



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

Instituto de Química
Departamento de Química Analítica

MICHELLE MARTHA CHAGAS DA SILVA

RIO DE JANEIRO

Agosto 2013

Michelle Martha Chagas da Silva

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES ÁCIDOS POLIMÉRICOS
EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO PARA A
PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

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, DSc

Co-Orientador: Elizabeth Roditi Lachter, DSc

Rio de Janeiro

Agosto 2013

S586

Silva, Michelle Martha Chagas da.

Avaliação de catalisadores ácidos poliméricos em reações de esterificação para a produção de biodiesel / Michelle Martha Chagas da Silva – Rio de Janeiro: UFRJ, 2013.

85 f.: il.

*Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Química) –
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, 2013.*

Orientadora: Viviane Gomes Teixeira.

Co-orientadora: Elizabeth Roditi Lachter

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que sempre me incentivaram e acreditaram em minha capacidade de concluir minha graduação, em especial:

- A Deus, por todas as minhas conquistas e pela minha própria vida;
- Aos meus pais Maria das Dores C. S. Silva e Tarcisio Joaquim da Silva, por tamanho amor e dedicação e por acreditar em mim e me incentivar a realizar meus sonhos. Por ter me educado e me ensinado o caminho certo o qual tenho trilhado;
- Minha irmã Luciana , por todo amor e carinho e por sempre cuidar de mim;
- Meu namorado Heron, por ser grande motivador, mesmo nos momentos mais difíceis, por toda a paciência;
- Minha orientadora Viviane Gomes Teixeira, por me ensinar, orientar, dar broncas quando necessário, incentivar e principalmente por me ajudar.
- Minha co-orientadora Elizabeth Roditi Lachter, por toda orientação, ajuda e incentivo;
- Minhas amigas-irmãs Nivea, Elisa e Lorraine por sempre me apoiarem, por sempre me dizerem que eu sou capaz e por todas as risadas;
- Meus companheiros de laboratório Victor Hugo, Tati, Isabela e Marina pelo incentivo, pelas nossas conversas e boas risadas;
- À Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis e à Petrobras pelo apoio financeiro

**“É justamente a possibilidade de realizar um sonho que torna a vida interessante.”
(Paulo Coelho)**

RESUMO
PROJETO DE CURSO

TÍTULO: AVALIAÇÃO DE CATALISADORES ÁCIDOS POLIMÉRICOS EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL.

ALUNO: Michelle Martha Chagas da Silva

ORIENTADORES: Viviane Gomes Teixeira, DSc- Instituto de Química- UFRJ
Elizabeth Roditi Lachter, DSc- Instituto de Química-UFRJ

Resinas poliméricas de troca iônica têm sido muito utilizadas como catalisadores heterogêneos em reações de esterificação de óleos com alto teor de ácidos graxos livres. Entretanto, resinas à base de polidivinilbenzeno ainda não foram adequadamente estudadas para este fim. Neste trabalho, polidivinilbenzenos foram sintetizados por meio de polimerização em suspensão aquosa. Misturas de tolueno:heptano (DIL) foram usadas como formadores de poros. Foram variadas as proporções de tolueno/heptano na mistura de solventes e o volume da mistura de solventes (DIL) na fase orgânica da suspensão. A estrutura porosa dos polidivinilbenzenos foi caracterizada por sua área específica, volume de poros e densidade aparente. Os suportes foram então sulfonados com ácido sulfúrico. As propriedades de inchamento desses polímeros foram determinadas por meio da retenção de 1,2-dicloroetano (DCE), solvente usado na etapa de sulfonação com o H₂SO₄, e da retenção de água e etanol, solventes encontrados na reação de esterificação. Foi determinada a capacidade de troca catiônica dos catalisadores obtidos e estes foram avaliados na reação de esterificação do ácido oleico e de uma borra ácida com etanol. Foi possível verificar que a variação da razão tolueno/heptano na fase orgânica influenciou a quantidade e o tamanho de poros do suporte polimérico. Os catalisadores sintetizados com uma maior proporção de tolueno e um maior grau de diluição apresentaram maior retenção em 1,2-DCE e água. Em contrapartida, o aumento da diluição causou um decréscimo tanto da capacidade de troca quanto da conversão de ácido. Já para os catalisadores que sintetizados com o mesmo grau de diluição e diferentes proporções de solventes, percebeu-se que, com o aumento do teor de heptano e a diminuição do grau de diluição, ocorreu uma maior retenção de etanol, porém ocorreu a diminuição de sua capacidade e da sua conversão. Foi possível perceber que a conversão de ácido oleico em éster etílico acompanhou o comportamento da capacidade de troca catiônica dos catalisadores. Aqueles obtidos na presença de um maior teor de tolueno produziram ésteres etílicos com conversão na faixa de 87,5-90 %. Os catalisadores sintetizados com um maior teor de heptano, levaram a conversão na faixa de 69,5-79 % de conversão do ácido oleico em seu éster etílico. Isso indica que o maior inchamento do catalisador influencia positivamente a conversão do ácido graxo em seu éster etílico.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Unidades regionais e seus potenciais para o cultivo de diferentes oleaginosas	10
Figura 2: Processo convencional de produção de Biodiesel	12
Figura 3: Descrição comparativa dos métodos de transesterificação convencional e “ <i>in situ</i> ”	13
Figura 4: Reação de transesterificação do éster do glicerol com álcool primário.....	14
Figura 5: Etapas da reação de transesterificação do triglicerídeo com álcool	15
Figura 6: (a) Reação de um catalisador básico com ácidos graxos livres para produção de sabão e água. (b) Formação de ácidos graxos livres promovida pela água e que também podem desativar o catalisador e produzir sabão, como em (a).....	17
Figura 7: Mecanismo de transesterificação de óleos vegetais via catálise ácida	19
Figura 8: Ação do agente porogênico na formação da morfologia em uma resina macroporosa: (a) solução homogênea de monômero(s), agente reticulante (monômero multifuncional) e agente porogênico; (b) polimerização ; (c) formação do reticulado polimérico; (d) início da separação de fase entre polímero e agente porogênico; (e) fase do agente porogênico serve como modelo para os poros; (f) remoção do agente porogênico resulta na estrutura porosa	25
Figura 9: Estrutura de uma matriz polimérica sulfonada constituída de estireno e divinilbenzeno	28
Figura 10: Representação esquemática de uma polimerização em suspensão: 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.....	29
Figura 11: Sulfonação de uma matriz polimérica constituída de poliestireno e divinilbenzeno	30
Figura 12: Representação de uma resina catiônica sulfonada	31
Figura 13: Representação esquemática de uma microesfera, mostrando as partículas gelificadas individuais	32
Figura 14: Aparelhagem utilizada na síntese do poli(DVB)	39
Figura 15: Representação da reação de obtenção dos catalisadores sulfônicos de poli(DVB)”	41
Figura 16: Estrutura do ácido oleico (C18).....	49
Figura 17: Distribuição dos tamanhos das esferas de poli(DVB)	52
Figura 18: Curvas de distribuição de tamanho de poros de suporte de poli(DVB): (a)tolueno/heptano (4:1) com grau de diluição de 100 %;(b) tolueno/heptano(4:1) com grau de diluição de 200 %;(c) tolueno/heptano(1:4) com grau de diluição de 100 %;(d) tolueno/heptano(1:4) com grau de diluição de 200 %	57-58
Figura 19: Espectros de FTIR do catalisador sulfonado (linha azul) sobreposto com seu suporte respectivo (linha vermelha). Os espectros foram semelhantes para todos os catalisadores e seus suportes	61
Figura 20: Conversão da reação de esterificação de ácido oleico com etanol em presença dos catalisadores heterogêneos com mesma proporção de solvente na mistura diluente a 80°C	64

Figura 21: Conversão da reação de esterificação de ácido oleico com etanol em presença dos catalisadores heterogêneos com mesmo grau de diluição a 80°C	65
Figura 22: Conversão da reação de esterificação da borra ácida com etanol em presença dos catalisadores heterogêneos a 80°C	67
Figuras 23: Perfis da capacidade de troca catiônica (CTC) e da conversão de ácido oleico como função da retenção de solventes pelo polímero virgem (DCE) e pelo polímero sulfonado.	69
Figuras 24. Resultados comparativos da conversão das resinas com e sem a etapa de inchamento em 1,2-DCE	70-71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Especificações preliminares para o biodiesel no Brasil (Portaria ANP 42)	8
Tabela 2: Oleaginosas Brasileiras-Potencialidade.....	11
Tabela 3: 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	54
Tabela 4: Classificação dos solventes segundo a diferença entre os parâmetros de solubilidade em $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ em relação a um polímero	54
Tabela 5: Características físicas dos suportes poliméricos à base de poli(DVB) sintetizados com 100 e 200 % de grau de diluição com uma mistura de solventes (tolueno/heptano).....	55
Tabela 6: Capacidade de troca iônica dos catalisadores sulfônicos	62
Tabela 7: Propriedades físicas da resina comercial utilizada	66
Tabela 8: Características de desempenho dos catalisadores	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DBV	Divinilbenzeno
S	Estireno
Poli(DVB)	Polidivinilbenzeno
P(S-DVB)	Poli(estireno-divinilbenzeno)
IV	Infravermelho
NaOH	Hidróxido de Sódio
NaCl	Cloreto de Sódio
BPO	Peróxido de benzoíla
PVA	Poli(álcool vinílico)
δ	Parâmetro de solubilidade
CTI	Capacidade de troca iônica
GD	Grau de diluição
DCE	1,2-dicloro-etano
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
ASTM	Annual Book of Standard Methods
MeOH	Álcool Metílico (Metanol)
N ₂	Gás nitrogênio
ASAP	Area Surface and Analyser Porosity
BET	Brunauer, Emmet and Teller
HNO ₃	Ácido nítrico
HCl	Ácido clorídrico
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
dap	Densidade aparente
A	Área específica
V _{PH₂O}	Volume de poros determinado por retenção de água
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por

	transformada de Fourier
EtOH	Álcool etílico
MCS	Inicial do nome dos suportes sintetizados
-OH	Hidroxila
KBr	Brometo de potássio
NO _x	Óxidos de nitrogênio
SO _x	Óxidos de enxofre
CO	Monóxido de carbono
VOCs	Compostos orgânicos voláteis

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1 Objetivo Geral	4
2.2 Objetivos específicos	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Aspectos Gerais sobre o Biodiesel	5
3.2 Especificações do biodiesel	7
3.3 Matérias Primas	9
3.4 Formas de obtenção	10
3.5 Reação de transesterificação	14
3.6 Catálise Homogênea	16
3.6.1 Catálise Básica	16
3.6.2 Catálise Ácida	18
3.7 Catálise Heterogênea	20
3.8 Catalisadores	21
3.8.1 Catalisadores heterogêneos	22
3.9 Resinas Sulfônicas	24
3.9.1 Polimerização	27
3.9.2 Sulfonação	29
3.9.3 Estrutura Porosa de Resinas Poliméricas	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1 Reagentes	36
4.2 Equipamentos utilizados	37
4.3 Metodologia	39
4.3.1 Síntese dos suportes à base de poli(DVB)	39

4.3.2	Purificação dos suportes poliméricos de poli(DVB)	40
4.3.3	Reação de sulfonação do suporte polimérico de poli(DVB)	41
4.3.4	Caracterização dos suportes de poli(DVB) e das resinas sulfônicas	42
4.3.4.1-	Determinação de Densidade Aparente	42
4.3.4.2-	Determinação do volume de poros por meio de medida de retenção de água	43
4.3.4.3 –	Determinação do inchamento em diferentes solventes.....	44
4.3.4.4-	Espectroscopia na região do infravermelho	47
4.3.4.5-	Determinação da área específica pelo método de adsorção de nitrogênio	47
4.3.4.6-	Determinação da capacidade de troca iônica	47
4.3.5.	Avaliação dos catalisadores de poli(DVB).....	49
4.3.5.1-	Determinação da conversão da reação de esterificação	49
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1	Síntese dos suportes à base de poli(DVB).....	52
5.2	Influência das variáveis reacionais sobre as características físicas dos suportes de poli(DVB).....	53
5.2.1	Efeito do grau de diluição.....	59
5.3	Influência das condições de sulfonação sobre as características físicas e atividade de catalisadores à base de poli(DVB).....	60
5.4 –	Determinação do teor de grupos SO₃H de catalisadores à base de suportes de poli(DVB).....	61
5.5 –	Avaliação de catalisadores à base de poli(S-DVB) sulfonados em reações de esterificação	63
5.5.1-	Reação de esterificação do ácido oleico com etanol	63
5.5.2-	Reação de esterificação da borra ácida com etanol.....	67
5.6.	Avaliação do inchamento dos polímeros sobre suas atividade catalíticas	68
6.	CONCLUSÕES.....	73
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

1.INTRODUÇÃO

A maior parte de toda energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural .O consumo de combustíveis fósseis derivados do petróleo apresenta um impacto significativo na qualidade do meio ambiente, como por exemplo, poluição do ar, derramamento de óleo, mudanças climáticas e geração de resíduos tóxicos. A poluição do ar nas grandes cidades é, provavelmente, o mais visível impacto da queima dos derivados do petróleo. Além disso, essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento no futuro [PEREIRA,2007].

Os recursos energéticos renováveis, em suas mais diversas vertentes, têm sido historicamente mencionados como um componente importante na busca de uma economia energética sustentável [BAJPAI e TYAGI, 2006]

A indústria química tem se preocupado em desenvolver produtos e processos não agressivos ao ambiente e é um grande desafio hoje da chamada química verde ou química sustentável. A química verde se baseia na utilização de matérias-primas renováveis, na minimização da formação de rejeitos, e na substituição ou eliminação de reagentes tóxicos ou perigosos.

Atualmente, o desenvolvimento de processos seguros tem sido uma preocupação da indústria química, devido aos benefícios econômicos, ambientais e sociais.

Durante várias décadas foram realizadas diversas pesquisas, buscando a utilização de um combustível alternativo ao diesel de petróleo, que fosse economicamente viável e menos poluente. E é nesse contexto que o biodiesel apresenta-se como candidato em potencial para substituição total ou parcial do petrodiesel, já que, por ser biodegradável, seus níveis de emissão de poluentes são inferiores aos associados a derivados fósseis, sendo assim vantajoso ecologicamente.

A produção de biodiesel se dá através da reação de transesterificação de triglicerídeos e esta pode ser conduzida tanto com catalisadores homogêneos quanto heterogêneos – tanto ácidos quanto básicos. O emprego da catálise básica homogênea é preferível em processos industriais, pois a reação apresenta rendimentos elevados em tempos reduzidos.[SCHUCHARDT,2007]. Atualmente, o biodiesel é preparado usando-se catalisadores alcalinos, tais como hidróxidos de sódio e potássio, devido a sua grande

disponibilidade e baixo custo. Mesmo que a transesterificação com os catalisadores homogêneos seja viável, o processo total pela rota da catálise básica sofre limitações sérias que se traduzem em altos custos na fabricação do biodiesel. As restrições e especificações da matéria-prima são as principais dificuldades do processo. A quantidade de ácidos graxos livres na fonte de lipídeo não deve exceder 0,5 % em peso, pois há a possibilidade de formação de sabão, o que prejudica seriamente a produção de biodiesel. A produção de sabão aumenta a viscosidade, e aumenta extremamente o custo de separação do produto. Nas reações catalisadas por ácidos de Brønsted, o ácido sulfúrico é preferencialmente usado. Em geral os rendimentos em ésteres de alquila são altos, mas as reações são lentas [LOTTERO et al., 2005; SHUCHARDT et al., 1998].

