma vez que o material é higroscópico. Uma segunda perda de massa ocorre geralmente entre 200 e 400 $^{\circ}\text{C}$, devido a dessulfonação do material pela saída de SO_2 , neste caso ocorreu entre 245 $^{\circ}\text{C}$ e 487 $^{\circ}\text{C}$, chegando a temperatura máxima de degradação em 416 $^{\circ}\text{C}$, a perda de massa nesta etapa foi de aproximadamente 44%, comprovando a sulfonação do PS. Uma terceira perda de massa ocorre a partir de 500 $^{\circ}\text{C}$ e corresponde a degradação da matriz polimérica

Para as membranas de PSF_PSS ocorrem perdas de água adsorvida nas membranas até a temperatura aproximada de 100 $^{\circ}\text{C}$. A perda de massa que ocorre por volta de 200 $^{\circ}\text{C}$ devido os grupos sulfônicos ligados ao PSS continua até próximo a 470 $^{\circ}\text{C}$.^{24,25} Logo depois, inicia a degradação dos materiais, chegando a degradação máxima de 526 $^{\circ}\text{C}$, 527 $^{\circ}\text{C}$ e 527 $^{\circ}\text{C}$ para as membranas densa, porosa e eletrofiada, respectivamente. A presença da polissulfona resultou em um ganho na estabilidade térmica da membrana, uma vez que, somente o PSS apresenta uma temperatura mais baixa de degradação.

Todos os valores de degradação das membranas poliméricas são superiores ao valor usado na reação de esterificação (100 $^{\circ}\text{C}$), mostrando que não há degradação térmica das membranas durante a reação.

