



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

**Estudo das condições de sulfonação de poli(estireno-
divinilbenzenos) porosos e sua utilização em reações de
esterificação de ácido oleico**

JULIANO DANTAS BERNARDO DA SILVA

Rio de Janeiro

2021

JULIANO DANTAS BERNARDO DA SILVA

Estudo das condições de sulfonação de poli(estireno-divinilbenzeno) porosos e sua utilização em reações de esterificação do ácido oleico

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico com Atribuições Tecnológicas.

Orientador: Prof. Viviane Gomes Teixeira

Co-orientador: Prof. Johnatan Cesar Nunes dos Santos

Rio de Janeiro

2021

Resumo do Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Químico com Atribuições Tecnológicas.

Estudo das condições de sulfonação de poli(estireno-divinilbenzeno) porosos e sua utilização em reações de esterificação do ácido oleico

Juliano Dantas Bernardo da Silva

Orientadores: Viviane Gomes Teixeira e Johnatan Cesar Nunes dos Santos

Resinas poliméricas de troca iônica têm sido muito usadas como catalisadores heterogêneos em reações de esterificação de óleos com alto teor de ácidos graxos livres, uma vez que a catálise básica se torna inviável para a produção de biodiesel. A estrutura porosa do catalisador define o acesso do substrato às zonas catalíticas e, portanto, sua eficiência. Ademais, o acesso aos sítios catalíticos é definido pelas características do substrato. Ainda que tenham sido apresentados catalisadores sulfônicos produzidos com tempos de sulfonação diferentes, com a finalidade de controle da extensão da funcionalização, a literatura até então não expõe um ponto de vista sobre alterações nas condições de sulfonação com o intuito de diminuir a produção de resíduos nesta etapa, reduzindo as quantidades empregues do solvente de inchamento e/ou do agente sulfonante. Este trabalho tem como objetivo, dessa forma, testar a eficiência da atividade catalítica de resinas sulfônicas na reação de esterificação, por meio de diferentes condições de sulfonação, com o propósito de diminuir a geração de resíduos oriundos da funcionalização dos suportes poliméricos, tornando assim o processo menos prejudicial ao meio ambiente. Para a síntese do poli(S-DVB) foi utilizada a técnica de polimerização em suspensão em meio aquoso. Tolueno e heptano, solventes cujos parâmetros de solubilidade diminuem nesta ordem, foram utilizados como agentes formadores de poros. A estrutura porosa dos polímeros foi caracterizada pelo volume de poros e pela densidade aparente. O polímero sintetizado em tolueno apresentou menor volume de poros e maior densidade aparente, ao passo que o polímero sintetizado em heptano exibiu maior volume de poros e menor densidade aparente. Tal comportamento se deve à menor capacidade de solvatação do heptano em relação ao polímero, o que pode ser avaliado pela maior diferença entre os parâmetros de solubilidade de ambos. Os poli(S-DVB) foram sulfonados utilizando-se 1,2-dicloroetano como agente de inchamento e ácido sulfúrico 98%. Foi determinada a capacidade de troca iônica (CTI) dos catalisadores obtidos, com os valores variando entre 1,13 a 3,78 mmol.

g⁻¹, sendo a mais alta obtida para os catalisadores sintetizados em tolueno, devido à sua maior capacidade de inchamento em meio aquoso. Os catalisadores foram empregados na reação de esterificação do ácido oleico com etanol. A conversão dos ácidos foi acompanhada por meio da titulação do ácido residual com solução alcoólica de KOH, durante 6 h, a 80 °C. Foi possível perceber que a conversão de ácido oleico em éster etílico acompanhou o comportamento da capacidade de troca iônica dos catalisadores. Aqueles obtidos na presença de tolueno produziram ésteres etílicos com conversão na faixa de 48-55%. Em contrapartida, os catalisadores sintetizados na presença de heptano produziram na faixa de 27-42%, indicando que quanto maior a porosidade do polímero, menor será a elasticidade da sua rede polimérica, dificultando assim o seu inchamento e, conseqüentemente, influenciando negativamente em seu desempenho na conversão do ácido graxo em seu éster etílico. Além disso, comparando os catalisadores sintetizados na presença de tolueno, mas em condições distintas de sulfonação, notou-se que os que apresentaram maior CTI (condições 0, 1 e 2, nessa ordem), obtiveram maior eficiência na reação de esterificação, ou seja, mostra que a capacidade de troca iônica do catalisador influencia positivamente em seu uso na reação de esterificação.

SUMÁRIO

1. Introdução.....
2. Objetivos.....
2.1 Objetivo geral.....
2.2 Objetivo específicos.....
3. Revisão bibliográfica.....
3.1 Aspectos gerais sobre o biodiesel.....
3.2 Processos de obtenção do biodiesel.....
3.2.1 Matérias-primas de baixo custo para obtenção do biodiesel.....
3.2.2 Reação de Transesterificação.....
3.2.3 Reação de Esterificação.....
3.3 Catalisadores.....
3.3.1 Catálise Homogênea.....
3.3.1.1 Catálise Homogênea Básica.....
3.3.1.2 Catálise Homogênea Ácida.....
3.3.2 Catálise Heterogênea.....
3.3.2.1 Catálise Heterogênea Básica.....
3.3.2.2 Catálise Heterogênea Ácida.....
3.4 Resinas de Troca Iônica.....
3.4.1 Polimerização.....
3.4.2 Sulfonação.....
4. Materiais
4.1 Reagentes.....
4.2 Equipamentos utilizados.....
5. Metodologia
5.1 Síntese dos suportes à base de poli(S-DVB)

5.2	Purificação dos suportes poliméricos de poli(S-DVB)
5.3	Reação de Sulfonação dos suportes poliméricos de poli(S-DVB)
5.4	Caracterização dos suportes poliméricos de poli(S-DVB) e das resinas sulfônicas
5.4.1	Determinação da densidade aparente
5.4.2	Determinação do volume de poros por meio da medida de retenção de água.....
5.4.3	Espectroscopia na região do infravermelho.....
5.4.4	Determinação da Capacidade de Troca Iônica....
5.4.5	Avaliação dos catalisadores de poli(S-DVB) sulfonados em reações de esterificação do ácido oleico
6.	Resultados e discussão
6.1	Efeito do solvente sobre as características físicas dos suportes de poli(S-DVB)
6.2	Efeito da reação de sulfonação sobre as características químicas dos catalisadores sulfônicos.....
6.3	Influência das condições de sulfonação sobre a capacidade de troca iônica dos catalisadores.....
6.4	Avaliação das condições de sulfonação na eficiência dos catalisadores sulfonados na reação de esterificação do ácido oleico com etanol
7.	Conclusão
8.	Referências Bibliográficas
9.	Anexo A

1. Introdução

Grande parte da energia utilizada mundialmente deriva do petróleo, do gás natural e do carvão. O consumo de combustíveis fósseis oriundos desse líquido oleoso expressa um efeito relevante na qualidade do meio ambiente, tal como mudanças climáticas, geração de resíduos tóxicos, derramamento de óleo e poluição do ar. Nas grandes cidades, o ar contaminado, seguramente, é o mais aparente resultado da queima dos derivados de petróleo. Ademais, por serem fontes limitadas, existe o prognóstico de extinção no futuro (Pereira, 2007).

As fontes de energias renováveis como alternativa às fósseis vêm numa crescente aceleração e motivadas em todos os países por conta das consequências severas dos impactos ambientais produzidos pelas energias que não se renovam. Dessa forma, o grande desafio aos longos dos anos vem sendo estudar fontes de energia que agridam menos o meio ambiente, que não sejam tóxicas e que se renovem (Shay, 1993).

A escassez de combustíveis fósseis, juntamente com a necessidade de conservação ambiental estimulou, durante décadas, a realização de diversas pesquisas em busca de substitutos alternativos ao petróleo como fonte energética. É nesse contexto que o biodiesel se revela como postulante em potencial para suceder total ou parcialmente o petrodiesel (Pinto, et al., 2005).

A Agência Nacional de Petróleo (ANP) de 2016, de acordo com a Resolução nº 30, define o biodiesel como um combustível composto de alquil-ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de materiais graxos, de origem vegetal ou animal (ANP, 2016).

O início das pesquisas referentes ao biodiesel ocorreu a partir da utilização limitada de óleos vegetais em motores, em 1900, Rudolph Diesel iniciou pesquisas referentes ao biodiesel apresentando um motor baseado em ignição por compressão utilizando óleo vegetal: o motor a diesel (Muniyappa, et al., 1996). Naquela época, não havia combustível próprio para alimentar aquele motor, o que estimulou as pesquisas em busca de novos combustíveis. Essa pesquisa permitiu que Diesel revelasse que o motor poderia ser alimentado por óleos vegetais e que essa possibilidade poderia ajudar o desenvolvimento agrícola nos países onde esse motor seria usado (Pinto, et al., 2005).

A princípio, a utilização de gorduras animais ou óleos vegetais poderia ser favorável, já que o uso desses combustíveis tem a capacidade de baixar o nível de poluentes na atmosfera e de problemas carcinogênicos. Entretanto, as pesquisas mostraram que, em longo prazo, a utilização direta de óleos vegetais acarretaria em vários problemas como: diminuição da potência e eficiência térmica do motor; espessamento do óleo lubrificante como resultado da polimerização de óleos vegetais, desgaste do motor devido à alta viscosidade (cerca de 10 a 17 vezes maior que o diesel) e depósito de carbono nos motores devido à baixa volatilidade e

combustão incompleta. Desse modo, algumas alterações físicas e químicas foram testadas e utilizadas por muito tempo para superar esse problema, como a microemulsificação, diluição, pirólise e a transesterificação (Muniyappa, et al., 1996).

O processo utilizado hoje em dia para obtenção do biodiesel, em larga escala, é a transesterificação de triglicerídeos presentes em óleos vegetais. Na transesterificação de diferentes tipos de óleo, triglicerídeos reagem com um álcool, geralmente metanol ou etanol, em excesso (pois a reação é reversível), na presença de catalisador, para produzir ésteres e glicerina (Marchetti, et al., 2007). O metanol é o álcool mais usado, no entanto, a crescente preocupação com o meio ambiente tem feito com que o metanol seja substituído pelo etanol, pois o mesmo deriva de fontes renováveis como a cana de açúcar, e é muito menos tóxico. É importante ter em consideração que na produção de metanol o Brasil não é autossuficiente, porém, é autossuficiente na produção de etanol, tornando-se assim autossustentável para produzir biodiesel pela rota etílica, o que diminui o custo do processo, tornando dispensável a importação de metanol (G. Knothe *et al.*, 2006).

A reação da transesterificação requer a presença de um catalisador ácido ou básico. Nesse caso, a natureza do catalisador é fundamental para determinar as condições da reação e as etapas de separação do produto final após a reação (Goodwin Jr., *et al.*, 2005).

Nos dias de hoje, o biodiesel é geralmente produzido utilizando um catalisador homogêneo básico, como o hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH) (Felizardo *et al.*, 2006). Esses tipos de catalisadores são comumente usados nas indústrias em função da possibilidade de obtenção de uma boa conversão dos produtos em tempo mínimo (mais baixa comparando com a catálise ácida), capacidade de catalisar a reação em temperatura baixa e pressão atmosférica, além de serem largamente acessíveis e baratos (Loterio *et al.*, 2005).

O elevado custo de produção, uma vez que o processo contém um grande número de etapas no processo de lavagem, purificação e separação, tornam a catálise homogênea menos vantajosa, contrapondo a catálise heterogênea. Essa última, além de permitir a reciclagem do catalisador e minimizar a geração de efluentes, propicia a purificação dos monoésteres alquílicos obtidos, visto que o catalisador pode ser separado dos produtos apenas por filtração. Além disso, os catalisadores heterogêneos possuem maior longevidade, visto que não acontecem mudanças em sua estrutura depois da reação, o que possibilita sua reutilização (Ramos, *et al.*, 2011).

A principal restrição relativa à produção de biodiesel e sua maior participação no mercado é mostrada pelo custo relativamente alto da matéria-prima, em razão das etapas de produção, transporte, armazenamento e refino dos óleos vegetais que respondem por mais de 85% de todo custo do biodiesel. Nesse cenário, novas tecnologias que viabilizem a utilização de resíduos de matérias-primas, como os

óleos de frituras residuais (OFR) ou as borras ácidas oriundas do refino de óleos vegetais, poderiam ser estudadas, já que estes não podem ser tratados no processo convencional (catálise básica) em virtude dos seus altos teores de ácidos graxos livres. O emprego dessas matérias primas fomentou o desenvolvimento de processos inovadores a partir do início do século XXI (Santacesaria, *et al.*, 2010).

A porcentagem máxima de ácidos graxos livres em óleos vegetais usados como matéria-prima na produção de biodiesel é de 0,5%, ao mesmo tempo que o OFR possui de 0,5 a 15%. A princípio, pelo elevado teor de ácidos graxos livres, imaginava-se que não seria possível trabalhar com esses óleos, entretanto, estudos mostraram uma perspectiva do uso desses, alterando-se o processo tradicional (J. V. Gerpen, G. Knothe, Krahl, 2004; Marchetti, *et al.*, 2007).

Na utilização do OFR como matéria prima na reação de transesterificação, novas tecnologias foram implementadas para melhorar a conversão dessa, empregando-se um pré-tratamento do OFR pelo processo de esterificação antes da reação de transesterificação. Esse processo acontece na presença de um álcool e de um catalisador ácido com o intuito de diminuir o teor de ácidos graxos livres para abaixo de 0,5%. Sendo atingido esse nível, ocorre a separação do catalisador do meio reacional e o processo de transesterificação é retomado por meio da catálise básica (Berrios *et al.*, 2007; Lacaze-Dufaure & Mouloungui, 2000). A preferência pela utilização de um catalisador ácido heterogêneo torna a etapa de pré-tratamento ainda mais vantajosa (Marchetti, *et al.*, 2007).

Muitas vantagens práticas são proporcionadas pelos catalisadores heterogêneos em comparação aos homogêneos, sendo a mais evidente a separação mais fácil do produto final do catalisador. Em relação a catálise ácida, os catalisadores heterogêneos diminuem a corrosão, são menos poluentes e sua manipulação é mais segura que os homogêneos (Kim, S.D. & Lee, K.H., 1993; Kochloefl, K, 2001). Ademais, o processo catalítico ocorre sem que haja modificações relevantes na estrutura do catalisador (George, S.M., 1995).

Os catalisadores heterogêneos como as argilas, zeólitas, zircônias e as resinas de troca iônica possuem vantagens conhecidas. As resinas trocadoras de íons têm sido bastante empregadas como catalisadores ácidos e básicos sólidos em diversas reações orgânicas (Yadav, G.D.& Lande, S.V., 2005; Perego, C. *et al.*, 1999; Chitnis, S.R.& Sharma, M.M, 1997).

As resinas trocadoras de íons podem ser definidas como matrizes ou suportes poliméricos insolúveis que possuem grupos ionizáveis fixados em sua estrutura, através das quais ocorre a troca iônica. As cargas fixas na matriz polimérica podem ser positivas (trocadora de ânions) ou negativas (trocadora de cátions). Alguns exemplos desses grupos funcionais são: $-NH_3^+$; $-NRH_2^+$; $-NR_3^+$, como resinas aniônicas e $-SO_3^-$; $-COO^-$; $-PO_3^-$ para resinas catiônicas (Gelbard, G., 2005; Arshady, R., 1982).

Em inúmeros sistemas reacionais, o emprego de trocadores catiônicos como catalisadores ácidos heterogêneos vem sendo estudado largamente nos últimos anos. São exemplos de sistemas que usam esses tipos de catalisadores: o refino de petróleo; acetalização de aldeídos; esterificação de ácidos carboxílicos; hidrólise de ésteres; hidratação de olefinas, dentre outros (George, S.M., 1995; Rohm and Hass Company, 2005; Yadav, G.D. & Thathagar, M.B., 2002).

Uma significativa etapa para se obter as resinas catiônicas fortemente ácidas foi a partir da sulfonação de matrizes poliméricas obtidas mediante a copolimerização em suspensão aquosa via radicais livres de estireno (S) e divinilbenzeno (DVB). Tradicionalmente, o estireno é misturado com uma quantidade pré-definida de divinilbenzeno (agente de reticulação). Dependendo do grau de reticulação que é pretendido no suporte, a quantidade de divinilbenzeno pode ser alterada. Os suportes produzidos possuem ótima resistência física e dificilmente degradam por hidrólise, oxidação ou altas temperaturas. Os anéis aromáticos podem reagir com vários reagentes para produzir grupos ionogênicos, que podem ser fortemente ou fracamente dissociados. Estudos têm apresentado que ao menos um grupo ativo ou funcional pode ser inserido em cada anel aromático do suporte, sendo capaz de dar origem a altas capacidades de troca (Hart, M. *et al.*, 2002; Luca, C. *et al.*, 1998). A funcionalização com grupos ácido sulfônico, onde os catalisadores ácidos são formados, estão entre as alterações mais aplicadas nesses suportes (Hart, M. *et al.*, 2002).

Uma grande variedade de trabalhos sobre o uso de resinas trocadoras de íons contendo grupo sulfônico, em reações de esterificação, é exibida na literatura. Essas resinas são a base de copolímeros de divinilbenzeno (DVB) e estireno (S) sintetizados através da polimerização em suspensão aquosa, com proporções variadas de DVB (10, 20, 40, 60%). Essas resinas podem mostrar estruturas porosas diferentes (sob a forma esférica) conforme as condições da síntese. Apesar da capacidade de troca iônica das resinas sintetizadas decrescer com o aumento do teor de DVB, a capacidade catalítica não depende tão somente dessa particularidade, mas também do grau de inchamento da resina no meio reacional e pela presença de poros em seu arranjo estrutural, tornando assim as resinas trocadoras de íons mais seletivas em reações de esterificação (Ramos, *et al.*, 2011).

A reação de sulfonação, onde ocorre a funcionalização dos suportes poliméricos, é de suma importância na perspectiva do controle da atividade catalítica da resina trocadora de íons. A uniformidade e a proporção dessa reação, para as matrizes poliméricas, podem ser ampliadas inchando previamente esses suportes em solventes orgânicos. O aumento da sulfonação depende desse grau de inchamento e torna-se mais nítido com o aumento na dimensão desse inchaço, que, dentre outros fatores, está ligado ao tipo de suporte escolhido, isto é, a proporção de monômeros vinílicos ou divinílicos (agentes de reticulação) e a quantidade de solvente orgânico aplicado para produzir o inchamento. Quando suportes com baixo grau de reticulação (aprox. 20%) são tratados com solventes adequados, o inchamento

beneficia um aumento na proporção e na homogeneidade da sulfonação quando comparado a suportes não-inchados (The Down Company, 1947).

Embora já tenham sido mostrados catalisadores sulfônicos produzidos com tempos de sulfonação distintos, com o propósito de controle da extensão da funcionalização (Rezende, 2006), a literatura ainda não exhibe uma perspectiva a respeito de alterações nas condições de sulfonação com a finalidade de baixar a geração de resíduos, por exemplo, diminuindo as quantidades utilizadas do solvente de inchamento e/ou do agente sulfonante.

O objetivo deste trabalho é, portanto, testar a eficiência da atividade catalítica de resinas sulfônicas na reação de esterificação, mediante diferentes condições de sulfonação, com o intuito de diminuir a geração de resíduos oriundos da funcionalização dos suportes poliméricos, tornando assim o processo menos prejudicial ao meio ambiente.

2. Objetivos

2.1 Objetivo geral

Avaliar catalisadores sintetizados à base de poli(S-DVB), que foram produzidos em diversas condições de sulfonação, em reação de esterificação do ácido oleico com etanol, com a intenção de reduzir a geração de resíduos provenientes da etapa de sulfonação, fazendo com que o processo seja menos danoso ao meio ambiente.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar poli(S-DVB)'s em presença de solventes com diferentes capacidades de solvatação pelo polímero, com o propósito de alcançar materiais com estruturas porosas distintas;
- ✓ Funcionalizar os poli(S-DVB)'s com o grupo ácido sulfônico (-SO₃H) em diferentes condições de sulfonação, utilizando ácido sulfúrico concentrado com agente sulfonante;
- ✓ Relacionar a capacidade de troca iônica, as diferentes condições de sulfonação e as características porosas dos catalisadores com seu desempenho em reações de esterificação do ácido oleico com etanol.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Aspectos gerais sobre o biodiesel

A constante demanda energética mundial, juntamente com o iminente esgotamento das fontes de energia não renováveis, como o petróleo e carvão, tem promovido novas pesquisas por combustíveis oriundos de fontes alternativas de energia. Nesse cenário, o biodiesel vem destacando-se, na atualidade, como um favorável biocombustível para substituir total ou parcialmente o diesel de petróleo, tendo em vista que é não fóssil, renovável, atóxico e ambientalmente aceitável (Gama, *et al.*, 2009).

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), por intermédio da lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, instituiu o biodiesel como sendo: *“biocombustível derivado da biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil”* (ANP, 2005).

O biodiesel é definido quimicamente como um combustível alternativo formado por ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, oriundo de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animais ou até óleos de fritura residuais (OFR), da qual a aplicação está relacionada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão. Em razão das suas características físico-químicas serem idênticas às do diesel do petróleo, essa substituição torna-se realizável (Helwani, *et al.*, 2009).

De acordo com a literatura (Helwani, *et al.*, 2009; Leung, *et al.*, 2010), o biodiesel apresenta inúmeras vantagens, das quais pode-se citar: biocombustível na qual a combustão não produz compostos cancerígenos (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos), em virtude da ausência de compostos aromáticos em sua estrutura; redução da emissão de enxofre (biocombustível livre de enxofre), gás causador da chuva ácida; redução significativa na emissão de material particulado e CO, agentes das doenças respiratórias, e diminuição de CO₂, poluente que colabora para o efeito estufa; alto nº de cetano (superior a 50), que promove um grande poder de auto-ignição e combustão; teor médio de oxigênio em torno de 11% e composição química homogênea, contribuindo para uma combustão mais efetiva, além de lançar menos resíduos para a atmosfera; ambientalmente correto, visto que incentiva a agricultura familiar e reduz os índices globais de poluição.

Ainda que apresente muitas vantagens, a utilização do biodiesel evidencia aspectos deficientes, como a alta viscosidade e quantidade de ácidos graxos livres que podem ocasionar a formação de depósitos nos injetores de combustíveis das máquinas. Para tal, torna-se indispensável modificações

nos óleos vegetais como matéria prima a fim de possibilitar propriedades mais apropriadas a um combustível (Helwani, *et al.*, 2009).

3.2 Processos de obtenção do biodiesel

Nos dias de hoje, uma das mais importantes matérias-primas para produzir o biodiesel são os óleos vegetais. Uma variedade de oleaginosas já foram estudadas, dentre as quais destacam-se a mamona, girassol, amendoim, soja, dendê, milho, canola, algodão, dentre outras (Lang, *et al.*, 2001).

Atualmente, a rota padrão de produção do biodiesel usa os óleos refinados, o que decorre em cerca de 70% do valor de produção em virtude do número de etapas envolvidas para que esteja adequado como matéria-prima para o processo de transesterificação. Acontecem etapas de secagem e descascagem dos grãos, extração e refino do óleo (degomagem, desodorização, clarificação e correção de acidez, as quais demandam tempo, uso de solventes, energia e profissionais capacitados, tornando o produto final caro (Parente, 2003).

As mais importantes fontes de óleos vegetais para a produção de biodiesel são representadas na tabela 1. É importante destacar que essa produção no Brasil está relacionada a cada região distintivamente. Na região nordeste, utiliza-se predominantemente óleo de palma, algodão, óleo de soja, mamona e babaçu, enquanto no Norte os óleos de palma e soja são mais utilizados (Pinto, *et al.*, 2005).

Tabela 1: Matérias-primas para a produção de biodiesel e suas propriedades físico-químicas (Leung, *et al.*, 2010).

Óleo vegetal	Composição química		Ponto de fulgor (°C)	Viscosidade cinética (40°C) (mg KOH ⁻¹)	Valor ácido
	principal (% ácidos graxos em g.cm ⁻³ peso)	Densidade			
Soja	C16: 0, C18: 1, C18: 2	0,91	254,00	32,90	2,00
Colza	C16: 0, C18: 0, C18: 1, C18: 2	0,91	246,00	35,10	2,92
Girassol	C16: 0, C18: 0, C18: 1, C18: 2	0,92	274,00	32,60	-
Palma	C16: 0, C18: 0, C18: 1, C18: 2.	0,92	267,00	39,6	1,00
	C16: 0, C18: 0, C18: 1, C18: 2, C20:0, C22:0	0,90	271,00	22,72	3,00

<i>Amendoim</i>	C16: 0, C18: 0, C18: 1, C18: 2, C18: 3.	0,91	277,00	34,90	-
<i>Milho</i>					
<i>Camelina</i>	C16: 0, C18: 0, C18: 1, C18: 2; C18: 3, C20: 0, C20:1, C20: 3.	0,91	-	-	76,00
<i>Canola</i>	C16: 0, C18: 0, C18: 1, C18: 2, C18: 3.	-	-	38,20	0,40
<i>Algodão</i>	C16: 0, C18: 0, C18: 1, C18: 2	0,91	234,00	18,20	-
<i>Abóbora</i>	C16: 0, C18: 0, C18: 1, C18: 2	0,92	> 230	35,60	55,00

Em conformidade com a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, em seu artigo 4º, onde expõe-se a definição do biodiesel, não existe nenhuma ressalva no que se refere à rota tecnológica para sua síntese, tornando possível empregar como biodiesel os produtos conseguidos pelos processos de transesterificação e/ou esterificação (Suarez, P. A. & Meneghetti, S. M., 2007).

A predileção pelo processo de transesterificação ao da esterificação é consequência da maior disponibilidade de matérias primas naturais repletas de triglicerídeos, entretanto, o método da esterificação é relevante por ser um processo que proporciona o uso de matérias repletas de ácidos graxos livres existentes em resíduos, com destaque para os óleos brutos, borras ácidas e óleos de fritura (OFR) (Marchetti, *et al.*, 2007), bem como óleos e gorduras animais. Além do mais, esses materiais graxos, em comparação com o utilizado na transesterificação, possuem um menor custo agregado (Silva, *et al.*, 2008).

3.2.1 Matérias-primas de baixo custo para obtenção do biodiesel

Uma possibilidade abordada acerca da utilização de óleo vegetal para a produção de biodiesel passa pela reutilização do OFR. Esse reuso se caracteriza pelo baixo custo e por sua disponibilidade, em adição a poder acabar com o problema ambiental que aparece diante da eliminação desse resíduo nos sistemas de esgoto. Todavia, o OFR é considerado matéria-prima de baixa qualidade em relação aos óleos vegetais refinados em termos de teor de ácidos graxos livres. Sendo assim, torna-se necessário uma etapa de pré-tratamento do óleo reaproveitado (Loterio, *et al.*, 2005).