Diversas variáveis influenciam o curso da reação de transesterificação, sendo elas: tipo de catalisador, relação molar álcool/óleo vegetal, temperatura, tempo de reação, concentração do catalisador, presença de água e ácidos graxos livres.

Catalisadores homogêneos tais como os ácidos de Brønsted fortes (HF, H₂SO₄) ou ácidos de Lewis (ZnCl₂ e AlCl₃) são altamente corrosivos e assim de difícil armazenamento e estocagem. Além disso, são tóxicos e perigosos para o manuseio e o transporte. Ao final do processo, os produtos necessitam ser separados do catalisador, o que acarreta em um consumo adicional de energia, gerando grandes volumes de rejeitos quimicamente reativos que precisam ser neutralizados no final da reação. Problemas semelhantes ocorrem quando bases são usadas como catalisadores. [PEREGO et al., 2002].

O ponto chave para minimizar a quantidade de rejeitos gerada na indústria química tradicional é o emprego da catálise heterogênea de forma a desenvolver tecnologias limpas.

A utilização de catalisadores sólidos em processos catalisados por ácido tem recebido atenção nos últimos anos devido à facilidade de separação do produto do meio, além de serem menos corrosivos e menos poluentes. O uso de catalisadores sólidos ácidos (catálise ácida heterogênea) reduz o capital e o custo do processo, eliminando etapas e equipamentos necessários para a remoção do catalisador em processos análogos aos homogêneos. Desse modo, problemas com rejeitos são diminuídos e a pureza dos produtos e o rendimento são aumentados em muitos casos. Além disso, no caso dos catalisadores ácidos heterogêneos, esses oferecem uma atmosfera livre de corrosão, dispensando a lavagem do produto para eliminação do ácido e podem ser reciclados após o uso. As resinas trocadoras de íons, principalmente as macroporosas, têm sido muito utilizadas como catalisadores ácidos e

básicos sólidos em muitas reações orgânicas sendo catalisadores versáteis. Geralmente, a pureza do produto e o rendimento são maiores e as resinas podem ser empregadas em meio aquoso e não aquoso. [REZENDE et al., 2005].

Além do uso como catalisador, as resinas de troca iônica também possuem importantes aplicações industriais tais como no “amolecimento” de água, na recuperação de metais de rejeitos industriais, na extração de metais entre outros processos.

Resinas poliméricas com grupos iônicos são muito usadas, pois levam a altas conversões das reações de esterificação. Normalmente, são usadas resinas baseadas em copolímeros de divinilbenzeno (DVB) e estireno (S) contendo grupo ácido sulfônico. Essas resinas se apresentam na forma de esferas que podem apresentar estruturas porosas variadas. A estrutura porosa desses copolímeros influencia diretamente o seu desempenho como catalisador, pois define a acessibilidade da solução reagente aos sítios catalíticos. A utilização de trocadores catiônicos, como catalisadores ácidos heterogêneos, em diversos sistemas reacionais, tem sido amplamente estudada nos últimos anos.

Suportes poliméricos funcionalizados, particularmente os macroporosos, oferecem várias vantagens, como catalisadores, em relação aos sistemas catalíticos homogêneos, tanto do ponto de vista da catálise, como do ponto de vista da engenharia das reações para fins comerciais. A estrutura do suporte permite uma adequada difusão dos reagentes até os grupos ativos. Isso depende do inchamento, do tamanho e volume de poros e da estabilidade química e física dos suportes nas condições do processo químico [REZENDE,2006].

Sintetizar e caracterizar catalisadores poliméricos sulfônicos à base de poli(divinilbenzeno) com características morfológicas determinadas pelas condições de síntese e contribuir na elucidação dos parâmetros que influenciam o desempenho de catalisadores heterogêneos de polidivinilbenzeno sulfonado em reações de esterificação de ácidos graxos, correlacionando sua capacidade de troca e seu poder catalítico com a sua capacidade de inchamento nos diversos meios envolvidos em sua síntese e aplicação.

2.OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar o efeito de diferentes tipos de solventes na formação da estrutura porosa de catalisadores de poli(DVB) sulfonados e realizar o estudo dos parâmetros que influenciam o desempenho desses catalisadores em reações de esterificação de ácidos graxos, com etanol.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar poli(DVB)'s em presença de solventes com diferentes afinidades termodinâmicas pelo polímero e em diferentes proporções em relação ao monômero;
- Funcionalizar os poli(DVB)s com o grupo ácido sulfônico (-SO₃H) usando ácido sulfúrico concentrado como agente de sulfonação;
- Relacionar a capacidade de troca catiônica e seu desempenho catalítico em reações de esterificação com sua propriedade de inchamento diversos meios envolvidos em sua síntese e aplicação.

3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aspectos Gerais sobre o Biodiesel

A necessidade de energia aumenta continuamente em todo o mundo devido ao aumento populacional e industrial. A maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. O combustível derivado de petróleo continua sendo o mais utilizado mundialmente. A sua maior desvantagem é que dia após dia as reservas fósseis estão diminuindo, com previsão de esgotamento em um futuro não muito distante. Outra desvantagem é a poluição atmosférica causada pela emissão de NO_x, SO_x, CO, materiais particulados e compostos orgânicos voláteis (VOCs). [FERRARI et al., 2005]

A premente diminuição dos combustíveis fósseis acarreta em um aumento das buscas por novas fontes alternativas de energia renovável. Dentre as novas fontes podem-se citar: energia eólica, energia solar, energia hídrica, células combustíveis e com destaque os biocombustíveis. Estes são definidos como qualquer combustível derivado de biomassa, diferente de outras fontes naturais de energia tais como petróleo e carvão. Como exemplos podem-se citar: o biogás, metano produzido pela degradação da matéria orgânica; o bioetanol, que é o etanol proveniente da cana de açúcar; o HBio, diesel obtido do processamento de óleos vegetais; o bioquerosene, combustível derivado de óleo vegetal de palma com características semelhantes ao do querosene; e mais atualmente, o biodiesel, combustível derivado de diversos óleos vegetais com características semelhantes ao diesel [GAMA, 2009].

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, definiu 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” [AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2012].

Quimicamente, o biodiesel pode ser definido como um combustível alternativo constituído por ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gorduras animais, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão. Essa substituição é possível devido às características físico-químicas semelhantes às do diesel de petróleo [HELWANI *et al.*, 2009].

O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo. Dono da maior biodiversidade do mundo e com uma vasta quantidade de oleaginosas, o Brasil deu início a exploração de mais uma fonte de energia limpa com a inauguração da primeira usina de biodiesel no dia 24 de março de 2005. Para o Brasil, além de reduzir a dependência em relação ao petróleo, a produção do biocombustível fortalece o agronegócio e cria um novo mercado para óleos vegetais [AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2012].

Segundo a literatura [HELWANI *et al.*, 2009; LEUNG *et al.*, 2010], as vantagens do uso do biodiesel são:

- Diminuição da emissão de enxofre, já que é um biocombustível livre de enxofre. Desta forma, proporciona uma combustão limpa, e sem a formação de SO₂, gás que provoca a chuva ácida.
- É um biocombustível livre de compostos aromáticos e, portanto, sua combustão não produz compostos cancerígenos (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos);
- Redução significativa na emissão de material particulado e CO, responsáveis por causar doenças respiratórias, e redução de CO₂, poluente que contribui para o efeito estufa;
- Tem número de cetano elevado (superior a 50) e conseqüentemente, elevado poder de auto-ignição e combustão. Este fator é refletido de modo especial na partida a frio, no ruído do motor e no gradiente de pressão nos motores a diesel;

- Possui teor médio de oxigênio em torno de 11 % e composição química homogênea, favorecendo uma combustão mais completa, eficiente, além de expelir menos resíduos para a atmosfera;
- Possui maior ponto de fulgor quando comparado ao diesel convencional, de modo que, em condições normais de transporte, manuseio e armazenamento, não é inflamável, proporcionando maior segurança;
- Apresenta expressiva melhora na lubrificação do motor, proporcionando maior longevidade do mesmo e seus entornos;
- É socialmente e ecologicamente correto, por estimular a agricultura familiar e diminuir índices globais de poluição.

As vantagens do uso do biodiesel e estudos que consideraram a disponibilidade de matéria-prima, capacidade industrial para produção, participação da agricultura familiar, redução das desigualdades regionais, o desempenho dos motores com a utilização do biodiesel e as políticas industriais e de produção tecnológicas, levaram a um conjunto de leis que regem a utilização do biodiesel no Brasil. Em função da resolução nº 14, de 11 de maio de 2012 [AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2012], está em vigor em todo o território nacional a obrigatoriedade de adição de 5 % em volume de biodiesel ao diesel comercializado ao consumidor final (B5).

3.2 Especificações do biodiesel

O biodiesel, como combustível, deve apresentar algumas características técnicas, que podem ser consideradas imprescindíveis para garantir um bom desempenho do motor a diesel.

No Brasil, as especificações foram editadas pela ANP. Segunda a resolução nº 14, de 11 de maio de 2012 [AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2012], a determinação das características do biodiesel deverá ser feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN).

Para que os ésteres de alquila de óleos e gorduras sejam caracterizados como biodiesel eles devem atender integralmente aos parâmetros fixados pela RESOLUÇÃO ANP N° 7, de 19/03/2008, que é provisória. Tais parâmetros estão apresentados na **Tabela 1**.

Tabela 1: Especificações preliminares para o biodiesel no Brasil (Portaria ANP 42)

CARACTERÍSTICA	LIMITE	MÉTODO		
		ABNT BR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C (kg/m ³)	850-900	7148	1298	EN ISO 3675
		14065	4052	EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm ² /s)	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2) (mg/Kg)	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx. (mg/Kg)	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3) (C°)	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín (% massa)	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6) (% massa)	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx. (% massa)	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx. (mg/Kg)	50	-	5453	EN ISO 20846
		-	-	EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx. (mg/Kg)	5	15554	-	EN 14108
		15555	-	EN 14109
		15553	-	EN 14538
		15556	-	-
Cálcio + Magnésio, máx. (mg/Kg)	5	15553	-	EN 14538
		15556	-	-
Fósforo, máx. (mg/Kg)	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	Anotar	-	613	EN ISO 5165
		-	6890 (8)	-
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. (°C)	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx. (mg KOH/g)	0,50	14448	664	EN 14104 (10)
Glicerol livre, máx. (% massa)	0,02	15341 (5)	6584 (10)	EN 14105 (10)
		-	-	EN 14106 (10)
Glicerol total, máx. (% massa)	0,25	15344 (5)	6584 (10)	EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7) (% massa)	Anotar	15342 (5)	6584 (10)	-
		15344 (5)	-	EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx. (% massa)	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (7) (g/100g)	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2) (h)	6	-	-	EN 14112 (10)

3.3 Matérias Primas

As principais fontes para a produção de biodiesel são: óleos vegetais, gorduras animais e óleos usados ou gorduras residuais.

Os óleos e gorduras são produtos hidrofóbicos de origem vegetal ou animal, formados predominantemente de triacilgliceróis, produtos resultantes da esterificação entre o glicerol e ácidos graxos, e pequenas quantidades de mono e diacilgliceróis. Os triacilgliceróis, também chamados triglicerídeos, são substâncias nas quais os três grupos hidroxila de glicerol são esterificados com ácidos graxos, podendo apresentar até três radicais diferentes (R1, R2 e R3).

Esses radicais podem conter de 8 a 24 átomos de carbono, com diferentes graus de insaturação. Quando pelo menos dois desses radicais forem saturados, o triacilglicerídeo é classificado como gordura. As propriedades físicas dos óleos e gorduras dependem da estrutura e disposição dos ácidos graxos presentes. As gorduras são normalmente oriundas de fonte animal, sendo sólidas ou semi-sólidas a temperatura ambiente, enquanto que os óleos, geralmente, são de origem vegetal, e apresentam-se no estado líquido [SOLOMONS, 1996].

Atualmente os óleos vegetais refinados são a fonte principal para a produção do biodiesel. Dentre as oleaginosas já investigadas figuram a soja, a andiroba, o milho, o girassol, a mamona, a canola, o babaçu, o buriti, o dendê e o amendoim, dentre outras. Entretanto resíduos de gordura, tais como a gordura de cozinha usada, os óleos e as gorduras animais, podem também ser empregados, devido a grande disponibilidade e baixo custo [LANG *et al.*, 2001].

O Brasil apresenta diversas alternativas para a produção de óleos vegetais, o que colabora para a estruturação do programa de produção e uso do biodiesel no país.

Como o Brasil é um país tropical, com dimensões continentais, o desafio é o do aproveitamento das potencialidades regionais.

Isso é válido tanto para culturas já tradicionais, como a soja, o amendoim, o girassol, a mamona e o dendê ou palma, como também para novas alternativas como o pinhão manso, o nabo forrageiro, o pequi, o buriti, a macaúba e uma grande variedade de oleaginosas a serem exploradas.

No Brasil, a produção de biodiesel pode se adequar ao potencial de cada região quanto ao cultivo das oleaginosas como mostrado na **Figura 1**.

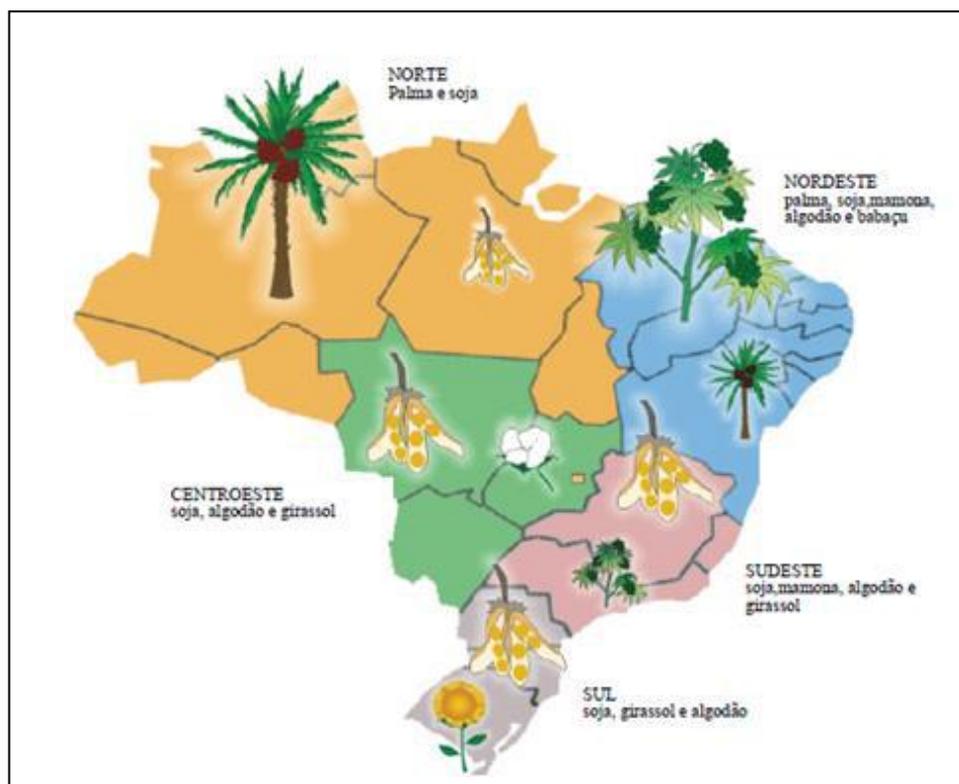


Figura 1. Unidades regionais e seus potenciais para o cultivo de diferentes oleaginosas [PINTO,2005]

Dentro de uma região, a escolha de uma determinada oleaginosa como matéria prima em comparação com outra, depende principalmente do percentual de óleo existente. Oleaginosas com maior percentual de óleo (**Tabela 2**) são mais promissoras para a produção de Biodiesel.