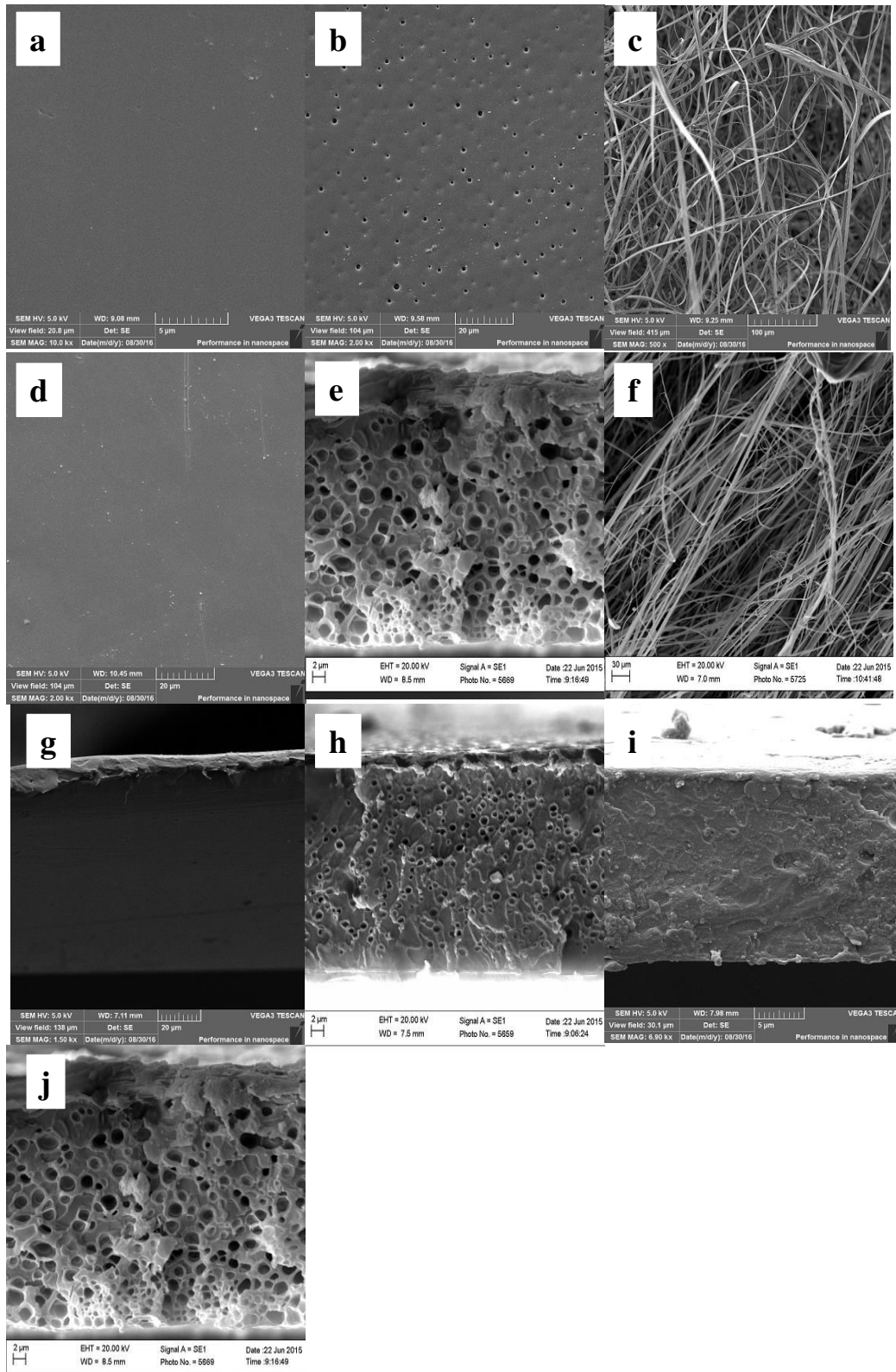
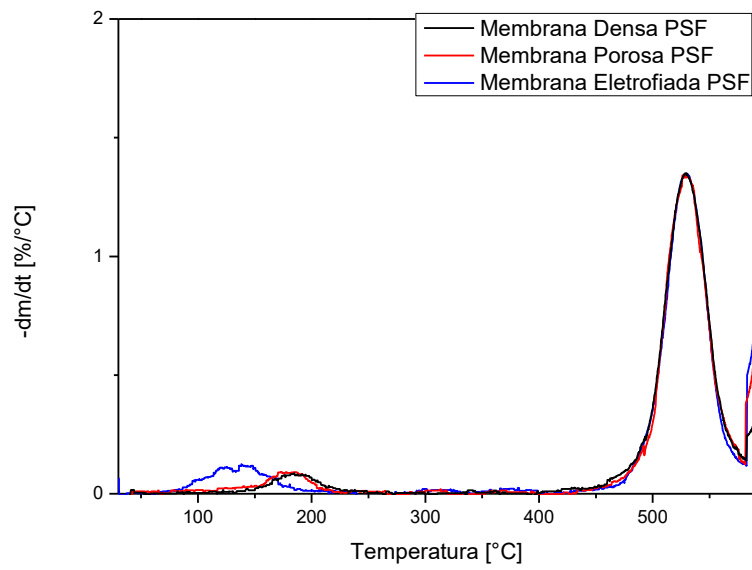
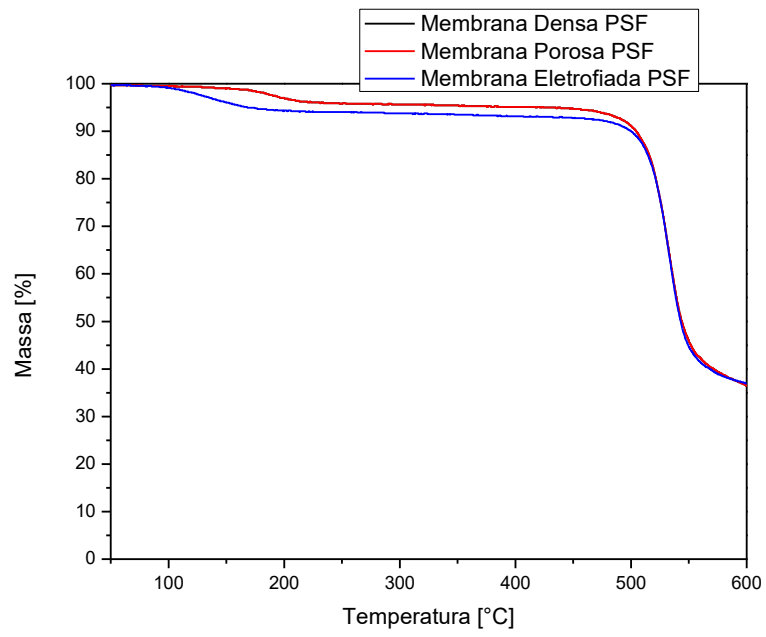
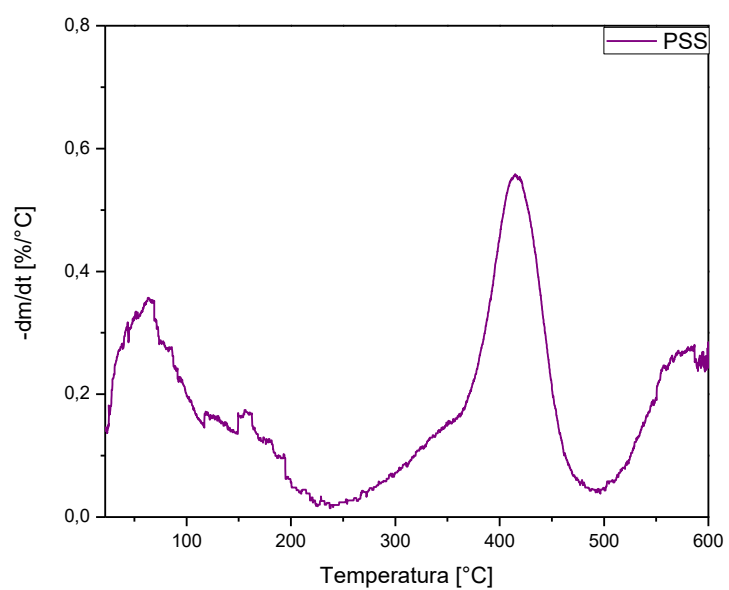
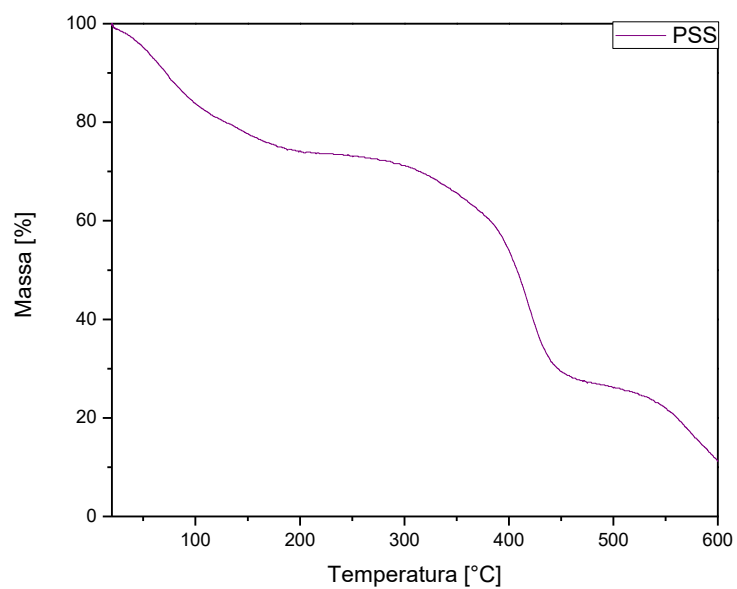