No processo de produção do biodiesel a partir de óleos vegetais, para obter os ésteres de ácidos graxos, promove-se a transesterificação dos triglicerídeos. Esse processo é simples, aumenta a volatilidade do óleo,

diminui sua viscosidade e os ésteres produzidos têm características físicas idênticas as do diesel. Já para a produção de biodiesel a partir de matérias primas de baixa qualidade, torna-se indispensável o pré-tratamento por intermédio da esterificação dos ácidos graxos seguido da transesterificação. A necessidade de utilizar essa etapa vai depender da composição da matéria-prima, que pode ser rica em ácidos graxos, caso dos OFR's, ou em triglicerídeos, como os óleos vegetais (Lotero, *et al.*, 2005).

A transesterificação, hoje em dia, é predominantemente usada na indústria, entretanto ela só ocorre de maneira eficiente quando os teores de ácidos graxos livres dos óleos forem inferiores a 2,5% em peso. Caso os teores estejam acima desse valor, uma etapa de pré-tratamento torna-se necessária antes do processo de transesterificação, pois haveria a formação de uma emulsão pela reação de saponificação, que ocorre paralelamente (Leung, *et al.*, 2010). As etapas de produção do biodiesel a partir das matérias primas e suas composições são mostradas no esquema da figura 1.

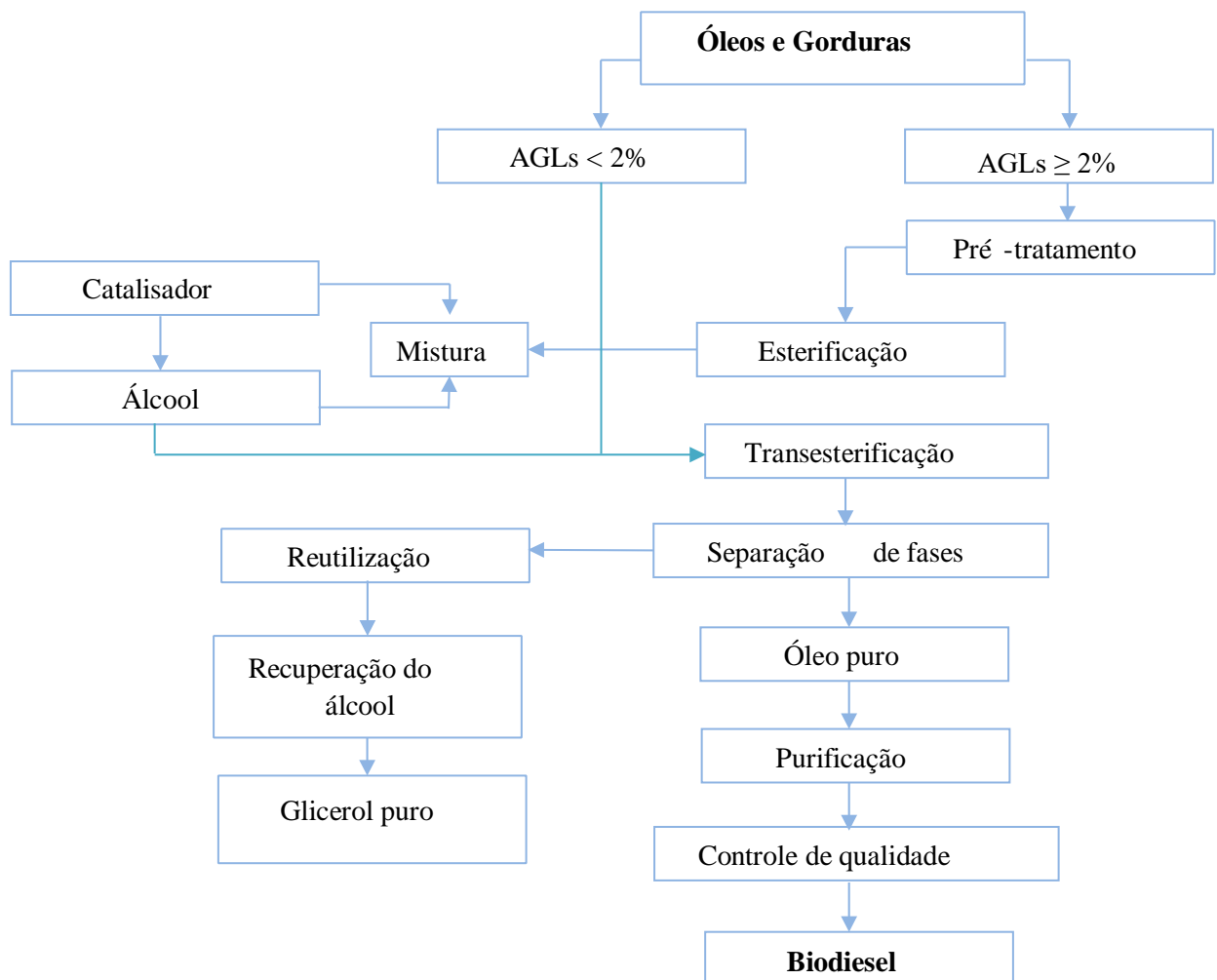


Figura 1: Esquema de produção de biodiesel a partir de matérias primas de diferentes composições.

3.2.2 Reação de transesterificação

Na reação de transesterificação, convencionalmente, o triglicerídeo é transformado em uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol através da troca do grupo alcóxido dos triglicerídeos por um álcool de cadeia pequena, na presença de um catalisador (figura 2). Necessita-se da proporção de 3:1 do álcool para os triglicerídeos, a fim de que a reação seja completa estequiometricamente. Com o intuito de aumentar o rendimento da formação dos ésteres, além de se tratar de uma reação reversível, é utilizado um excesso de álcool para haver um deslocamento no sentido de formação dos produtos (Helwani, *et al.*, 2009).

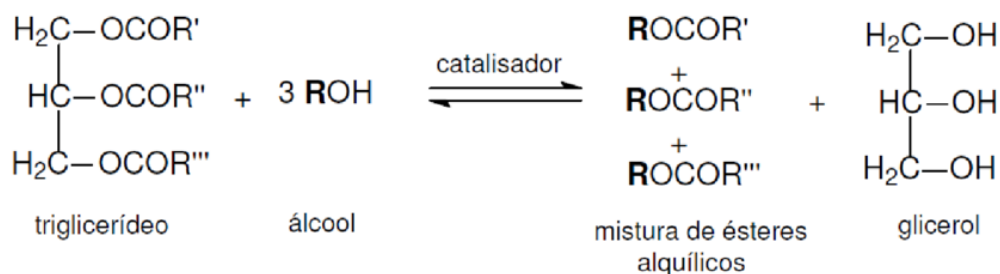


Figura 2: Reação de transesterificação esquematizada

Essa reação acontece, geralmente, numa sequência de três etapas consecutivas reversíveis, como é mostrado na figura 3. Na primeira etapa, os triacilglicerídeos reagem com o álcool, formando uma molécula de diacilglicerídeo e uma de éster. Em seguida, na segunda etapa, a molécula de diacilglicerídeo reage formando um novo éster e uma molécula de monoacilglicerídeo. Esse, por sua vez, reage, numa terceira etapa, formando um novo éster e uma molécula de glicerol como subproduto (Loterio, *et al.*, 2005).

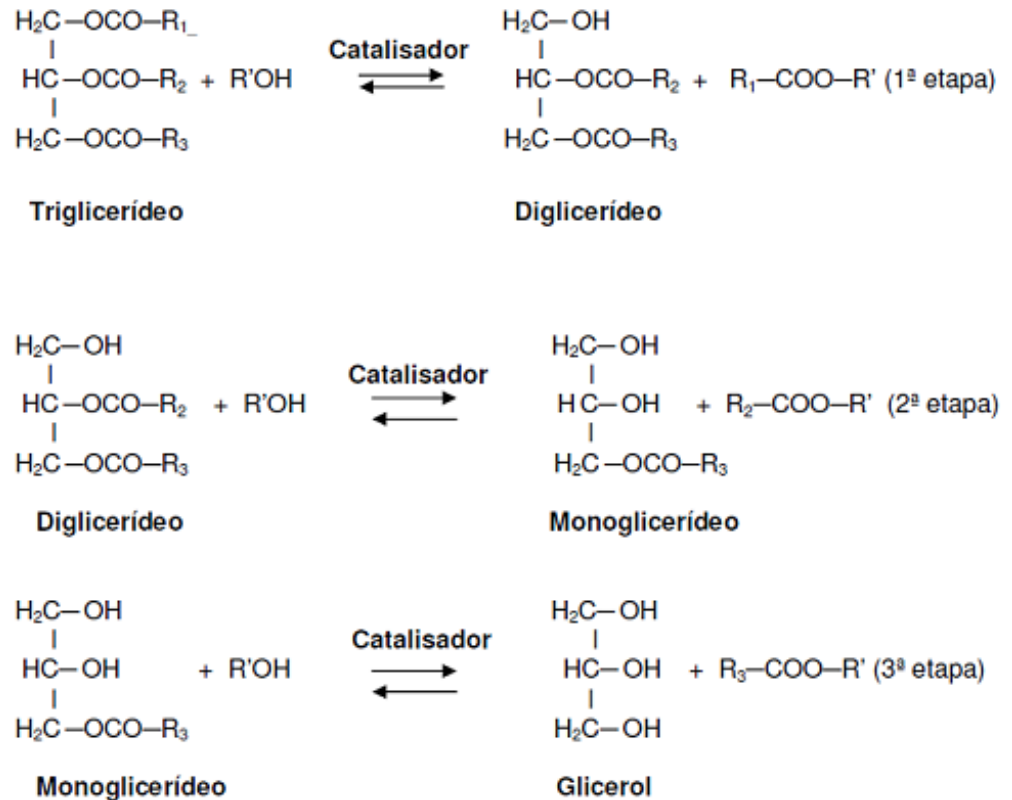


Figura 3: Etapas da reação de transesterificação do triglicerídeo com o álcool (Lotero, *et al.*, 2005)

Os álcoois mais utilizados na transesterificação de óleos e gorduras são o metanol e etanol. O metanol é o mais empregado na produção do biodiesel em escala comercial, e, por ser mais reativo, resulta em menor temperatura e tempo de reação. O etanol, por sua vez, é usado por ser especialmente menos tóxico, renovável e produzir um biodiesel com maior número de cetano e lubricidade. Ademais, a sua produção é consolidada no Brasil (Lôbo, *et al.*, 2009).

Os óleos vegetais, no entanto, quando são usados como matérias prima na produção do biodiesel, precisam de um pré-tratamento através da etapa de esterificação, a fim de reduzir o teor de ácidos graxos livres (Lotero, *et al.*, 2005).

3.2.3 Reação de esterificação

A reação de esterificação corresponde a uma reação química entre ácidos carboxílicos e álcoois, onde torna-se indispensável o excesso de álcool ou ácido para deslocar a reação no sentido de formação dos produtos, por se tratar de um processo reversível, com baixa constante de equilíbrio. Utiliza-se esse excesso também quando há o desejo de obter altas conversões (Clayden, *et al.*, 2001).

A reação de esterificação, comumente, é de primeira ordem e vários motivos podem impactar em sua velocidade, por exemplo a razão molar álcool/ácido, a pureza dos reagentes (ausência de água), a temperatura reacional e a concentração do catalisador (Melero, *et al.*, 2009).

Na etapa 1 da reação, acontece a protonação do oxigênio do grupo acila do ácido carboxílico pelo hidrogênio ácido do catalisador, que é um ácido forte. Na etapa 2, ocorre o ataque da hidroxila do álcool ao carbono eletrofílico da carboxila, formando um intermediário tetraédrico (sp^3). Na etapa 3, devido à estabilidade, o próton na hidroxila do álcool transfere um próton para a hidroxila do íon carboxílico, onde há a formação de água, um bom grupo de saída. Em seguida, na etapa 4, ocorre a perda da molécula de água, com a formação do éster protonado que, com a perda do próton na etapa 5, completa o ciclo reacional (Solomons & Fryhle, 2002). O mecanismo da reação de esterificação mediante catálise ácida é mostrado na figura 4.

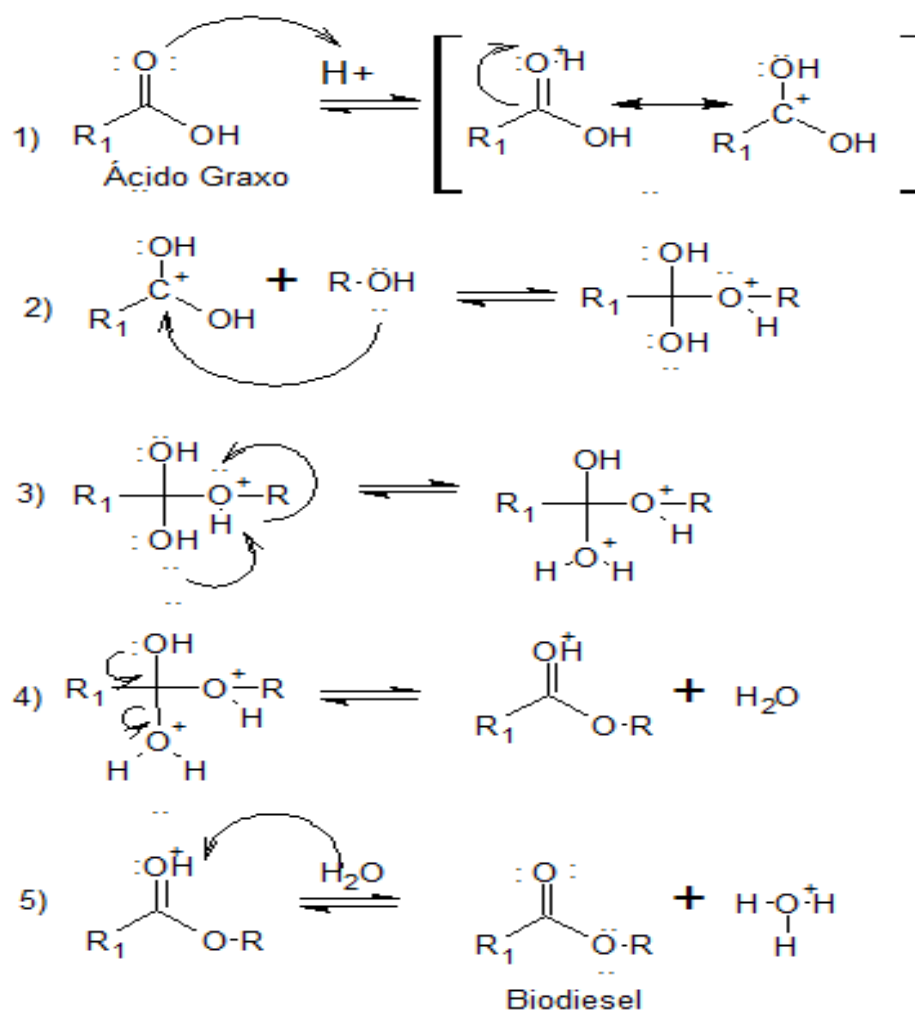


Figura 4: Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos catalisada por ácido

O pré-tratamento de óleos com alto teor de ácido graxos através da reação de esterificação é uma possibilidade. Industrialmente, essa reação juntamente com a transesterificação são processos importantes que utilizam catalisadores ácidos e básicos para a reação, como ácido sulfúrico e hidróxido de sódio, respectivamente. No entanto, catalisadores enzimáticos, homogêneos heterogêneos também têm sido utilizados (Helwani, *et al.*, 2009).

3.3 Catalisadores

Os processos químicos são a transformação de matérias primas em produtos mediante reações químicas. Industrialmente, as reações têm de ser rápidas, o que se dá, com frequência, através do uso de um catalisador. Ele pode ser definido como qualquer substância que altera a velocidade de uma reação química sem ser modificado ao final do processo, além de oferecer um caminho reacional com uma energia de ativação menor, não sendo consumido no processo (Carey, F.& Sundberg, R. C. J., 2007).

Para alcançar taxas aceitáveis de conversão, as reações de transesterificação e esterificação necessitam de um catalisador. Sua natureza é essencial, uma vez que define os limites de composição aos quais a matéria prima deve se ajustar. Ademais, as condições reacionais e as etapas depois da reação são definidas pelo tipo do catalisador empregado (Loterio, *et al.*, 2005).

Os catalisadores são imensamente importantes para a indústria em função de características essenciais, das quais pode-se citar (Ciola, 1981):

- não tem relação estequiométrica com os produtos formados
- diminui a energia de ativação da reação
- ser específico para uma dada reação
- não modifica a composição de equilíbrio, sequer o valor da constante de equilíbrio

Geralmente, para a produção do biodiesel, existem três grupos de catalisadores: alcalinos, ácidos e os enzimáticos. Esses últimos tornaram-se mais interessantes ultimamente, visto que podem impedir a formação de sabão e a etapa de purificação é fácil de ser realizada. Apesar disso, eles são menos utilizados comercialmente em razão dos longos tempos de reação e do custo mais alto. Os catalisadores alcalinos e ácidos, em relação aos enzimáticos, são comumente aplicados na produção de biodiesel (Leung, *et al.*, 2010)

No que diz respeito à natureza físico-química, os catalisadores podem ser classificados como homogêneos ou heterogêneos. Os homogêneos se caracterizam por estarem presentes na mesma fase dos reagentes, ou seja, se apresentam como soluto no meio reacional. De outro modo, os

catalisadores heterogêneos se distinguem por estarem em uma outra fase, isto é, numa fase diferente daquela dos reagentes (Helwani, *et al.*, 2009).

3.3.1 Catálise homogênea

O tempo gasto na purificação do produto, com a possibilidade de demora de horas ou dias, é uma das grandes desvantagens da catálise homogênea, além da grande quantidade de solvente utilizada nesse processo, que acaba gerando uma enorme quantidade de rejeitos químicos (Leung, *et al.*, 2010; Helwani, *et al.*, 2009). No entanto, a catálise básica homogênea é, até então, economicamente viável para produção de biodiesel.

3.3.1.1. Catálise homogênea básica

Em processos industriais, a catálise básica homogênea é a mais utilizada em virtude de a reação apresentar altos rendimentos em tempos mínimos e pelos catalisadores serem fáceis de manusear, de baixo custo e menos corrosivos que os ácidos (Loter, *et al.*, 2005). As reações podem ser realizadas por diversos catalisadores, como os hidróxidos, alcóxidos e alguns carbonatos. Dentre esses, destacam-se os hidróxidos de sódio (NaOH) e potássio (KOH) e seus respectivos alcóxidos (Liu, *et al.*, 2007; De Moura, *et al.*, 2010; Yoosuk, *et al.*, 2010).

A catálise homogênea básica, embora tenha grande aplicação, apresenta certas desvantagens. No caso de o óleo vegetal apresentar altos teores de ácidos graxos livres, verifica-se a formação de sabões que, além de consumirem uma fração do catalisador no decorrer de sua formação, acabam criando emulsões e atrapalhando a separação dos produtos (ésteres e glicerina) ao fim da reação (Candeia, 2008). A figura 5 mostra a reação de saponificação entre ácidos graxos livres e catalisadores básicos, na qual ocorre a formação de água.

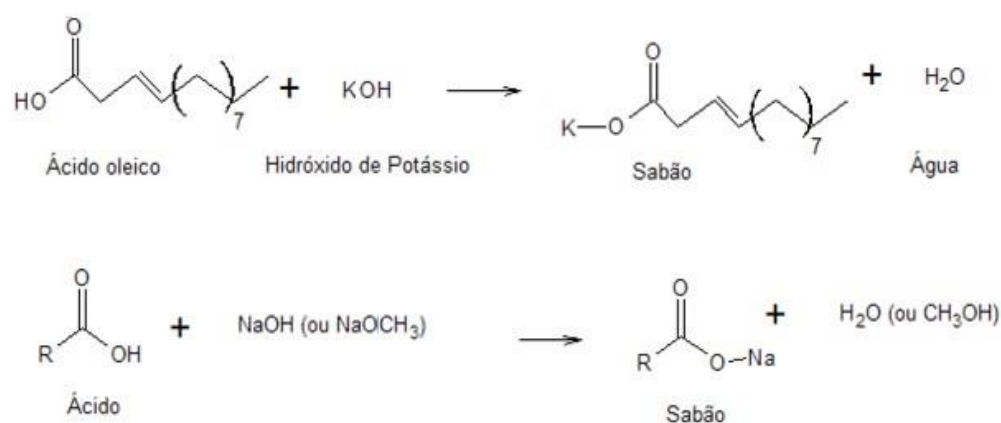


Figura 5: Reações de saponificação entre ácido graxos e os catalisadores

Os catalisadores homogêneos básicos absorvem naturalmente água da atmosfera, por serem bastante higroscópicos, trazendo-a para o meio reacional. Esse acontecimento é muito prejudicial, visto que desativa o catalisador e retarda a transesterificação por meio da reação de hidrólise dos triglicerídeos e ésteres (figura 6). Ademais, a acentuada formação de sabão pode diminuir drasticamente o rendimento do éster de ácidos graxos e atrapalhar o processo de purificação do biodiesel posteriormente, incluindo a separação do glicerol (Leung, *et al.*, 2010).

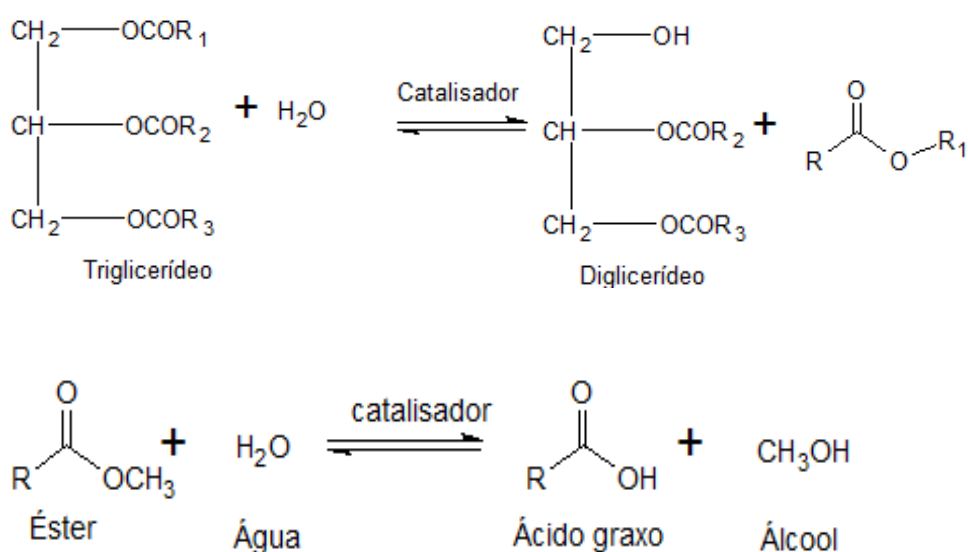


Figura 6: Reações de hidrólise de um triglicerídeo e de um éster

A seguir, estão descritos alguns desses estudos onde apresentam-se a influência da presença de água nas reações, o catalisador, a fonte de triglicerídeos, as condições de reação e os respectivos rendimentos.

Kusdiana e Saka (2004) estudaram o impacto da água na formação do metil éster pela transesterificação do óleo de colza com metanol, utilizando catalisadores diferentes. As reações foram conduzidas nas mesmas condições, com exceção da quantidade de catalisador utilizada (3% em peso de H₂SO₄ e 1,5% em peso de NaOH) e do tempo de reação (1h para a base e 48h para o ácido). Observou-se, através desses estudos, que a catálise ácida foi mais afetada pela concentração de água do que a básica. Em meio ácido, a conversão de éster foi reduzida a 6% quando se utilizou 5% em peso de água na mistura reagente de partida, enquanto que a catálise básica foi pouco afetada pela presença de água, e a conversão de éster foi

em torno de 70%, com uma quantidade correspondente de água na mistura reacional.

Kusdiana e Saka (2004) também estudaram a esterificação de ácidos graxos livres. Como era previsto, houve a reação de saponificação, onde o catalisador alcalino foi todo consumido. Por outro lado, a esterificação catalisada por ácido foi excepcional no quesito tolerância à água, visto que o rendimento foi mantido praticamente constante quando eram adicionadas diferentes quantidades de água.

Vicente e colaboradores (2004) estudaram a reação de transesterificação do óleo de girassol com metanol numa razão molar metanol/óleo de 6:1, concentração de catalisador homogêneo básico de 1%, numa temperatura de 65°C. Os catalisadores utilizados foram NaOCH₃, KOCH₃, NaOH e KOH, onde apresentaram conversões em biodiesel metílico de 98%, 97%, 85% e 90%, respectivamente. Embora tenham havido altas conversões, houve perdas significativas de biodiesel metílico em razão da dissolução dos mesmos no glicerol, além da saponificação do triglicerídeo.

Aranda e colaboradores (2008) estudaram a reação de esterificação de um resíduo de misturas de ácidos graxos que foram extraídos do óleo de palma, que continham predominantemente os ácidos palmítico e oleico em sua composição. Essa reação foi catalisada por diferentes ácidos, como o sulfúrico, fosfórico, tricloroacético e o metanossulfônico, com a utilização de metanol e etanol nas mesmas condições reacionais, com razão molar álcool/ácido de 3:1 a 130°C, usando 0,1% em peso de catalisador, durante 1h. O ácido sulfúrico e o metanossulfônico foram os que tiveram melhor desempenho como catalisadores, com conversões superiores a 90%. Esse resultado se deve ao fato desses ácidos possuírem maior força ácida que os demais, ou seja, mais espécies H⁺ foram liberadas para protonar o grupo carboxílico do ácido graxo, aumentando assim a eletrofilicidade do átomo de carbono da carbonila e facilitando a segunda etapa da reação, que consiste no ataque nucleofílico do álcool, que é a etapa mais importante da reação. Os ésteres metílico e etílico foram obtidos em proporções análogas.

3.3.1.2 Catálise homogênea ácida

A catálise ácida homogênea (líquida) ainda não tem a mesma notoriedade na indústria nos processos de transesterificação do que a via catalítica básica. Isso se dá pelo fato de a catálise ácida homogênea ser bem mais lenta do que a básica, ainda que apresente a vantagem de a presença de ácidos graxos livres no óleo não afetarem o catalisador ácido. Tanto a esterificação quanto a transesterificação podem ser catalisadas pelos catalisadores ácidos e eles podem produzir biodiesel diretamente da alimentação de lipídeos de baixo custo, com alta concentração de AGL's (o

óleo de cozinha utilizado possui 6% em peso de AGL's). Nos dias de hoje, consta que a produção de biodiesel via catálise ácida possa concorrer economicamente com a produção por catálise básica (Marchetti, *et al.*, 2007).

As etapas da reação de transesterificação via catálise ácida, representadas na figura 7, apontam que a protonação do oxigênio da carbonila corresponde a etapa essencial (etapa 2), visto que aumenta a eletrofilicidade do átomo de carbono adjacente, tornando-o passível ao ataque nucleofílico (Schuchardt, *et al.*, 1998).