3.4 Formas de obtenção

Devido ao rápido crescimento e uso de Biodiesel no mercado, este produto ainda apresenta altos custos de produção inerentes aos processos industriais, ao eventual uso de solventes e principalmente em relação ao custo da matéria prima de partida utilizada. Atualmente, a rota convencional utiliza os óleos refinados, o que resulta em 70% do custo de produção de Biodiesel. Esse alto custo dos óleos está relacionado ao número de etapas

envolvidas para que esteja apto como matéria prima para o processo de transesterificação. Ocorrem etapas de secagem e descascagem dos grãos, extração e refino do óleo (degomagem, desodorização, clarificação e correção de acidez), os quais exigem uma grande demanda de tempo, uso de solventes, energia e pessoal especializado, encarecendo o produto final. O processo convencional de produção de Biodiesel se encontra na **Figura 2** [AGROBUSINESS HANDBOOK, 1999; PARENTE , 2003].

Tabela 2. Oleaginosas Brasileiras-Potencialidade[COELHO,2006]

OLEOGINOSA	TEOR DE ÓLEO(%)
MAMONA	48
GIRASSOL	42
AMENDOIM	39
GERGELIM	39
CANOLA	38
DENDÊ	20
SOJA	18
ALGODÃO	15
BABAÇU	8

Além do custo econômico tem-se o “custo ambiental” da matéria prima bruta, uma vez que os óleos são isolados por prensagem, e principalmente por extração utilizando hexano como solvente. Esta é a principal tecnologia para obtenção dos óleos em plantas industriais, e durante sua recuperação ocorre naturalmente a perda para a atmosfera. Uma vez que hexano contribui para o aquecimento global e é classificado como poluente, o método de extração com solvente constitui-se como não limpo e indesejável [HAAS *et al.*, 2004]

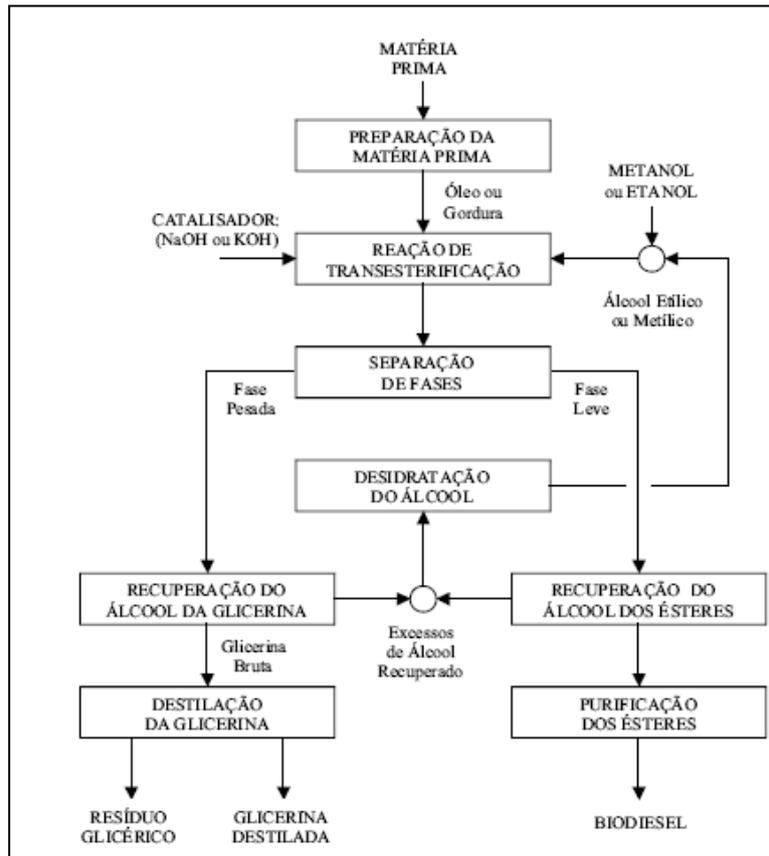


Figura 2. Processo convencional de produção de Biodiesel [PARENTE, 2003].

Para redução dos custos globais e ambientais com a matéria prima, seria interessante a simplificação de obtenção do óleo para processos de transesterificação na produção de biodiesel. Este pode ser alcançado através de rotas que utilizem métodos de transesterificação “*in situ*”, que consiste na transesterificação direta de sementes como fonte de TG ao invés do uso de óleos refinados dos processos convencionais, estimulando a agricultura no plantio das mesmas, e eliminando assim etapas de extração e refino do óleo vegetal tornando-se economicamente mais vantajosa. Na **Figura 3** apresenta-se uma descrição comparativa dos métodos de transesterificação convencional e “*in situ*” [MARINKOVIC *et al.*, 1998].

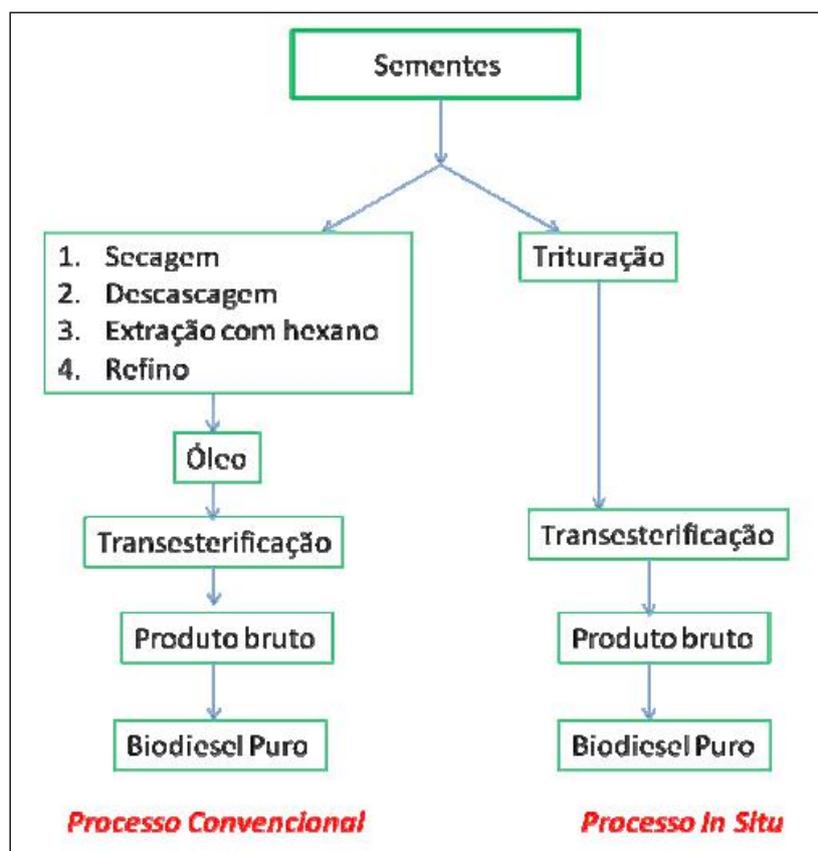


Figura 3. Descrição comparativa dos métodos de transesterificação convencional e “*in situ*” [MARINKOVIC *et al.*, 1998].

Atualmente a Petrobras já utiliza o método de transesterificação “*in situ*”, que demonstrou ser bastante promissor na substituição das rotas convencionais. Esta rota propõe uma mudança na metodologia de transesterificação “*in situ*” inicial no aspecto da seleção de matéria-prima, onde são escolhidas sementes de oleaginosas com alto teor de óleo e não-comestíveis. No processo são empregados reatores do tipo batelada, com extração plena do óleo sem comprometer a qualidade do produto, e realizada em uma etapa reacional utilizando apenas catalisadores homogêneos básicos. Nesta rota os co-produtos do processo, como a casca e a polpa das sementes, denominadas de “Pasta”, têm destinações na produção de fertilizante orgânico, na produção de etanol e ração animal respectivamente, o que agrega valor aos sub-produtos [KHALIL, 2001].

3.5 Reação de transesterificação

Uma vez que a matéria prima esteja disponível, a obtenção dos ésteres de ácidos graxos pode ser feita por meio da transesterificação dos triglicerídeos constituintes da matéria prima, ou por meio da hidrólise dos triglicerídeos em ácidos graxos e posterior esterificação dos ácidos graxos. A opção dependerá da composição da matéria prima, que pode ser rica em triglicerídeos ou em ácidos graxos, porém, em ambos os casos tratam-se de processos químicos a serem realizados em plantas industriais [GAMA,2009].

O processo de obtenção do biodiesel baseia-se na reação de transesterificação ou alcoólise, em presença de catalisadores. A transesterificação consiste na reação química de óleos vegetais ou gordura animal com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador (**Figura 4**). Pelo fato da reação ser reversível, um excesso de álcool é adicionado para deslocar o equilíbrio a favor dos produtos (ésteres). A reação pode ser catalisada por bases (KOH, NaOH, etc), ácidos (H₂SO₄, HCl anidro) ou enzimas (lipases). Dessa reação, também se extrai a glicerina, produto com aplicações diversas na indústria química [HELWANI *et al.*, 2009; LEUNG *et al.*, 2010].



Figura 4. Reação de transesterificação do éster do glicerol com álcool primário [LOTERO *et al.*, 2005].

Esta reação é normalmente uma sequência de três etapas consecutivas reversíveis conforme mostrada no **Figura 5**. Na primeira etapa, os triacilglicerídeos reagem com o álcool, formando uma molécula de diacilglicerídeo e uma de éster. Na segunda etapa a molécula de diacilglicerídeo reage formando um novo éster e uma molécula de monoacilglicerídeo. Este monoacilglicerídeo reage, numa terceira etapa, formando um novo éster e uma molécula do subproduto glicerol [LOTERO *et al.*, 2005]

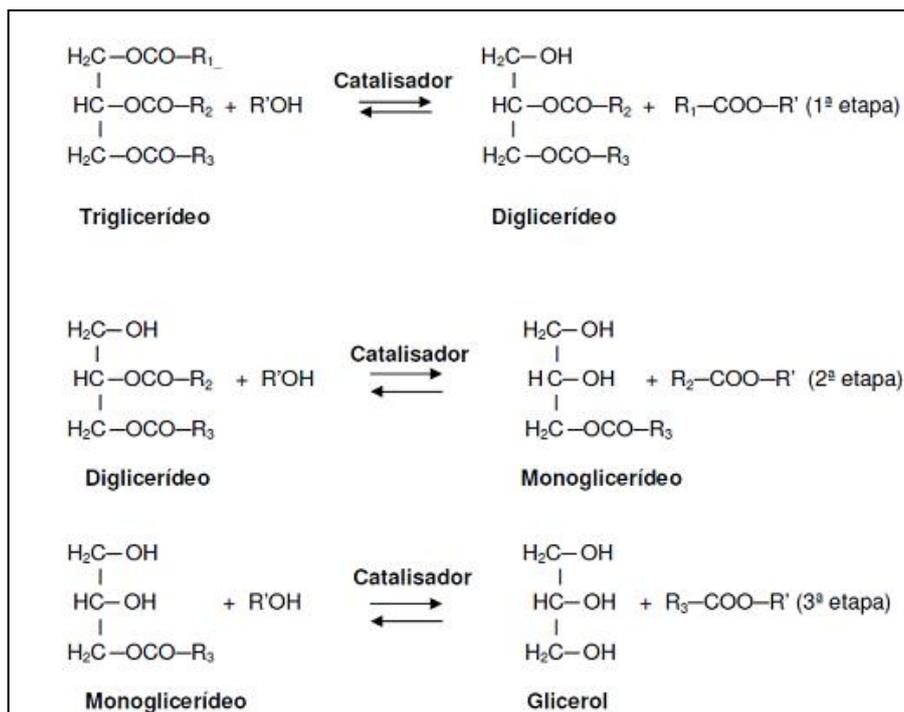


Figura 5. Etapas da reação de transesterificação do triglicerídeo com álcool. [LOTERO et al., 2005].

Os alcoóis empregados nessas reações podem ser primários ou secundários. Os mais utilizados são metanol e etanol, mas também são utilizados propanol, butanol e o álcool amílico [LEUNG *et al.*, 2010].

A razão da frequência de utilização do metanol é em função de características de natureza física e química (cadeia curta e polaridade). No entanto, a vantagem de utilizar o etanol em lugar do metanol é o fato do etanol ser renovável e menos tóxico que o metanol [ROBLES-MEDINA *et al.*, 2009].

O glicerol apresenta-se como um co-produto de alto valor agregado, com aplicações comerciais importantes para seu uso nas indústrias química, farmacêutica e de cosméticos. O glicerol pode ser recuperado em sua forma bruta através de processos de decantação [SOLDI, 2006].

Uma grande variedade de catalisadores pode ser empregada na reação de transesterificação de óleos vegetais ou de gordura animal, através de diferentes tipos de rotas tecnológicas. Os catalisadores podem ser: argilominerais ativados [REZENDE et al., 2005], enzimas lipolíticas-lipases [FUKUDA et al., 2001], ácidos minerais como o ácido sulfúrico

[REZENDE et al., 2005], bases inorgânicas como hidróxido de sódio e potássio [FERRARI et al., 2005], resinas de troca iônica (resinas de troca catiônica ou aniônica) [REIS et al., 2005] e zeólitas [JITPUTTI et al., 2006], dentre muitos outros.

A reação de transesterificação pode ser influenciada por alguns fatores como: tipo do álcool, tipo e concentração de catalisador, razão molar óleo:álcool, agitação da mistura, temperatura e tempo reacional [JOTHIRAMALINGAM e WANG, 2009].

3.6 Catálise Homogênea

3.6.1 Catálise Básica

As reações de transesterificação homogênea podem ocorrer via catálise básica, onde são usados catalisadores básicos como carbonatos, alcóxidos e hidróxidos, ou via catálise ácida, onde são usados catalisadores ácidos como ácido sulfúrico e ácido p-toluenossulfônico (APTS).

A catálise básica homogênea é a mais utilizada em processos industriais, devido à reação apresentar rendimentos elevados em tempos reduzidos e pelos catalisadores serem de baixo custo, fácil manuseio e menos corrosivos que os catalisadores ácidos. As reações podem ser realizadas com uma variedade de catalisadores, como os hidróxidos, alcóxidos e alguns carbonatos. Dentre estes, os mais utilizados são os hidróxidos de sódio e potássio e os seus respectivos alcóxidos. [LIU, X. *et al.*, 2007, DE MOURA *et al.*, 2010; YOOSUK *et al.*, 2010].

Apesar da grande aplicabilidade, a catálise homogênea básica apresenta algumas desvantagens. Quando o óleo vegetal apresenta altos teores de ácidos graxos livres, ocorre a formação de sabões que, além de consumirem parte do catalisador durante sua formação, acabam gerando emulsões e dificultando a separação dos produtos (ésteres e glicerina) no final da reação (**Figura 6**). O mesmo ocorre quando existe quantidade considerável de água no meio reacional, pois este contaminante, leva à formação de ácidos graxos pela hidrólise dos ésteres presentes [CANDEIA, 2008].

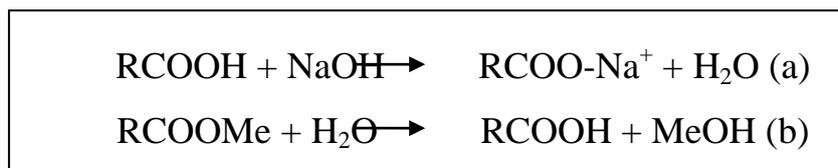


Figura 6. (a) Reação de um catalisador básico com ácidos graxos livres para produção de sabão e água. (b) Formação de ácidos graxos livres promovida pela água e que também podem desativar o catalisador e produzir sabão, como em (a).