Figura 1. MEV da superfície das membranas: (a) Membrana densa PSF; (b) Membrana porosa PSF; (c) Membrana eletrofiada PSF; (d) Membrana densa PSF_PSS; (e) Membrana porosa PSF_PSS; (f) Membrana eletrofiada PSF_PSS. MEV da fratura das membranas: (g) Membrana densa PSF; (h) Membrana porosa PSF; (i) Membrana densa PSF_PSS; (j) Membrana porosa PSF_PSS





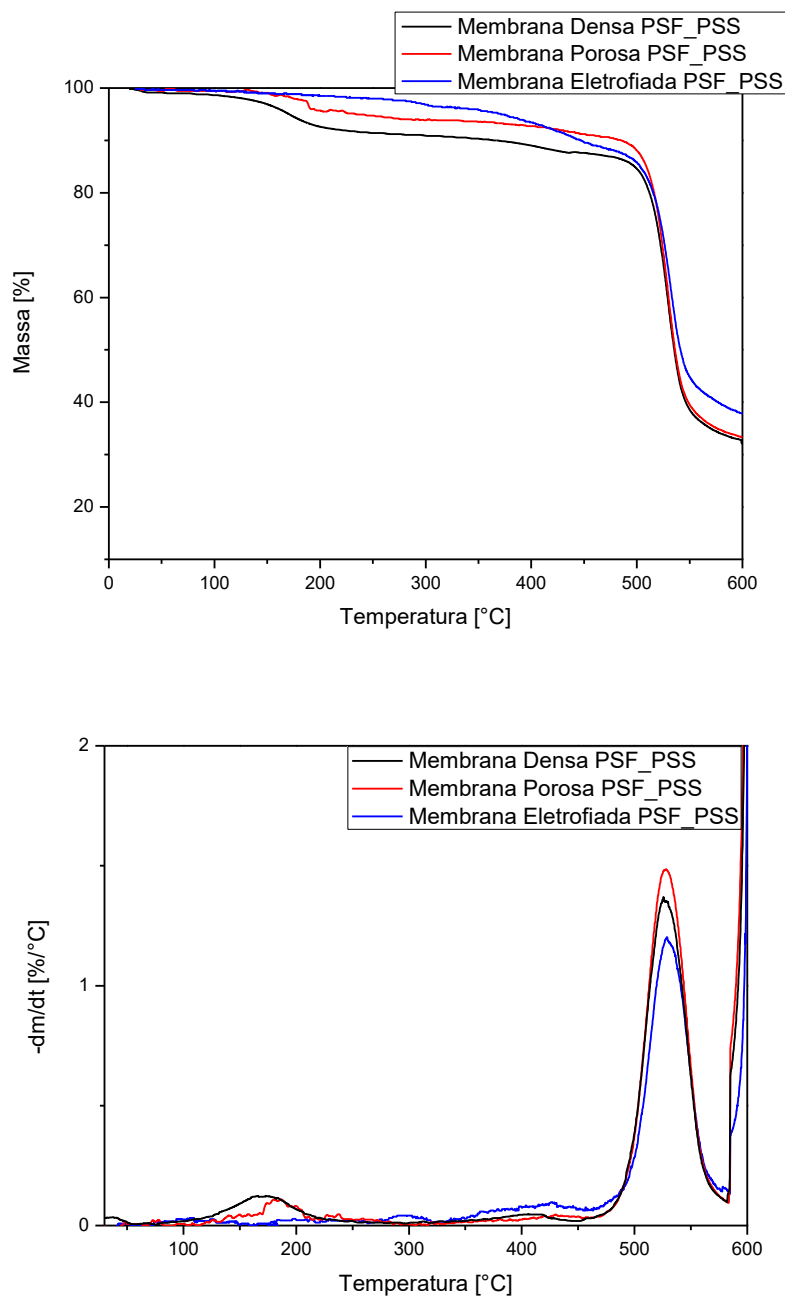


Figura 2. Análise térmica (TGA) e derivada da análise térmica (DTG) das membranas de PSF, do PSS e das membranas de PSF_PSS