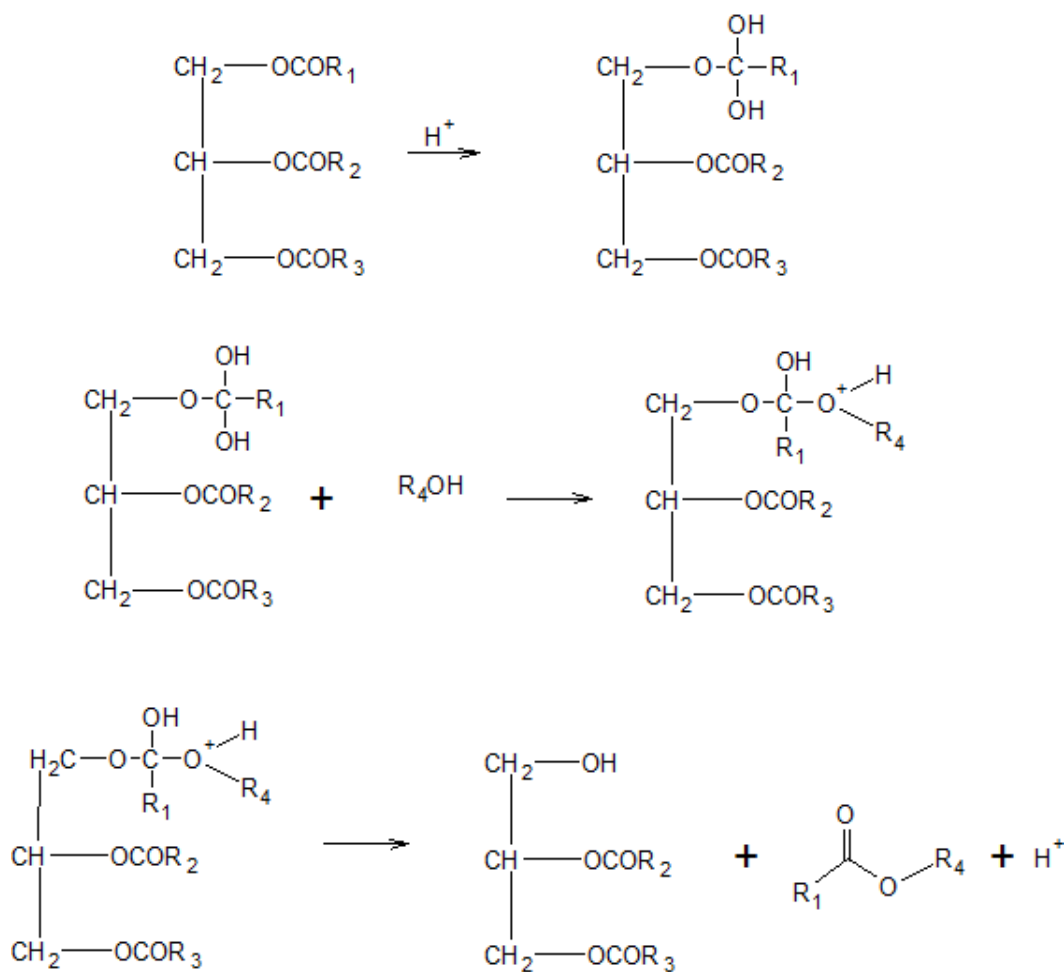


Figura 7: Mecanismo de reação de transesterificação de triglicerídeos por catálise homogênea ácida: (1) protonação do grupo carbonila pelo catalisador ácido; (2) atração nucleofílica do álcool, formando intermediário tetraédrico; (3) migração de próton. R1, R2, R3: cadeia carbônica de ácido graxo; R4: grupo alquila do álcool (Loterio, *et al.*, 2005).

Ainda que a catálise ácida apresente algumas vantagens em relação a básica, ela possui os mesmos danos inerentes aos catalisadores homogêneos (Melero, *et al.*, 2009), tais como: problema de separação e purificação dos produtos, ocasionando num maior número de etapas, além

de aumentar o custo da produção do biodiesel; maior geração de resíduos provenientes da neutralização do catalisador; impossibilidade de reutilização (Vicente, *et al.*, 2004).

Na catálise ácida homogênea, a razão molar entre álcool e o óleo é uma condição determinante que influencia na reação, onde um excesso de álcool é utilizado para acelerar a reação e ajudar na formação do biodiesel (Sulaiman, *et al.*, 2016). Entretanto, a recuperação do glicerol é atrapalhada pela quantidade em excesso de álcool, de maneira que a melhor relação entre esses reagentes deve ser definida empiricamente, levando em consideração cada processo individualmente (Schuchardt, *et al.*, 1998).

Di Serio e colaboradores (2008) estudaram a reação de transesterificação do óleo de soja com metanol, utilizando o ácido paratoluenossulfônico como catalisador, com razão molar metanol/óleo de 12:1 e temperatura de 180°C. Foi obtido um rendimento de 29% em 40 minutos de reação e de 48% em 60 minutos.

Soldi (2006) também usou o APTS como catalisador em reações de transesterificação do óleo de soja com etanol, onde foi empregada uma razão molar etanol/óleo de 20:1 e concentração do catalisador de 5% em mol, a 75°C. Obteve-se o éster etílico com 87% de conversão depois de 3h de reação.

Alguns estudos buscaram utilizar uma combinação de catalisadores ácidos e básicos homogêneos, visto que ambos possuem vantagens e desvantagens na síntese de biodiesel a partir de óleo com altos teores de ácidos graxos livres. Primeiramente, utilizou-se o catalisador ácido na reação de esterificação para converter os AGLs em éster. No momento em que o teor do ácido graxo no óleo baixar para 0,5-1% em peso, a reação de transesterificação pode ser feita via catálise básica (Lee, *et al.*, 2010).

Canakci e Van Cerpen (2003) desenvolveram uma planta piloto para produção de biodiesel a partir de óleo com alto teor de AGLs por intermédio das etapas de esterificação e transesterificação. Utilizou-se o ácido sulfúrico (H₂SO₄) como catalisador ácido homogêneo para reduzir o teor de AGLs para menos de 1% em peso. Em seguida, realizou-se a reação de transesterificação catalisada por KOH como base homogênea. Apesar da possibilidade de obtenção de um alto rendimento, a reação de esterificação mostrou-se muito lenta, desse modo, necessitou-se de uma maior quantidade do catalisador ácido para acelerar a reação. A desvantagem de todo o processo é ainda mais expressa em razão da necessidade de etapas extras de separação para remover o catalisador em ambas as etapas.

3.3.2 Catálise Heterogênea

Algumas metodologias têm sido estudadas com o intuito de reduzir os problemas mostrados na catálise homogênea, tal como o uso de catalisadores heterogêneos. Esses são promissores para a substituição dos homogêneos, uma vez que contornam problemas como separação, diminuição de etapas de purificação dos produtos e reutilização (Cordeiro, *et al.*, 2011).

As principais características que um catalisador heterogêneo necessita ter são (Ciola, 1981):

- ser ativo, seletivo e estável no que se refere à temperatura do processo e à natureza do substrato
- ser resistente ao atrito
- possuir vida útil longa
- ser regenerável

A maior parte dos catalisadores heterogêneos é constituída de uma fase ativa depositada sobre a superfície de um material inerte, chamado suporte, que pode ser orgânico ou inorgânico (Coutinho, *et al.*, 2004).

A função dos suportes é de servir de sustentação para a fase ativa do catalisador, seguindo, quando possível, as seguintes funções (Ciola, 1981):

- produzir maior área exposta para a fase ativa, apresentando assim, maior atividade catalítica
- aumentar a estabilidade do catalisador
- aumentar a atividade por meio da acessibilidade do substrato aos sítios ativos depositados no suporte poroso
- permitir a separação do catalisador do meio reacional por filtração simples

Vários materiais sólidos já foram utilizados como suporte na catálise heterogênea, conforme pode ser visto na tabela 2.

Tabela 2: Materiais aplicados como suportes para catalisadores heterogêneos (Schuchardt, *et al.*, 1998)

Inorgânico	Orgânico
Alumina	Poliestireno
Sílica	Polimetacrilato
Titânio	Polibutadieno
Magnésio	Polivinílicos
Carbono ativo	Poliaminas
Zeólitas	Poli(aminoácidos)
Peneira molecular	Celulose

Na catálise heterogênea, uma série de parâmetros operacionais são importantes, tais como temperatura, extensão da carga do catalisador, modo de mistura, razão molar álcool e óleo, presença ou ausência de impurezas na alimentação, estoque e o tempo de reação. De maneira semelhante, a reação de transesterificação também pode ser realizada em condições supercríticas e este método também pode evoluir como uma alternativa viável às rotas catalíticas (Helwani, *et al.*, 2009).

Contudo, as características que comandam a atividade de catalisadores sólidos não foram completamente assimiladas, tais como correlações simples entre a força do ácido e a atividade do catalisador não foram elaboradas de forma clara. Além disso, em virtude das limitações de difusão, o catalisador deve ter um sistema poroso com poros interconectados, de maneira que toda a superfície do sólido esteja disponível para promover a reação de transesterificação. Entretanto, ainda que haja a possibilidade de conceber esses recursos nos sólidos, não há facilidade em alcançar uma estrutura uniforme de poros, com controle completo do tamanho ou da sua geometria, assim como da estabilidade do sólido no sistema (Helwani, *et al.*, 2009).

O grande problema identificado na utilização de catalisadores heterogêneos é que eles são, quase sempre, menos ativos que os homogêneos, já que apenas os sítios ativos na superfície estão disponíveis para os reagentes. Ademais, existe a possibilidade de haver a desativação dos sítios ativos, seja por uma aglomeração de partículas ou pela deposição de resíduos ricos em carbono. Como resultado, a catálise heterogênea, de uma forma geral, precisa de condições experimentais mais severas ou tempos maiores de reação para obter conversões idênticas às obtidas via catálise homogênea (Leung, *et al.*, 2010).

Diversos sólidos podem ser utilizados como catalisadores heterogêneos na produção do biodiesel, tais como: zeólitas (Martinez, *et al.*, 2011; Supamathanon, *et al.*, 2011), zircônias (Sunita, *et al.*, 2008), aluminas mesoporosas (Verziu, *et al.*, 2009), óxidos de metais alcalinos terrosos (Patil, *et al.*, 2011; Chen, *et al.*, 2012), resinas de troca iônica (Rezende, *et al.*, 2005; Soldi, *et al.*, 2009), entre outros (Suarez, *et al.*, 2009; Cordeiro, *et al.*, 2011). Dentre esses, os que mais se destacam são as resinas trocadora de íons, caracterizada como uma matriz polimérica com sua estrutura funcionalizada (Lima Luz & Coutinho, 2001).

3.3.2.1 Catálise alcalina heterogênea

O uso de conjuntos de catalisadores heterogêneos básicos tem sido uma possibilidade com intuito de diminuir os problemas causados pela utilização dos catalisadores homogêneos (Pinto, *et al.*, 2005). Os catalisadores básicos heterogêneos são mais eficientes que os ácidos heterogêneos, tal como os equivalentes homogêneos (Talha, *et al.*, 2016).

Os óxidos de metais alcalinos-terrosos suportados em grandes superfícies ou os óxidos alcalinos formam a maior parte dos catalisadores heterogêneos básicos elaborados para a produção de biodiesel (Helwani, *et al.*, 2009). Características como grande força básica, baixa solubilidade em metanol e suas sínteses serem realizadas a partir de fontes acessíveis como o hidróxido de cálcio e o calcário, fazem com que os óxidos de metais alcalinos-terrosos, em particular o óxido de cálcio, vêm atraindo grande importância (Tuli, *et al.*, 2011). Além disso, vários outros catalisadores de base sólida têm sido desenvolvidos para produzir biodiesel, como as hidrotalcitas e zeólitas básicas.

Huang e Xie (2006), avaliaram o uso de catalisadores básicos heterogêneos como KF/ZnO, KOH/ZnO e K₂CO₃/ZnO em reações de transesterificação de óleo de soja. A razão molar utilizada foi de 10:1 de metanol/óleo e a reação ocorreu por 9 horas. As conversões em biodiesel metílico foram de 87%, 82% e 74%, respectivamente.

Liu e colaboradores (2007) estudaram o uso de um catalisador básico heterogêneo oriundo da hidrotalcita (Mg₆ Al₂ (CO₃) (OH)₁₆ .4H₂O) em reações de transesterificação de gordura de frango com metanol. A reação durou 8 horas e foi obtido 93% de conversão em biodiesel metílico.

Liu e colaboradores (2008) também estudaram reações de transesterificação do óleo de soja com metanol, utilizando 8% em peso de óxido de cálcio (CaO) como catalisador heterogêneo básico. A razão molar utilizada foi de 12:1 de óleo/metanol e uma temperatura de 65°C. Após 3 horas de reação, foi obtido 95% de conversão.

Park e colaboradores (2008) estudaram a utilização do catalisador heterogêneo WO_3/ZrO_2 em reações de transesterificação de óleos usados, em um processo contínuo. Após 140 horas de reação, foram obtidos 70% de conversão de biodiesel puro.

A reatividade catalítica de óxidos de metais alcalinos-terrosos, tais como MgO, CaO e SrO, foi estudada por Chen e colaboradores (2012) na reação de transesterificação do azeite de oliva (óleo) com metanol. A razão molar utilizada foi de 6:1 de óleo/metanol, temperatura de 65%, sob pressão atmosférica e 5% em peso do catalisador. Os resultados mostraram que a conversão do óleo em biodiesel, quando usou-se o SrO como catalisador, foi superior a 80% em 15 minutos de reação. Quando esse catalisador foi dopado com SiO_2 (SrO/ SiO_2), foi obtida uma conversão de 95% em 10 minutos de reação. Por outro lado, quando foram usados os catalisadores MgO e CaO, após 3 horas de reação, obteve-se 0% e 15,1%, respectivamente.

3.3.2.2 Catálise ácida heterogênea

Ainda que a eficiência dos catalisadores homogêneos seja concreta, eles carregam graves problemas de contaminação que fazem com que seja essencial a realização de bons protocolos de separação e purificação do produto, que se traduzem em maiores custos de produção. Para ser economicamente viável e competir comercialmente com o óleo diesel à base de petróleo, a síntese do biodiesel necessita ter poucas etapas de reação e um número pequeno de processos de separação (Loterio, et al., 2005).

Nos dias de hoje, os catalisadores ácidos sólidos e sustentáveis vêm sendo analisados em reações de transesterificação para estudos acerca do biodiesel. Ademais, entende-se que eles têm grande capacidade de substituir os catalisadores ácidos líquidos (Jacobson, et al., 2008).

A utilização dos catalisadores ácidos sólidos apresenta algumas vantagens, tais quais (Lee, et al., 2010):

- são insensíveis ao teor de ácidos graxos livres
- as reações de esterificação e transesterificação ocorrem ao mesmo tempo
- eliminação da etapa de lavagem do biodiesel
- facilidade de separação do meio reacional, ocasionando numa menor contaminação do produto
- facilidade de regeneração e reciclagem do catalisador
- diminuição da corrosão, apesar da presença de espécies ácidas

A tabela 3 apresenta algumas vantagens e desvantagens de diferentes tipos de catalisadores utilizados em reações de transesterificação.

Tabela 3: Vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de catalisadores usados na transesterificação (Lee, et al., 2010)

Tipo de catalisador	Vantagens	Desvantagens
Catalisador de base homogênea	<ul style="list-style-type: none"> • Taxa de reação muito rápida - 4000 vezes mais rápida do que a transesterificação catalisada por ácido • A reação pode ocorrer em condições de reação moderada e menos intensiva em energia • Catalisadores como NaOH e KOH são relativamente baratos e amplamente disponíveis 	<ul style="list-style-type: none"> • Sensível ao teor de FFA no óleo • O sabão será formado se o teor de FFA no óleo for superior a 2 % em peso • Muita formação de sabão diminuirá o rendimento do biodiesel e causará problemas durante a purificação do produto, especialmente gerando grande quantidade de água residual
Catalisador de base heterogênea	<ul style="list-style-type: none"> • Taxa de reação relativamente mais rápida do que a transesterificação catalisada por ácido • A reação pode ocorrer em condições de reação moderada e menos intensiva em energia • Fácil separação do catalisador do produto • Alta possibilidade de reutilizar e regenerar o catalisador 	<ul style="list-style-type: none"> • Envenenamento do catalisador quando exposto ao ar ambiente • Sensível ao teor de FFA no óleo devido à sua propriedade de basicidade • O sabão será formado se o teor de FFA no óleo for superior a 2 % em peso • Muita formação de sabão diminuirá o rendimento do biodiesel e causará problemas durante a purificação do produto • A lixiviação dos locais ativos do catalisador pode resultar na contaminação do produto
Catalisador ácido homogêneo	<ul style="list-style-type: none"> • Insensível ao FFA e ao conteúdo de água no óleo • Método preferido se óleo de baixo grau for usado • Esterificação e transesterificação ocorrem simultaneamente 	<ul style="list-style-type: none"> • Taxa de reação muito lenta • Catalisador corrosivo como H_2SO_4 usado pode levar à corrosão no reator e nas tubulações • A separação do catalisador do produto é problemática

Tipo de catalisador	Vantagens	Desvantagens
Catalisador ácido heterogêneo	<p>A reação pode ocorrer em condições de reação moderada e menos intensiva em energia</p> <ul style="list-style-type: none"> • Insensível ao FFA e ao conteúdo de água no óleo • Método preferido se óleo de baixo grau for usado • Esterificação e transesterificação ocorrem simultaneamente • Fácil separação do catalisador do produto • Alta possibilidade de reutilizar e regenerar o catalisador 	<ul style="list-style-type: none"> • Procedimentos complicados de síntese de catalisador levam a custos mais elevados • Normalmente, alta temperatura de reação, alta razão molar de álcool e óleo e longo tempo de reação são necessários. • Energia intensiva • A lixiviação dos locais ativos do catalisador pode resultar na contaminação do produto

Ramos e colaboradores (2011) realizaram uma ampla revisão sobre catalisadores heterogêneos que apresentaram potencial para a produção de biodiesel, seja por transesterificação ou esterificação, com destaque para as zeólitas, óxidos e sais inorgânicos, compostos de coordenação, líquidos iônicos e resina de troca iônica.

Nakatani e colaboradores (2009) estudaram a metanólise do óleo de soja, utilizando o óxido de cálcio, oriundo da calcinação do carbonato de cálcio a 700°C, como catalisador. A concentração do catalisador foi de 20% em peso, com razão molar óleo/metanol foi de 6:1, a reação durou 4h a 65°C. Foram obtidas amostras de monoésteres com pureza de 99%.

Furuta, Matsuhashi e Arata (2004) estudaram a transesterificação de óleo de soja do ácido octanóico com metanol, utilizando os seguintes sólidos ácidos como catalisadores: zircônia tungstada (WO_3/ZrO_2), óxido de estanho sulfatado (SO_4^{2-}/SnO_2) e zircônia sulfatada (SO_4^{2-}/ZrO_2). As reações foram conduzidas em temperaturas que variaram entre 200-300°C, a razão molar ácido/metanol foi de 40:1 e utilizou-se 4g de catalisador. Os melhores resultados foram atingidos na transesterificação com a zircônia tungstada, que obteve uma conversão acima de 90% a 250°C. Na esterificação, o óxido de estanho sulfatado atingiu 100% de conversão a 175°C, em consequência, provavelmente, da maior concentração de sítios ativos em referência aos catalisadores restantes.

Dentre os catalisadores heterogêneos ácidos utilizados para a produção do biodiesel que já foram pesquisados, as resinas de troca iônica vêm ganhando destaque por essa ser uma das suas mais importantes aplicações. Sua utilização como catalisador tem sido bastante estudada. As resinas trocadoras de íons têm

sido empregadas em sistemas como o refino de petróleo, alquilação de aromáticos, hidratação de olefinas, acetalização de aldeídos, esterificação de ácidos carboxílicos e outros (Coutinho & Rezende, 2001; George, 1995; Yadav & Thathagar, 2002).

3.4 Resinas de troca iônica

A utilização de resinas de troca iônica como catalisadores em vários sistemas reacionais vem sendo bastante estudada em virtude das inúmeras vantagens que esse tipo de material possui. Sua natureza particulada possibilita unir os benefícios químicos da catálise homogênea com os físicos e mecânicos da catálise heterogênea. As resinas possuem alta reatividade, tal como os ácidos fortes. Sua matriz polimérica impacta numa maior seletividade diminuindo, com possibilidade até de banir, reações secundárias prejudiciais (Yadav & Kulkarni, 2000).

As resinas de troca iônica são definidas como macromoléculas orgânicas, inertes às condições reacionais adotadas, que agem como suporte para moléculas do substrato nelas ancoradas e dispõem de regiões fixas de alta reatividade química, chamadas de sítios ou grupos ativos. Atualmente, a maioria dos suportes utilizados na catálise heterogênea é composta por essas resinas (Marquardt & Eiflerlima, 2001).

Um dos mais importantes constituintes desse tipo de material é o copolímero à base de estireno e divinilbenzeno, contendo grupos iônicos fixos à cadeia polimérica. Dentre esses copolímeros, os que contêm grupos sulfônicos acoplados quimicamente ao suporte se destacam. Esses materiais, conhecidos como resinas de troca iônica, têm uma concentração relativamente alta de sítios ácidos, contrastando os sólidos ácidos frequentemente empregues (Rhodes *et al.*, 1999).

Esses grupos iônicos podem ser positivos ou negativos, tornando-se aptos para trocar ânions ou cátions, respectivamente. As resinas catiônicas possuem carga negativa em sua matriz polimérica e interagem com prótons ou outros cátions, enquanto que as resinas aniônicas possuem carga positiva e interagem com íons hidroxilas ou outros ânions. As resinas podem ser classificadas de acordo com a força ácida ou básica dos grupos ionizáveis que estão ligados covalentemente à sua estrutura polimérica, tais como (Kouzu, *et al.*, 2011):

- resinas catiônicas fortemente ácidas
Ex.: grupo ácido sulfônico

- resinas catiônicas fracamente ácidas
Ex.: grupo ácido carboxílico

- resinas aniônicas fortemente básicas
Ex.: sais de amônio quaternário
- resinas aniônicas fracamente básicas
Ex.: aminas

O progresso tecnológico do uso desses materiais como trocadores de íons gerou interesse, em paralelo, pela pesquisa da aplicação de resinas sulfônicas como catalisadores. Essa pesquisa aconteceu em razão das inúmeras vantagens oriundas do uso desse tipo de material no que se refere aos compostos utilizados na catálise tradicional (Souza, 2002).

Liu e colaboradores (2007) estudaram a utilização de alguns catalisadores básicos heterogêneos como a A26 (resina polimérica com QN+OH-) e QN+OH-/SiO₂ (sal orgânico de amônio quaternário suportado em sílica gel) em reações modelo de transesterificação com triacetato de glicerila e metanol, com razão molar éster/álcool de 6:1, a 60°C. Utilizou-se 0,25g de catalisador para cada 30 ml de solução. Foram alcançadas conversões de 65% para a A26 e 55% para o QN+OH-/SiO₂.

Tesser e colaboradores (2005) estudaram a resina de troca iônica Relite CFS como catalisador de reações de transesterificação e esterificação, no qual empregaram uma mistura de óleo de soja (41,7%) e ácido oleico (58,3%). A conversão obtida foi de 85%.

Shibasaki-kitakawa e colaboradores (2007) estudaram reações de transesterificação da trioleína com etanol catalisadas por uma resina de troca catiônica (PK 208 – ácido sulfônico como grupo ativo). Não houve formação considerável do oleato de etila.

Kouzu e colaboradores (2011) analisaram dois catalisadores sulfonados de estruturas diferentes na esterificação de ácido oleico com metanol. As estruturas dos catalisadores utilizados foram em forma de gel (Amberlyst-31WET) e macroporosa (Amberlyst-15DRY). Ambos eram constituídos por uma matriz de copolímeros de S-DVB que, mais tarde, foram sulfonados. O catalisador em forma de gel apresentou mais atividade na catálise da reação do que o macroporoso.

Em geral, os catalisadores poliméricos suportam ser utilizados em temperaturas ao redor de 125°C, no decorrer de um tempo demorado. Contudo, ao longo de muito tempo e temperatura acima de 150°C, os grupos ativos podem desativados. Em determinados casos, essa baixa estabilidade térmica é tida como a maior desvantagem do uso de catalisadores poliméricos em reações. Com o intuito de expandir a estabilidade térmica desses catalisadores, determinados estudos foram realizados (Hamer & Sun, 2001).

3.4.1 Polimerização

As primeiras resinas de troca iônica foram sintetizadas em 1937. A metodologia empregada de polimerização, no começo, foi a de polimerização por condensação que, adiante, foi modificada pela polimerização em suspensão em cadeia via radical livre (Ciola, 1981).

Desenvolvida por Hoffman e Delbruch em 1909, a técnica de polimerização em suspensão via radical livre mostrou certas vantagens, tais como: baixos níveis de impureza dos produtos formados; fácil separação do polímero e utilização de temperaturas mais brandas; formação de polímeros esféricos com tamanhos homogêneos. Essa última particularidade torna esses materiais ideais para uso como suportes cromatográficos e como catalisadores heterogêneos (Dowding & Vicent, 2000; Machado *et al.*, 2007). Ainda assim, algumas desvantagens podem ser citadas, como a necessidade de agitação forte, ininterrupta e regular, além da dificuldade de eliminação do monômero e do agente de suspensão residuais (Mano & Mendes, 1999).

Essa técnica procura reunir as vantagens dos processos de polimerização em massa (solução e emulsão), ao mesmo tempo que procura eliminar algumas de suas desvantagens. A polimerização em suspensão corresponde, a grosso modo, a uma polimerização em massa dentro de cada gotícula de monômero suspensa no meio aquoso (Machado *et al.*, 2007).

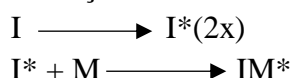
Industrialmente, a polimerização em suspensão via radical livre é um dos procedimentos mais utilizados. Esse processo envolve o uso de um ou mais monômeros insolúveis no meio suspensor (água) e um iniciador solúvel no monômero (fase orgânica). Essas substâncias são suspensas na fase aquosa mediante agitação mecânica contínua e forte, no qual necessita-se do emprego de agentes de suspensão com o intuito de estabilizar o sistema. Essa agitação tem que ser forte suficiente para o monômero permanecer na forma de gotículas, que são convertidas pouco a pouco de um estado líquido de alta mobilidade para uma mistura com viscosidade elevada, e, por fim, para uma partícula de polímero rígida (Machado *et al.*, 2007; Mano & Mendes, 1999).

O método da polimerização em cadeia no sistema de suspensão tem como principal característica a formação de um radical livre a partir de um composto químico, o iniciador, através de um processo de absorção ou de transferência de energia (Odian, 2004). Esse processo provoca a dissociação homolítica térmica de ligações covalentes. Os compostos químicos que passam por esse processo são classificados, em geral, como iniciadores térmicos. Eles são escolhidos em razão da sua alta estabilidade no que diz respeito a sua solubilidade no monômero e por serem espécies eletronicamente neutras (Coutinho & Oliveira, 2006). O iniciador mais utilizado na síntese de polímeros mediante iniciação radicalar é o peróxido de benzofila (BPO), em razão de seu baixo custo comercial, ainda que seja menos eficiente quando comparado a outros. Essa

baixa eficiência se dá pelo fato de ocorrerem reações laterais no decorrer de sua decomposição térmica (Nunes & Coutinho, 2002).