A seguir, estão descritos alguns destes estudos explicitando-se o catalisador, a fonte de triglicerídeos, as condições reacionais e os respectivos rendimentos.

Tapanes e colaboradores realizaram o estudo cinético da transesterificação do óleo de pinhão manso com metanol e etanol, utilizando o catalisador homogêneo NaOCH₃. As condições reacionais ótimas para 100% de conversão foram: relação molar óleo:álcool de 1:9 e concentração de catalisador de 0,8% p/p, sendo o tempo de reação dependente do álcool utilizado. A transesterificação com etanol foi mais lenta do que com metanol, com 45 e 30 minutos, respectivamente. [TAPANES, et al., 2007]

Rosa e colaboradores estudaram a transesterificação do óleo de mamona com metanol, utilizando como catalisadores os seguintes carbonatos: CaCO₃, K₂CO₃ e Na₂CO₃. As condições reacionais empregadas foram razão molar óleo:MeOH de 1:6, 1% p/p de catalisador, durante 10 horas de reação. Dentre os catalisadores utilizados o K₂CO₃ apresentou a maior atividade, com conversão próxima a 100% após 2 horas de reação. [ROSA, et al., 2007]

Qian e colaboradores estudaram a transesterificação “*in situ*” de sementes de algodão com metanol via catálise básica com NaOH. Foram utilizadas sementes secas e trituradas (teor de óleo de 31,5%), relação molar óleo:álcool de 1:135, NaOH 0,1 M em metanol anidro, a 40°C durante 3 horas. Nestas reações foi utilizado éter de petróleo como co-solvente em relação volumétrica com o metanol, de 3:1. Foram obtidas conversões de 98% e rendimentos em ésteres de 99%. [QUIAN, et al., 2008]

A reação de transesterificação do óleo de girassol com metanol numa razão molar metanol:óleo de 6/1 e concentração de catalisador homogêneo de 1%, numa temperatura de 65°C foi estudada por Vicente e colaboradores. Os catalisadores homogêneos utilizados foram

NaOCH₃, KOCH₃, NaOH, KOH e apresentam conversões em biodiesel metílico de 98%, 97%, 85% e 90%, respectivamente.

Apesar das conversões elevadas, houve considerável perda de biodiesel metílico devido à dissolução dos mesmos no glicerol e à saponificação do triglicerídeo [VICENTE et al., 2004].

As especificações exigidas em relação à matéria-prima para reações promovidas por catalisadores básicos estimularam os pesquisadores a procurar novos catalisadores, como alternativa para facilitar o processo e diminuir os custos de fabricação. Nesse contexto, metodologias baseadas em reações catalisadas por ácidos respondem bem a essas expectativas, já que não são prejudicadas pela presença de ácidos graxos livres [SCHUCHARDT et al., 1998].

3.6.2 Catálise Ácida

Os processos de transesterificação via catálise ácida homogênea (líquida) ainda não tem a mesma popularidade para aplicações industriais como o processo via catálise básica. A razão principal para isso é o fato da catálise ácida homogênea ser muito mais lenta do que a catálise básica homogênea, embora apresente a vantagem do catalisador ácido não ser afetado pela presença de ácidos graxos livres (FFA) no óleo. Os catalisadores ácidos podem catalisar tanto a esterificação quanto a transesterificação. É uma grande vantagem os catalisadores ácidos poder produzir biodiesel diretamente da alimentação de lipídeos de baixo custo, associados geralmente à concentração elevada de FFA (óleo de cozinha usado tem geralmente 6% peso de FFA). Atualmente, acredita-se que a produção de biodiesel por catálise ácida possa competir economicamente com a produção por catálise básica [MARCHETTI et al., 2007].

As etapas da reação de transesterificação via catálise ácida, mostradas na **Figura 7**, indicam que a etapa principal é a protonação do oxigênio da carbonila, o que aumenta a eletrofilicidade do átomo de carbono adjacente, tornando-o mais suscetível ao ataque nucleofílico [SCHUCHARDT et al., 1998].

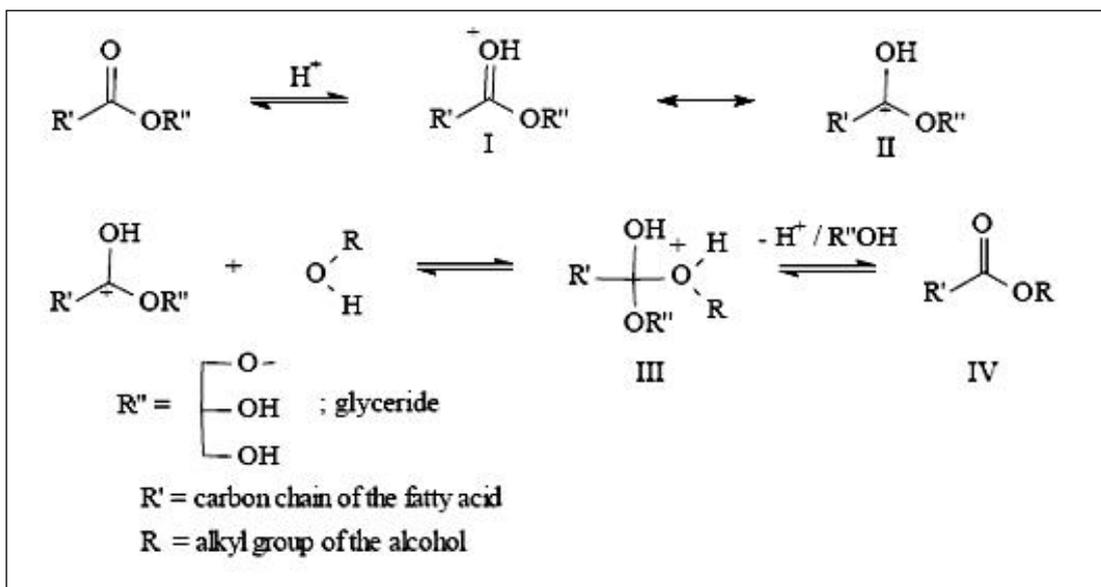


Figura 7. Mecanismo de transesterificação de óleos vegetais via catálise ácida [SCHUCHARDT et al., 1998].

Para sistemas via catálise ácida, o ácido sulfúrico tem sido o catalisador mais investigado, mas outros ácidos, tais como os heteropoliácidos do tipo Keggin (HPA) e os ácidos organossulfônicos também foram usados por diferentes grupos de pesquisa [MORIN et al., 2007].

Apesar da catálise ácida ser ativa para esse tipo de reação, superando as limitações dos catalisadores alcalinos, quando empregados com óleos ricos em ácidos graxos livres, possui os mesmos inconvenientes inerentes aos catalisadores homogêneos [MELERO *et al.*, 2009] como por exemplo: a maior produção de resíduos oriundos da neutralização do catalisador; a impossibilidade de reutilização; e, a dificuldade de separação e purificação dos produtos, resultando num maior número de etapas e em um processo com alto custo na produção do biodiesel [VICENTE *et al.*, 2004].

O ácido p-toluenossulfônico foi usado por Soldi (2006) em reações de transesterificação do óleo de soja com o álcool etílico, sendo empregada uma razão molar álcool:óleo de 20:1, concentração de catalisador de 5 mol% a 75°C. Após 3 horas de reação foram obtidos 87% de conversão em éster etílico [SOLDI, 2006].

Reações de transesterificação de óleo de colza com etanol em presença de (HPA) como ácido de Bronsted homogêneo, foram estudadas por Morin e colaboradores. Sob pressão atmosférica e 358K de temperatura, a conversão em biodiesel metílico foi menor do que 5%, mostrando que o APTS é um catalisador mais

indicado para reações de transesterificação com etanol [MORIN et al., 2007].

Recentemente, Di Serio e colaboradores utilizaram o APTS como catalisador homogêneo na transesterificação do óleo de soja com metanol em uma razão molar metanol:óleo de 12/1 e temperatura de 180°C, obtendo-se um rendimento de 29% em 40 minutos de reação e 48% em 60 minutos de reação [DI SERIO et al., 2008].

3.7 Catálise Heterogênea

Para minimizar os problemas apresentados na catálise homogênea, outras metodologias alternativas têm sido estudadas, como por exemplo, o uso de catalisadores heterogêneos. Estes são promissores para a substituição de catalisadores homogêneos, por contornarem problemas como reutilização, separação, redução do número de etapas de purificação dos produtos, além da viabilidade de produção de biocombustíveis por processo contínuo em reatores de leito fixo [CORDEIRO *et al.*, 2011].

A principal limitação encontrada no uso de catalisadores heterogêneos é que eles são, em geral, menos ativos que os catalisadores homogêneos, pois somente os sítios na superfície estão acessíveis aos reagentes. Além disso, pode haver desativação dos sítios ativos seja por uma sinterização (aglomeração das partículas) ou deposição de resíduos carbonáceos. Em função disso, a catálise heterogênea geralmente necessita de condições experimentais mais severas ou tempos reacionais maiores para alcançar conversões similares às obtidas via catálise homogênea [LEUNG *et al.*, 2010].

Em 2004, Suppes e colaboradores utilizaram a zeólita ETS -10 a 10% m/v como catalisadores heterogêneos em reações de transesterificação com óleo de soja em uma razão molar metanol:óleo de 6:1. A conversão obtida foi superior a 80%.

Xie e Li, estudaram a reação de transesterificação do óleo de soja com metanol, usando o KI/Al₂O₃, KI/ZrO₂, KI/ZnO como catalisadores básicos heterogêneos. As condições reacionais empregadas foram: razão molar metanol:óleo de 15/1, 2% de catalisador em seis horas de reação. As conversões em biodiesel metílico estão apresentadas na Tabela 2.4 [XIE & LI, 2006].

Catalisadores básicos heterogêneos como KF/ZnO, KOH/ZnO, K₂CO₃/ZnO foram avaliados em reações de transesterificação do óleo de soja por Huang e XIE. As condições

reacionais empregadas foram: razão molar metanol/óleo de 10/1, temperatura de refluxo e nove horas de reação. As conversões em biodiesel metílico foram respectivamente 87%, 82% e 74% [XIE & HUANG, 2006].

Yang e Xie avaliaram a atividade catalítica do óxido de zinco dopado com metal alcalino terroso em reações de transesterificação com o óleo de soja. Com a concentração do catalisador a 5% p/p e uma razão molar metanol:óleo de 12:1 foi obtida uma conversão de 94,7% [YANG & XIE, 2007].

Liu e colaboradores estudaram reações de transesterificação de gordura de frango com metanol utilizando catalisador básico heterogêneo derivado da hidrotalcita. Após 8 horas de reação a 120°C, foram obtidos 93% de conversão em biodiesel metílico [LIU et al., 2007].

Park e colaboradores em 2008 estudaram o WO₃/ZrO₂ como catalisador heterogêneo em reações de transesterificação de óleos usados, onde foi utilizado processo contínuo. Foram obtidos 70% de conversão de biodiesel puro em 140 horas de reação [PARK et al., 2008].

Liu e colaboradores estudaram reações de transesterificação do óleo de soja com 8% de CaO (catalisador sólido básico). Foi empregada uma razão molar de 12/1 a 65°C. Obtiveram uma conversão de 95% em três horas de reação [LIU et al., 2008].

Nos trabalhos apresentados os teores de biodiesel ficaram entre 60 a 90%, porém em sua maioria, ou as temperaturas utilizadas foram altíssimas ou o tempo de reação foi grande. Já a zeólita ETS-10 e o óxido de zinco mostraram altas conversões em condições reacionais razoáveis.

3.8 Catalisadores

Catalisadores são substâncias químicas que aceleram a velocidade de uma reação, diminuindo sua energia de ativação, sem serem consumidos no processo. Podem ser subdivididos em homogêneos e heterogêneos. Os catalisadores homogêneos encontram-se dispersos na mesma fase que os reagentes, formando uma mistura homogênea, enquanto os catalisadores heterogêneos encontram-se numa fase separada, formando uma mistura heterogênea. Neste caso, a reação química ocorre na interface entre as fases envolvidas e a velocidade será, em princípio, proporcional à área do catalisador [FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989].

Como dito anteriormente as reações de transesterificação podem ser conduzidas com catalisadores homogêneos ou heterogêneos, tanto ácidos quanto básicos.

3.8.1 Catalisadores heterogêneos

Os catalisadores heterogêneos tornaram possível muitas transformações na produção da química fina. Dentre as mais importantes encontram-se [BLASER,2000]:

- Hidrogenação de sistemas aromáticos;
- Metátese de olefinas;
- Redução de cloretos de arila (redução de Rosenmund);
- Hidrogenação seletiva de alcinos a cis olefinas;
- Alquilação redutora de aminas com compostos carbonilados;
- Hidrogenação-acilação de nitroarenos a acilanilinas;
- Alquilação direta de aminas com álcoois via seqüência de desidrogenaçãocondensação-hidrogenação.

Os catalisadores heterogêneos foram importantes também na substituição de reagentes problemáticos ou até tóxicos [BLASER, 2000], como:

- Alquilação de aminas aromáticas com álcoois, em vez de halogenetos de alquila (diminuição da produção de sal).
- Utilização de H_2 , em vez de metais, hidretos metálicos ou sulfitos.
- Utilização de H_2O_2 ou de O_2 , em vez de óxidos metálicos ou perácidos.
- Ácidos ou bases sólidas em substituição às bases e ácidos solúveis.

Quando comparados aos catalisadores básicos homogêneos, os catalisadores ácidos heterogêneos, empregados na obtenção de biodiesel, não produzem sabão pela neutralização dos ácidos graxos livres. Dessa maneira com o intuito de substituir os catalisadores homogêneos pelos catalisadores heterogêneos, as indústrias têm investido em tecnologias mais limpas e seguras, de forma a diminuir os problemas causados pelo uso de catalisadores homogêneos [PINTO et al., 2005].

A crescente preocupação com o meio ambiente, associada à manipulação necessariamente cuidadosa e à corrosão causada pelos catalisadores homogêneos têm estimulado o desenvolvimento de aplicações alternativas na catálise. Nesse sentido muitos esforços têm sido aplicados na pesquisa de catalisadores ácidos sólidos (heterogêneos), mais

seletivos, seguros, ambientalmente amigáveis, regeneráveis e reutilizáveis, que não tenham de ser eliminados ao final do processo [REZENDE, 2006].

Para que a catálise heterogênea seja mais viável é imprescindível escolher um catalisador seletivo, ativo, estável em relação às condições térmicas do processo e à natureza do substrato, suficientemente resistente ao atrito, que apresente vida útil longa e que possa ser regenerado facilmente.

Dos catalisadores industriais somente uma pequeníssima minoria é constituída de uma substância pura. Como exemplo, temos: platina para hidrogenação, óxido de cobre para desidrogenação, alumina para desidratação etc.

A maioria, porém, tem na sua composição outros constituintes, em pequenas concentrações, que conferem ao catalisador maior estabilidade térmica, seletividade ou atividade. Outros catalisadores são depositados sobre materiais geralmente inertes (suportes) que lhe conferem maior resistência mecânica ou, ainda, permitem uma distribuição homogênea de um componente ativo caro sobre uma grande superfície de um material barato.

Chamamos de suporte de catalisador a um material que constitui a maior parte do catalisador e que serve de base, suporte ou ligante do constituinte ativo, mas que, por si só, possui pequena ou nenhuma atividade em relação à reação considerada .

Os suportes apresentam diversas funções importantes. Algumas dessas funções estão relacionadas abaixo [FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989].