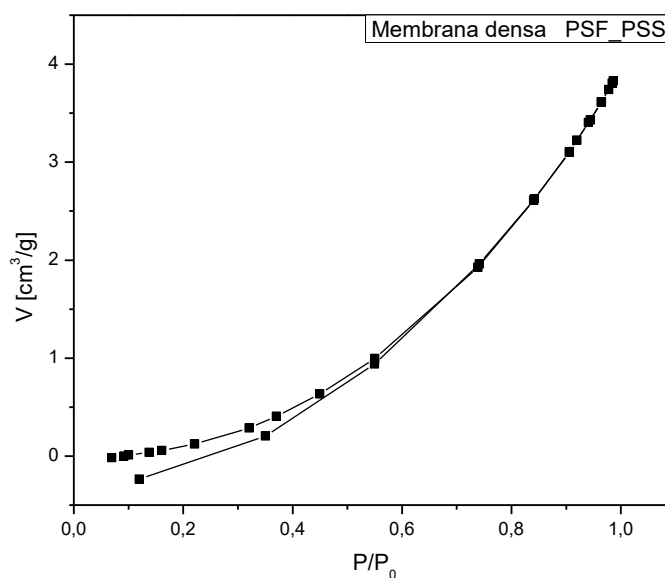
As medidas de diâmetro e de volume de poros por adsorção de nitrogênio são feitas a partir das pressões relativas correspondentes que surgem nas curvas de adsorção ou dessorção para sólidos e correspondem, respectivamente, à condensação e evaporação de líquidos nos poros.^{26,27}

A IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) classifica seis tipos principais de isotermas de absorção e dessorção de nitrogênio. A forma obtida para as curvas das membranas de PSF_PSS estudadas é característica de uma isoterma tipo III, de acordo com a classificação da IUPAC, como mostra a figura 3. Esta isoterma é convexa ao eixo x em toda a sua extensão e, portanto,

não exibe um ponto de inflexão que indica o estágio no qual a monocamada de gás está completa e a adsorção de multicamada está prestes a começar). As isotermas deste tipo não são comuns, mas existem vários sistemas (por exemplo, nitrogênio em polietileno) que dão isotermas com curvatura gradual e um ponto de inflexão indistinto. São características da adsorção em multicamadas, essa observação pode ocorrer em sólidos não porosos, sólidos macroporosos ou materiais com mesoporos. Nesses casos, as interações adsorvato-adsorvato desempenham um papel importante, ou seja, as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre

si do que com o sólido.²⁸⁻²⁹ Embora as curvas se assemelhem a isoterma III, segundo a IUPAC, é possível ver uma diferença sutil entre os caminhos de adsorção (ramo inferior) e dessorção (ramo superior) de nitrogênio nas membranas, nos quais o processo de condensação é diferente do processo de evaporação. Essa diferença entre as duas curvas, denominada histerese, pode ocorrer devido a diversos fatores, tais como condensação capilar, mudanças na estrutura física do material, impurezas na superfície e mudança de fase.³⁰

Na tabela 2 estão representados os valores da área específica, tamanho e volume dos poros das membranas de PSF_PSS.