O processo de iniciação que causa a formação de radicais livres na reação de polimerização em cadeia é mostrado no esquema abaixo. Normalmente, a molécula dos iniciadores se divide em duas partes iguais, processo conhecido como homólise, formando os radicais livres por decomposição térmica ou fotoquímica (luz ultravioleta (Se Geun *et al.*, 2006).

1) Iniciação



2) Propagação



3) Transferência de Cadeia



4) Término



Onde: I = iniciador; I* = iniciador que sofreu quebra homolítica;

M = monômero; S = solvente; IM = cadeia polimérica (Adaptado de Coutinho & Oliveira, 2006).

O esquema da figura 8 mostra como que, normalmente, as reações de polimerização em suspensão são conduzidas. Em geral, a fase orgânica é composta pelo(s) monômero(s), pelo agente reticulante (monômero multifuncional), pelo agente porogênico (dilúente inerte) e um iniciador de polimerização capaz de formar radicais livres, comumente por cisão homolítica de alguma ligação a alta temperatura. Na fase aquosa, geralmente, existe um estabilizador de suspensão em baixas concentrações, um polímero solúvel em água, que impede a coalescência das gotículas da fase orgânica. No decorrer da reação de polimerização, a suspensão é mantida estável por meio de agitação constante (Sherrington, 1998; Coutinho & Rabelo, 1998).

O tempo de reação de uma polimerização varia entre 12 e 24 horas, conforme o iniciador usado e seu tempo de meia-vida. Além disso, ela acontece, normalmente, em temperaturas entre 70 e 80°C. Ao longo da reação, as gotículas esféricas líquidas da fase orgânica são convertidas em partículas poliméricas rígidas, que preserva a forma esférica das gotículas originais (Rezende, 2006).

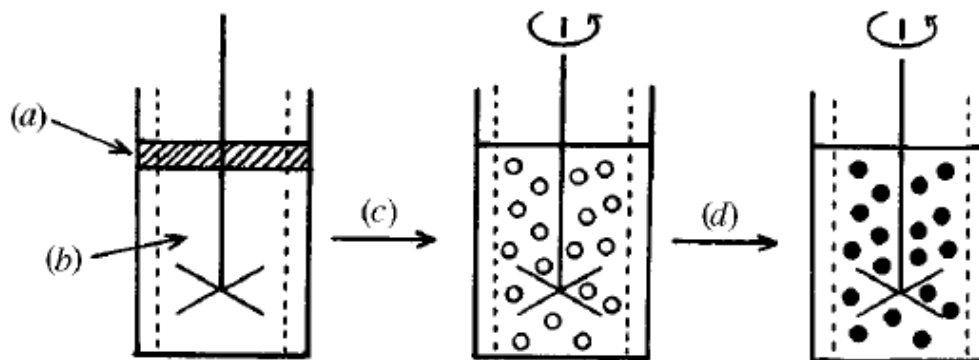


Figura 8: Representação esquemática de uma polimerização em suspensão: (a) fase orgânica (monômeros, agente porogênico, iniciador); (b) fase aquosa contendo estabilizador de suspensão; (c) cisalhamento para obtenção de gotículas de fase orgânica suspensas na fase aquosa; (d) polimerização, normalmente a altas temperaturas, formando partículas poliméricas rígidas (Sherrington, 1998).

Ao longo do processo de polimerização, as gotas suspensas se chocam e coalescem sob a forma de gotas maiores que depressa são redivididas em outras menores. Conforme essas condições, o sistema reacional encontra-se em estado de equilíbrio dinâmico e mantém-se, supostamente, estável sob agitação constante (Blaser, 2000; Arshady & Ledwith, 1983). Para que o monômero se mantenha sob forma de gotículas, a agitação mecânica tem que ser forte o suficiente. Essas, por sua vez, são convertidas vagarosamente de um estado líquido de alta mobilidade para uma mistura altamente viscosa, e, por fim, para uma partícula de polímero dura chamada de pérola ou esfera (Machado *et al.*, 2007; Mano & Mendes, 1999).

A determinação da área específica e do tamanho dos poros se dão pelo grau de conversão da polimerização a partir do qual a separação de fase ocorre. Os principais fatores que indicam em que momento acontecerão a separação de fases entre o polímero e o agente porogênico são: natureza do agente porogênico, bem como sua proporção e o grau de reticulação (Sherrington, 1998).

No momento em que a separação de fases acontece, obtém-se uma fase polimérica, que abrange um monômero e o agente reticulante, além de uma fase líquida que igualmente contém monômero e agente reticulante, só que não polimerizados. A responsabilidade pela ligação entre as partículas gelificadas (microesferas) individuais é do polímero recém-formado. No caso do agente porogênico ser compatível com o polímero em formação, faz com que esse permaneça solvatado até altos graus de conversão da polimerização, e, assim que acontecer a separação de fases, ocorrerá a formação de baixa quantidade de polímero adicional. Desse modo, microesferas com alta área específica e poros pequenos são obtidos. Por outro lado, no momento em que se emprega um agente porogênico que induz a separação de fases para níveis de conversão de

polimerização bem menores, uma quantidade bem maior de polímero é formada logo após essa separação que, além de unir as partículas gelificadas individuais, provoca ainda o preenchimento dos poros menores. Portanto, obtém-se microesferas com baixa área específica e poros grandes (Teixeira, et al., 2001; Okay, 1999).

Em tese, é válido afirmar que, em sistemas no qual o solvente é um bom agente de solvatação para o polímero em construção, as matrizes poliméricas encontram-se mais expandidas e a separação das fases, que ocorre em razão da insolubilidade do polímero reticulado, acontece mais tarde e em um grau maior de conversão. Deste modo, são produzidos poros menores. Em contrapartida, no caso do diluente ser um mau solvente para as cadeias poliméricas em crescimento, essas permanecem mais encolhidas, a separação de fases dá-se prematuramente e em um grau de conversão menor, com a produção de poros maiores. O sistema de formação dos poros na reação de polimerização é apresentado na figura 9 (Sherrington, 1998).

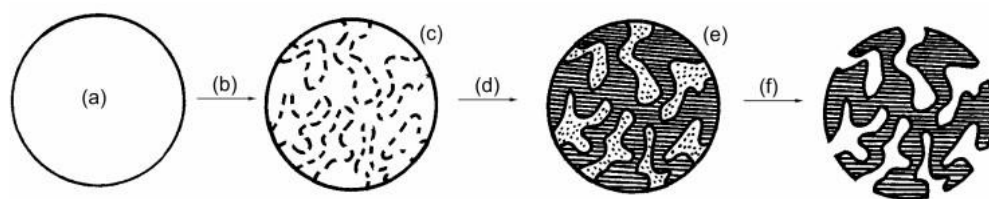


Figura 9: Formação da estrutura porosa: (a) monômero vinílico, agente de reticulação, iniciador e diluente; (b) polimerização; (c) formação da rede polimérica; (d) separação de fases; (e) o solvente atua como molde para o poro; (f) o solvente é removido dos poros (área hachurada = polímero reticulado; pontos = fase do solvente) (Sherrington, 1998).

As condições da técnica de polimerização influenciam nas características morfológicas das matrizes. A estrutura química dos monômeros não interfere no mecanismo de formação da estrutura morfológica. Esse é motivado intensamente pelas condições da síntese, tais como: grau de diluição dos monômeros; características do agente formador de poro, seja ele um diluente ou uma mistura entre diluente e polímero; temperatura; teor do agente de reticulação, dentre outras. As propriedades de inchamento das resinas desenvolvidas dependem do modelo de estrutura porosa produzida (Coutinho, et al., 1995; Coutinho, et al., 1997; Murzin, 2005).

As resinas produzidas pela técnica de polimerização em suspensão aparecem na forma de esferas que são capazes de exibir estruturas porosas variadas. A atividade catalítica do polímero é diretamente afetada por sua estrutura porosa, uma vez que determina a acessibilidade da solução reagente aos sítios catalíticos (Coutinho *et al.*, 2005). Existem muitas variáveis que precisam ser examinadas durante a seleção de um suporte apropriado.

Alguns elementos tais como a estrutura morfológica, porosidade, estabilidade ao longo das condições reacionais e a área específica devem ser ponderados (Ciola, 1981). Um dos mais importantes precursores de resinas trocadora de íons utilizadas como catalisadores ácidos heterogêneos – os copolímeros reticulados com DVB- têm sua porosidade controlada pelo grau de reticulação e pela adição de um solvente à fase orgânica.

Um dos pontos mais significativos na polimerização em suspensão é o solvente. Segundo a literatura, diversas substâncias podem ser empregues como solventes nessa técnica, mudando conforme a porosidade do produto final esperado. O solvente é acrescentado à fase orgânica não só com o intuito de reduzir a velocidade da reação, modificar a morfologia do polímero produzido, ajudar no controle da temperatura e reduzir as massas molares médias (Nunes & Coutinho, 2002; Silva et al., 2008).

A formação da estrutura porosa ao longo da síntese da matriz polimérica se dá pela afinidade termodinâmica entre solvente e polímero (Coutinho & Rabelo, 2006), caracterizando, deste modo, o arranjo poroso (Coutinho & Lima Luz, 1993).

Um critério que possibilita avaliar a interação entre o polímero e o solvente é o parâmetro de solubilidade (δ) de ambos. Esse parâmetro possibilita o cálculo de um valor representativo da polaridade média dos componentes da mistura e relaciona a quantidade de energia que é necessária para separar as moléculas de uma substância, sendo igual à raiz quadrada da energia de vaporização dividida pelo volume molar (Durke II, 2004), conforme representado na equação 1.

$$\delta = (\Delta E_i^0/V_i)^{1/2}$$

Onde:

ΔE_i^0 = Energia de vaporização do líquido

V_i = Volume molar

$\Delta E_i^0/V_i$ = Densidade de energia coesiva

A comparação entre valores de δ de um polímero e de um solvente é possível ser utilizada para presumir além da solubilidade, também o inchamento deles. Quanto menor for a diferença entre os parâmetros de solubilidade do solvente e do polímero, maior será a solubilidade ou inchamento do polímero nesse solvente.

Quando a diferença entre os parâmetros de solubilidade do solvente e do polímero é perto de zero, existe uma forte afinidade entre ambos e o solvente é considerado bom. No caso de a diferença ser próxima de 1,5, o solvente é tido como intermediário e quando a diferença for maior que 3,0, o solvente é considerado ruim, visto que esse tem fraca interação intermolecular com o polímero (Durkee II, 2004)).

Uma vez que a polimerização aconteça na presença de um bom solvente, as matrizes poliméricas crescem de forma considerável por possuírem afinidade pelo meio, demorando a precipitar. Os polímeros produzidos nessas condições têm alta área específica, diâmetro de poros relativamente pequeno e baixo volume de poros. No decorrer da polimerização, as matrizes ficam extensas, resultando em um menor emaranhamento dos núcleos, tornando as esferas mais compactas e com poros pequenos. Em contrapartida, caso o polímero seja formado em um mau solvente, as cadeias poliméricas precipitam num aspecto mais emaranhado porque não possuem afinidade pelo meio no decorrer da polimerização. Os polímeros formados exibem área específica moderada, altos diâmetro e volume de poros. Nessas circunstâncias, o solvente é tido como solvatante para o monômero e não-solvatante para o polímero (Rabelo *et al.*, 1995).

Em uma análise prévia, Coutinho e colaboradores (2005) descobriram que em copolímeros de estireno e divinilbenzeno, onde utilizou-se como agente porogênico uma mistura de solventes com proporção em volume de 30% de tolueno e 70% heptano, uma maior área específica foi obtida. Quando foram empregues como agentes porogênicos misturas de ftalato de dietila e heptano ou ftalato de dietila e acetato de isoamila, com várias composições, os copolímeros obtidos apresentaram um decréscimo em sua área específica e no volume de poros, além de um aumento da densidade aparente para composições intermediárias. Em oposição, as amostras obtidas em presenças dos solventes puros ou em misturas ricas em um deles exibiram maior área específica e volume de poros e menor densidade aparente.

Com o intuito de conseguir microesferas porosas para adsorção e liberação de analitos, Li Lu e colaboradores (2006) sintetizaram copolímeros de estireno e divinilbenzeno. Para se obter microesferas com tamanhos uniformes é fundamental o controle da velocidade de agitação, uma vez que a ela que se deve o balanço contínuo entre a quebra de gotas da fase orgânica e sua coalescência ao longo da polimerização. Alta velocidade de agitação mecânica e dispersão foram aplicadas para obter microesferas com tamanhos pretendido, entretanto, caso as velocidades de agitação sejam altas, é possível acontecer a quebra das partículas esféricas sólidas. Eles constataram que em velocidades mais altas de agitação, houve a formação de microesferas de menor tamanho.

Rezende (2006) estudou diversos suportes à base de estireno e divinilbenzeno que foram sintetizados por polimerização em suspensão aquosa, com o teor de DVB variado em 10, 20, 30, 40 e 60% e a composição da mistura diluente (tolueno/heptano) em 70/30, 50/50 e 30/70. Além disso, foram empregues graus de diluição de 100 e 150% no que se refere ao volume monomérico e tolueno ou heptano como solventes. Com base nesses suportes, foram produzidas diferentes resinas sulfônicas com capacidades de troca iônica distintas, que foram analisadas quanto a performance na matanólise do óleo de coco de babaçu, comparando ao desempenho da resina catiônica Amberlyst 15. As reações ocorreram utilizando razão molar álcool/óleo de 300:1, 1% de catalisador em relação à massa de óleo e agitação magnética de 8h sob refluxo. Não foi observada atividade catalítica no copolímero sulfonado, ao passo que a resina de 4,4 meq $\text{SO}_3\text{H/g}$ sintetizada com grau de diluição de 100%, na presença de tolueno e com 40% de DVB exibiu o melhor resultado. Em condições experimentais idênticas, esta resina apresentou atividade catalítica semelhante à Amberlyst 15 (72% contra 80% da resina comercial), da qual a capacidade de troca era de 5,5 meq $\text{SO}_3\text{H/g}$. Apesar da redução da capacidade de troca iônica das resinas produzidas com o crescimento do teor de DVB, a atividade catalítica não derivou apenas desta característica. Fatores como a regularidade da estrutura tridimensional, a densidade e o grau de inchamento em água e metanol igualmente influíram no funcionamento das resinas.

Cardoso e colaboradores (2004) sintetizaram copolímeros esféricos e porosos à base de metacrilato de metila e divinilbenzeno através de polimerização em suspensão aquosa utilizando metil-etil-cetona (MEK) e ciclo-hexano (CH) como diluentes. Diferentes estruturas morfológicas foram obtidas através da modificação dos parâmetros reacionais tais como teor de divinilbenzeno e razão MEK/CH. Os copolímeros foram caracterizados por porosimetria de mercúrio, análise de área específica, densidade aparente e microscopia ótica. Foi constatado que o teor de divinilbenzeno, o sistema diluente (MEK ou CH puros ou misturados no decorrer da copolimerização dos monômeros) e o grau de reticulação proporcionaram a obtenção de copolímeros com várias estruturas porosas (gel e macroporosas), em consequência da composição do sistema reacional, sendo essas constatadas pela aparência ótica dos copolímeros e através dos valores do volume de poros, densidade aparente e área específica. Notou-se uma maior separação de fases com o aumento do teor de divinilbenzeno, gerando copolímeros de alta porosidade, o que é mostrado pela redução dos valores de densidade aparente e um aumento nos valores de volume de poros. Com o aumento do teor de DVB nos copolímeros MMA/DVB, estruturas com maiores valores de área específica foram produzidas, em razão da formação de arranjos mais reticulados com poros de diâmetros menores. A variação da razão MEK/CH da mesma forma colaborou com os resultados alcançados, visto que a presença de um diluente não-solvante provocou maior separação de fases.

Jerábek e colaboradores (2010) estudaram a morfologia de resinas catiônicas e seu impacto na cinética de uma esterificação. Eles fizeram experimentos usando ácido esteárico com metanol, um catalisador a base de resina tipo gel (Amberlyst BD200), além de outros polímeros sulfonados macroporosos. Foi constatado que mudanças na morfologia dos catalisadores são capazes interferir tanto na acessibilidade aos sítios ativos, quanto em seu mecanismo de ação. Sendo assim, com a compreensão desses efeitos, torna-se possível melhorar os catalisadores específicos para determinados procedimentos.

3.4.2. Sulfonação

Na catálise heterogênea, denomina-se resina a classe que apresenta estrutura tridimensional, insolúvel e porosa, sendo formada por longas cadeias poliméricas interligadas por ligações cruzadas (crosslinking). No momento em que são inseridos grupos funcionais apropriados na matriz polimérica, surge a capacidade de troca de íons (Soldi, 2006).

A preparação dos suportes funcionalizados pode ser conseguida de duas formas (Hamer & Sun, 2001):

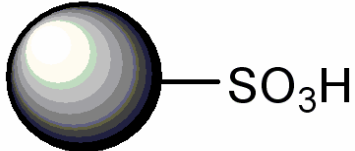
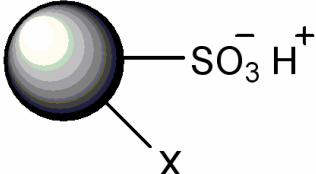
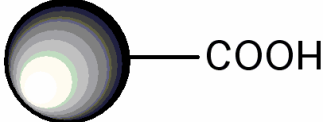
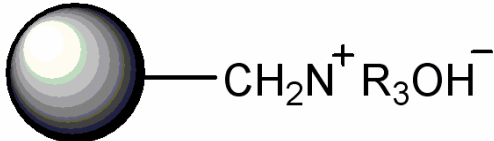
- Polimerização com monômeros contendo os grupos funcionais pretendidos


- Introdução dos grupos funcionais no suporte polimérico previamente preparado

Ambos processos apresentam vantagens e desvantagens. A copolimerização com monômeros funcionalizados é complicada por causa de suas propriedades e reatividades. Em contrapartida, sendo o método mais utilizado na síntese, a funcionalização subsequente é influenciada pela ação simultânea de transferência de massa e pelo processo reacional, em particular quanto aos copolímeros macroporosos. Apesar disso, a preferência apropriada, nesse caso, se dá pelas condições de reação e passa por oferecer a vantagem de produzir suportes funcionalizados com estrutura definida (Struck & Widdecke, 1996).

Algumas resinas de troca iônica utilizadas comercialmente são exibidas na tabela 4 (Murzin, 2005). Excluindo a resina de Nafion (último polímero da tabela), que é uma resina ácido sulfônica perfluorada (copolímero de tetrafluoroetileno e éter vinílico perfluoro-2-fluorossulfoniletoxipropila), as resinas restantes são à base de S-DVB funcionalizadas com diferentes grupos ativos.

Tabela 4: Principais resinas de troca iônica e suas aplicações (Murzin. 2005).

Polímero funcionalizado	Aplicação
	hidrólise de ésteres, de amidas, de peptídeos, de proteínas, de glicosilaminas e de carboidratos esterificação de α -aminoácidos, de ácidos graxos, de olefinas hidratação alquilação ciclização condensação desidratação
 <p> $X = \text{SO}_3\text{Ag}$ $X = \text{Me}(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+\text{Me}_3$ $X = (\text{PhCH}_2)_3\text{N}^+\text{Me}$ $X = \text{OH}$ $X = \text{COOH}$ </p>	hidrólise de ésteres hidrólise de dextrina hidrólise de amilose e de sucrose
	hidrólise esterificação
	hidrólise de ésteres e bloqueio de grupo em peptídeos desidro-halogenação hidratação esterificação ciclização
$(\text{CF}_2\text{CF}_2)_m \left(\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ \text{OCF}_2\text{CF}_2 \\ \\ \text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{H} \end{array} \right)_n$	transalquilação alquilação desidratação de álcoois alquilação esterificação nitração

 = S-DVB

A capacidade de inchamento das resinas de troca iônica, assim que entram em contato com o meio reacional, é intensamente influenciada por suas estruturas porosas. Esse inchamento define uma nova característica extremamente importante do material, que é sua capacidade de troca iônica (CTI). Essa é possível ser definida como o total de sítios ativos na forma ácida (hidrogenada) prontos para atuar como centro catalítico, sendo igual à soma dos sítios localizados na superfície externa da partícula, da superfície interna dos poros e dos sítios no interior da matriz. A CTI é sempre associada à massa seca do trocador catiônico (Lehto & Harjula, 1995).

A utilização de agentes de inchamento (solventes) é um aspecto significativo na preparação de suportes sulfonados. De acordo com Boyer (1947), em suportes inchados previamente, as dificuldades como a quebra ou destruição das pérolas podem ser diminuídas, tal como o tempo de sulfonação. Essas pérolas, quando inchadas antes, permitem que a penetração do agente sulfonante através de suas estruturas ocorra mais facilmente, já que esse agente não tem capacidade de inchar as pérolas. Dessa forma, a sulfonação seria alcançada mais rapidamente e de um modo mais uniforme. Ademais, esses solventes agem expandindo a matriz polimérica, possibilitando deste modo, que a sua superfície interna seja sulfonada. As condições de sulfonação são capazes de proporcionar a preparação de catalisadores com propriedades catalíticas específicas (Coutinho *et al.*, 2001). A figura 10 mostra a estrutura de suportes reticulados de S-DVB sulfonados.

Alguns estudos revelam que, além da estrutura e da densidade de ligações cruzadas da matriz polimérica, a distribuição e concentração local dos grupos ácido sulfônico (-SO₃H) na matriz influenciam nas propriedades catalíticas dos suportes de S-DVB sulfonados. Por isso, a síntese de matrizes poliméricas funcionalizadas é de suma importância para a produção de catalisadores com propriedades aprimoradas (Struck & Widdecke, 1996). O grupo funcional pode ser inserido em cada anel aromático do suporte, propiciando, desse modo, a geração de grandes capacidades de troca. A estrutura de suportes reticulados de S-DVB sulfonados é exibida na figura 10.

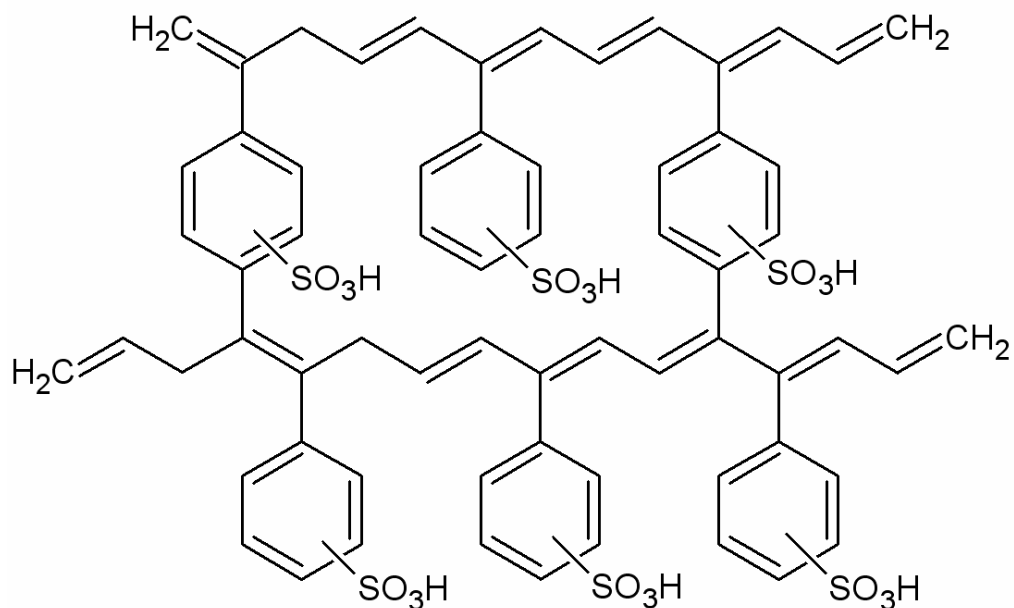


Figura 10: Estrutura de suporte S-DVB sulfonado

Tamborini e colaboradores (2016) sintetizaram diferentes tipos de catalisadores ácidos heterogêneos, obtidos a partir de polímeros de carbonos porosos sulfonados, a fim de avaliá-los em reações de esterificação e transesterificação. Foi realizada uma etapa de peneiração antes da funcionalização com o objetivo de estudar a influência do tamanho das partículas na eficiência do procedimento de sulfonação e, em seguida, seu comportamento catalítico. Na etapa de sulfonação, utilizou-se 0,2g do polímero e foi adicionado 10ml de uma solução concentrada de H_2SO_4 . A solução foi aquecida durante 8h a uma temperatura de 80°C , sob agitação constante. Os catalisadores obtidos foram identificados como $\text{PC}_x\text{S-SO}_3\text{H}$, sendo x o tamanho dos poros. Foi observado um aumento drástico na conversão dos ácidos na esterificação em tempos menores de reação, utilizando os catalisadores peneirados, em comparação aos que não foram peneirados, tal como o catalisador $\text{PC}_{200}\text{-SO}_3\text{H}$, que em 1h apresentou conversão de 10%, ao passo que o mesmo catalisador peneirado exibiu 50%. Um comportamento idêntico foi observado para os outros catalisadores.

Penariol e colaboradores (2019) avaliaram a atividade catalítica de uma resina de estireno-dimetacrilato de etilenoglicol sulfonada na esterificação de ácido acético com álcool isoamílico. O suporte polimérico foi mantido em contato com a solução de ácido sulfúrico 98%, na proporção resina/ácido (p/v) 1:18. A reação foi conduzida durante 1h a 57°C, sob agitação mecânica de 175 rpm. Foi observado que, mesmo em temperaturas mais baixas e uma concentração de catalisador 10 vezes menor, a resina sulfonada proporcionou uma conversão de éster mais alta após 2h de reação em relação às resinas comerciais nas condições baseadas na literatura. Essa conversão foi em torno de 87% e foi alcançada a 80°C, utilizando uma razão molar ácido/álcool de 2:1 e 2g/litro de catalisador.

Rezende (2006) sintetizou catalisadores poliméricos sulfônicos à base de poli(S-DVB) e poli-DVB e determinou suas atividades catalíticas em reações de esterificação do ácido acético com o álcool butílico. Eles foram preparados e caracterizados com aspectos morfológicos determinados por condições distintas de síntese, como mistura diluente (tolueno/heptano) em diferentes composições (70/30, 50/50 e 30/70), graus de diluição de 100 e 150%, tempos de sulfonação variados (15, 60 e 120 minutos) e solventes com capacidade de inchar (1,2 dicloroetano) ou não (nitrometano) a matriz polimérica dos suportes afim de melhorar o processo químico em questão. Na sulfonação, foram utilizados 3g do suporte seco, sendo inicialmente inchados em um dos solventes já mencionados, na proporção de 10ml do solvente para 1g de suporte, durante 24h. Em seguida, adicionou-se um excesso do agente sulfonante (ácido sulfúrico) na relação de 15ml para 1g do polímero. Além dos tempos de sulfonação já citados, foram realizadas duas reações de modificação em tempos longos, de 10 e 24h, com o intuito de estudar a influência do tempo nessa funcionalização. Como resultado geral, todos os catalisadores avaliados produziram ésteres com rendimento entre 40 e 80% em 2h de reação. Os catalisadores obtidos com 150% de grau de diluição apresentaram uma estrutura mais porosa e, desse modo, ocasionou num acesso mais rápido aos grupos sulfônicos, induzindo a um maior rendimento do produto na esterificação, em torno de 80%, ao passo que os catalisadores obtidos em 100% de diluição alcançaram um rendimento perto de 60%.