- a) Produzir maior área exposta para o agente ativo, e portanto, maior atividade catalítica quando o agente tem baixa área de superfície;
- b) Aumentar a estabilidade do catalisador;
- c) Proteger o catalisador de venenos.

O suporte empregado pode afetar o desempenho do catalisador e o número de variáveis para a sua escolha é grande, independente de sua origem, natural ou sintética. Em função das características apresentadas, pode-se especificar os fatores e propriedades físico-químicas que devem ser consideradas para a escolha de um suporte catalítico [32]:

- área específica;
- porosidade;
- estrutura;
- tamanho de partícula; e
- estabilidade durante as condições de reação.

O custo do processo na produção de biodiesel diminui quando se usam catalisadores heterogêneos como zeólitas, resinas de troca iônica e outros, pois estes reduzem de forma significativa o número de etapas de purificação do produto, e podem ser reutilizados [FUKUDA *et al.*, 2001].

A utilização de catalisadores heterogêneos no processo de transesterificação necessita de aprimoramento, a fim de que sejam contornadas ou ao menos minimizadas algumas desvantagens que apresentam. Uma destas desvantagens é o fato de os catalisadores heterogêneos apresentarem baixa velocidade reacional inicial, quando comparados com os catalisadores homogêneos. Isso é resultado das várias fases que surgem no processo, devido ao fato de os óleos vegetais e álcoois não serem miscíveis, formando um sistema bifásico. Com a introdução dos catalisadores sólidos o sistema torna-se trifásico álcool:óleo:catalisador. Essa baixa velocidade reacional é proveniente principalmente da dificuldade de difusão dos reagentes através dos poros do catalisador [REZENDE *et al.*, 2005].

Podem ser citados como catalisadores utilizados na catálise heterogênea: zeólitas (SUPPES *et al.*, 2004; MARTÍNEZ *et al.*, 2011; SUPAMATHANON *et al.*, 2011), zircônias (SUNITA *et al.*, 2008; GARCIA *et al.*, 2008), resinas de troca iônica (REZENDE *et al.*, 2005; REZENDE *et al.*, 2008; SOLDI *et al.*, 2009), óxidos de metais alcalinos terrosos (LIU, X. *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2008; PATIL *et al.*, 2011; KOBERG e GEDANKEN, 2012; CHEN *et al.*, 2012), sais metálicos suportados em aluminas convencionais (D'CRUZ *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2008; TONETTO e MARCHETTI, 2010) e aluminas mesoporosas (VERZIU *et al.*, 2009; BOTA *et al.*, 2010a e b), sais metálicos suportados em sílicas mesoporosas (LI e RUDOLPH, 2008; ABDULLAH *et al.*, 2009; SUN *et al.*, 2010, GALVÃO *et al.*, 2012), entre outros (SUAREZ *et al.*, 2009; DABDOUB e BRONZEL, 2009; CORDEIRO *et al.*, 2011).

3.9 Resinas Sulfônicas

A utilização de trocadores iônicos como catalisadores em diversos sistemas reacionais tem sido amplamente estudada devido às diversas vantagens associadas ao uso desse tipo de material. A natureza particulada das resinas de troca iônica permite combinar os benefícios químicos da catálise homogênea com os benefícios físicos e mecânicos da catálise

heterogênea. Assim como os ácidos fortes, as resinas têm elevada reatividade. Os efeitos da matriz polimérica conferem uma maior seletividade reduzindo, e podendo até eliminar, reações laterais indesejáveis [YADAV & KULKARNI, 2000].

Em uma definição geral, trocadores iônicos são ácidos ou bases insolúveis que quando convertidos a sais permanecem insolúveis. Dessa forma, uma grande variedade de compostos pode ser classificada como trocadores iônicos [SOUZA,2002].

Um dos principais componentes dessa classe de materiais é o copolímero à base de estireno e divinilbenzeno, contendo grupos iônicos ligados à cadeia polimérica. Dentre esses copolímeros, destacam-se os que apresentam grupos sulfônicos ligados quimicamente à matriz. Tais materiais, comumente chamados de resinas de troca iônica, apresentam uma concentração relativamente alta de sítios ácidos quando comparados aos catalisadores sólidos ácidos comumente utilizados [RHODES et al., 1999].

O termo resina macroporosa refere-se a um tipo de material cujas partículas poliméricas apresentam uma estrutura porosa permanente, que existe mesmo sem a presença de um solvente. Apesar do nome, o termo não define o tamanho dos poros. Segundo Sherrington uma resina macroreticular é aquela produzida por uma copolimerização em suspensão, em que um dos monômeros é multifuncional e na qual a presença de um agente porogênico, isto é, um diluente inerte, misturado em quantidade apropriada aos comonômeros leva à separação de fase ou precipitação do polímero reticulado, isto é, poroso. Para altos graus de conversão da reação de polimerização cada partícula polimérica é composta de uma fase polimérica reticulada e uma fase descontínua contendo o agente porogênico, sendo que a última serve de modelo para a estrutura porosa da partícula (**Figura 8**). [SHERRINGTON,1998].

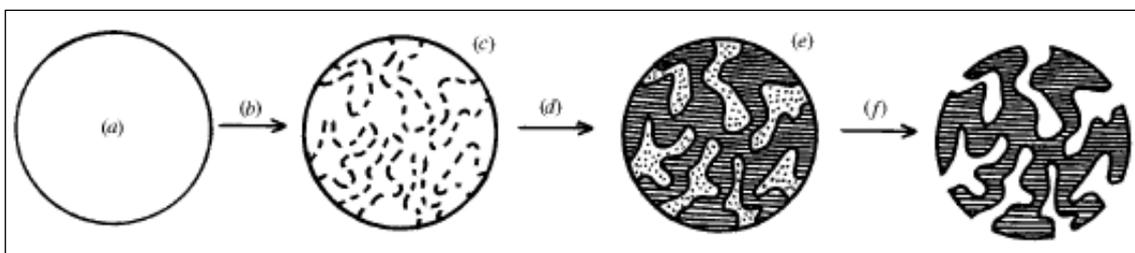


Figura 8. Ação do agente porogênico na formação da morfologia em uma resina macroporosa:

(a) solução homogênea de monômero(s), agente reticulante (monômero multi-funcional) e agente porogênico; (b) polimerização; (c) formação do reticulado polimérico; (d) início da separação de fase entre polímero e agente

porogênico; (e) fase do agente porogênico serve como modelo para os poros; (f) remoção do agente porogênico resulta na estrutura porosa [SHERRINGTON, 1998].

As resinas de troca iônica, conhecidas na literatura como IERs “ionexchange resins”, são macromoléculas orgânicas, inertes às condições de reação empregadas, que atuam como suporte para as moléculas do substrato nelas ancoradas e possuem regiões definidas de alta reatividade química, denominadas sítios ativos. Atualmente, as resinas de troca iônica formam a base da maioria dos suportes mais empregados na catálise heterogênea [MARQUARDT & EIFLERLIMA, 2001].

Essas resinas contêm um grupo iônico na matriz polimérica que pode ser positivo ou negativo, fazendo com que sejam capazes de trocar ânions ou cátions, respectivamente. As resinas catiônicas possuem carga negativa na matriz polimérica e interagem com prótons ou outros cátions e as resinas aniônicas possuem cargas positivas e interagem com íons hidroxilas ou outros ânions. A classificação das resinas pode ser feita conforme a força ácida ou básica dos grupos ionizáveis que estão ligados covalentemente à estrutura polimérica, podendo ser classificadas da seguinte forma: resinas catiônicas fortemente ácidas; resinas catiônicas fracamente ácidas; resinas aniônicas fortemente básicas ou resinas aniônicas fracamente básicas [KOUZU *et al.*, 2011].

Dentre os grupos básicos mais usados encontram-se os sais de amônio quaternário, que produzem resinas de troca aniônica fortemente básicas, e as aminas, que produzem resinas de troca aniônica fracamente básicas (KOUZU *et al.*, 2011). Dentre os grupos ácidos, o grupo ácido sulfônico e grupo ácido carboxílico são os mais encontrados em resinas fortemente e fracamente ácidas, respectivamente.

O desenvolvimento tecnológico da utilização desses materiais como trocadores iônicos, despertou paralelamente o interesse pelo estudo da aplicação de resinas sulfônicas como catalisadores. Isso ocorreu devido às diversas vantagens provenientes do uso desse tipo de material em relação aos compostos empregados na catálise convencional [SOUZA, 2002].

Tesser e colaboradores desenvolveram um estudo sobre reações de transesterificação/esterificação onde utilizaram uma mistura de óleo de soja (41,7%) e ácido oléico (58,3%). A resina de troca iônica utilizada foi a Relite CFS. Os autores obtiveram uma conversão de 85% [TESSER *et al.*, 2005].

Shibasaki-kitakawa e colaboradores utilizaram PK 208 (resina de troca catiônica) como catalisador heterogêneo em reações de transesterificação da trioleína com etanol em sistema contínuo. Não houve formação significativa de oleato de etila [SHIBASAKI-KITAKAWA et al., 2007].

Catalisadores básicos heterogêneos como A26 (resina polimérica com QN+OH-) e QN+OH- /SiO₂ (sal orgânico de amônio quaternário suportado em sílica gel), foram analisados por Liu e colaboradores em reações modelo de transesterificação com triacetato de glicerila e metanol, a 60°C e uma razão molar metanol:triacetato de glicerila de 6/1. A quantidade de catalisador empregada foi de 0,25g/30ml. Foram obtidas conversões de 65% para a A26 e 55% para o QN+OH-/SiO₂ [LIU et al., 2007].

Uma propriedade importante das resinas sulfônicas como catalisador é que, devido às características da matriz polimérica, reações em meio aquoso ou não aquoso, polar ou apolar e sob altas pressões, podem ser convenientemente catalisadas [SOUZA, 2002]. Essa é uma característica ausente nos processos catalíticos homogêneos. Além disso as resinas sulfônicas possuem a vantagem de operar em larga escala de pH, enquanto os óxidos inorgânicos são solúveis em meio altamente ácido ou básico [MALSHE & SUJATTA, 1997].

Os catalisadores poliméricos de um modo geral, podem ser usados em temperaturas até um limite em torno de 125°C, durante longos períodos. Entretanto, durante um tempo longo, acima de 150°C, pode ocorrer degradação dos grupos ativos. Essa baixa estabilidade térmica, em alguns casos, é considerada a maior desvantagem do uso de catalisadores poliméricos nas reações catalíticas. Recentemente têm sido conduzidos estudos no sentido de aumentar a estabilidade térmica desses catalisadores [HAMER & SUN, 2001].

3.9.1 Polimerização

No final da década de 50, uma nova técnica de polimerização foi desenvolvida para produzir resinas de estireno-divinilbenzeno contendo poros no estado seco [SHERRINGTON, 1982; OKAY, 2000; DURIE et al, 2002]. Essa nova técnica envolve a polimerização em suspensão de mistura de monômeros na presença de diluentes inertes (agente formador de poros). As características morfológicas desses suportes são controladas pelas variáveis do processo de polimerização.

O estireno e o divinilbenzeno (DVB) estão entre os monômeros mais empregados na preparação de suportes poliméricos sólidos, pois foi constatado que o poliestireno reúne muitos dos requisitos necessários para que um material polimérico possa ser utilizado como suporte de catalisadores e reagentes. Dentre as vantagens desses materiais está o fato de o estireno ser um monômero relativamente barato e de fornecimento abundante. Além disso, os copolímeros possuem excelente resistência física e não sofrem degradação facilmente por oxidação, por hidrólise ou térmica. Os anéis aromáticos podem reagir com inúmeros reagentes, e pelo menos um grupo ativo pode ser introduzido em cada anel aromático, dando origem, assim, a altas capacidades de troca [SAJJADI et al.,1996].

O poliestireno-divinilbenzeno é formado pela polimerização em suspensão do estireno em presença de divinilbenzeno. A estrutura de uma matriz sulfonada constituída de cadeias de poliestireno interligadas por divinilbenzeno (PS-DVB) se encontra ilustrada na **Figura 9**.

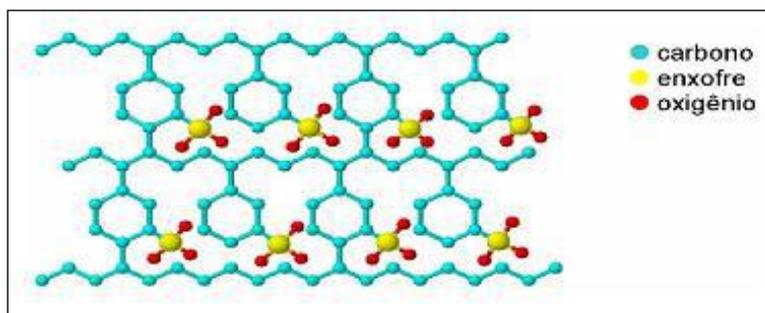


Figura 9. Estrutura de uma matriz polimérica sulfonada constituída de estireno e divinilbenzeno [REZENDE,2006].

Em geral, as reações de polimerização em suspensão são reações via radicais livres. Assim, a fase orgânica para obtenção das resinas macrorreticuladas é constituída pelo(s) monômero(s), pelo agente reticulante (monômero multifuncional), pelo agente porogênico (diluente inerte) e um iniciador de polimerização capaz de gerar radicais livres, normalmente por cisão homolítica de alguma ligação a altas temperaturas. A fase aquosa contém normalmente um estabilizador de suspensão em baixas concentrações, de forma geral um polímero solúvel em água, que evita a coalescência das gotículas da fase orgânica. A suspensão é mantida estável por agitação contínua durante a reação de polimerização propriamente dita (**Figura 10**).[SHERRINGTON,1998;COUTINHO & RABELO,1998]

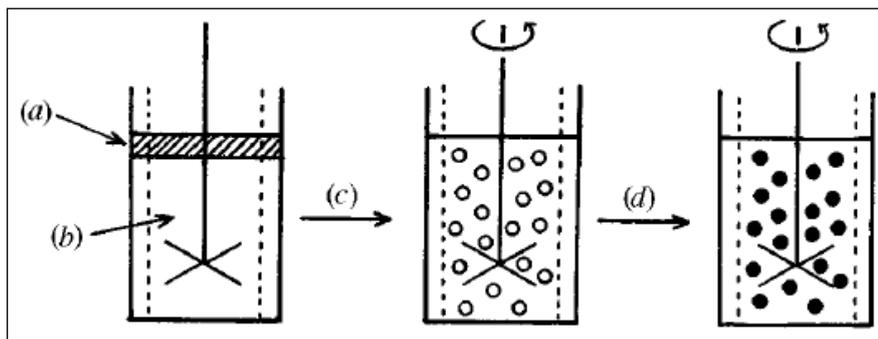


Figura 10. Representação esquemática de uma polimerização em suspensão: (a) fase orgânica (monômeros, agente porogênico, iniciador); (b) fase aquosa contendo estabilizador de suspensão; (c) cisalhamento para obtenção de gotículas de fase orgânica suspensas na fase aquosa; (d) polimerização, normalmente a altas temperaturas, formando partículas poliméricas rígidas[SHERRINGTON,1998]

Durante o processo de polimerização as gotas suspensas colidem umas com as outras e coalescem sob a forma de gotas maiores que são rapidamente redivididas em outras menores. Sob essas condições, o sistema reacional está em estado de equilíbrio dinâmico e permanece aparentemente estável sob agitação contínua[BLASER,2000; ARSHADY & LEDWITH, 1983]. A agitação mecânica tem que ser forte o bastante para manter o monômero na forma de gotículas, que são convertidas lentamente de um estado líquido de alta mobilidade para uma mistura altamente viscosa e, finalmente, para uma partícula de polímero dura denominadas pérolas ou esferas.[MACHADO *et al.*, 2007; MANO & MENDES, 1999].