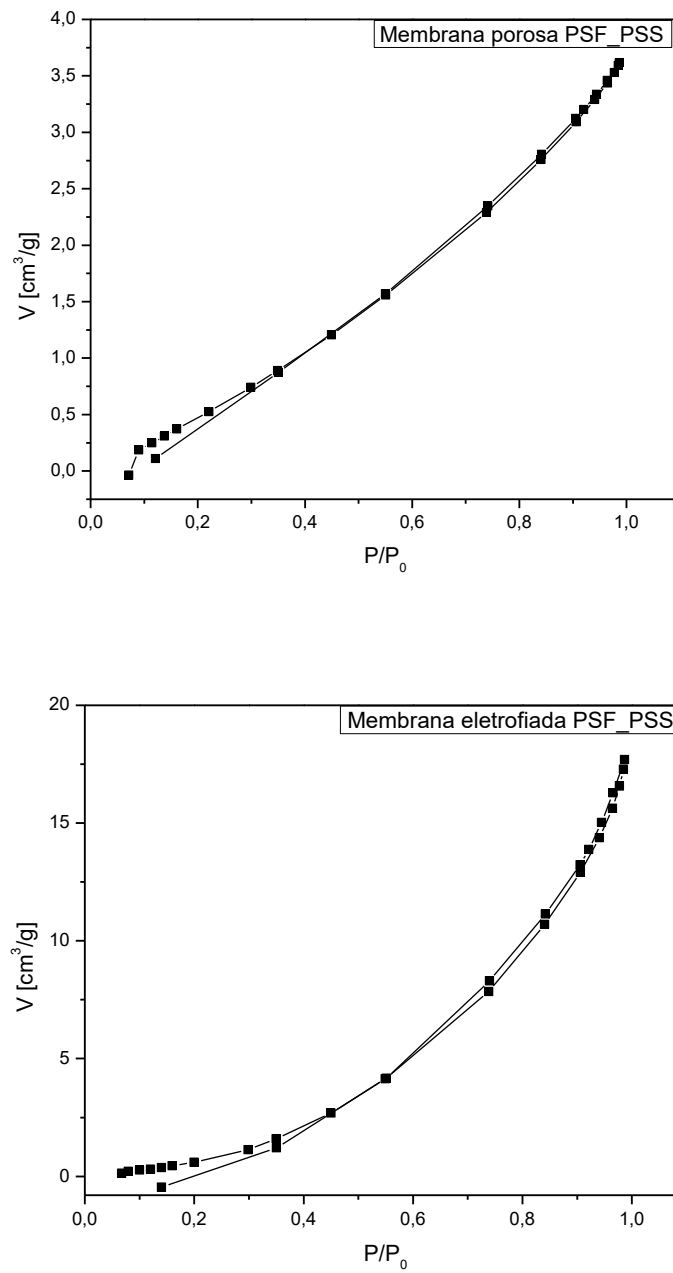


Figura 3. Isothermas de adsorção / dessorção de N₂ das membranas de PSF_PSS

Tabela 2. As propriedades morfológicas dos materiais sintetizados

Membranas	Área de Superfície - BET [m ² /g]	Tamanho do poro [nm]	Volume do poro [cm ³ g ⁻¹]
Densa PSF_PSS	~ 0 ± 0,1486	6,2	0,0058
Porosa PSF_PSS	5,4 ± 0,3855	5,4	0,0050
Eletrofiada PSF_PSS	184,4 ± 11,368	6,9	0,0271

A conversão de uma reação para um sistema catalítico heterogêneo está associada não só com a condição de funcionamento (tal como a massa de catalisador, proporção molar de reagente e temperatura, etc.), mas também as propriedades físicas do catalisador heterogêneo (tais como a porosidade, espessura, a área de superfície específica, etc.).³¹ Analisando a tabela 2 a maior área superficial, tamanho e volume de poros é da membrana eletrofiada de PSF_PSS, o que determina melhor acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos, assim, a molécula alvo pode interagir mais facilmente com o grupo funcional em relação aos materiais não porosos.³²

Em muitos catalisadores, a área superficial é fornecida pela presença de poros, como é o caso da membrana porosa de PSF_PSS,³³ apresentando valores intermediários com relação no tamanho e volume de poros.

Já a membrana densa, apresenta uma área próxima de zero. O que dificulta o

acesso dos reagentes aos sítios catalíticos e conseqüentemente, a reação apresentará menor conversão no produto.

A figura 4 apresenta o espectro de infravermelho por transformada de Fourier do poliestireno sulfonado e a figura 5 apresenta os espectros dos produtos obtidos pela esterificação utilizando as membranas de PSF e PSF_PSS.

É observada uma banda intensa em aproximadamente 3500 cm⁻¹ corresponde ao grupamento O-H devido ao caráter ácido do poliestireno sulfonado. As bandas em 1097, 1178 e 560 cm⁻¹, são evidências da sulfonação, pois são atribuídas aos estiramentos do grupo -SO₂-O⁻ e SO₃H.^{13,34} A banda em 1635 cm⁻¹ corresponde aos carbonos insaturados C=C de aromáticos. As bandas de estiramento C-H de aromáticos ocorrem próximos de 3000 cm⁻¹.³⁴ O estiramento em 3400 cm⁻¹ é atribuído ao grupo hidroxila dos grupos sulfônicos-SO₃H.³⁶

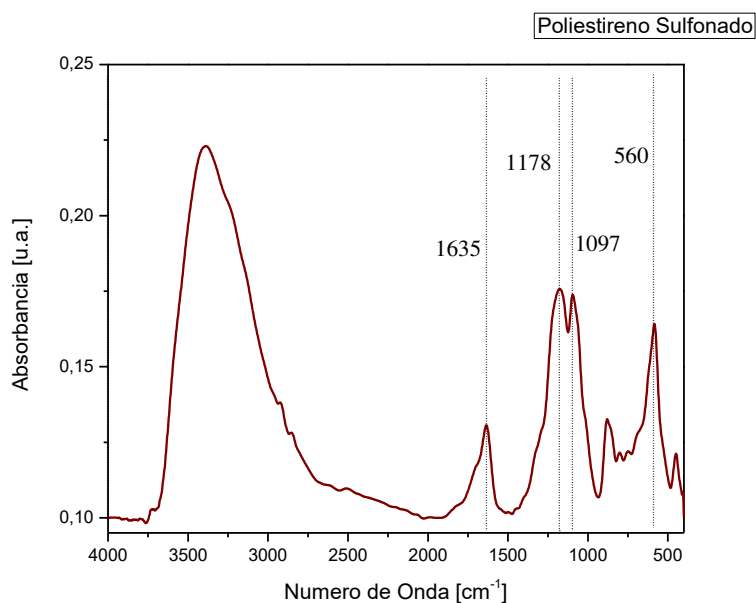


Figura 4. FTIR do poliestireno sulfonado

Analisando o FTIR para os produtos da reação na figura 5, o pico em 1710 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação C=O proveniente de ácidos, é mais pronunciado nos produtos que utilizaram as membranas de PSF, comprovando que não houve o consumo total do ácido na reação de esterificação. O pico em 1742 cm^{-1} corresponde à ligação C=O dos ésteres, mais pronunciado no produto utilizando a membrana de PSS_PSF, confirmando a produção do biodiesel; para os produtos que utilizaram as membranas de PSF, este pico apresenta-se pouco evidente. O estiramento de O-CH₃ representado por 1196 cm^{-1} é típico

de biodiesel e está presente nos gráficos das membranas de PSF_PSS.^{37,38} A banda larga de 3000 a 3500 cm^{-1} referente a ligação O-H do ácido, também está presente nos gráficos que representam os produtos da reação usando as membranas de PSF e apresenta-se estreita nos demais gráficos.