Tian e colaboradores (2011) avaliaram a atividade catalítica do polímero de benzeno-fenol sulfonado e de carbonos sulfonado com diferentes estruturas porosas em reações de esterificação do metanol com ácido acético. Aproximadamente 0,15g do carbono e do polímero foram mantidos em contato com 50ml de uma solução de ácido sulfúrico concentrada (98%), a uma dada temperatura. Após 4h de reação, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente. Os resultados mostraram que a atividade catalítica de ambos cresceu com o aumento da temperatura de sulfonação. As reações de esterificação duraram 5h, utilizando 0,08g de cada catalisador e os reagentes na razão molar álcool/ácido de 10:1. Observou-se que o polímero poroso sulfonado

cataliticamente apresentou melhor desempenho do que os carbonos porosos sulfonados, apresentando uma conversão perto de 80%, enquanto que os carbonos apresentaram aproximadamente 70%.

Godoy e colaboradores (2020) compararam a atividade catalítica de duas resinas: resina sulfonada de estireno reticulada com triacrilato de trimetilolpropano (PS-TMPTA) e uma comercial (Amberlyst 36), aplicando-as como catalisadores na acetilação do glicerol. A sulfonação do PS-TMPTA foi realizada a 57,5°C, sob uma velocidade de agitação de 175rpm durante 1h. A proporção utilizada nessa etapa foi de 1g de resina para 18ml de ácido sulfúrico concentrado (95-98%). Na acetilação, o glicerol e o ácido acético foram alimentados ao reator na proporção molar de 1:4 (álcool/ácido). A reação foi realizada com e sem catalisador a 80°C, sob agitação de 355 rpm por 6h. Com a proximidade do fim da reação (~ 4h), houve cerca de 40% de conversão para a reação em branco e 90% para as reações com ambos catalisadores. Observou-se que as conversões obtidas para os catalisadores se tornaram semelhantes à medida que a reação tendeu ao equilíbrio. Em contrapartida, a maior velocidade de reação foi constatada para a resina reticulada com TMPTA.

Assim sendo, foi possível deduzir que tanto o tempo de sulfonação, quanto a extensão da funcionalização (uso de solvente de inchamento) e a proporção da quantidade de agente sulfonante utilizada por massa de suporte influenciam no desempenho dos catalisadores funcionalizados em reações orgânicas.

4. Métodos

4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho encontram-se relacionados abaixo:

- **1,2-dicloroetano:** procedência: Vetec Química Fina Ltda; grau de pureza: PA; usado como recebido.
- **Ácido Clorídrico 37 % (HCl):** procedência: Vetec Química Fina Ltda; grau de pureza: PA; usado como recebido.
- **Ácido Nítrico 65 % (HNO₃):** procedência: Vetec Química Fina Ltda; grau de pureza: PA; usado como recebido.
- **Ácido Oleico (C₁₈H₃₂O₂):** procedência: Vetec Química Fina Ltda; grau de pureza: PS; usado como recebido.
- **Ácido Sulfúrico 98 % (H₂SO₄):** procedência: Vetec Química Fina Ltda; grau de pureza: PA; usado como recebido.
- **Álcool Etílico 95 %:** procedência: Vetec Química Fina Ltda; grau de pureza: PA; usado como recebido.

- **Álcool Etílico Absoluto:** procedência: Vetec Química Fina Ltda; grau de pureza: PA; usado como recebido.
- **Álcool Metílico:** procedência: Vetec Química Fina Ltda; grau de pureza: PA; usado como recebido.
- **Biftalato de Potássio:** procedência: Vetec Química Fina Ltda; grau de pureza: PA; usado como recebido.
- **Cloreto de Sódio (NaCl):** procedência: Vetec Química Fina Ltda; grau de pureza: PA; usado como recebido.
- **Divinilbenzeno:** procedência: NITRIFLEX Indústria e Comércio S.A.; doação; usado como recebido.
- **Fenolftaleína:** procedência: Reagen; usado como recebido.
- **Hidróxido de Potássio (KOH):** procedência: Merck; grau de pureza: PA; usado como recebido.
- **Hidróxido de Sódio (NaOH):** procedência: Vetec Química Fina Ltda; grau de pureza: PA; usado como recebido.
- **Heptano 99,5 %:** procedência: Vetec Química Fina Ltda; grau de pureza: PA; usado como recebido.
- **Peróxido de Benzoíla (BPO):** procedência: Vetec Química Fina Ltda; grau de pureza: PA; usado como recebido.
- **Poli(álcool vinílico) (PVA):** procedência: Sigma Audrich; grau de pureza: PA; especificação: grau de hidrólise 88%; usado como recebido.
- **Tolueno:** procedência: Vetec Química Fina Ltda; grau de pureza: PA; usado como recebido.

4.2 Equipamentos utilizados

Além dos equipamentos e vidrarias comuns utilizados nos laboratórios de pesquisa, foram usados também, neste trabalho, os seguintes equipamentos:

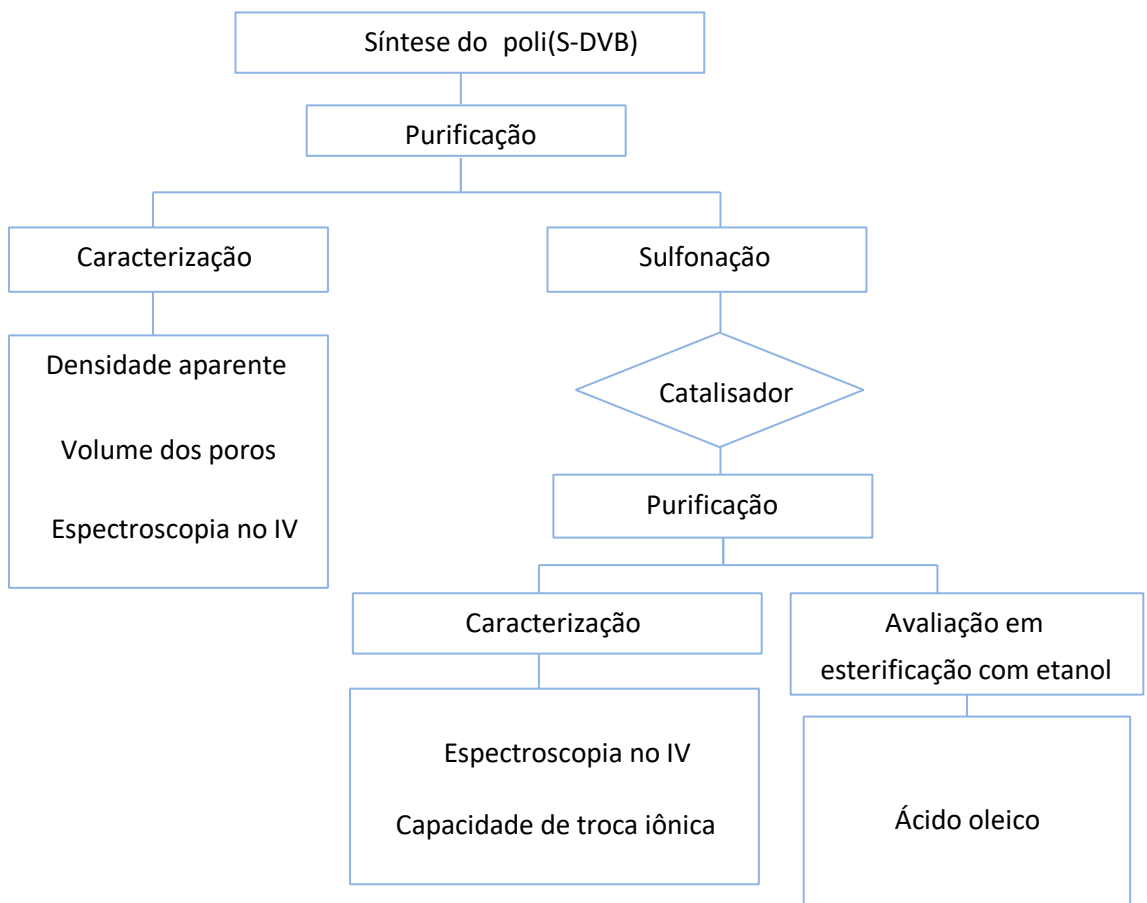
- **Balança Analítica:** Shimadzu, Mod. AUX220
- **Banho de circulação termostaticado:** Huber, Mod. D 77656 Offengurg
- **Centrífuga automática:** Centribio, Mod. 80-2B

- **Estufa:** FANEM, Mod. 306/1
- **Motor de Agitação Mecânica:** Ika Labortechnik, Mod. RW-20

5. Metodologia

Com o objetivo de avaliar catalisadores sulfônicos de poli(S-DVB) funcionalizados em diferentes condições de sulfonação e relacioná-los à taxa de conversão do ácido oleico em reação de esterificação com etanol, foram sintetizados polímeros utilizando-se como agentes formadores de poros dois solventes com parâmetros de solubilidade distintos.

A metodologia utilizada é exibida de forma esquemática na figura 4 e os métodos usados são apresentados logo em seguida.



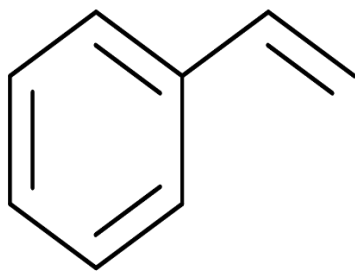
5.1 Síntese dos suportes à base de poli(S-DVB)

Os suportes esféricos de poli(S-DVB) foram sintetizados utilizando a técnica de polimerização em suspensão aquosa, composta por uma fase orgânica e uma fase aquosa. A aparelhagem utilizada na síntese foi composta por um balão de três bocas de fundo redondo acoplado a um agitador mecânico (IkaLabortechnik, Mod. RW-20) e a um condensador de bolas. O balão foi colocado sobre um banho de silicone, sendo esse aquecido por um banho termostaticado (HAAKE Fisons, Mod. DC-3). Essa aparelhagem é representada na figura 11.

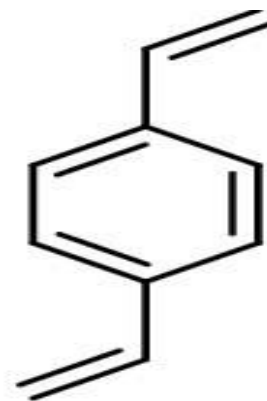


Figura 11: Aparelhagem utilizada na síntese do poli (S-DVB)

Primeiramente, a mistura com os monômeros (70% S + 30% DVB) foi tratada para a retirada do inibidor de polimerização antes da preparação da fase orgânica. Ela foi lavada com uma solução de NaOH 5 % m/v em funil de separação. Repetiu-se a lavagem até que a coloração da fase aquosa se apresentasse incolor. Em seguida, a mistura foi lavada com água deionizada até a mudança do pH da fase aquosa de básico para neutro. O pH foi medido em papel indicador universal de pH. Descartaram-se as águas de lavagem e a fase orgânica foi transferida para um frasco e mantida no congelador.



Estireno



Divinilbenzeno

Figura 12: Estrutura dos monômeros Estireno e Divinilbenzeno

Na fase orgânica (FO), foi utilizado a mistura previamente purificada, o solvente (primeiramente usou-se tolueno, depois heptano) e peróxido de benzoíla (BPO) como iniciador. Foi utilizado 0,3 mol da mistura, que foi convertido em volume para ser medido. O volume de solvente foi igual ao volume de monômero, ou seja, foram utilizadas diluições de 100%. A massa de BPO foi definida considerando seu número de mols igual a 1 % do número de mols do DVB-S. A quantidade de BPO e DVB-S foram as mesmas em todas as sínteses, assim como a razão fase aquosa/fase orgânica, que foi de 4:1.

Após o preparo das fases aquosa e orgânica, iniciou-se a reação. Em um balão de três bocas, foi adicionada a fase aquosa e iniciou-se a agitação mecânica com velocidade igual a 350 rpm. Adicionou-se então a fase orgânica, lentamente, sobre a fase aquosa. O banho termostatizado foi ligado a uma temperatura de 90 °C e a reação durou 30 h.

Passadas as 30 h de reação, o sistema foi desligado e o conteúdo do balão foi vertido para um bécher, onde se adicionou água deionizada com volume aproximadamente igual a três vezes o volume do suporte. O sistema foi aquecido a, aproximadamente, 60 °C, sob agitação magnética lenta (para que não ocorresse a quebra das pérolas) por 30 minutos. A lavagem foi realizada em água quente a fim de aumentar a solubilidade do PVA. Este procedimento foi repetido até que a água de lavagem se tornara límpida.

5.2 Purificação dos suportes poliméricos de poli(S-DVB)

As pérolas de poli DVB-S foram lavadas da mesma forma anterior, porém substituindo a água deionizada por etanol até que o filtrado ficasse solúvel em água. Em seguida, elas foram filtradas a quente em funil com papel de filtro. Posteriormente, foram secas em estufa, a aproximadamente 60°C, por 48 horas.

O objetivo da purificação com água quente foi de aumentar a solubilidade do PVA e realizar a retirada dos resíduos dos agentes que estabilizam a suspensão. Já a purificação com etanol tem como objetivo eliminar possíveis impurezas, monômero residual e solventes dos poros do polímero para que não houvesse interferência no processo de sulfonação.

5.3 Reação de sulfonação do suporte polimérico poli (S-DVB)

A introdução do grupo sulfônico ao suporte polimérico foi baseada nos estudos realizados previamente por Rezende (2006), utilizando aparelhagem semelhante ao processo da síntese do polímero, já apresentada na **Figura 14**. No entanto, um balão reacional de menor capacidade foi utilizado devido a menor quantidade de material empregada nessa reação e a velocidade de agitação foi reduzida, suficiente apenas para favorecer a homogeneização do meio, de modo a evitar a quebra das pérolas durante a reação.

Em um balão de três bocas, o suporte de poli(S-DVB) seco foi inchado inicialmente em 1,2 dicloroetano (DCE) por 24 horas. Em seguida, foi adicionado um excesso de ácido sulfúrico 98% (agente da sulfonação). Os volumes do solvente (DCE) e do agente sulfonante utilizados, juntamente com a concentração do ácido estiveram sob as seguintes condições:

Tabela 4: Esquema com diferentes condições de sulfonação no processo de funcionalização dos suportes poliméricos poli(S-DVB).

Condição	Massa do suporte (g)	Concentração do H ₂ SO ₄ (M)	Volume de H ₂ SO ₄ (mL)	Volume de DCE (mL)	Volume total (mL)
0	1	12	15	10	25
1	1	6	8	17	25
2	1	6	4	8	12
3	1	6	4	8	12

O meio reacional foi mantido a temperatura de 90°C e o tempo foi variado em 15 (condições 0, 1 e 2) e 30 minutos (condição 3).

Após a sulfonação, a resina foi vertida lentamente em um bécher de 600 mL de capacidade, contendo 100 mL de água destilada. Em seguida, em outro bécher de 600 mL de capacidade contendo 100 mL de água destilada, foi vertido, vagarosamente, o conteúdo do primeiro bécher. Posteriormente, realizou-se outra diluição utilizando 1000 mL de água destilada. Em seguida, foi realizada a filtração da resina sulfonada em papel de filtro qualitativo. As diluições foram realizadas paulatinamente, devido à reação do ácido concentrado (H₂SO₄) em contato com a água ser muito exotérmica, podendo ocorrer assim um acréscimo na pressão osmótica no interior da pérola, acarretando na quebra da mesma.

Logo após a filtração, iniciou-se o processo de purificação do catalisador. As pérolas foram lavadas com água destilada até ser notada a ausência de ácido livre no filtrado, através da medida de pH. Em seguida, afim de garantir a retirada de todo DCE residual, foi realizada mais uma etapa de lavagem, dessa vez com etanol. A resina obtida foi levada à estufa por 60°C durante 48 horas para secagem.

A figura 13 retrata a estrutura dos catalisadores sulfônicos a base de poli(S-DVB) obtidos através da reação de sulfonação.

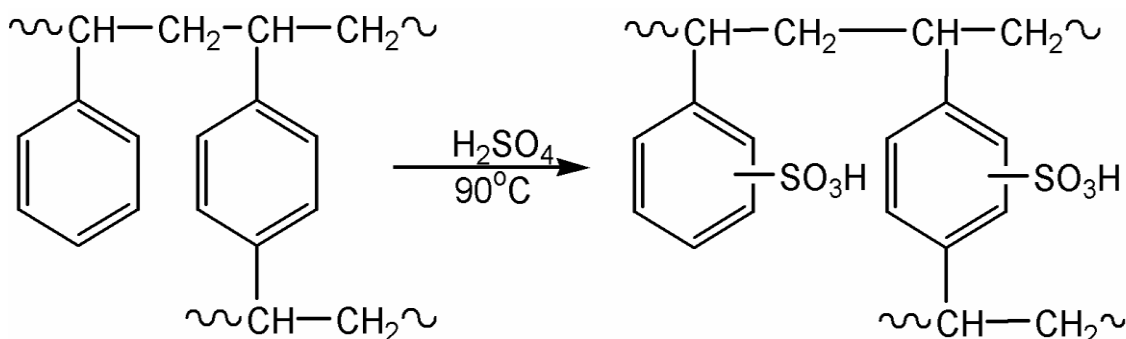


Figura 13: Representação da estrutura dos catalisadores sulfônicos à base de poli(S-DVB).

5.4 Caracterização dos suportes de poli(S-DVB) e das resinas sulfônicas

Os suportes poliméricos poli(S-DVB) foram caracterizados no estado seco por meio da determinação da densidade aparente e do volume de poros. Já os catalisadores sulfônicos foram caracterizados pela determinação de sua capacidade de troca iônica e por seu comportamento na reação de esterificação com o ácido oleico. Ademais, os suportes e os catalisadores foram analisados por espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho.

5.4.1 Determinação da densidade aparente

A densidade aparente é uma propriedade física bastante importante, visto que possibilita uma análise rápida da porosidade do polímero.

Para sua determinação, foi realizada uma alteração no método ASTM D1985 (ASTM, 1986).

Em uma proveta de 10mL, previamente pesada, adicionou-se cerca de 7,0mL do suporte seco. Em seguida, com o auxílio de um bastão de borracha, foram aplicadas delicadas batidas na proveta até que o suporte fosse empacotado sem haver variação do seu volume. O leito da amostra foi nivelado e seu volume lido. A proveta foi pesada junto com o suporte.

A densidade aparente foi calculada relacionando a massa da amostra (massa da [proveta + resina] – massa da proveta) com o volume da amostra lido na proveta, de acordo com a equação 1:

$$d_{ap} = \frac{m}{v}$$

Onde: d_{ap} = densidade aparente (g/cm^3)

m = massa (g)

v = volume (cm^3)

Conforme a equação 2, foi estabelecido o desvio padrão da medida. Para tal, foram feitas 5 medidas para uma determinada amostra. O valor encontrado foi de $0.001\text{g}/\text{cm}^3$.

$$S = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

Onde:

S = desvio padrão

x_i = valores da variável

= média

n = número de medidas

Equação 2

5.4.2 Determinação do volume de poros por meio de medida de retenção de água

Esse método consiste em determinar o volume de água retido por massa de suporte, após seu tratamento com metanol. Em consequência da superfície hidrofóbica dos suportes de poli(S-DVB), a água não consegue adentrar em seus

poros, fazendo-se necessário diminuir a hidrofobicidade mediante tratamento com metanol.

Em balança analítica, pesou-se cerca de 0.5g do suporte seco em um funil de latão, na forma cilíndrica, contendo uma malha metálica de 200 mesh soldada em uma de suas extremidades. O funil tem dimensões as seguintes dimensões: 6cm de altura, 1cm de diâmetro interno e 1.5cm de diâmetro externo. Aproximadamente 25mL de água destilada foram passados por entre o funil contendo o suporte. Em seguida ao vazamento do excesso de água, os funis foram posicionados em uma centrífuga dentro de tubos de polipropileno. Os tubos foram centrifugados por 40 minutos a uma velocidade de 3000 rpm e novamente pesados. O acréscimo de massa foi pequeno (<0.05g de água/g de suporte) e pode ser considerado igual à quantidade de água retida no interior das pérolas. Posteriormente, foram percolados por volta de 5mL de metanol através dos funis, sendo recolhidos em proveta de 25mL. Logo após, foram percolados cerca de 25mL de água destilada através dos funis para a troca do metanol pela água. Os funis foram centrifugados como anteriormente e de novo pesados.

O valor de retenção de água nos poros do suporte foi determinado pela diferença entre a massa de água após o tratamento com metanol (volume de água no interior e entre as pérolas) e anteriormente a esse tratamento (volume de água entre as pérolas). Essa diferença foi dividida pela massa do suporte, de acordo com a equação 3.

$$V_{pf} = \frac{m_{H_2O+MeOH} - m_{H_2O}}{m_{polímero}}$$

Onde:

Equação 3

V_{pf} = Volume de poros fixos (cm^3/g)

$m_{H_2O+MeOH}$ = massa de água retida após tratamento com MeOH (g)

m_{H_2O} = massa de água retida antes do tratamento com MeOH (g)

$m_{polímero}$ = massa do suporte (g)

Além dessa técnica de determinação do volume de poros pela retenção de água, existe também a porosimetria de mercúrio. Entretanto, a primeira oferece várias vantagens, desde a rapidez e simplicidade no processo, até a quantidade de amostras que podem ser analisadas simultaneamente. Ademais, a estrutura porosa da amostra praticamente não se modifica durante a análise, acarretando numa fácil recuperação.

A determinação do volume dos poros por esse procedimento só é possível para polímeros não sulfonados, visto que as resinas sulfonadas possuem caráter hidrofílico e incham na presença de água, o que provocaria erros nas medidas.

5.4.3 Espectroscopia na região do infravermelho

Para avaliação da estrutura química dos polímeros precursores (poli S-DVB) e dos catalisadores poliméricos foram realizados ensaios por meio de espectroscopia na região do infravermelho. As análises foram efetuadas em um espectrômetro de **Nicolet 6700 X FT-IR**. As amostras (pérolas do polímero precursor ou de catalisador) foram misturadas com KBr para produzir misturas com cerca de 1% p/p, as quais foram comprimidas em forma de pastilhas. Foram realizado um total de 50 aquisições (*scans*) utilizando uma resolução de 4cm^{-1} , na faixa de número de onda de 4000 a 400cm^{-1} .

5.4.4 Determinação da capacidade de troca iônica

A capacidade de troca é uma característica fundamental de um trocador iônico, visto que, fornece a quantidade de íons que são trocáveis com base no contato de uma certa massa de sólido com uma solução iônica. A capacidade para trocadores catiônicos (catalisadores sulfônicos) é geralmente identificada com a quantidade de grupos funcionais em sua forma ácida (protonada), sendo associada à massa seca do trocador.

A quantidade de grupos capazes de trocar cátions foi determinada pela conversão dos grupos do catalisador para a forma ácida (H^+) através do tratamento com um excesso de ácido nítrico (HNO_3). Para esse fim, uma massa de 1.5g do catalisador sulfônico foi condicionada em um erlenmeyer com aproximadamente 250mL de uma solução 2M de HNO_3 , ao longo de 24 horas. Após o catalisador estar convertido em sua forma ácida, ele foi filtrado e lavado com água destilada até pH neutro, com o intuito de eliminar o excesso de ácido. A amostra do catalisador foi seca em estufa a 60°C , por cerca de 48 horas.

Pesou-se 0,5g do catalisador seco, em erlenmeyer de de 250mL de boca esmerilhada. Cada catalisador foi analisado em duplicata. Em seguida, foram adicionados ao erlenmeyer 25,00mL de uma solução padrão de NaOH 0,1M. A solução foi deixada em contato com o catalisador por 24 horas. Duas alíquotas de 10,00mL do líquido sobrenadante foram tituladas com uma solução padrão de HCl 0,1M, utilizando fenolftaleína como indicador. A capacidade foi calculada utilizando a equação 4.

$$\text{CTI} = \frac{(25 \times M_{\text{NaOH}}) - 5 \times (V_{\text{HCl}} \times M_{\text{HCl}})}{m_{\text{catalisador}}}$$

Equação 4

Onde:

CTI = capacidade de troca iônica ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)

M_{NaOH} = concentração da solução de hidróxido de sódio ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

V_{HCl} = volume de ácido clorídrico gasto na titulação (mL)

M_{HCl} = concentração da solução de ácido clorídrico (mol. L⁻¹)

5.4.5 Avaliação dos catalisadores de poli(S-DVB) sulfonados em reações de esterificação com ácido oleico

Os catalisadores foram examinados em reações de esterificação do ácido oleico com etanol. Esse ácido carboxílico de cadeia longa (18 carbonos) encontra-se no óleo de soja na proporção aproximada de 25% (Loterio *et al.*, 2005).

As esterificações foram realizadas em aparelhagem semelhante à da síntese do suporte polimérico, sendo utilizado um balão de 250mL e velocidade de agitação de 175 rpm. Para todos os ensaios da avaliação catalítica, adicionou-se o etanol absoluto e o ácido graxo ao balão onde aconteceria a reação. Por tratar-se de uma reação reversível, tornou-se indispensável o uso de excesso de álcool para deslocar o equilíbrio no sentido de formação de éster. Foi utilizada a razão molar de 1:100 de ácido/álcool. Antes do aquecimento ser iniciado, retirou-se uma alíquota de 0,5mL com a intenção de determinar a concentração inicial do ácido graxo por intermédio de uma titulação do ponto inicial. Em seguida, foi adicionado 0,5g do catalisador e a reação foi iniciada. O meio reacional foi mantido sob aquecimento por 6 horas.

A cada 30 minutos foram retiradas alíquotas de 0,5mL ao longo das duas primeiras horas de reação e, logo após esse tempo, de uma em uma hora foram retiradas até completar 6 horas de reação, com um total de 9 alíquotas. Todas elas foram tituladas com solução padrão de NaOH 0,01M em presença de fenolftaleína como indicador do ponto final.