3.9.2 Sulfonação

Na área de catálise heterogênea, o termo resina se refere à espécie que, sendo constituída de longas cadeias poliméricas interligadas por ligações cruzadas (“crosslinking”), apresentam estrutura tridimensional, insolúvel e porosa, a qual é denominada matriz polimérica. A capacidade de trocar íons surge quando são introduzidos grupos funcionais adequados no suporte polimérico [SOLDI, 2006].

A introdução de grupos funcionais na matriz polimérica pode ser conseguida de duas formas:

- monômeros contendo os grupos funcionais desejados (ou grupamentos precursores desses grupos funcionais) são diretamente polimerizados; ou

- o suporte polimérico pode ser previamente preparado e o grupo funcional introduzido posteriormente, por modificação química do suporte polimérico [MOLINARI et al., 1979; HAMER & SUN, 2001].

A **Figura 11** mostra a sulfonação de um suporte constituído de poliestireno reticulado com divinilbenzeno, onde os anéis aromáticos presentes no copolímero insolúvel PS-DVB são sulfonados por meio de reação com ácido sulfúrico concentrado, na presença de 1,2-dicloroetano. A função do solvente clorado é expandir a matriz polimérica permitindo, assim, que a superfície interna também seja sulfonada. Essa reação de sulfonação é um exemplo de preparação de espécies suportadas por meio de modificação química do copolímero-base (suporte polimérico). As condições de sulfonação podem propiciar a preparação de catalisadores com propriedades catalíticas diferenciadas [COUTINHO et al., 2001].

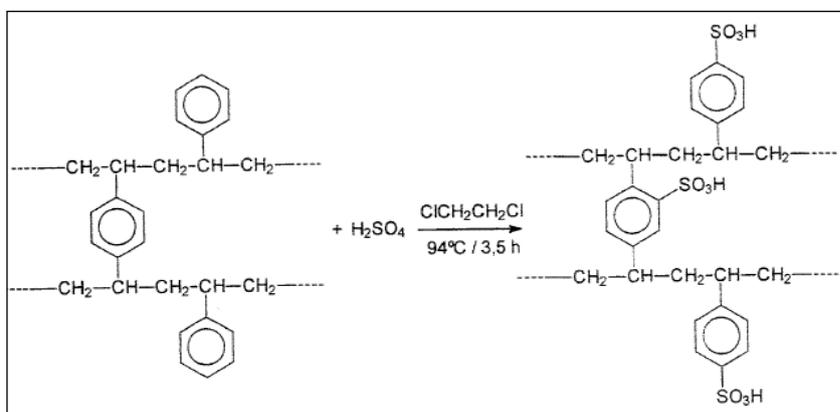
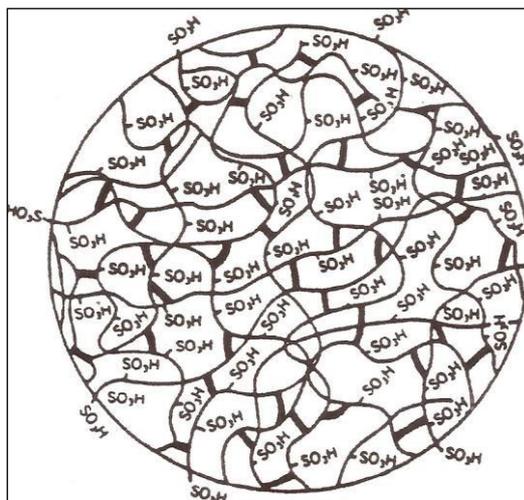


Figura 11. Sulfonação de uma matriz polimérica constituída de poliestireno e divinilbenzeno. [COUTINHO et al., 2001].

A maior parte dos grupos funcionais introduzidos na matriz polimérica se concentra no interior da pérola de resina, como mostra a **Figura 12**. Este fato faz com que as resinas possam ser manuseadas sem perigo para o operador, pois apesar da equivalência com ácidos minerais fortes, as resinas são menos oxidantes e corrosivas, já que a maior parte dos sítios catalíticos se localiza no interior das pérolas do material [SOLDI, 2006].



Poliestireno _____ Divinilbenzeno **—————**

Figura 12. Representação de uma resina catiônica sulfonada[SOLDI, 2006].

3.9.3 Estrutura Porosa de Resinas Poliméricas

As características morfológicas dos suportes são controladas pelas variáveis do processo de polimerização. Entre as características morfológicas que influenciam a atividade do catalisador sulfônico imobilizado em polímero estão a área específica, o volume de poros, o diâmetro médio de poro e o inchamento percentual nas condições reacionais.

O mecanismo de formação da estrutura morfológica independe da estrutura química dos monômeros. Ele é influenciado acentuadamente pelas condições de síntese: características do agente formador de poro, seja ele um diluente ou um diluente combinado com um polímero, grau de diluição dos monômeros, teor do agente de reticulação, temperatura, etc.

Li Lu e colaboradores polimerizaram estireno e divinilbenzeno com o objetivo de obter microesferas porosas para adsorção e liberação de analitos. Para a síntese de microesferas com tamanhos uniformes é necessário controle de velocidade de agitação, pois é a ela que se deve o balanço contínuo entre a quebra das gotas da fase orgânica e sua coalescência durante a polimerização. Alta velocidade de agitação mecânica e dispersão foram empregadas para obter microesferas com os tamanhos desejados, porém, se velocidades de agitação muito altas são empregadas, pode ocorrer a quebra das partículas esféricas

sólidas. Observaram então que em velocidades mais altas de agitação foram capazes de formar microesferas de menor tamanho. [LI LU et al, 2006].

A porosidade de copolímeros reticulados com DVB obtidos por polimerização em suspensão, que são os principais precursores de resinas de troca iônica usadas como catalisadores ácidos heterogêneos, é controlada pelo grau de reticulação e pela adição de um solvente à fase orgânica.

Na presença do agente porogênico mais cedo ou mais tarde ocorrerá a precipitação do polímero, que poderá ocorrer antes ou depois da macrogelação. Em ambos os casos, ocorrerá formação de um sistema de partículas gelificadas ou micropérolas dentro de cada microesfera. Estas micropérolas também têm forma aproximadamente esférica, uma vez que esta representa a forma de mais baixa energia superficial. Ou seja, cada microesfera é constituída por uma infinidade de partículas gelificadas, cuja estrutura molecular é muito similar àquela da microesfera como um todo. Os poros permanentes são formados pelos intrincados espaços entre estas partículas gelificadas (**Figura 13**). [SHERRINGTON, 1998; TEIXEIRA, et al., 2001; KUN & KUNIN, 1968].

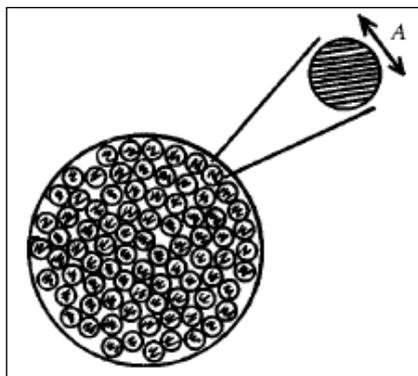


Figura 13. Representação esquemática de uma microesfera, mostrando as partículas gelificadas individuais [SHERRINGTON, 1998]

O grau de conversão da polimerização no qual a separação de fases ocorre, irá determinar a área específica e o tamanho dos poros das microesferas. Tanto a natureza do agente porogênico como a sua proporção, assim como o grau de reticulação, são os principais fatores que determinam em que momento ocorrerá separação de fases entre o polímero e o agente porogênico. Quando a separação de fases ocorre tem-se uma fase polimérica contendo ainda monômero(s) e agente reticulante e uma fase do agente porogênico que também contém

monômero(s) e agente reticulante dissolvidos. O polímero formado deste momento em diante é responsável pela ligação entre as partículas gelificadas individuais.

Quando o agente porogênico tem boa compatibilidade com o polímero em formação, este permanecerá solvatado até altos graus de conversão da polimerização e, quando a separação de fases finalmente ocorrer, haverá formação de relativamente pouco polímero após a separação de fases. Desta forma microesferas com grande área específica e poros pequenos são obtidas. Quando é utilizado um agente porogênico, que induz separação de fases para graus de conversão da polimerização bem mais baixos, uma quantidade muito maior de polímero é formada após a separação de fases que, além de ligar as partículas gelificadas individuais, causa também o preenchimento dos poros menores. Desta forma microesferas com baixa área específica e poros grandes são obtidas.

A interação entre o polímero e o solvente pode ser prevista pelo parâmetro de solubilidade (δ) de ambos. Esse parâmetro é relacionado com 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 [DURKEE *li*, 2004], conforme representado na **Equação 1**.

Equação 1

$$\delta = (\Delta E^{\circ}_i/V_i)^{1/2}$$

Onde:

ΔE°_i = Energia de vaporização do líquido

V_i = Volume Molar

$\Delta E^{\circ}_i/V_i$ = Densidade de energia coesiva

A comparação entre os valores de δ de um polímero e de um solvente pode ser usada para prever a solubilidade ou o inchamento do polímero naquele solvente. Quanto menor a diferença entre os parâmetros de solubilidade do solvente e do polímero, maior será a solubilidade ou o inchamento do polímero nesse solvente. Quando a diferença entre os parâmetros de solubilidade do solvente e do polímero é próxima de zero, há uma grande afinidade entre ambos e o solvente é chamado de bom. Quando a diferença é próxima de 1,5,

o solvente é considerado intermediário e quando a diferença é maior que 3,0, considera-se um mau solvente, pois esse apresenta baixa afinidade termodinâmica pelo polímero[DURKEE II, 2004].

A caracterização da estrutura porosa destes materiais pode ser feita de diversas formas. Desde que amostras de mesma composição química sejam comparadas, o volume de poros pode ser verificado a partir da densidade, uma vez que amostras com maior densidade possuem estruturas menos porosas. Além dos valores de densidade, os valores de área específica, também podem ser utilizados como parâmetro, pois quanto maior a área específica, maior será o volume dos poros.[REZENDE,et al..2005].

Coutinho e Rabelo observaram que para microesferas de poli(estireno-co-divinilbenzeno), obtidas utilizando como agente porogênico uma mistura de tolueno e heptano, o volume total de poros aumentou e a densidade diminuiu com o aumento do teor de heptano na mistura de diluentes e com o aumento do grau de diluição dos monômeros. Com até 25% de heptano na mistura de solventes, as microesferas apresentaram baixos volumes de poros e transparência ótica, quando o grau de diluição dos monômeros variou entre 60 e 200%. Por outro lado, resinas preparadas com teor de heptano igual ou superior a 85% apresentaram-se macroporosas para todos os graus de diluição investigados.[COUTINHO & RABELO,1992].Em um estudo posterior, Coutinho et al. observaram que a maior área específica foi obtida quando uma mistura de 30% em volume de tolueno e 70% em volume de heptano foi utilizada como agente porogênico e quando o grau de diluição dos monômeros foi de 150%. [COUTINHO,et al.,2002].

A estrutura porosa das resinas de troca iônica influencia fortemente sua capacidade de inchar quando em contato com o meio reacional. Para as resinas do tipo gel a acessibilidade aos sítios ativos depende fortemente do inchamento da estrutura polimérica. Por outro lado, as resinas de troca iônica macroporosas possuem porosidade independente do inchamento, ou seja, os poros permanecem abertos mesmo no estado seco. Logo, as resinas macroporosas inchadas apresentam quase todos os sítios ativos acessíveis.

Pepper e colaboradores mostraram que, para copolímeros S-DVB convencionais o grau de inchamento diminui drasticamente com o aumento do conteúdo de DVB na região de baixos graus de ligações cruzadas,mostrando que o inchamento de copolímeros altamente reticulados é pouco sensível ao aumento do teor de DVB [PEPPER,1951;REICHENBERG,1955]Quando um polímero reticulado é produzido na

presença de um diluente solvatante, a estrutura final fica mais expandida e com maior capacidade de inchamento.

Lloyd e Alfrey mostraram que o aumento do grau de diluição dos monômeros produz um aumento da capacidade de inchamento de polímeros reticulados. A baixos graus de ligações cruzadas, o inchamento dos polímeros em diferentes solventes depende da interação polímero-solvente enquanto que a altos graus de ligações cruzadas, o inchamento no equilíbrio é independente da interação polímero-solvente. [LLOYD & ALFREY, 1962].

Foi proposto então que a retenção de um bom solvente por copolímeros macroporosos é um resultado de três contribuições:

- preenchimento dos macroporos
- expansão dos macroporos
- inchamento dos núcleos poliméricos

Por sua vez, o inchamento da resina define outra característica importantíssima do material, que é a sua capacidade de troca iônica. Essa pode ser definida como o total de sítios ativos na forma ácidas (hidrogenada) disponíveis para atuar como centro catalítico e é igual à soma dos sítios da superfície externa da partícula, da superfície interna dos poros e dos sítios no interior da matriz, sendo frequentemente relacionada com a massa seca do trocador catiônico [LEHTO & HARJULA, 1995].

Jerábek e colaboradores estudaram a morfologia das resinas de troca iônica e seu efeito na cinética de uma reação de esterificação. Foram realizados experimentos utilizando ácido esteárico com metanol, usando como catalisador uma resina do tipo gel (Amberlyst BD200) e outros polímeros sulfonados macroporosos. Observou-se que alterações na morfologia dos catalisadores podem influenciar tanto a acessibilidade aos sítios ativos, quanto o seu mecanismo de ação. Portanto, um bom entendimento desses efeitos podem ajudar a otimizar catalisadores específicos para determinados processos [JERABEK *et al.*, 2010].

Apesar de ser pouco estudado, o poli(DVB), por ser um polímero totalmente reticulado, pode apresentar valores de área específica bastante altos. Além disso, sua estrutura porosa pode ser controlada de acordo com o tipo e a quantidade de um solvente inerte adicionado ao meio da polimerização.

O teor de ligações cruzadas dessas matrizes tem uma influência acentuada sobre o seu comportamento como catalisador polimérico.

4. MATERIAIS E 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 Benzoico:** 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 após purificação.
- **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: Hoescht; grau de pureza: PA; especificação: grau de hidrólise 89%; 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 utilizados, neste trabalho, os equipamentos descritos a seguir:

- **Balança Analítica:** Marte, Mod. AY220
- **Banho Termostático:** HAAKE Fisons, Mod. DC-3
- **Centrífuga automática:** FANEM, Mod. 206-R
- **Conjunto de peneiras:** Laboratory Test SieveRetsch
- **Estufa:** FANEM, Mod. 306/1

- **Medidor de Área Específica:** Micromeritics, Mod. ASAP 2020
- **Motor de Agitação Mecânico:** IkaLabortechnik, Mod. RW-20
- **Peneirador Mecânico:** Retsch, Mod. AS200 basic

4.3 Metodologia

4.3.1 Síntese dos suportes à base de poli(DVB)

Os suportes esféricos de poli(DVB) foram sintetizados pela técnica de polimerização em suspensão aquosa, utilizando um balão de três bocas de fundo redondo acoplado a um agitador mecânico (IkaLabortechnik, Mod. RW-20) e a um condensador de bolas. O sistema foi posto sobre um banho de silicone, sendo esse aquecido por um banho termostático (HAAKE Fisons, Mod. DC-3). Essa aparelhagem é representada na **Figura 14**.



Figura 14. Aparelhagem utilizada na síntese do poli(DVB).