O consumo do ácido oleico na reação foi avaliado no CG-MS. Após a análise dos padrões, a construção da curva analítica e em posse dos picos foi possível quantificar o ácido oleico depois de 2 horas de reação. Os valores da concentração de ácido oleico estão na tabela 3.

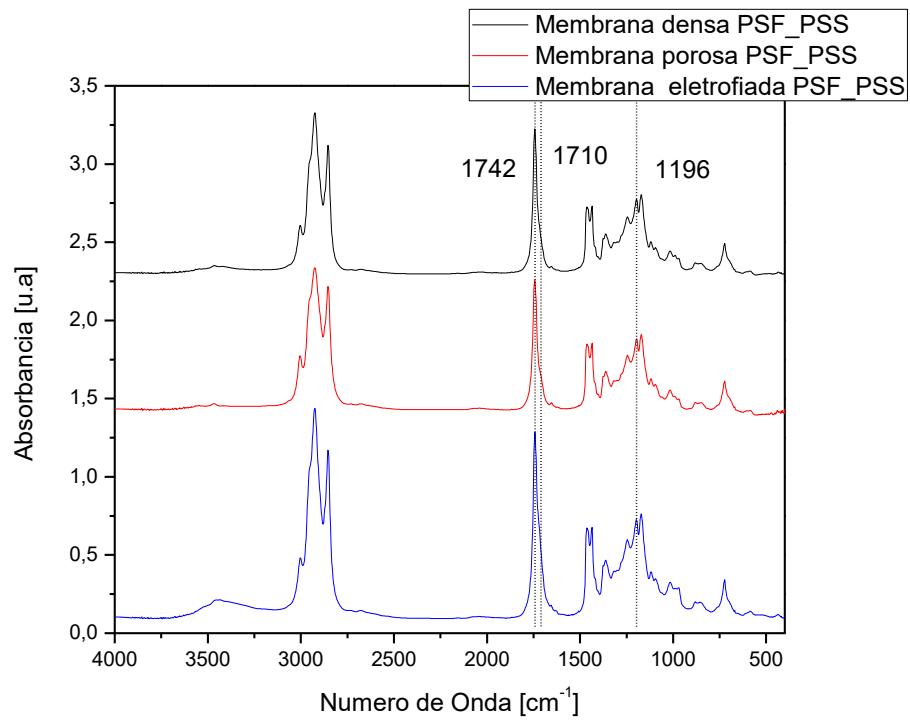
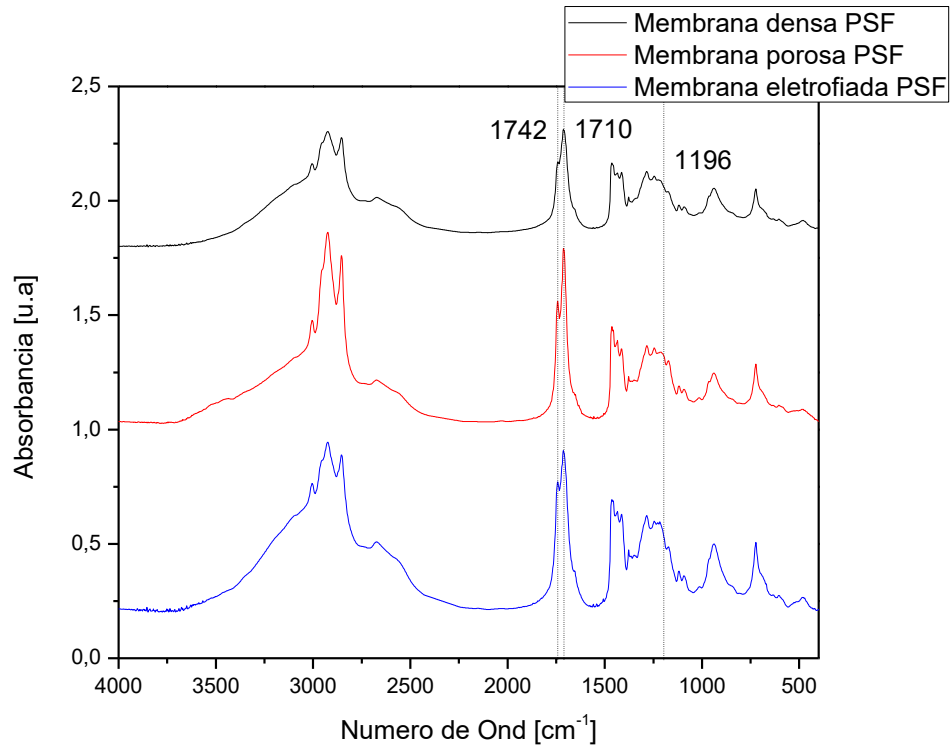