Após os tempos estudados, foi determinada a taxa de conversão do ácido oleico no decorrer da reação de esterificação ao longo de duas etapas, que foram descritas pela equação 5.

$$\% \text{ác. não conv.} = M_{\text{exp}} \times 100 / M_{\text{s/cat}}$$

Equação nº 5 (1ªetapa)

Onde:

%ác. não conv. = porcentagem de ácidos graxos livres não convertidos

M_{exp} = molaridade do ácido obtida no tempo t

$M_{\text{s/cat}}$ = molaridade do ácido obtida no início da reação, sem o catalisador

$$\text{Conversão ác. em éster} = 100 - \% \text{ác. não conv.}$$

Equação nº 5(2ªetapa)

Onde:

Conversão ác. em éster = porcentagem de conversão de ácido oleico em éster

%ác. não conv. = porcentagem de ácidos graxos livres não convertidos

6. Resultados e Discussão

Uma característica fundamental quando os suportes poliméricos são utilizados como catalisadores é sua estrutura porosa, visto que ela determina o acesso aos sítios ativos do catalisador. O poli (S-DVB), por ser um copolímero com grau de reticulação variado, pode apresentar diferentes estruturas porosas, que por sua vez podem ser controladas conforme o tipo e a quantidade de um solvente inerte adicionado ao meio da polimerização. Estes suportes, por sua parte, podem ser produzidos com diferentes condições de sulfonação, o que possibilitaria catalisadores com propriedades catalíticas diferenciadas (Coutinho, *et al.*, 2001). Assim sendo, decidiu-se usar o poli (S-DVB) com duas estruturas porosas diferentes como precursor dos catalisadores sulfônicos. Estes foram preparados em condições de sulfonação distintas, com a intenção de reduzir a geração de resíduos gerados nesse processo, e, paralelamente, testar sua eficiência na esterificação do ácido oleico com etanol.

No processo de produção das resinas de troca iônica, alterando-se os parâmetros da reação, pode-se sintetizar diversos catalisadores, especialmente pelo tipo de solvente empregue como agente porogênico, resultado da variação das interações monômero-diluyente-polímero ao longo da técnica de polimerização. Sendo assim, os diluentes utilizados na síntese do poli(S-DVB) foram escolhidos segundo fatores envolvendo seus parâmetros de solubilidade e o do polímero, de modo a analisar as interações realizadas no decorrer da polimerização do S-DVB.

Em concordância com os estudos realizados por Garrido (2012), onde foi demonstrado que em 100% de grau de diluição os catalisadores promoveram a maior conversão do ácido oleico nas reações de esterificação com etanol, as sínteses realizadas foram mantidas com o grau de diluição em 100%.

Dessa forma, a discussão aqui apresentada será fundamentada nos resultados alcançados depois da caracterização da estrutura porosa dos polímeros precursores dos catalisadores, sintetizados em presença de dois solventes. Será também discutida a influência da porosidade dos polímeros na capacidade de troca iônica dos catalisadores sulfônicos, mediante a utilização de diferentes condições de sulfonação e como essas condições influem em sua atividade catalítica na esterificação do ácido oleico.

5.1 Efeito do solvente sobre as características físicas dos suportes de poli (S-DVB)

Com o objetivo de alcançar polímeros em formatos esféricos, o que possibilita a obtenção de uma matriz polimérica de grande área superficial, além de ajudar a manipulação do catalisador nas fases de separação, foi empregue a técnica de polimerização em suspensão. Nessa técnica, as gotas do monômero vão de um estado de alta viscosidade e transformam-se em pequenas esferas sólidas. Através das condições de suspensão, conforme o tipo de monômero, a velocidade de agitação e a concentração do estabilizante, o processo pode expor características particulares que proporcionam a produção de polímeros variados, com tamanhos de partículas e porosidade distintos (Machado, *et al.*, 2007).

A produção dos polímeros porosos foi efetuada empregando o mecanismo de iniciação via radicais livres, utilizando o peróxido de benzoíla. A polimerização é iniciada através da decomposição desse iniciador, o qual gera radicais livres. Ao longo do processo de reticulação, em virtude da polimerização de monômero bifuncional, o DVB, existe a possibilidade de ocorrer a formação de uma variedade de estruturas porosas. Isso acontece logo que a extensão das interações entre o polímero que precipita e o solvente se modifica, isto é, quando a quantidade e a qualidade do solvente são mudadas, da mesma forma que a temperatura de polimerização e a concentração de iniciador (Okay, 1999).

No caso do poli(S-DVB), o tipo de solvente utilizado que controlou sua estrutura porosa. Quando o solvente é um bom agente de solvatação para o polímero em formação, as cadeias poliméricas ficam mais estendidas e a separação de fases, que acontece em razão da insolubilidade do polímero reticulado, se dá mais tarde (em um grau de conversão maior) e, deste modo, poros pequenos são produzidos. Em contrapartida, quando as cadeias poliméricas em expansão são diluídas por um mau solvente, elas encontram-se mais encolhidas, a separação de fases ocorre prematuramente (grau de conversão menor) e são produzidos poros maiores (Machado, *et al.*, 2007).

Os diluentes escolhidos nesse trabalho, o tolueno e o n-heptano, foram classificados quanto à sua afinidade pelo poli(S-DVB), de acordo com a diferença entre seus valores de parâmetro de solubilidade, em bons, intermediários e maus solventes para um determinado polímero, de acordo com as tabelas 5 e 6.

Tabela 5: Classificação dos solventes segundo a diferença entre os parâmetros de solubilidade em $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ em relação a um determinado polímero (Krevelen, 1990).

Classificação do solvente	Valor de $[\delta_p - \delta_s]$
Bom solvente	$0 < [\delta_p - \delta_s] < 0,5$
Solvente intermediário	$0,5 < [\delta_p - \delta_s] < 1,5$
Mau solvente	$[\delta_p - \delta_s] > 1,5$

δ_p = parâmetro de solubilidade do polímero; δ_s = parâmetro de solubilidade do solvente

Tabela 6: Parâmetros de solubilidade dos solventes usados neste trabalho (Krevelen, 1990).

Parâmetros de solubilidade (δ) (cal/cm^3) ^{1/2}	$\delta_p - \delta_s$
PS – 9,3	PS/Tolueno – 0,3
PDVB – 8,8	PDVB/tolueno – 0,2
Tolueno – 9,0	PS/n-Heptano – 1,9
n-Heptano – 7,4	PDVB/n-Heptano – 1,4

PS – Polímero de estireno; PDVB = Polímero de divinilbenzeno; $\delta_p - \delta_s$ = diferença entre os parâmetros de solubilidade do polímero e do solvente

Levando em consideração as diferenças expostas entre os parâmetros de solubilidade dos solventes e do polímero, o tolueno é classificado como um bom solvente para o poli(S-DVB), contendo grande capacidade de solvatação pelo mesmo, ao passo que o n-heptano é um mau solvente. Além disso, a análise da semelhança da estrutura química também deve ser analisada. O poli(S-DVB), assim como o tolueno, possui anel aromático em sua estrutura, permitindo assim a ocorrência de interações intermoleculares do tipo π -stacking, ao passo que o n-heptano, por ser um composto alifático, não realiza esse tipo de interação.

Neste trabalho, os suportes poliméricos precursores dos catalisadores de poli(S-DVB) foram sintetizados com grau de diluição em 100%, com os dois solventes diferentes: tolueno (SPTOL) e heptano (SPHEP). Esse parâmetro permaneceu constante com a intenção de manter o solvente como único parâmetro modificável, dado que o grau de diluição dos monômeros tem um peso relevante sobre o tipo de morfologia dos polímeros sintetizados, uma

vez que seu aumento pode acarretar tanto no crescimento quanto na redução na área específica, conforme o volume usado.

Ao fim da síntese, foram obtidos dois polímeros precursores com estruturas porosas distintas através da troca do solvente empregue na síntese

A fim de descrever a estrutura porosa dos materiais obtidos e avaliar o efeito do tipo de solvente acerca da porosidade dos polímeros, foram determinadas as seguintes características dos suportes poliméricos: densidade aparente (d_{ap}) e o volume de poros (V_{pH_2O}).

Na tabela 7 são representadas as características porosas do PS-DVB. Constatou-se que estes apresentaram uma diminuição nos valores de densidade aparente e um aumento do volume de poros concomitante com o crescimento da diferença entre os parâmetros de solubilidade do solvente e do polímero, que pode ser justificada graças ao tolueno conter um maior poder de solvatação (parâmetros de solubilidade com menor diferença) pelo PS-DVB, fazendo com que no decorrer da polimerização, as moléculas que estão em processo de formação fiquem mais estendidas no meio reacional. Desta forma, as microesferas, que são aglomerados de cadeias poliméricas, se formam mais demoradamente e a separação de fases entre o polímero e o meio reacional acontece tardiamente. No entanto, quando um solvente com menor poder solvatante (maior diferença entre os parâmetros de solubilidade) é utilizado pelo polímero, a separação de fases acontece nos momentos iniciais da polimerização. Quando o polímero está na presença de um mau solvente, suas cadeias precipitam de uma forma mais enovelada, produzindo estruturas com poros maiores.

Tabela 7: Características físicas dos polímeros precursores do catalisador à base de PS-DVB, sintetizados com tolueno e heptano.

Polímero	$d_{ap}(g/cm^3)$	$V_{pH_2O}(cm^3/g)$
SPTOL	0,67	0,27
SPHEP	0,36	0,80

SPTOL = suporte polimérico com tolueno; SPHEP = suporte polimérico com heptano; d_{ap} = densidade aparente; V_{pH_2O} = volume de poros determinado por retenção de água

A redução da densidade aparente insinua que houve um crescimento da porosidade dos polímeros precursores com a diminuição da interação polímero-solvente, ou seja, com o aumento da diferença entre os valores de parâmetro de solubilidade dos solventes e do polímero. Os resultados da densidade aparente desses polímeros estão associados com o volume de poros, visto que quão maior for esse volume de espaço vazio, menor será densidade e maior ficará a porosidade do suporte.

5.2 Efeito da reação de sulfonação sobre as características químicas dos catalisadores sulfônicos

A reação de sulfonação do poli(S-DVB) ocorre via substituição eletrofílica, onde um grupo $-SO_3H$ é inserido nos anéis aromáticos do polímero. Compostos como H_2SO_4 , SO_3 e ácido clorossulfônico são geralmente utilizados como agentes de sulfonação (Coutinho & Rezende, 2001).

A uniformidade e a dimensão da reação de sulfonação para os suportes poliméricos podem ser ampliadas inchando primeiro esses suportes em solventes orgânicos. O aumento da sulfonação resulta do grau de inchamento e fica mais acentuado com o crescimento na amplitude desse inchamento. Esse, por sua vez, depende de alguns fatores, tais como o tipo e a quantidade de solvente orgânico usado para produzir esse inchamento (Rezende, 2006).

Assim sendo, os suportes poliméricos foram funcionalizados na presença do solvente 1,2-DCE, após 24h de inchamento. Sua principal função foi expandir a matriz polimérica, possibilitando que seu interior também seja sulfonado. A escolha do solvente se deu pelo fato da diferença do seu parâmetro de solubilidade ($9,3 \text{ cal.cm}^{-3}$) com o do poli(S-DVB) ($8,8 \text{ cal.cm}^{-3}$) ser pequena, cerca de $0,5 \text{ cal.cm}^{-3}$, gerando, dessa forma, uma melhor solvatação da cadeia polimérica.

Os suportes poliméricos, como mencionado anteriormente, foram inchados e funcionalizados em condições distintas, de acordo com a tabela 8. O objetivo foi reduzir a geração de resíduos provenientes destas etapas, fazendo com que o procedimento seja menos danoso ao meio ambiente, e avaliar a atividade catalítica dos catalisadores formados em uma reação de esterificação.

Tabela 8: Condições de inchamento com DCE e sulfonação com H_2SO_4 dos suportes poliméricos

Condição	Massa do suporte ^a (g)	Volume de DCE ^b (ml)	Volume de H_2SO_4 ^c (mL)	Concentração do H_2SO_4 ^d (M)	Volume total ^e (mL)
0	1	10	15	12	25
1	1	17	8	6	25
2	1	8	4	6	12
3 (30' de reação)	1	8	4	6	12

a = massa do suporte polimérico; b = volume do solvente DCE; c = volume de H₂SO₄; d = concentração do H₂SO₄; e = volume total (volume de DCE + volume de H₂SO₄)

A estrutura química dos catalisadores foi caracterizada mediante espectroscopia de absorção na região do infravermelho. As amostras foram analisadas na forma de pastilha de KBr. Nas figuras 14, 15, 16 e 17 podem ser observados os espectros dos suportes sintetizados em tolueno e heptano (SPTOL e SPHEP), assim como seus respectivos catalisadores funcionalizados na condição 1 (RST01 e RSH01). Os principais picos do espectro IV dos suportes e seus assinalamentos estão na tabela 9 (Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C., 1979; Cremer *et al.*, 1998).

De um modo geral, os espectros apresentaram razoável resolução, com destaque para os catalisadores, em razão da higroscopicidade que o grupo -SO₃H dá ao material. No entanto, foram observadas algumas bandas na faixa de número de onda de 1230 cm⁻¹ a 1120 cm⁻¹, característica do grupo sulfonato. Ácidos sulfônicos, na forma anidra, absorvem em duas regiões estreitas, como bandas de deformação axial assimétrica e simétrica na faixa de número de onda de 1350 - 1342 cm⁻¹ e em 1165 - 1150 cm⁻¹. Além disso, foi observada uma banda de deformação axial do grupamento -OH (hidroxila) em torno de 3400 cm⁻¹. Todavia, quando não há tratamento especial de secagem das amostras e manuseio em atmosfera anidra, os grupos sulfônicos se hidratam rápido e formam sais (sulfonato de hidrônio), que absorvem na faixa de nº de onda de 1230 cm⁻¹ a 1120 cm⁻¹ ((Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C., 1979). Ainda que os espectros não apresentassem uma boa resolução, eles demonstram que aconteceu a transformação química na matriz polimérica (sulfonação). Os espectros relativos aos catalisadores sintetizados nas demais condições de sulfonação (condições 0, 2 e 3) apresentaram o mesmo perfil e são mostrados no **Anexo A**.

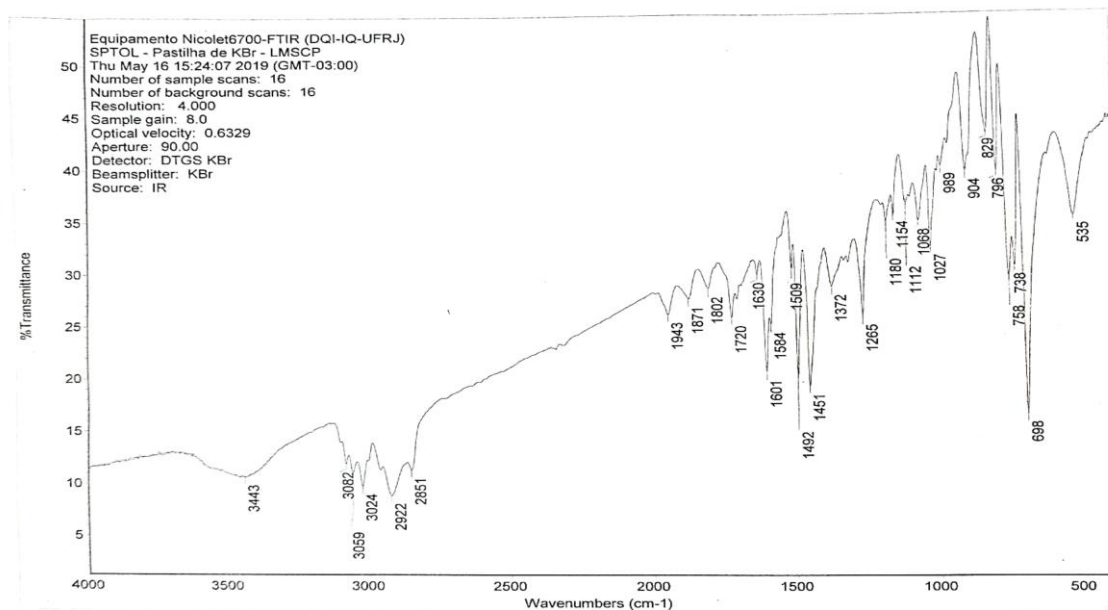


Figura 14: Espectro IV do suporte polimérico solvatado por tolueno (SPTOL) precursor dos catalisadores sintetizados

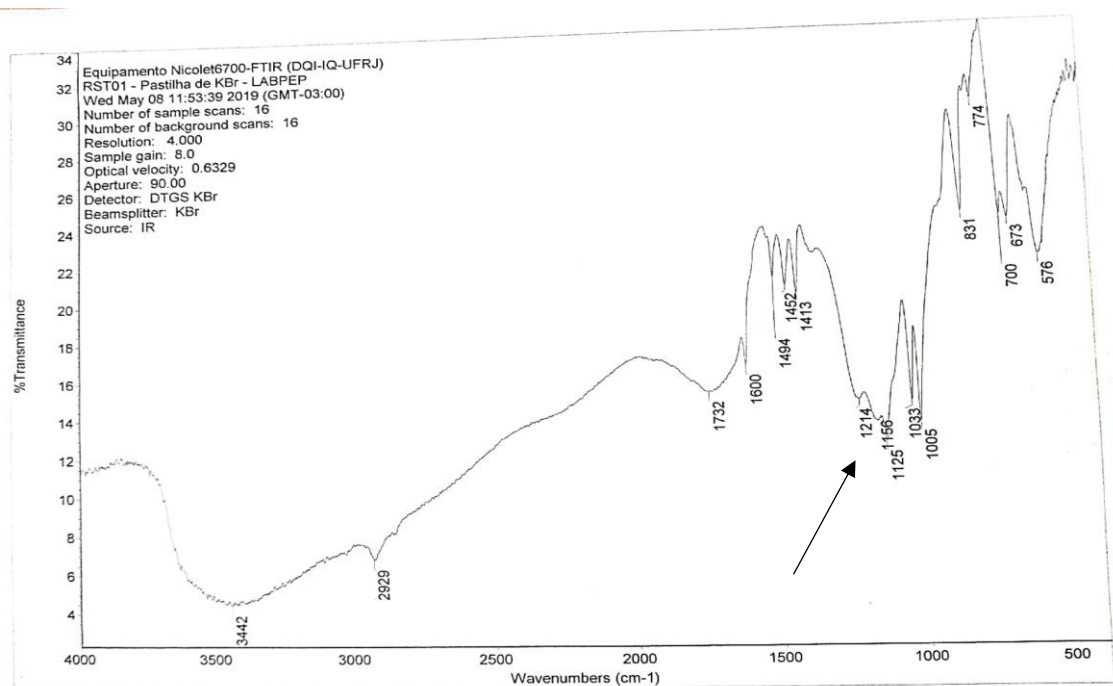


Figura 15: Espectro IV do catalisador sintetizado na condição 1 (Resina sulfônica em tolueno – RST01)

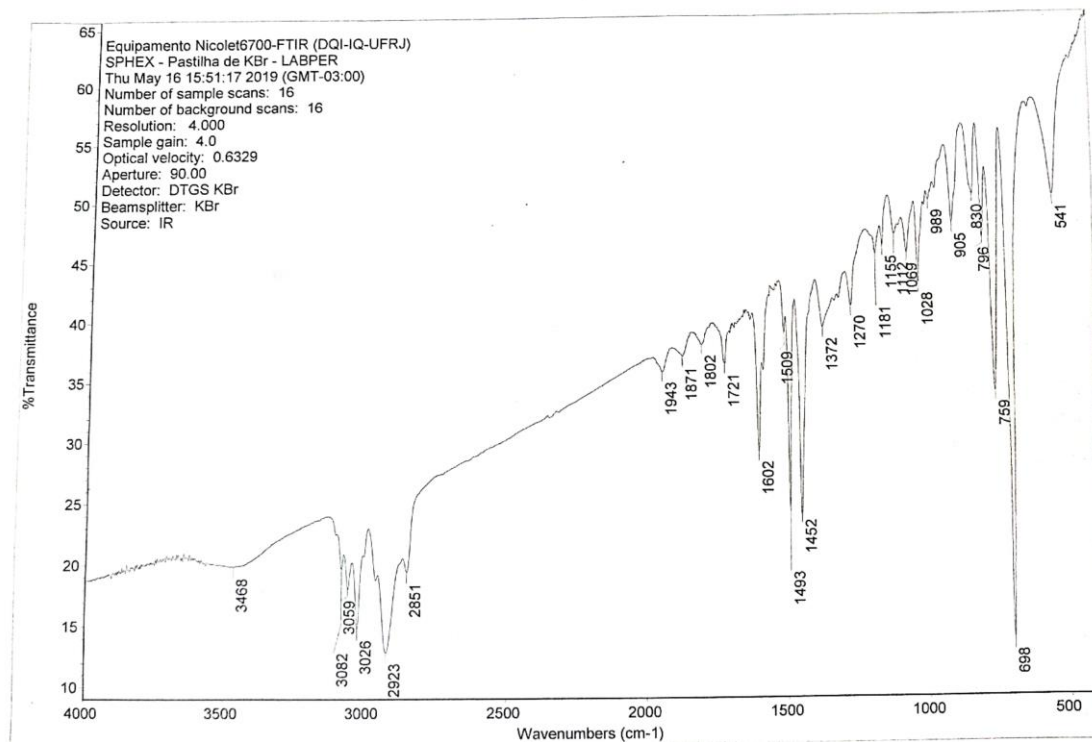


Figura 16: Espectro IV do suporte polimérico solvatado por heptano (SPHEX) precursor dos catalisadores sintetizados

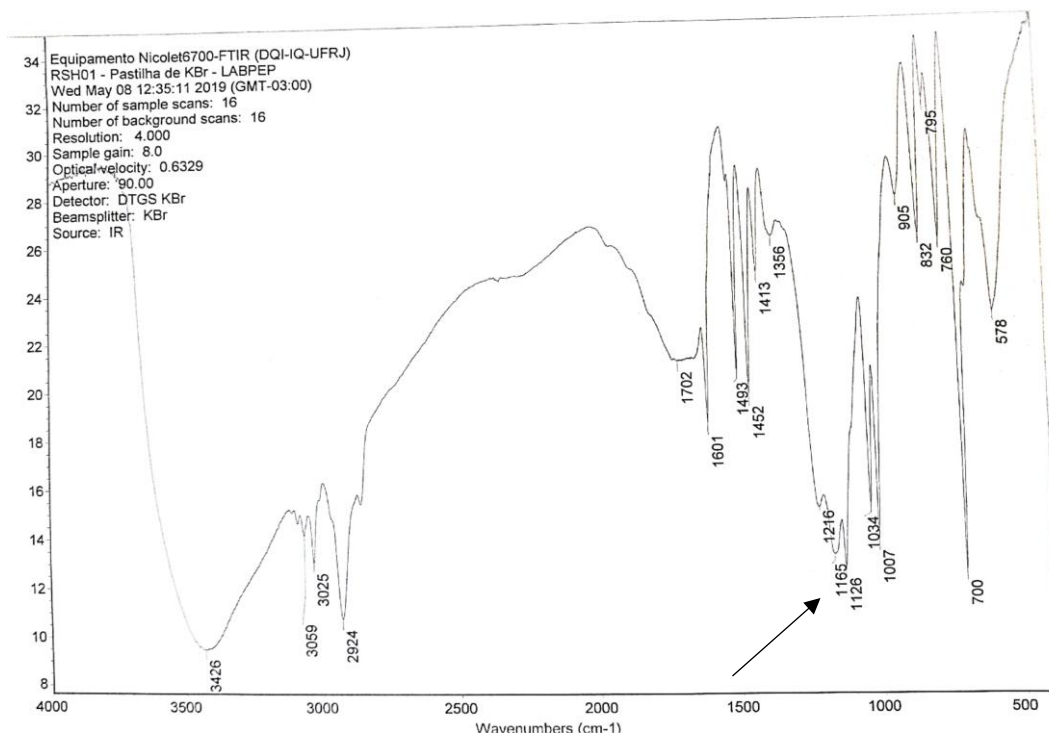


Figura 17: Espectro IV do catalisador sintetizado na condição 1 (Resina sulfônica em heptano – RSH01)

5.3 Influência das condições de sulfonação sobre a capacidade de troca iônica dos catalisadores

Em seguida a sulfonação, a capacidade de troca iônica (CTI) dos catalisadores foi determinada com a intenção de analisar a quantidade de grupos aptos a troca íons, isto é, o teor de grupos ácido sulfônico acessíveis em meio aquoso. Determinou-se a CTI pela conversão completa dos grupos sulfônicos do catalisador para a forma ácida (H^+) e sua posterior titulação de retorno. A quantidade de íons retidos pelo catalisador depende da afinidade do íon pelo catalisador, assim como do grau de inchamento do mesmo em meio aquoso. A CTI dos catalisadores é expressa em milimols de grupos $-SO_3H$ por massa de catalisador seco.

Foi determinada então a CTI dos catalisadores sintetizados nas diferentes condições de sulfonação. No método da titulação de retorno, o catalisador sulfonado foi tratado com excesso de uma solução aquosa de HNO_3 e, após 24 h, foi filtrado e lavado com água destilada, até pH 7,0, para eliminar o excesso de ácido. Ao final, o catalisador foi seco em estufa. Pesou-se uma massa de catalisador seco em duplicata, foi adicionada uma solução aquosa padronizada de $NaOH$ e, em seguida, ela foi deixada em repouso por 24 h. Posteriormente, a quantidade de base que não reagiu com os grupamentos ácidos sulfônicos foi determinada por titulação direta com solução aquosa de HCl padronizada. A CTI foi calculada em $mmol/g$ de catalisador.

Foi observado na tabela 9, de um modo geral, que a CTI foi mais alta para os catalisadores sintetizados em tolueno, embora estes catalisadores possuíssem um menor volume de poros. No entanto, é conhecido que o polímero precursor produzido em um meio mais solvatante, tal qual o tolueno, apresenta-se com capacidades superiores de inchamento, uma vez que a rede precipita de uma forma menos enovelada no decorrer da síntese. Desta maneira, a capacidade de troca iônica desses catalisadores parece estar mais associada à sua capacidade de inchamento em meio aquoso ácido que à presença de poros. O aumento da capacidade de inchamento em água é compatível não só por uma rede polimérica menos enovelada, mas também pela presença dos grupos sulfônicos, que propiciam o aumento da polaridade do polímero. Os catalisadores sintetizados em heptano dispõem de estruturas menos elásticas que podem dificultar o acesso a grupos sulfônicos na superfície interna do catalisador, o que dificultaria a troca iônica, levando a uma redução nos valores da CTI.

Tabela 9: Capacidade de troca iônica (CTI) de todos os catalisadores sintetizados e volume de poros dos dois polímeros precursores

Catalisador ^a	CTI ^b (mmol/g)
RST00	3,78
RST01	2,96
RST02	2,84
RST03	2,10
RSH00	2,91
RSH01	1,44
RSH02	1,43
RSH03	1,13

a = Esquema de nomenclatura dos catalisadores: RS = Resina sulfônica (catalisador); T = tolueno; H = heptano; 00 = condição 0; 01 = condição 1; 02 = condição 2; 03 = condição 3;
b = Capacidade de troca iônica do catalisador

Comparando os catalisadores com porosidades diferentes, que foram submetidos às mesmas condições de sulfonação, notou-se que os catalisadores produzidos em tolueno apresentaram CTI's maiores que os sintetizados em heptano, corroborando a ideia mencionada anteriormente de que polímeros preparados em um ambiente mais solvatante, tendem a ser mais aptos para incharem, visto que a rede precipita em um formato menos emaranhado ao longo da síntese.