Primeiramente o monômero usado na síntese foi tratado para que ocorresse a retirada do inibidor de polimerização antes da preparação da fase orgânica. O monômero foi lavado com uma solução de NaOH 5 % m/v em funil de separação. Esta lavagem foi repetida até o momento em que foi observado que a coloração da fase aquosa se apresentou incolor. Em seguida, a fase orgânica foi lavada com água deionizada. O procedimento foi repetido até a

mudança do pH da fase aquosa de básico para neutro. O pH foi medido em papel indicador Universal indikator Merck. A fase aquosa foi descartada e a fase orgânica transferida para frasco e mantida no congelador.

Para a preparação da fase aquosa, foi utilizado o poli(álcool vinílico) (PVA) na concentração de 0,5 % m/v. O PVA foi dissolvido sob agitação magnética e com aquecimento brando durante 2 h. Foi adicionado, à fase aquosa, NaCl em concentração de 0,5 % m/v, mas este foi dissolvido à temperatura ambiente. As soluções depois de preparadas, foram transferidas para uma proveta graduada onde se completou o volume da fase aquosa com água deionizada.

Para a preparação da fase orgânica, foi utilizado o monômero DVB previamente purificado, uma mistura de solvente (tolueno ou heptano) em diferentes proporções e peróxido de benzoíla (BPO) como iniciador. Foi utilizado 0,3 mol de DVB, que foi convertido em volume. O volume da mistura de solventes foi igual a 1 ou 2 vezes o volume de monômero, ou seja, foram utilizadas diluições de 100 e 200%. A massa do iniciador peróxido de benzoíla (BPO) foi definida considerando-se seu número de mols igual a 1 % do número de mols do DVB. A quantidade de BPO e DVB foram as mesmas em todas as sínteses, assim como a razão fase aquosa/fase orgânica, que foi de 4:1.

A reação foi mantida por 30 horas. O sistema foi então desligado e o conteúdo do balão foi vertido sobre peneira de 400 mesh (38 μ m), para separação das pérolas do meio reacional. As pérolas obtidas foram transferidas para bécher, onde se adicionou água deionizada com volume aproximadamente igual a três vezes o volume de pérolas. O sistema foi aquecido a, aproximadamente, 60 °C, sob agitação magnética lenta (para que não ocorresse a quebra das pérolas) por 30 minutos. Após este tempo, as pérolas foram filtradas novamente em peneira de 400 mesh. 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 tornasse límpida. Em seguida, o poli(DVB) foi submetido a um fracionamento granulométrico de modo a obter um material mais homogêneo em tamanho.

4.3.2 Purificação dos suportes poliméricos de poli(DVB)

As pérolas poliméricas foram separadas em suas diferentes faixas granulométricas utilizando-se um peneirador hidráulico (Retsch, Mod. AS-200), contendo um conjunto de

peneiras com as seguintes aberturas de malha: 25, 45, 80, 100, 140 e 200 mesh, que representa aberturas de 180 a 353 μm .

As pérolas obtidas na faixa granulométrica entre 45-80 mesh (177–350 μm) foram usadas para dar continuidade ao processo de purificação e, posteriormente, ao processo de sulfonação. As pérolas foram então lavadas da mesma maneira descrita anteriormente, porém substituiu-se a água deionizada por álcool etílico 95 %. O procedimento foi repetido até observar-se que o álcool obtido após a filtração, quando em contato com água, não apresentava mais turvação e permanecia incolor, ou seja, até o filtrado tornar-se solúvel na água. As pérolas então foram secas à estufa a 60 °C por 48 horas.

Esta purificação com água é feita com o objetivo de realizar a retirada de resíduos de agentes que estabilizam a suspensão. Já a purificação com etanol tem o objetivo de eliminar possíveis impurezas, monômero residual e solventes dos poros.

4.3.3 Reação de sulfonação do suporte polimérico de poli(DVB)

A condição de sulfonação foi baseada nos estudos realizados previamente por Rezende (2006).

A reação de sulfonação foi realizada utilizando-se aparelhagem semelhante à utilizada na síntese do suporte polimérico. Em balão de três bocas, foram adicionados o suporte de poli(DVB) seco, 1,2-dicloroetano (DCE) e ácido sulfúrico 98 %, nas seguintes proporções: para cada grama de suporte foram adicionados 10 mL de DCE e 15 mL de H₂SO₄. A reação de sulfonação está representada na **Figura 15**.

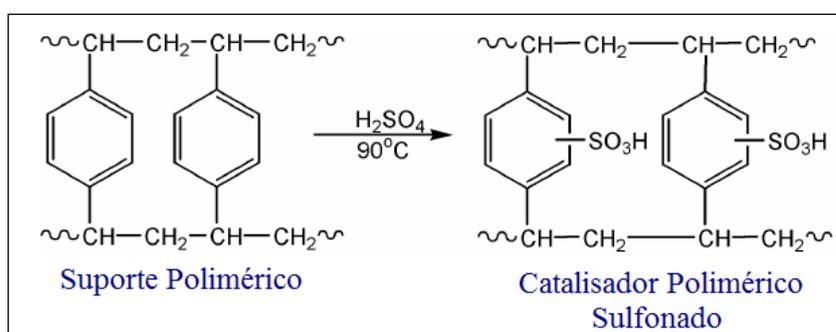


Figura 15. Representação da reação de obtenção dos catalisadores sulfônicos de poli(DVB).

O meio reacional foi aquecido a 90 °C e mantido sob agitação, suficiente para sua homogeneização para não quebrar as pérolas, durante 15 minutos.

Após a reação de sulfonação, a resina foi vertida, lentamente, para um bécher de 600 mL de capacidade, contendo 100 mL de água destilada. Em seguida o conteúdo deste primeiro bécher foi vertido cuidadosamente para outro bécher de 600 mL de capacidade contendo 100 mL de água destilada. Outra diluição foi realizada utilizando 1000 mL de água destilada. As diluições devem ser realizadas lentamente, devido à reação do ácido concentrado (H₂SO₄) em contato com a água ser muito exotérmica, podendo ocorrer um aumento da pressão osmótica no interior da pérola ocasionando quebra da mesma.

A seguir foi feita a filtração da resina sulfonada e o catalisador obtido foi levado à estufa a 60°C por 48 horas para secagem.

4.3.4 Caracterização dos suportes de poli(DVB) e das resinas sulfônicas

Os suportes foram caracterizados no estado seco por meio da determinação da densidade aparente, do volume de poros, do inchamento em diferentes solventes, da área específica, do aspecto ótico e aspecto morfológico. As resinas sulfônicas foram caracterizadas pela determinação de sua capacidade de troca catiônica e pelo seu inchamento em diferentes solventes. Os suportes e os catalisadores foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho.

4.3.4.1- Determinação de Densidade Aparente

A densidade aparente é uma propriedade física muito importante que permite uma avaliação rápida da morfologia do polímero.

A determinação da densidade aparente das pérolas foi realizada aplicando-se uma modificação do método ASTM D1985 (ASTM, 1986). Foram realizadas análises com os suportes poliméricos de poli(DVB) com granulometria na faixa de 45-80 mesh.

Em proveta de 10 mL, previamente pesada e com precisão de 0,1 mL, foram adicionados, aproximadamente, 6 mL de suporte seco. Com auxílio de um bastão de borracha, foram aplicadas suaves batidas na lateral da proveta, até que o suporte fosse empacotado em volume constante. A amostra foi nivelada e seu volume lido. A proveta contendo a resina

empacotada foi pesada e a densidade aparente foi calculada relacionando a massa da amostra com o volume de amostra lido na proveta, conforme a **Equação 2**.

Equação 2

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

Onde:

d_{ap} = densidade aparente (g/cm³)

m = massa (g)

v = volume (cm³)

4.3.4.2- Determinação do volume de poros por meio de medida de retenção de água

Esse método consiste na determinação do volume de água retido por massa de suporte, após seu tratamento com metanol. Devido à superfície hidrofóbica dos suportes de poli(DVB), a água não consegue penetrar em seus poros, tornando-se necessário reduzir sua hidrofobicidade por meio de tratamento com metanol.

Cerca de 0,5 g do suporte seco foi pesado em funil de latão, na forma de cilindro, contendo uma malha metálica de 200 mesh soldada em uma de suas extremidades. As dimensões de cada funil de latão são: altura de 6 cm; diâmetro interno de 1 cm; diâmetro externo de 1,5 cm. Aproximadamente 25 mL de água destilada foram passados através do funil contendo o suporte de poli(DVB). Após vazamento do excesso de água, os funis foram colocados em centrífuga. Os funis foram centrifugados por 40 minutos a uma velocidade de 3.000 rpm e novamente pesados. O aumento da massa foi pequeno (< 0,05 g de água/ g de suporte) e pode ser considerado igual à quantidade de água retida entre as pérolas. Em seguida, foram percolados, aproximadamente, 5mL de metanol através dos funis, sendo recolhidos em proveta de 25 mL. Em seguida, foram percolados 25 mL de água destilada, aproximadamente, através dos funis para troca do metanol pela água. Os funis foram centrifugados como anteriormente e pesados novamente.

O valor de retenção de água nos poros do suporte foi calculado pela diferença entre a massa de água após o tratamento com metanol (MeOH) (volume de água no interior e entre as

pérolas) e antes desse tratamento (volume de água entre as pérolas). Essa diferença foi dividida pela massa de suporte, conforme **Equação 3**.

Equação 3

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

Onde:

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 de suporte (g)

A determinação de volume de poros por retenção de água é importante pois a estrutura porosa praticamente não se altera durante a análise e as amostras são facilmente recuperadas. Esta determinação só é possível antes da sulfonação dos suportes poliméricos, uma vez que as resinas sulfonadas apresentam caráter hidrofílico e são capazes de inchar na presença de água.

4.3.4.3 – Determinação do inchamento em diferentes solventes

A propriedade de inchamento dos copolímeros reticulados com divinilbenzeno na presença de solventes de diferentes afinidades pode também ser de grande valia na caracterização de sua estrutura porosa. O limite de permeabilidade de acordo com o tamanho molecular e a acessibilidade aos sítios reativos e catalíticos, dependem da estrutura porosa e da propriedade de inchamento dos copolímeros.

Cerca de 0,5 g do suporte seco foi pesado em funil de latão, na forma de cilindro, contendo uma malha metálica de 200 mesh soldada em uma de suas extremidades. As dimensões de cada funil de latão são: altura de 6 cm; diâmetro interno de 1 cm; diâmetro externo de 1,5 cm.

Aproximadamente 10 mL de água destilada foram passados através dos funis contendo as pérolas de poli(DVB). O funil foi colocado dentro de um bécher e em seguida, o solvente foi adicionado pelas paredes do funil, com o auxílio de uma pipeta. O tempo utilizado para que o processo atingisse o estado de equilíbrio foi de 24 horas. Após este período, o funil foi

colocado em centrífuga e centrifugado por 30 minutos a uma velocidade de 3.000 rpm e novamente pesados.

O valor do inchamento em solventes foi calculado em três etapas. A primeira etapa consiste em determinar a massa de solvente retido no suporte. Esta se dá pela diferença entre a massa do suporte após o inchamento de 24 horas e antes desse tratamento. Essa diferença foi dividida pela massa de suporte, conforme **Equação 4**.

Equação 4

$$m_{sol} = m_{ret} - m_{sup}$$

Onde:

m_{sol} = massa do solvente(g)

m_{ret} = massa do solvente retida após inchamento(g)

m_{sup} = massa de suporte seco(g)

A segunda etapa consiste em determinar o volume de solvente retido no suporte por grama de suporte seco, utilizando para isso a densidade do solvente, conforme **Equação 5(a e b)**.

Equação 5a

$$d_{sol} = \frac{m_{sol}}{V_{sol}}$$

Onde:

d_{sol} = densidade do solvente utilizado para inchamento(g/cm³)

m_{sol} = massa de solvente retido(g)

V_{sol} = volume de solvente retido(cm³ ou mL)

Equação 5b

$$V_{sol/g} = \frac{V_{sol}}{m_{sup}}$$

Onde:

$V_{sol/g}$ = volume de solvente retido por grama de suporte seco(cm^3/g)

V_{sol} = volume de solvente retido(cm^3 ou mL)

m_{sup} = massa de suporte seco(g)

Com isso o inchamento é calculado pela diferença entre o volume de solvente retido após o inchamento e o volume de poros do suporte(determinado pela retenção de água),conforme **Equação 6**.

Equação 6

$$I = V_{sol} - V_{pf}$$

Onde:

I= inchamento em solventes(cm^3/g)

v_{sol} = volume de solvente retido(cm^3 ou mL)

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

No caso dos suportes, o inchamento foi realizado no solvente utilizado na reação de sulfonação, 1,2 dicloroetano(1,2-DCE). Já para os catalisadores poliméricos sulfonados o inchamento foi realizado em água e em etanol,solventes encontrados durante a reação de esterificação. O inchamento em água é um meio de avaliar a hidrofiliicidade do catalisador.

4.3.4.4-Espectroscopia na região do infravermelho

Os suportes e os catalisadores poliméricos foram caracterizados por meio de espectroscopia na região do infravermelho. As amostras (pérolas de suporte ou de catalisador) foram misturadas com KBr para produzir misturas com aproximadamente 1 % p/p, as quais foram comprimidas para produzir pastilhas.

As análises foram realizadas em um espectrômetro da SHIMADZU Mod. IV-1601 PC na faixa de números de ondas de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4,0 cm^{-1} e 16 aquisições.

4.3.4.5- Determinação da área específica pelo método de adsorção de nitrogênio

Um dos métodos mais comuns de determinação da área específica de um sólido se baseia na determinação da quantidade de um adsorvato necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente. Os adsorvatos normalmente utilizados para esse fim são gases e, por isso, torna-se necessário o estudo da interação entre o gás e o sólido no processo de adsorção.

Quando um sólido é exposto a um gás ou vapor em um sistema fechado à temperatura constante, o sólido passa a adsorver o gás, ocorrendo assim um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás. Após um determinado tempo, a massa do sólido e a pressão do gás assumem um valor constante. A quantidade de gás adsorvida pode ser calculada pela diminuição da pressão por meio da aplicação das leis dos gases ou pela massa de gás adsorvida pelo sólido

A área específica foi determinada em equipamento Area Surface and Analyser Porosity (ASAP) 2020, Micromeritics, seguindo o método de Brunauer, Emmet and Teller (BET). A área específica foi determinada somente para os suportes poliméricos.

Antes do começo da análise, a amostra foi submetida a um pré-tratamento, onde esta permanece durante 4 horas à 120 $^{\circ}\text{C}$.

4.3.4.6- Determinação da capacidade de troca iônica

A capacidade de troca é uma propriedade essencial de um trocador iônico, pois, fornece a quantidade de íons que são retirados de uma solução. A capacidade para trocadores

catiônicos (catalisadores sulfônicos) é normalmente identificada com a quantidade de grupos funcionais em sua forma ácida (protonada) e é relacionada com a massa seca do trocador.

Cerca de 3g de catalisador polimérico sulfônico foi condicionada em erlenmeyer com cerca de 250 mL de solução 2 mol.L⁻¹ de HNO₃ durante 24 horas. O catalisador convertido em sua forma ácida foi então filtrado em funil de vidro sinterizado e lavado com água até pH neutro com a finalidade de eliminar o excesso de ácido. A amostra de catalisador foi seca em estufa durante 48 horas a 60 °C.

Pesou-se 1 g do catalisador seco, em erlenmeyer de 250 mL de boca esmerilhada. Cada amostra foi analisada em duplicada. Foram adicionados 50,0 mL de uma solução padrão de NaOH 0,1 mol.L⁻¹. A solução foi deixada por 24 h em contato com o catalisador. Duas alíquotas de 10,0 mL do líquido sobrenadante foram tituladas com solução padrão de HCl 0,1 mol.L⁻¹, utilizando fenolftaleína como indicador. A capacidade foi calculada utilizando a **Equação 7**.