Figura 5. FTIR dos produtos obtidos utilizando membranas de PSF e PSF_PSS na reação de esterificação

Tabela 3. Concentração de ácido oleico após a reação de esterificação, obtido por GC-MS

Membranas	Concentração de ácido oleico [mg/L]
Densa PSF	1800,76
Porosa PSF	1459,96
Eletrofiada PSF	2990,82
Densa PSF_PSS	152,26
Porosa PSF_PSS	1,49
Eletrofiada PSF_PSS	3,43

Analisando a tabela 3, com 2 horas de reação as membranas eletrofiada e porosa de PSF_PSS já apresentavam bons resultados com apenas 3,43 e 1,49 mg/L de ácido oleico no meio reacional. Já a membrana densa de PSF apresentou uma quantidade significativa de ácido oleico (152,26 mg/L) mostrando a pouca conversão da esterificação, neste caso, a catálise é dificultada pela pouca área superficial.

As membranas de PSF não foram suficientes para obter um maior grau de conversão do ácido oleico em biodiesel, havendo pouco consumo de ácido e pouca formação de biodiesel.

4. Conclusão

As membranas de PSF, densa porosa e eletrofiadas, não foram eficientes para catalisar a reação de esterificação. Uma vez que a estrutura é resistente a ataques químicos, os prótons disponíveis estão localizados nas extremidades das cadeias do polímero.

A adição de PSS em PSF conferiu características catalíticas as membranas densa, porosa e eletrofiada. A membrana eletrofiada de PSF_PSS possui a maior área superficial, seguida da membrana porosa, ambas apresentam as melhores conversões em biodiesel com apenas 2 horas de reação. O consumo do ácido oleico foi quantificado pelo CG-MS. A formação do biodiesel e a

sulfonação foram confirmadas pelos picos característicos do FTIR.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Capes, FAPEMIG e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

- ¹ Doyle, A. M.; Albayati, T. M.; Abbas, A. S.; Alismaeel, Z. T. Biodiesel production by esterification of oleic acid over zeolite Y prepared from kaolin. *Renewable Energy* **2016**, *97*, 19. [CrossRef]
- ² Conceição, L. R. V.; Carneiro, L. M.; Rivaldi, J. D.; Castro, H. F. Solid acid as catalyst for biodiesel production via simultaneous esterification and transesterification of macaw palm oil. *Industrial Crops and Products* **2016**, *89*, 416. [CrossRef]
- ³ Go, A. W.; Sutanto, S.; Ong, L. K.; Tran-Nguyen, P. L.; Ismadji, S.; Ju, Y. Developments in in-situ (trans)esterification for biodiesel production: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, *60*, 284. [CrossRef]
- ⁴ Vieira, S. S. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Lavras, 2011. [Link]
- ⁵ Oliveira, A.D.; Sá, A. F.; Pimentel, M. F.; Pacheco, J. G. A.; Pereira, C. F.; Larrechi, M. S. Comprehensive near infrared study of Jatropha oil esterification with ethanol for