Em contrapartida, confrontando os catalisadores de mesma porosidade que foram sulfonados em condições distintas, percebeu-se um decréscimo na CTI conforme o número de moles de H₂SO₄ utilizados na funcionalização do suporte polimérico diminui, ou seja, menos grupos sulfônicos estão disponíveis para se aderirem às cadeias poliméricas. Desta forma, os catalisadores apresentam poucos agrupamentos sulfônicos convertidos para a forma ácida (H⁺), reduzindo assim o valor da capacidade dos catalisadores de trocarem íons.

É relevante também mencionar a diminuição da CTI dos catalisadores produzidos na condição 3. A única diferença entre as condições 2 e 3 foi o tempo de sulfonação, onde foram acrescentados 15 minutos de reação na última. Essa queda da CTI pode ter ocorrido em função da desativação de algum(ns) grupo(s) sulfônico(s) do catalisador.

5.4 Avaliação das condições de sulfonação na eficiência dos catalisadores sulfonados na reação de esterificação do ácido oleico com etanol

Alguns fatores são fundamentais para analisar a atividade catalítica dos catalisadores poliméricos, tais como a sua estrutura morfológica, o grau de elasticidade da rede polimérica (favorecendo o acesso aos grupos ativos), a quantidade de grupos sulfônicos e o tempo necessário para o seu acesso.

Os catalisadores foram avaliados de acordo com sua atuação na reação de esterificação do ácido oleico (a estrutura do ácido é mostrada na figura 20). A esterificação é uma reação reversível, logo é necessário a utilização de excesso de solvente ou de ácido carboxílico para a obtenção do produto desejado com elevado rendimento (Morrison, R.T. & Boyd, R.N., 1987). O início da reação se dá no momento em que o catalisador doa um próton para a molécula de ácido carboxílico. Em seguida, o ácido torna-se acessível ao ataque nucleofílico pelo grupo hidroxila do álcool etílico, com a reação continuando por meio da eliminação da molécula de água. Por fim, o catalisador é restituído. A reação simplificada é representada na figura 21 (Lilja *et al.*, 2002).

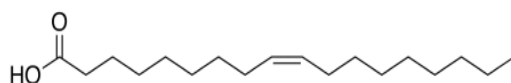


Figura 18: Estrutura do ácido oleico (Carey *et al.*, 2007)

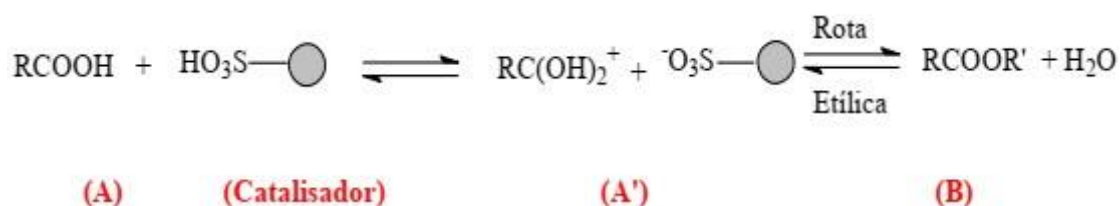
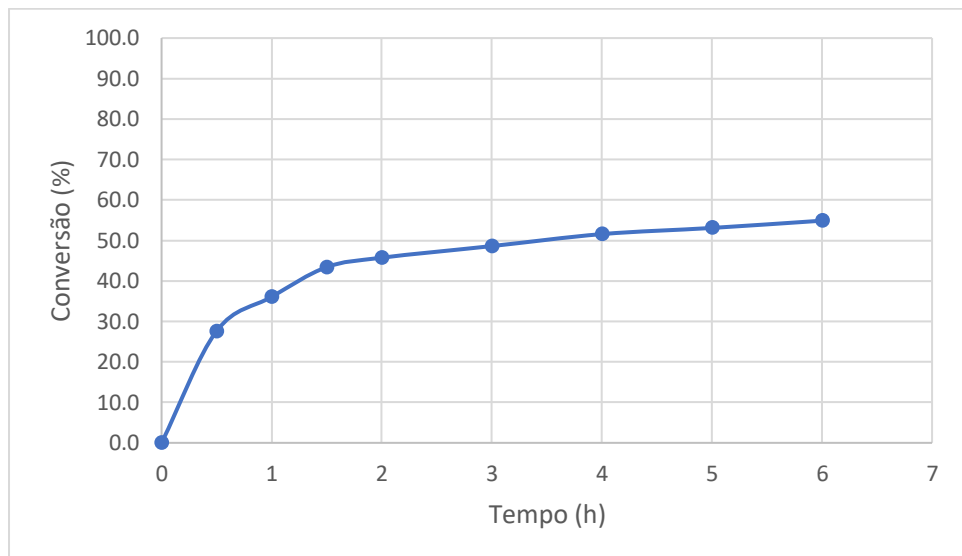


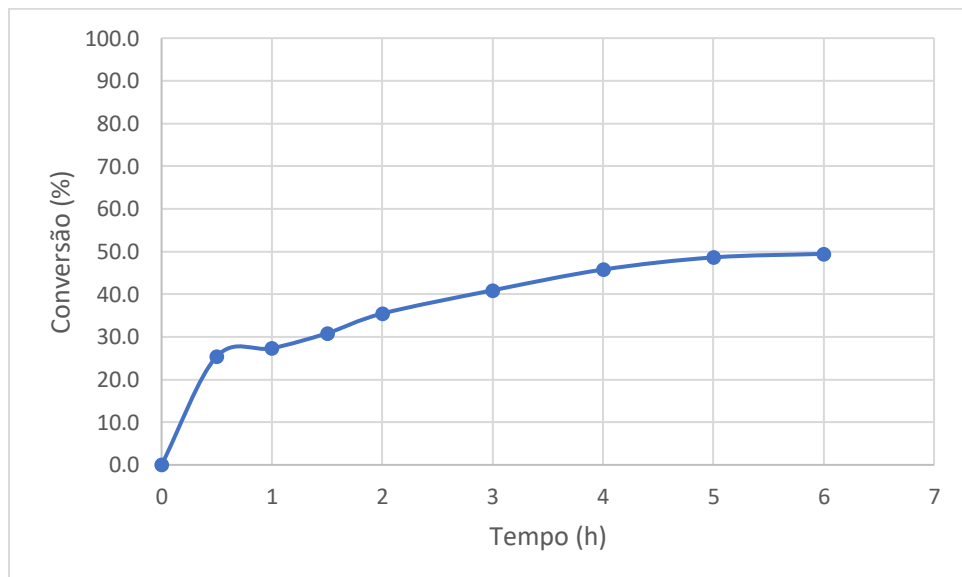
Figura 19: Reação de esterificação simplificada com catalisador polimérico ácido (Lilja *et al.*, 2002)

A conversão do ácido oleico em éster em função do tempo, com a utilização dos diversos catalisadores sintetizados é apresentada na figura 20 (a, b, c, d, e). Todas as reações foram realizadas usando a mesma massa de catalisador (0,5g) e atingiu-se maior conversão do ácido graxo (~55%) quando foi empregado o catalisador sintetizado usando tolueno

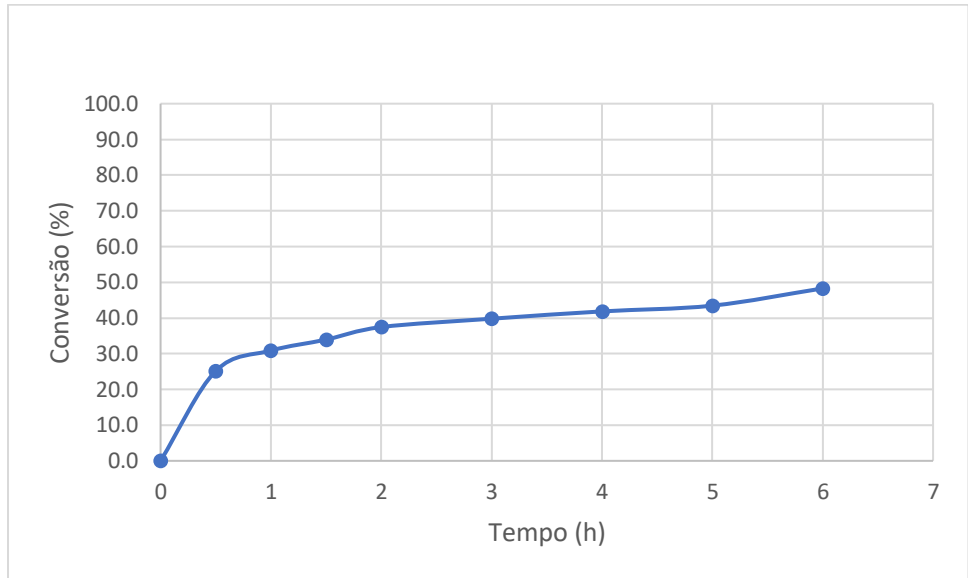
como agente solvatante. Todos os catalisadores foram ativos para a reação de esterificação, com suas conversões ficando na faixa de 27,5 – 55%.



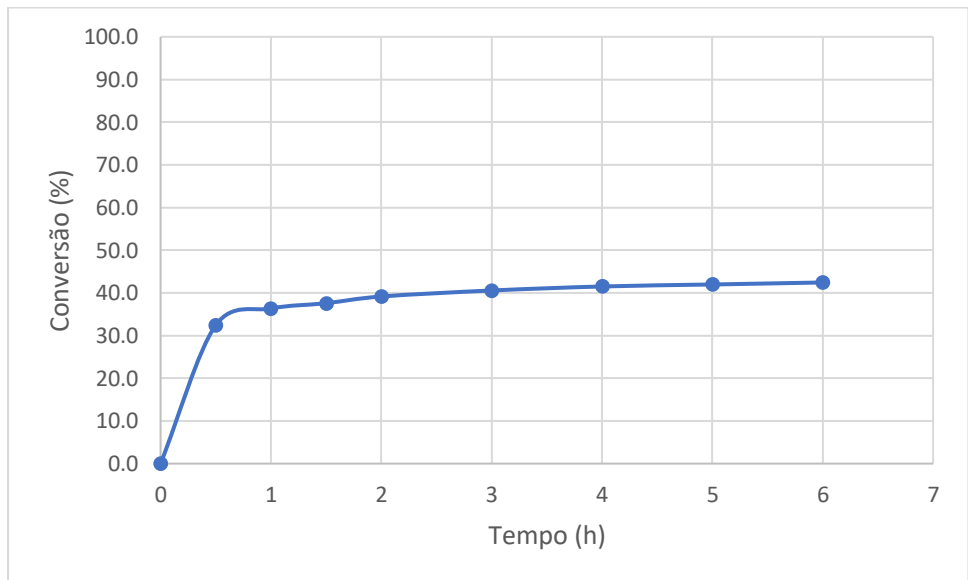
(a) Esterificação utilizando o catalisador RST00



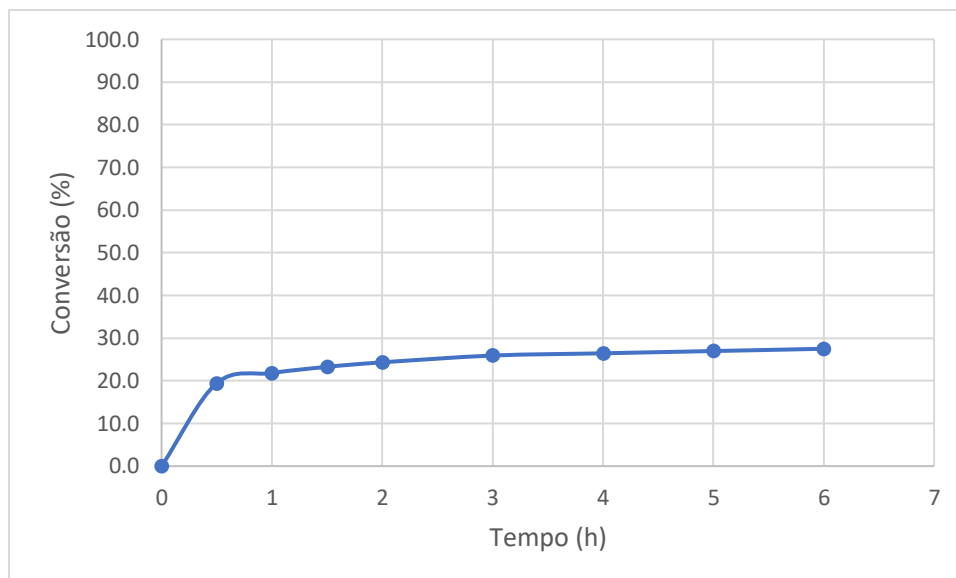
(b) Esterificação utilizando o catalisador RST01



(c) Esterificação utilizando o catalisador RST02



(d) Esterificação utilizando o catalisador RSH00



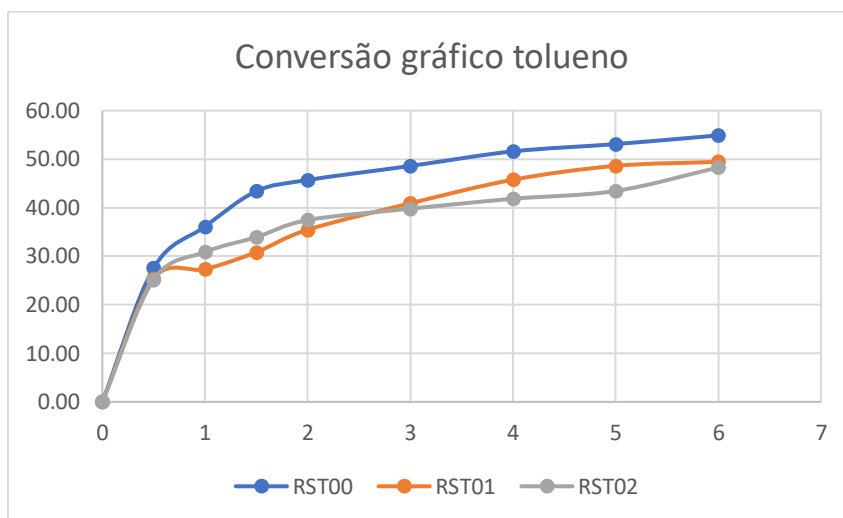
(e) Esterificação utilizando o catalisador RSH01

Analisando as figuras 20 (a, b, c, d, e), é possível destacar que, embora tenha havido uma razoável conversão para todos os catalisadores, ocorreu uma distinção nos perfis das curvas de conversão para os catalisadores sintetizados em tolueno em comparação com os sintetizados em heptano, com os primeiros apresentando maior conversão do que os últimos. Dessa forma, é razoável afirmar que a estrutura porosa do catalisador é um dos principais elementos de definição do perfil de conversão do ácido na reação de esterificação.

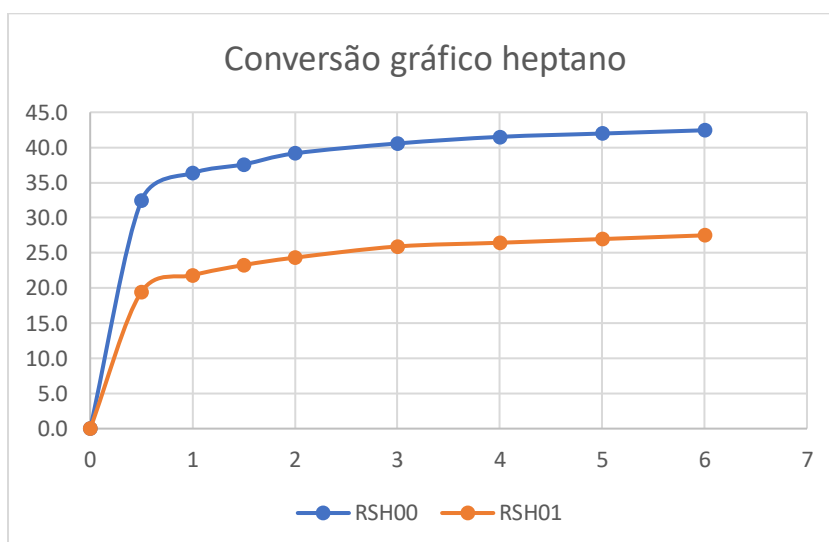
Além disso, foi possível notar que a conversão que apresentou melhores resultados foi nos catalisadores sintetizados em tolueno, esses que apresentaram maior CTI, quando relacionados com os catalisadores mais porosos, sintetizados em heptano, confirmando a ideia de que catalisadores com a CTI mais alta, por possuírem uma maior quantidade de grupos iônicos em sua estrutura, tendem a ser mais eficientes.

Examinando individualmente as curvas cinéticas das figuras, observou-se que as reações se comportaram de maneira similar. Isso pode ser justificado pelo motivo de, assim que a reação é iniciada, a quantidade de ácido graxo ser mais alta, acarretando numa maior velocidade inicial de reação. Ao longo da reação de esterificação, a conversão de ácido graxo em éster cresce, porém ocorre também o aumento da produção de água, um subproduto desta reação. Assim, há um maior deslocamento do equilíbrio para o sentido reverso da reação, ou seja, para a hidrólise do éster.

As figuras 21 (a e b) permite avaliar o desempenho dos catalisadores sintetizados em um mesmo solvente (tolueno e heptano, respectivamente), mas em condições diferentes de sulfonação.



(a) Conversão da reação de esterificação de ácido oleico com etanol em presença dos catalisadores heterogêneos sintetizados em tolueno



(b) Conversão da reação de esterificação de ácido oleico com etanol em presença dos catalisadores heterogêneos sintetizados em heptano

Na figura 21a, pode-se observar que, a conversão do catalisador sintetizado na condição 0 de sulfonação (RST00), foi ligeiramente maior que a conversão nos outros dois catalisadores, ao mesmo tempo que sua CTI é também maior que a dos demais, o que indica que essa característica influencia diretamente na eficiência do catalisador.

Analisando a figura 21b, nota-se que a CTI também influenciou na eficiência do catalisador, visto que a conversão do catalisador sintetizado na condição 0 (CTI maior) foi superior ao produzindo na condição 1 (CTI menor).

Infelizmente não houve tempo hábil para realizar as reações de esterificação com os catalisadores RST03, RSH02 E RSH03.

6. Conclusão

Conforme a metodologia empregue, pode-se concluir que:

- O polímero precursor de poli(S-DVB) sintetizado em um agente porogênico com alto poder de solvatação pelo polímero, exibiu maior valor de densidade aparente e menor valor de volume de poros. A diminuição da interação polímero/solvente produziu um polímero mais poroso, com maior volume de poros e menor densidade aparente.
- De um modo geral, os catalisadores à base de poli(S-DVB) que foram funcionalizados com uma maior quantidade de ácido sulfúrico (condição 0), apresentaram maiores teores de grupos sulfônicos (maiores CTI's), quando comparados aos que foram sulfonados com menor quantidade do agente sulfonante (condições 1, 2 e 3).
- A conversão dos ácidos graxos na reação de esterificação com os catalisadores sintetizados teve correlação direta com o parâmetro poroso estudado e com as diferentes condições de sulfonação empregues.
- Os catalisadores sintetizados em tolueno, menos porosos, apresentaram melhor desempenho na esterificação do que os produzidos em heptano, especialmente o sintetizado na condição 0 de sulfonação, com conversão superior a 50%.
- Com o intuito de diminuir a geração de resíduos na etapa da funcionalização dos polímeros (inchamento + sulfonação), reduziu-se em 40% o volume total de reagentes da condição 1 para a condição 2 (25 e 15ml, respectivamente), no entanto, houve uma queda de somente 2,5% na conversão em éster do ácido oleico com o catalisador sintetizado na condição 2 em comparação com o da condição 1. Isso mostra que é possível diminuir a quantidade de resíduos oriundos da sulfonação, sem que haja perda significativa na atividade catalítica do catalisador.

7. Referências Bibliográficas

ANP. Lei nº 11.097 de 13 de janeiro, 2005. Disponível em:

<http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>.

ANP. Resolução ANP Nº 30, de 23 de junho, 24 jun. 2016. Disponível em:

<<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2016/junho&item=ranp-30--2016>>. Acesso em: 10 abr. 2019.

ARANDA, D. A. G. et al. Acid-catalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids. *Catalysis Letters*, v. 122, p. 20-25, 2008.

ARSHADY, R. Polymer-supported polymerization. A general technique for the preparation of novel beaded polymer supports. *Polymer Communications*. v. 23, p. 1870-1872, 1982.

ARSHADY, R.; LEDWITH, A. Suspension polymerisation and its application to the preparation of polymer supports. *Reactive Polymers*. v. 1, p. 159-174, 1983.

BERRIOS, M., SILES, J., MARTÍN, M. A., & MARTÍN, A. (2007). A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil. *Fuel*, 86(15), 2383-2388. doi: 10.1016/j.fuel.2007.02.002

BLASER, H. U., Heterogeneous Catalysis for fine Chemicals Production. *Catalysis Today*. V.60, p.161-165, 2000.

Canakci, M.; Van Gerpen, J. A pilot plant to produce biodiesel from high free fatty acid feedstocks. *Trans ASAE (Am Soc Agric Eng)*, 46 (2003), pp. 945-954.

CANDEIA, R. A.; Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias. 2008. 132 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

CARDOSO, A. M.; LUCAS, E. F. Influência das Condições Reacionais nas Características de Copolímeros de Metacrilato de Metila e Divinilbenzeno Obtidos por Polimerização em Suspensão. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, n. 3, p. 201- 205, 2004.

CAREY, F.; SUNDBERG, R. C. J. *Advanced Organic Chemistry* 5. ed. Charlottesville, Virginia: Springer, 2007.

CHEN, C-L.; HUANG, C-C.; THUAN, D-T.; CHANG, J-S.; Biodiesel synthesis via heterogeneous catalysis using modified strontium oxides as the catalysts. *Bioresour. Technol.* 113, 8-13, 2012.

CHITNIS, S.R.; SHARMA, M.M. Industrial applications of acid-treated clays as catalysts. *Reactive and Functional Polymers.* v. 32, p. 93-115, 1997.

CIOLA, R. *Fundamentos da catálise.* São Paulo: Moderna, 1981.

CLAYDEN, J.; GREEVES, N.; WARREN, S. *Organic Chemistry.* [S.l.]: Oxford University Press, v. 2 ed, 2000.

CORDEIRO, C. S.; DA SILVA, F. R; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P.; Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). *Quim. Nova* 34(3), 477-486, 2011.

COUTINHO, F.M.B.; BARBOSA, C.C.R.; REZENDE, S.M. Copolymers based on styrene and divinylbenzene synthesized in the presence of deHPA-I. structural characterization. *European Polymer Journal.* v. 31, n. 12, p. 1243-1250, 1995.

COUTINHO, F. M. B., & LIMA LUZ, C. T. (1993). The influence of diluents on the formation of porous structure in ion exchanger resins based on 2-vinylpyridine and divinylbenzene. *European Polymer Journal*, 29(8), 1119-1123.

COUTINHO, F.M.B.; NEVES, M.A.F.S.; DIAS, M.L. Porous structure and swelling properties of styrene-divinylbenzene copolymers for size exclusion chromatography. *Journal of Applied Polymer Science.* v. 65, n. 7, p. 1257-1263, 1997.

COUTINHO, F. M. B., & OLIVEIRA, C. M. O. (2006). Reações de polimerização em cadeia: mecanismo e cinética. Rio de Janeiro: Interciência.

COUTINHO, F. M. B., & RABELO, D. (2006). Porous structure formation and swelling behaviour in the retention of some metal ions. *Macromol. Symp.*, 235, 136-142.

- COUTINHO, F. M. B., SOUZA, R. R., & GOMES, A. S. (2004). Synthesis, characterization and evaluation of sulfonic resins as catalysts. *European Polymer Journal*, 40(7), 1525-1532. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2004.02.003
- DE MOURA, C. V. R.; DE CASTRO, A. G.; DE MOURA, E. M.; DOS SANTOS JR, J. R.; NETO, J. M. M.; Heterogeneous catalysis of babassu oil monitored by thermogravimetric analysis. *Energy Fuels* 24, 6527-6532, 2010.
- DI SERIO, M., TESSER, R., PENGMEI, L., SANTACESARIA, E., Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. *Energy & Fuels*, v.22, p.207-217, 2008.
- DOWDING, P. J., & VINCENT, B. (2000). Suspension polymerisation to form polymer beads. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 161(2), 259-269
- DURKEE II, J. B. (2004). Solubility parameters: Part II. *Metal Finishing*, 102(4), 42-50.
- FURUTA, S.; MATSUHASHI, H.; ARATA, K. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. *Catalysis Communications*, p. 721-723, 2004.
- GAMA, P. E.; "Síntese e Avaliação de Catalisadores Básicos Suportados em Aluminas Mesoporosas para a Produção de Biodiesel via Transesterificação Direta de Sementes de Girassol"; Dissertação de Mestrado; Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro; 2009.
- GARRIDO, F. S. G. Síntese e caracterização de polidivinilbenzenos sulfonados e sua avaliação como catalisadores em reações de esterificação. Dissertação (Dissertação Mestrado em Química) – UFRJ. Rio de Janeiro, 2012.
- GELBARD, G. Organic synthesis by catalyst with ion-exchange resins. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. v. 44, p. 8468-8498, 2005.
- GEORGE, S.M. Introduction: heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews*. v. 95, n. 3, p. 475-476, 1995.
- GODOY W.; CASTRO G.; NÁPOLIS L.; CARPEGIANI J.; GUIMARÃES D.; AGUIAR L. Synthesis of Sulfonated Poly[Styrene-co-(Trimethylolpropane Triacrylate)] and Application in the Catalysis of Glycerol Acetylation, Issue 1, Special Issue: Brazilian Polymer Conference ,v. 394, 2020.

GOODWIN JR., J. G. et al. Synthesis of Biodiesel via Acid catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 44, p. 5353-5363, 2005.

HAMER, M. A.; SUN, Q., Solid Acid Catalysis Using Ion-exchange Resins. *Applied Catalysis A: General*. V.221, p.45-62, 2001

HART, M.; FULLER, G.; BROWN, D.R.; DALE, J.A.; PLANT, S. Sulfonated poly(styrene-co-divinylbenzene) ion-exchange resins: acidities and catalytic activities in aqueous reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. v. 182-183, p. 439-445, 2002.

HELWANI Z.; OTHMA M. R.; AZIZ, N.; KIM, J.; FERNANDO, W. J. N.; Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. *Appl. Catal. A-Gen.* 363, 1-10, 2009.

JACOBSON K.; GOPINATH R.; MEHER L. C.; DALA A. K.; Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil: *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 85, Issues 1–2, 17 December 2008, Pages 86-91.

JEŘÁBEK, K., HANKOVÁ, L., & HOLUB, L. Working-state morphologies of ion exchange catalysts and their influence on reaction kinetics. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 333(1–2), p. 109-113, 2010.

KIM, S.D.; LEE, K.H. Control of regioselectivity by cation-exchanged sulfonic acid resin catalysts. *Journal of Molecular Catalysis*. v. 78, p. 237-248, 1993.

KNOTHE, G., GERPEN, J. V., KRAHL. *Manual de Biodiesel*. São Paulo. Edgard Blucher. 2006.

KOCHLOEFL, K. Development of industrial solid catalysts. *Chemical Engineering and Technology*. v. 24, p. 229-234, 2001.

KOUZU, M., NAKAGAITO, A., & HIDAKA, J. (2011). Pre-esterification of FFA in plant oil transesterified into biodiesel with the help of solid acid catalysis of sulfonated cation-exchange resin. *Applied Catalysis A: General*, 405(1–2), 36-44.

KREVELEN, V. D. W. *Properties of Polymers*, New York, 1990.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresource Tehcnology*, v. 91, p. 289-295, 2004.

LACAZE-DUFAURE, C., & MOULOUNGUI, Z. (2000). Catalysed or uncatalysed esterification reaction of oleic acid with 2-ethyl hexanol. *Applied Catalysis A: General*, 204(2), 223-227.

LANG, X.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N.; REANEY, M. J.; HERTZ, P. B., Preparation and Characterization of Biodiesels from Various Bio-Oils. *Bioresource Technology*. V.80, p.253-256, 2001.

LEE, K. T.; LAM, M. K.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances*, v. 28, p. 500–518, 2010.

LEHTO, J., & HARJULA, R. Experimentation in ion exchange studies - the problem of getting reliable and comparable results. *Reactive and Functional Polymers*, 27(2), 121-146,1995

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H.; A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Appl. Energ.* 87, 1083-1095, 2010.

Li Lu, S.Jiang, W.Xiufang, Pi Pihui, Y.Zhuoru. Synthesis and characterization of suspension polymerized styrene-divinylbenzene porous microsphere using as slow-release-active carrier. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 14(4), 471-477, 2006.

LILJA, J., MURZIN, D. Y., SALMI, T., AUMO, J., MÄKI-ARVELA, P., & SUNDELL, M. Esterification of different acids over heterogeneous and homogeneous catalysts and correlation with the Taft equation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 182–183(0), 555-563, 2002.

LIU, X., HE, H., WANG, Y., ZHU, S., PIAO, X., Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel*, v.87, p.216-221, 2008.

LIU, Y., LOTERO, E., GOODWIN JR., J. G., MO, X., Transesterification of Poultry Fat with Methanol Using Mg-Al Hydrotalcite derived Catalysts. *Applied Catalysis*, v.331, p.138-148, 2007.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L.; CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de. *Química Nova*, v. 32, p. 1596-1608, 2009.

LOTERO, E. et al. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, p. 5353-5363, 2005.

LUCA, C.; NEAGU, V.; SIMIONESCU, B.C.; RABIA, I.; ZEROUK, J.; BENCHEIKH, Z. Ionic polymers V. Comparative study on textural characteristics of styrene-divinylbenzene and vinyltoluene-divinylbenzene copolymer supports. *Reactive and Functional Polymers*. v. 36; p. 79-90, 1998.

LIMA LUZ, C. T., & COUTINHO, F. M. B. (2001). The influence of the diluent system on the porous structure formation of copolymers based on 2-vinylpyridine and divinylbenzene. Diluent system: II-n-heptane/toluene. *Polymer*, 42(11), 4931-4938.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. *Introdução a Polímeros*. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, v. 2, edição, 1999.

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

MARQUARDT, M., & EIFLER-LIMA, V. L. (2001). A síntese orgânica em fase sólida e seus suportes poliméricos mais empregados. *Química Nova*, 24, 846-855.

MARTÍNEZ, S. L.; ROMERO, R.; LÓPEZ, J. C.; ROMERO, A.; MENDIETA, V. S.; NATIVIDAD, R.; Preparation and characterization of CaO nanoparticles/NaX zeolite catalysts for the transesterification of sunflower oil. *Ind. Eng. Chem. Res.*50(5), 2665–2670, 2011

MELERO, J. A.; IGLESIAS, J.; MORALES, G. Heterogeneous acid catalyst for biodiesel production: current status and future challenges. *Green Chemistry*, v. 11, p.1285-1308, June 2009.

MORRISON, R.T.; BOYD, R.N. *Organic Chemistry*. Boston: Allyn and Bacon, 1987.

MUNIYAPPA, P. R.; BRAMMER, S. C.; NOUREDDINI, H. Improved Conversion of Plant oils and animal fats into Biodiesel and co-product. *Bioresource Technology*, v. 56, p. 19-24, 1996.

MURZIN, D.Y. On surface heterogeneity and catalytic. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. v. 44, p. 1688-1697, 2005.

NAKATANI, N.; TAKAMORI, H.; TAKEDA, K.; SAKUGAWA, H.; *Bioresour. Technol.* 2009, 100, 1510.

NUNES, D. S. S., & COUTINHO, F. M. B. (2002). Acrylonitrile–divinylbenzene copolymer beads: influence of pre-polymerization step, stirring conditions and polymerization initiator type on the polymer particle characteristics. *European Polymer Journal*, 38(6), 1159-1165.

ODIAN, G. G. (2004). Principles of Polymerization (Vol. 4ª edição). New York.

OKAY, O. Formation of macroporous styrene-divinylbenzene copolymer. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 74, p. 2181-2195, 1999.

PARENTE, E.J.S., “Biodiesel: Uma aventura Tecnológica num País Engraçado”, Tecbio, Fortaleza, Ceará, 2003

PARK, Y. M., LEE, D. W., KIM, D. K., LEE, J. S., LEE, K. Y., The heterogeneous catalyst system for the continuous conversion of free fatty acids in used vegetable oils for the production of biodiesel. *Catalysis Today*, v.131, p.238-243, 2008.

PATIL, P.; GUDE, V. G.; PINAPPU, S.; DENG, S.; Transesterification kinetics of *Camelina sativa* oil on metal oxide catalysts under conventional and microwave heating conditions. *Chem. Eng. J.* 168, 1296-1300, 2011.

PENARIOL, J.L., THEODORO, T.R., DIAS, J.R. Application of a Sulfonated Styrene–(Ethylene Glycol Dimethacrylate) Resin as Catalyst. *Kinet Catal* 60, 650–653 (2019).

PEREGO, C.; AMARILLI, S.; CARATI, A. FLEGO, C.; PAZZUCONI, G.; RIZZO, C.; BELLUSSI, G. Mesoporous silica-aluminas as catalysts for the alkylation of aromatic hydrocarbons with olefins. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 27, p. 345-354, 1999.

PEREIRA, F. E. A. Biodiesel produzido a partir de óleos de sementes de *Mabea fistulifera* Mart. 2007. 87 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Curso de Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

PINTO, A. C. et al. Biodiesel: an overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 16, n. 6, p. 1313- 1330, 2005.

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

REZENDE, S. M. DE; Desenvolvimento de Catalisadores Poliméricos com Grupos Ativos Sulfônicos. Tese de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas - IMA, Universidade Federal do Rio de Janeiro- UFRJ, 2006.

REZENDE, S. M. DE; SOARES, B. G.; COUTINHO, F. M.B.; SIMONE, C.M. DOS R.; REID, M. G.; LACHTER, E. R.; NASCIMENTO, R. S. V., Aplicação de Resinas Sulfônicas como Catalisadores em Reações de Transesterificação de Óleos Vegetais. *Polímeros*. V.15, Nº3, 2005.

RHODES, C.N.; BROWN, D.R.; PLANT, S.; DALE, J.A. Sulphonated polystyrene resins: acidities and catalytic activities. *Reactive and Functional Polymers*. v. 40, p. 187-193, 1999.

SANTACESARIA, E. et al. Kinetics and modeling of fatty acids esterification on acid exchange resins. *Chemical Engineering Journal*, v. 157, p. 539-550, 2010.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review, *Journal Brazilian Chemical Society* v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.

SE GEUN, L., JAE PIL, K., ICK CHAN, K., DONG SOO, S., SUNG SOO, H., & WON SEOK, L. (2006). Preparation of poly(vinyl acetate) microspheres with narrow particle size distributions by low temperature suspension polymerization of vinyl acetate. *Journal of Applied Polymer Science*, 101(6), 4064-4070.

SHAY, E. G. (1993). Diesel fuel from vegetable oils: Status and opportunities. *Biomass and Bioenergy*, 4(4), 227-242. doi: 10.1016/0961-9534(93)90080-n

SHERRINGTON, D.C. Preparation structure and morphology of polymer supports. *Chemical Communication* 21, 2275-2286. 1998.

SILVA, M. J. D.; CARDOSO, A. L.; NEVES, S. C. G. Esterification of Oleic Acid for Biodiesel Production Catalyzed by SnCl₂: A Kinetic Investigation. *Energies*, v.1, n. 2, p. 79-92, 2008.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, p.299, 1979.

SOLOMONS, T. W. G.; Química Orgânica 2. 1996. Ed LTC, 6ª edição, Rio de Janeiro, p 407-408.

SOLDI, R. A.; OLIVEIRA, A. R. S.; RAMOS, L. P.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; Soybean oil and beef tallow alcoholysis by acid heterogeneous catalysis. Appl. Catal. A-Gen. 361, 42-48, 2009.

SOUZA, R. DA R., Síntese, Caracterização e Avaliação de Resinas Sulfônicas como Catalisadores. Dissertação de Mestrado, Instituto de Macromoléculas - IMA, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, 2002.

STRUCK, M., & WIDDECKE, H. (1996). Surface functionalization of polymer networks. Sulfonation of the internal surface of macroporous styrene-divinylbenzene copolymers. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 235(1), 131-148.

SUAREZ, P. A.; MENEGHETTI, S. M. 70º Aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual do Brasil. *Química Nova*, v. 30, n. 8, p. 2068-2071.

SUNITA, G.; DEVASSY, B. M.; VINU, A.; SAWANT, D. P.; BALASUBRAMANIAN, V. V.; HALLIGUDI, S. B.; Synthesis of biodiesel over zirconia-supported isopoly and heteropoly tungstate catalysts. *Catal. Commun.* 9, 696-702, 2008.

SUPAMATHANON, N.; WITTAYAKUN, J.; PRAYOONPOKARACH, S.; Properties of Jatropha seed oil from Northeastern Thailand and its transesterification catalyzed by potassium supported on NaY zeolite. *J. Ind. Eng. Chem.* 17, 182- 185, 2011

TALHA, N. S.; SULAIMAN, S. Overview of catalysts in biodiesel production. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, v. 11, n. 1, p. 439-448, 2016.

TAMBORINI L.H.; SILVESTRE-ALBERO J.; BARBERO C.A.; ACEVEDO D.F. Sulfonated porous carbon catalysts for biodiesel production: Clear effect of the carbon particle size on the catalyst synthesis and properties. *Fuel Processing Technology*. V. 149, p. 209-217, 2016.

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, n. 6, p. 808-818, 2001.

THE DOW CHEMICAL COMPANY. Raymond F. Boyer. Sulfonation of copolymers of mon-vinyl- and polyvinyl-aromatic compounds. US 2500149, 21 fevereiro de 1947.

TIAN L.X. ; LI ZHANG P. B.; ZHAO X.S. Sulfonic-acid-functionalized porous benzene phenol polymer and carbon for catalytic esterification of methanol with acetic acid. *Y.* 166, Issue 1, p. 53-59, 2001.

TULI, D. K. et al. Biodiesel production using Heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 2151-2161, 2011.

VERZIU, M.; FLOREA, M.; SIMON, S.; SIMON, V.; FILIP, P.; PARVULESCU, V. I.; HARDACRE, C.; Transesterification of vegetable oils on basic large mesoporous alumina supported alkaline fluorides - Evidences of the nature of the active site and catalytic performances. *J. Catal.* 263, 56-66, 2009

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J.; “Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems”, *Bioresource Technology*, 92, 3, pp 297-305, 2004.

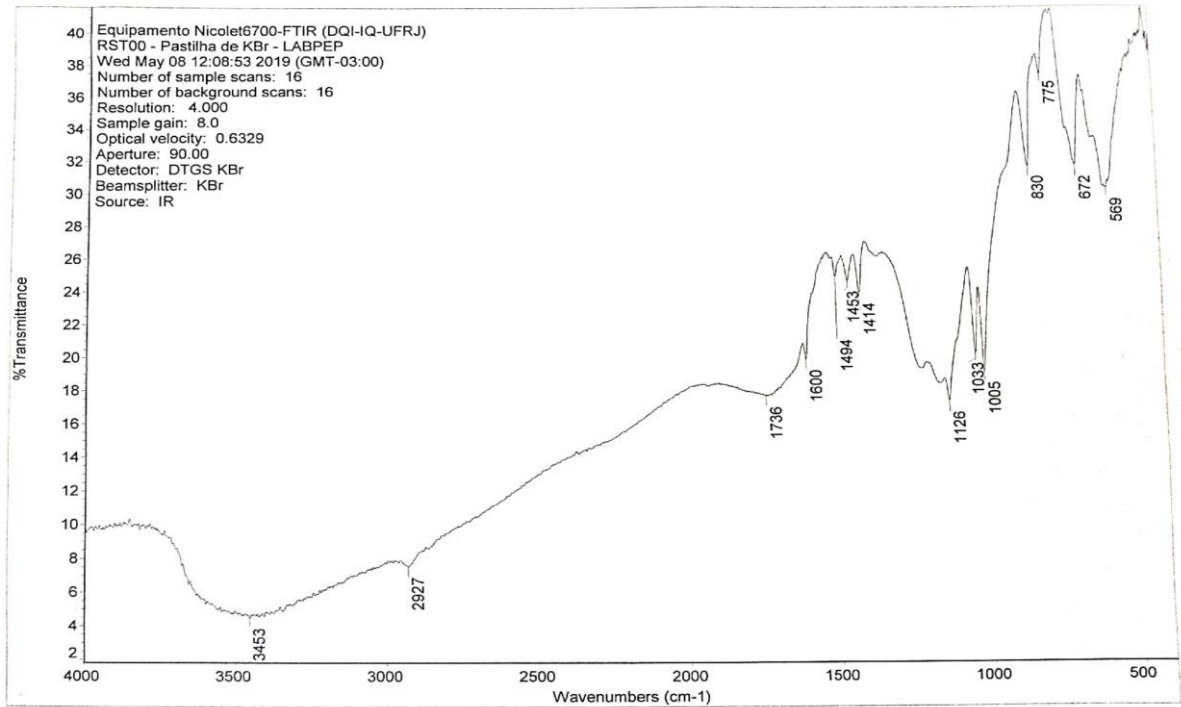
YADAV, G. D., & THATHAGAR, M. B. (2002). Esterification of maleic acid with ethanol over cation-exchange resin catalysts. *Reactive and Functional Polymers*, 52(2), 99-110.

YADAV, G. D.; KULKARNI, H. B., Ion-exchange Resin Catalysis in the Synthesis of Isopropyl Lactate. *Reactive and Functional Polymers*. V.44, p.153-165, 2000.

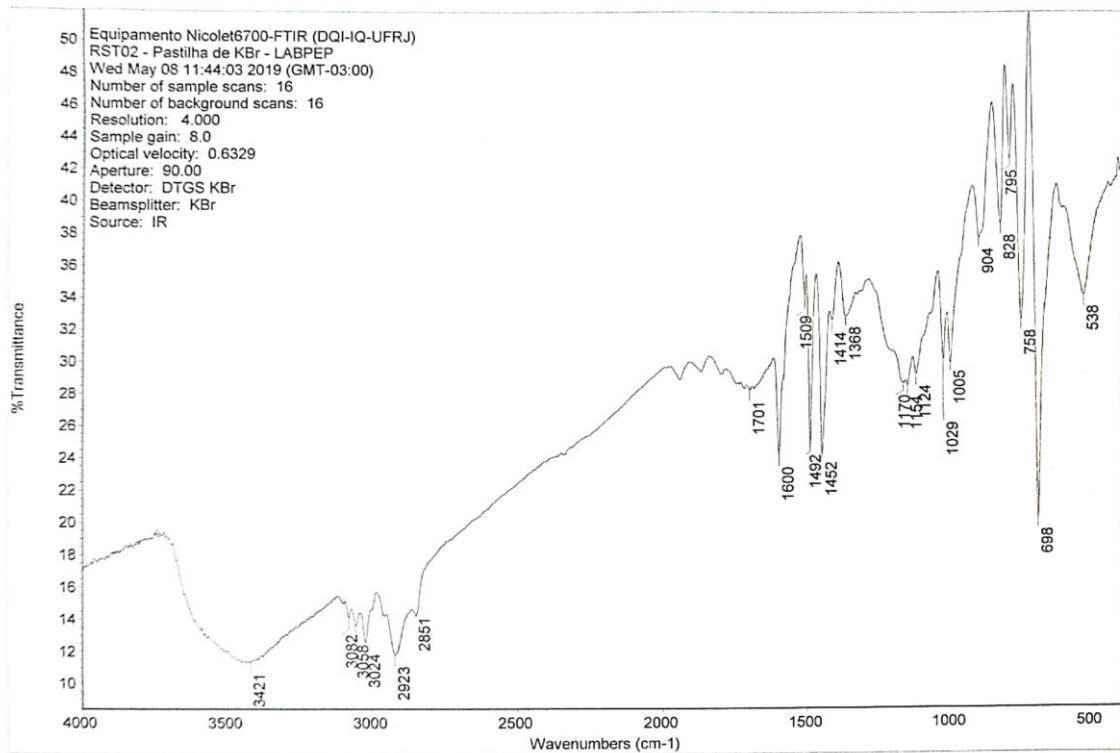
YOOSUK, B.; KRASAE, P.; PUTTASAWAT, B.; UDOMSAP, P.; VIRIYA-EMPIKUL, N.; FAUNGNAWAKIJ, K.; Magnesia modified with strontium as a solid base catalyst for transesterification of palm olein. *Chem. Eng. J.* 162, 58-66, 2010

ANEXO A – Espectros IV

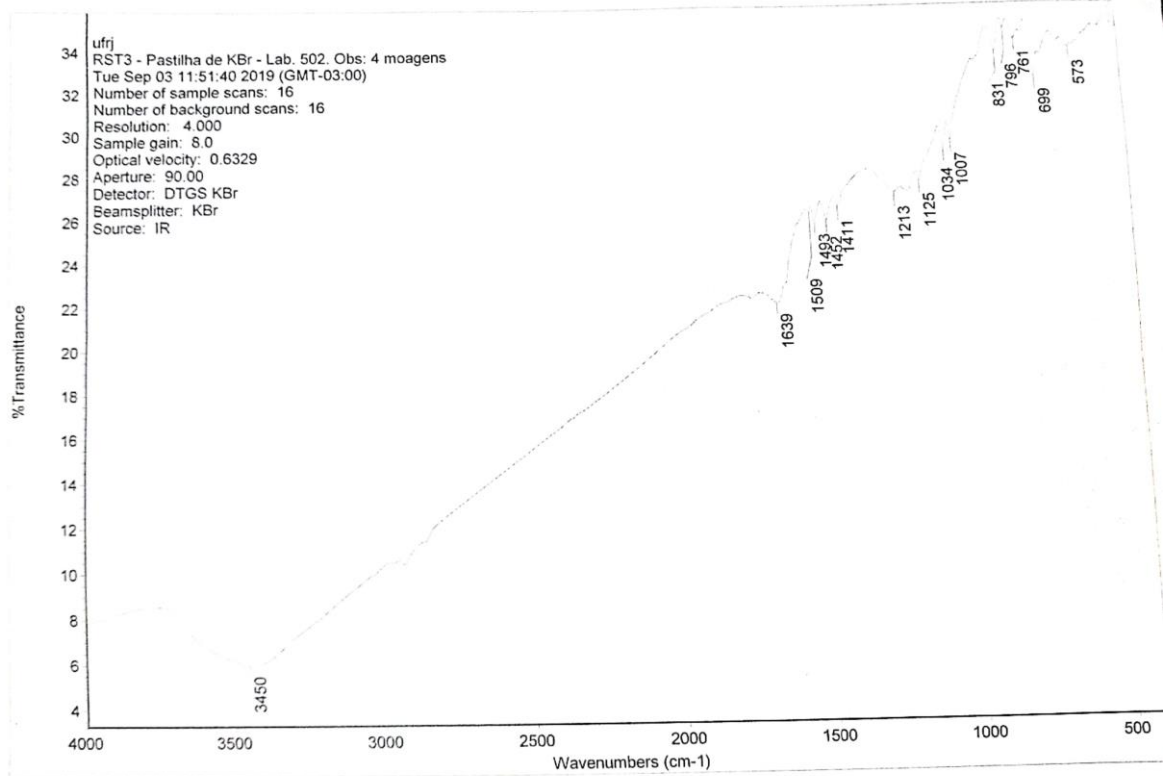
RST00 – Catalisador sintetizado com tolueno na condição 0



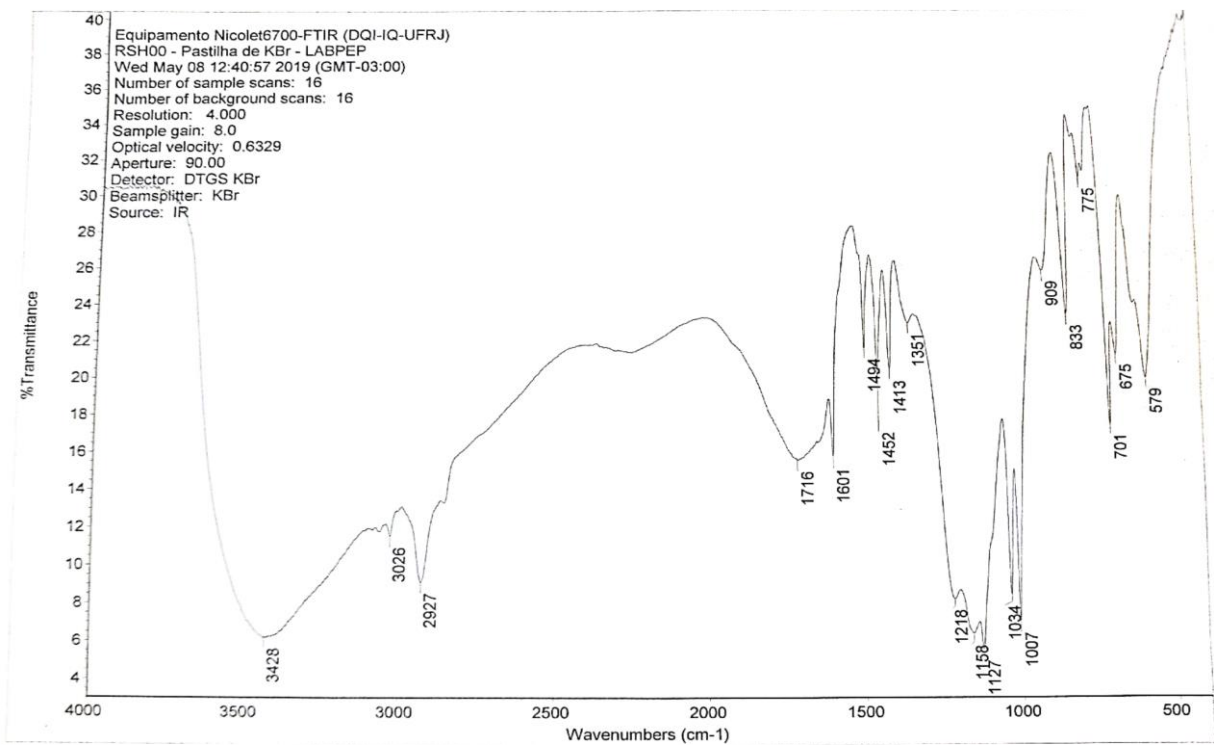
RST02 – Catalisador sintetizado com tolueno na condição 2



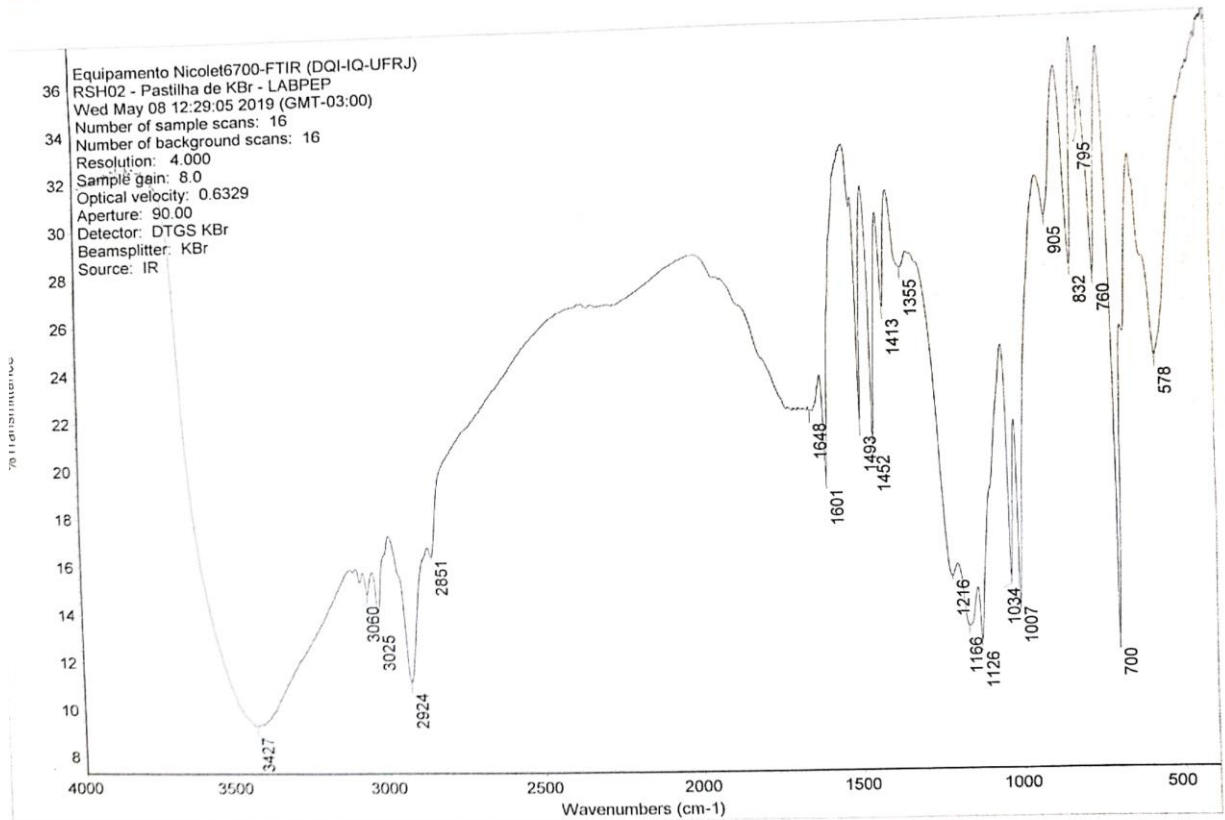
RST03 – Catalisador sintetizado com tolueno na condição 3



RSH00 – Catalisador sintetizado com heptano na condição 0



RSH02 – Catalisador sintetizado com heptano na condição 2



RSH03 – Catalisador sintetizado com heptano na condição 3