- biodiesel production. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2017**, *170*, 56. [[CrossRef](#)]
- ⁶ Umdu, E. S.; Seker, E. Transesterification of sunflower oil on single step sol-gel made Al₂O₃ supported CaO catalysts: Effect of basic strength and basicity on turnover frequency. *Bioresource Technology* **2012**, *106*, 178. [[CrossRef](#)]
- ⁷ Han, X. X.; Chen, K. K.; Yan, W.; Hung, C. T.; Liu, L. L.; Wu, P. H.; Lin, K. C.; Liu, S. B. Amino acid-functionalized heteropolyacids as efficient and recyclable catalysts for esterification of palmitic acid to biodiesel. *Fuel* **2016**, *165*, 115. [[CrossRef](#)]
- ⁸ Fu, J.; Chen, L.; Lv, P.; Yang, L.; Yuan, Z. Free fatty acids esterification for biodiesel production using self-synthesized macroporous cation exchange resin as solid acid catalyst. *Fuel* **2015**, *154*, 1. [[CrossRef](#)]
- ⁹ Soltani, S.; Rashid, U.; Yunus, R.; Taufiq-Yap, Y. H. Biodiesel production in the presence of sulfonated mesoporous ZnAl₂O₄ catalyst via esterification of palm fatty acid distillate (PFAD). *Fuel* **2016**, *178*, 253. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰ Veillette, M.; Giroir-Fendler, A.; Faucheux, N.; Heitz, M. Esterification of free fatty acids with methanol to biodiesel using heterogeneous catalysts: From model acid oil to microalgae lipids. *Chemical Engineering Journal* **2016**, *308*, 101. [[CrossRef](#)]
- ¹¹ Kwong, T.; Yung, K. One-step production of biodiesel through simultaneous esterification and transesterification from highly acidic unrefined feedstock over efficient and recyclable ZnO nanostar catalyst. *Renewable Energy* **2016**, *90*, 450. [[CrossRef](#)]
- ¹² Melero, J. A.; Bautista, L. F.; Iglesias, J.; Morales, G.; Sánchez-vázquez, R. Production of biodiesel from waste cooking oil in a continuous packed bed reactor with an agglomerated Zr-SBA-15 / bentonite catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, *145*, 197. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Filho, G. R.; Assunção, R. M. N.; Marques, F. C. A.; Corrente, N. G.; Cerqueira, D. A.; Landim, A. S. Síntese de poliestireno sulfonado para aplicações no tratamento de água produzido a partir de copos e bandejas descartadas de poliestireno. *Química Nova* **2008**, *31*, 2004. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Park, J. Y.; Acar, M. H.; Akthakul, A.; Kuhlman, W.; Mayes, A. M. Polysulfone-graft-poly(ethylene glycol) graft copolymers for surface modification of polysulfone membranes. *Biomaterials* **2006**, *27*, 856. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Shi, W.; Li, H.; Zhou, R.; Zhang, H.; Du, Q. Biodiesel production from soybean oil by quaternized polysulfone alkali-catalyzed membrane. *Bioresource Technology* **2016**, *210*, 43. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Cavalheiro, R. S.; *Trabalho de Conclusão de Curso*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010. [[Link](#)]
- ¹⁷ Becker, C. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007. [[Link](#)]
- ¹⁸ Subramanian, C.; Weiss, R. A.; Shaw, M. T. Electrospinning and characterization of highly sulfonated polystyrene fibers. *Polymer* **2010**, *51*, 9. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Wang, H.; Liu, L.; Gong, S. Esterification of oleic acid to biodiesel over a 12-phosphotungstic acid-based solid catalyst. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* **2017**, *45*, 303. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Martins, C. R.; Ruggeri, G.; Paoli, M. A. Synthesis in Pilot Plant Scale and Physical Properties of Sulfonated Polystyrene. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2003**, *14*, 797. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Amorim, V. A.; Muller, F.; Hocevar, M. A.; Hansen, B.; Meneguzzi, L. O.; Bomfim, G. M.; Ferreira, A. *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Rio Grande do Norte, Brasil, 2016. [[Link](#)]
- ²² Lando, G. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016. [[Link](#)]
- ²³ Souza, J. F.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Caxias do Sul, 2006. [[Link](#)]
- ²⁴ Martins, C. R.; *Tese doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, 2002. [[Link](#)]
- ²⁵ Proença, M. P.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009. [[Link](#)]
- ²⁶ Teixeira, V. G.; Coutinho, F. M. B.; Gomes, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de

- divinilbenzeno. *Química Nova* **2001**, *24*, 808. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Santana, M. F. S.; Katekawa, M. E.; Tannous, K.; Lima, A. K. V. O.; Gasparetto, C. A. Área superficial e porosidade da fibra alimentar do albedo de laranja. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais* **2012**, *14*, 261. [[Link](#)]
- ²⁸ Hostert, L.; *Trabalho de Conclusão de Curso*, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2013. [[Link](#)]
- ²⁹ Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry* **1982**, *54*, 2201. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ Paglarini, C. S.; Silva, F. S.; Porto, A. G.; Piasson, D.; Santos, P. Histerese das isotermas de sorção da polpa de manga (*Mangifera indica* L.) variedade manteiga. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* **2013**, *17*, 3. [[Link](#)]
- ³¹ Dai, H.; Guan, R.; Li, C.; Liu, J. Development and characterization of sulfonated poly(ether sulfone) for proton exchange membrane materials. *Solid State Ionics* **2007**, *178*, 339. [[CrossRef](#)]
- ³² Gomes, R.; Bhanja, P.; Bhaumik, A. Sulfonated porous organic polymer as a highly efficient catalyst for the synthesis of biodiesel at room temperature. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2016**, *411*, 110. [[CrossRef](#)]
- ³³ Cardoso, A. L.; *Tese doutorado*, Universidade Federal de Viçosa, 2011. [[Link](#)]
- ³⁴ Soldi, R. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná, 2006. [[Link](#)]
- ³⁵ Sobreira, H. A. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Uberlândia, 2016. [[Link](#)]
- ³⁶ Cánovas, M. J.; Sobrados, I.; Sanz, J.; Acosta, J. L.; Linares, A. Proton mobility in hydrated sulfonated polystyrene. NMR and impedance studies. *Journal of Membrane Science* **2006**, *280*, 461. [[CrossRef](#)]
- ³⁷ Rabelo, S. N.; Ferraz, V. P.; Oliveira, L. S.; Franca, A. S. FTIR Analysis for Quantification of Fatty Acid Methyl Esters in Biodiesel Produced by Microwave-Assisted transesterification. *International Journal of Environmental Science and Development* **2015**, *6*, 964. [[CrossRef](#)]
- ³⁸ Ruschel, C. F. C.; Huang, C. T.; Samios, D.; Ferrão, M. F. Exploratory analysis applied to attenuated total reflectance fourier transform infrared(ATR-FTIR) of biodiesel/diesel blends. *Química Nova* **2014**, *37*, 810. [[CrossRef](#)]