Equação 7

$$CTI = \frac{(50 \times M_{NaOH}) - 5 \times (V_{HCl} \times M_{HCl})}{m_{catalisador}}$$

Onde:

CTI = capacidade de troca iônica (mmol/g)

M_{NaOH} = concentração da solução de hidróxido de sódio (mol/L)

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

M_{HCl} = concentração da solução de ácido clorídrico (mol/L)

m_{catalisador} = massa de catalisador usada (g)

4.3.5. Avaliação dos catalisadores de poli(DVB)

4.3.5.1- Determinação da conversão da reação de esterificação

Os catalisadores foram avaliados em reações de esterificação do ácido oleico com etanol e ainda da borra ácida com etanol. O ácido oleico está presente no óleo de soja em teores de, aproximadamente, 25 % (Loterio *et al.*, 2005). Sua estrutura é mostrada na **Figura 16**. As reações foram realizadas em aparelhagem semelhante a da síntese do suporte polimérico, sendo usado um balão de 250 mL e velocidade de agitação igual a 174 rpm.

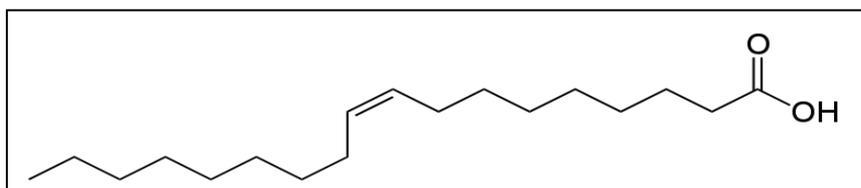


Figura 16. Estrutura do ácido oleico (C18).

Foram adicionados 100 mL de etanol e 4,8 g de ácido oleico ao balão onde ocorrerá a reação de esterificação. Antes do início da reação, foi retirada uma alíquota de 0,5 mL para realizar uma titulação do ponto inicial. Logo após, foi adicionado 0,637 g de catalisador e a reação foi iniciada. Foi necessário um excesso de álcool para que o equilíbrio da reação fosse deslocado no sentido da formação do éster. Foi usada uma razão molar de 1: 100 de ácido/álcool. O meio reacional foi mantido sob aquecimento a 80 °C por 6 horas. Alíquotas de 0,5 mL foram retiradas a cada meia hora durante as duas primeiras horas de reação e, após este tempo, foram retiradas de uma em uma hora até completar 6 horas de reação, com um total de 9 alíquotas.

A conversão do ácido oleico, através da reação de esterificação, após os diversos tempos estudados foi determinada através de duas etapas descritas pela **Equação 8** descrita abaixo:

Equação 8(1ª etapa)

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

Onde:

$\%_{\text{ác. não conv.}}$ = Ácidos graxos livres não convertidos

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

$M_{\text{s/cat}}$ = Molaridade de ácido obtida no início da reação sem catalisador

Equação 8(2ª etapa)

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

Onde:

$\text{Conversão}_{\text{ác em éster}}$ = Conversão de ácido oleico em éster etílico

$\%_{\text{ác. não conv.}}$ = Ácidos graxos livres não convertidos

5.RESULTADOS E DISCUSSÃO

A estrutura morfológica das matrizes poliméricas é uma característica importante para a aplicação desses materiais como catalisadores. O poli(DVB), por ser um polímero totalmente reticulado, pode apresentar valores de área específica bastante altos. Além disso, sua estrutura porosa pode ser controlada de acordo com o tipo e a quantidade de um solvente inerte adicionado ao meio da polimerização.

No processo de síntese dos polímeros precursores de catalisadores, a variação da composição da mistura diluente e do grau de diluição dos monômeros tem como objetivo produzir suportes com diferentes morfologias, como resultado da variação das interações monômero-diluente-polímero, durante o processo de polimerização.

Os diluentes foram escolhidos com base em critérios envolvendo os parâmetros de solubilidade do polímero e dos solventes usados. Sabe-se que durante a síntese do suporte de poli(DVB), ao se utilizar apenas o *n*-heptano como solvente constituinte da mistura diluente, tende a ocorrer um decréscimo nos valores de densidade aparente e de área específica e um aumento do volume de poros nos suportes de poli(DVB). Já ao se utilizar apenas o tolueno como solvente, pode-se perceber um aumento da densidade aparente e de área específica porém um decréscimo no volume de poros.

Neste trabalho foi utilizada uma mistura diluente, constituída de tolueno e *n*-heptano, como agentes formadores de poros dos suportes poliméricos, a fim de se obter suportes com características intermediárias em relação aos produzidos na presença de apenas um solvente, ou seja, suportes que apresentem um alto valor de densidade aparente e área específica e um valor de volume de poros. Os diluentes foram escolhidos com base em critérios envolvendo os parâmetros de solubilidade do polímero e dos solventes usados.

Sabe-se que durante a síntese do suporte de poli(DVB), ao se utilizar apenas o *n*-heptano como solvente constituinte da mistura diluente, tende a ocorrer um decréscimo nos valores de densidade aparente e de área específica e um aumento do volume de poros nos suportes de poli(DVB). Já ao se utilizar apenas o tolueno como solvente, pode-se perceber um aumento da densidade aparente e de área específica porém um decréscimo no volume de poros.

Assim, a discussão apresentada será baseada nos resultados obtidos após a caracterização da estrutura porosa dos suportes sintetizados em presença das diferentes

misturas diluentes, usadas em diferentes proporções. Será ainda discutido o desempenho dos catalisadores obtidos, após a reação de sulfonação, correlacionando a sua atividade catalítica e seu inchamento com a sua estrutura porosa.

5.1 Síntese dos suportes à base de poli(DVB)

Com o objetivo de obter uma matriz polimérica em uma forma que permitisse maior facilidade de manipulação e elevada área superficial, optou-se por utilizar a técnica de polimerização em suspensão, que leva à formação de pequenas esferas cujo tamanho e porosidade podem ser variados através das condições de síntese [MACHADO *et al.*, 2007]. O controle final do tamanho das esferas é muito importante na polimerização em suspensão. Esse controle depende do tipo de monômero, da concentração de estabilizante e da velocidade de agitação [DOWDING & VINCENT, 2000; MACHADO *et al.*, 2007].

As esferas obtidas com as condições de síntese aplicadas neste trabalho tinham predominância de tamanho na faixa granulométrica de 45 - 80 mesh (177–350 μ m), como mostra a **Figura 17**. Essa faixa de tamanho é adequada ao processo de filtração, usado para separar o catalisador do meio reacional ao final do processo.

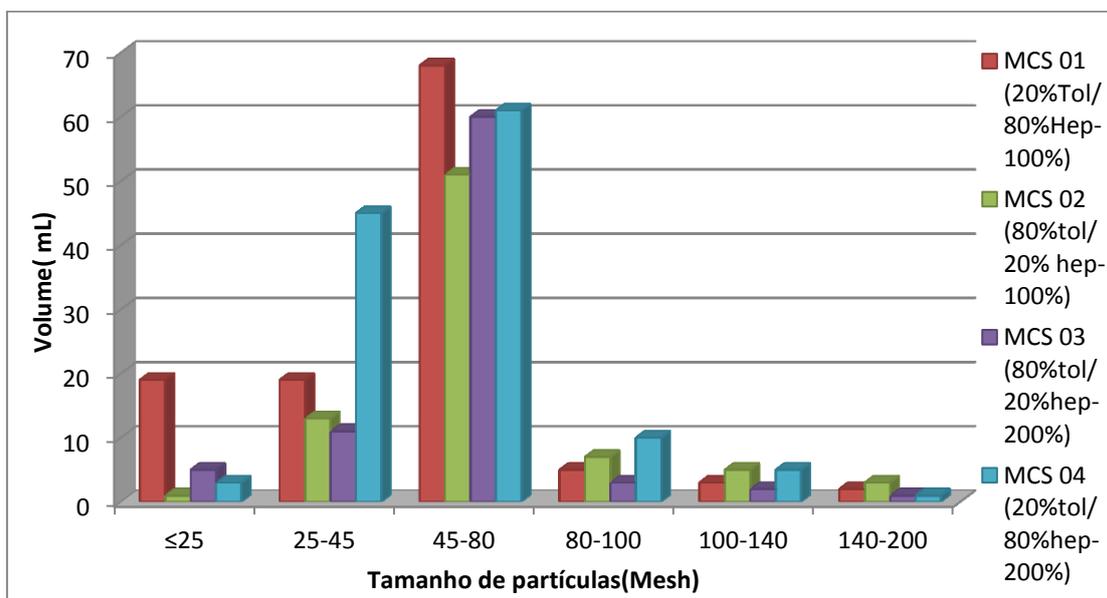


Figura 17: Distribuição dos tamanhos das esferas de poli(DVB).

A estrutura porosa dos suportes poliméricos é considerada uma característica importantíssima para sua aplicação como catalisador, pois define o acesso dos reagentes aos sítios catalíticos. No caso de polidivinilbenzenos, essa estrutura porosa é controlada pelo sistema diluente usado na sua síntese.

Se o sistema diluente dos monômeros é um bom agente de solvatação para o polímero em formação, as cadeias poliméricas ficam mais estendidas e a separação de fases, que ocorre devido à insolubilidade do polímero reticulado, se manifesta mais tardiamente (em um grau de conversão mais alto) e, assim, poros pequenos são produzidos. Quando o diluente é um mau-solvente para as cadeias poliméricas em crescimento, estas ficam mais encolhidas, a separação de fases ocorre mais cedo (em grau de conversão mais baixo) e poros maiores são gerados.

As pérolas assim produzidas são classificadas como microporosas, mesoporosas ou macroporosas. Essa classificação é definida pela IUPAC de acordo com a largura dos poros do material, como a seguir [SING *et al.*, 1985]:

Microporosas: Possuem poros com largura até 20 Å;

Mesoporosas: Possuem poros com largura de 20-500 Å;

Macroporosas: Possuem poros com largura acima de 500 Å.

Ao final desta etapa, foram obtidos quatro suportes poliméricos com diferentes estruturas porosas por meio da variação do grau de diluição e da mistura de solventes utilizados na síntese. Com o objetivo de avaliar o efeito desses parâmetros sobre a porosidade dos polímeros, foram determinadas as seguintes características: densidade aparente (d_{ap}), área específica (A) e volume de poros (V_{PH_2O}).

5.2 Influência das variáveis reacionais sobre as características físicas dos suportes de poli(DVB)

Neste trabalho foi utilizada uma mistura diluente, constituída de tolueno e *n*-heptano, como agente formador de poros dos suportes poliméricos. Esses diluentes foram escolhidos com base em critérios de solubilidade.

As **Tabelas 3 e 4** mostram como os parâmetros de solubilidade são utilizados para prever se determinado agente porogênico (diluente ou mistura de diluentes) é considerado bom ou mau solvente para o polímero em formação durante a síntese. Um diluente será um

bom solvente para determinado polímero se os valores dos parâmetros de solubilidade (δ) individuais do polímero e do diluente forem próximos. Quando são usadas misturas de solventes, o parâmetro de solubilidade da mistura (δ_m) é uma média volumétrica dos parâmetros de solubilidade dos solventes puros.

Tabela 3. 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	$1,5 < \delta_p - \delta_s $

Observação: δ_p = Parâmetro de solubilidade do polímero. δ_s = Parâmetro de solubilidade do solvente

Tabela 4. Classificação dos solventes segundo a diferença entre os parâmetros de solubilidade em $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ em relação a um polímero[KREVELEN,1990]

PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE (δ) $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$		$ \delta_p - \delta_s $	
POLI(DVB)	8,8		
TOLUENO	9,0	POLI(DVB)/TOLUENO	0,2
N-HEPTANO	7,4	POLI(DVB)/HEPTANO	1,4
TOLUENO+HEPTANO	8,2	POLI(DVB)/TOLUENO +HEPTANO	0,6

Observação :poliDVB = polímero de divinilbenzeno; δ = parâmetro de solubilidade; $|\delta_p - \delta_s|$ = diferença entre os parâmetros do polímero e do solvente

De acordo com as diferenças entre os parâmetros de solubilidade dos solventes e do polímero, o tolueno é considerado um bom solvente para o poli(DVB), possuindo alta afinidade pelo mesmo, enquanto o heptano encontra-se bem próximo à região de maus solventes, sendo o que apresenta menor afinidade pelo polímero. Já na mistura dos dois solventes o parâmetro de solubilidade encontra-se bem próximo a faixa de bom solvente, ou seja, tem uma boa afinidade pelo poli(DVB).

Com o uso desta mistura, espera-se obter suportes com características intermediárias aos sintetizados na presença de apenas um solvente, ou seja, durante o processo de polimerização, as microesferas, que são aglomerados de cadeias poliméricas, demoram o tempo necessário para serem formadas e a separação de fases entre o polímero e o meio reacional ocorre de forma mais tardia.

Foram preparados suportes de poli(DVB) usando misturas de solventes (diluentes), tolueno/ heptano (tol/hep), nas seguintes composições 20/80, 80/20 (%v/v) e com grau de diluição de 100 e 200 %, em relação ao volume da fase monomérica. A variação da composição da mistura diluente e de seu volume na síntese tiveram uma acentuada influência sobre o tipo de morfologia dos suportes produzidos.

A **Tabela 5** mostra as principais variáveis reacionais e as características físicas dos suportes de poli(DVB) sintetizados com 100 e 200 % de grau de diluição. Por meio desses resultados, pode-se observar que as características físicas dos suportes é afetada.

Os suportes de poli(DVB) apresentaram um decréscimo nos valores de densidade aparente e de área específica e um aumento do volume de poros com o aumento do teor de heptano na mistura diluente, independente do grau de diluição utilizado. Isso se deve à maior diferença entre os parâmetros de solubilidade do polímero e do misturas solvente rica em heptano. Tolueno possui maior afinidade (menor diferença entre os parâmetros de solubilidade e maior poder de solvatação) pelo poli(DVB), o que faz com que, durante o processo de polimerização, as moléculas que estão sendo formadas fiquem mais estendidas no meio reacional. Assim, as microesferas, que são aglomerados de cadeias poliméricas, demoram mais a ser formadas e a separação de fases entre o polímero e o meio reacional ocorre de forma mais tardia. Por outro lado, quando são usados solventes com menor afinidade (menor poder solvatante e maior diferença entre os parâmetros de solubilidade) pelo polímero, como heptano, a separação de fases ocorre em estágios mais iniciais da polimerização. Na presença de um mal solvente, as cadeias poliméricas precipitam de forma mais enovelada, gerando estruturas com poros maiores.

Tabela 5. Características físicas dos suportes poliméricos à base de poli(DVB) sintetizados com 100 e 200 % de grau de diluição com uma mistura de solventes (tolueno/heptano)

SUPORTE ¹	TOL/HEP ² (V/V)	d_{ap} ³ (g/cm ³)	A ⁴ (m ² /g)	V _{pH₂O} ⁵ (cm ³ /g)
100% DILUIÇÃO				
MCS 01	1:4	0,38	500	0,7418
MCS 02	4:1	0,41	330	0,2858
200% DILUIÇÃO				
MCS 03	4:1	0,45	571	0,4390
MCS 04	1:4	0,21	498	1,0852

¹nomenclatura dos suportes: MCS = suporte; ²Proporção de tolueno/heptano na mistura de diluentes; ³densidade aparente; ⁴área específica; ⁵ volume de poros determinado por retenção de água

Foram estudados os efeitos das variáveis reacionais sobre a densidade aparente, área específica e volume de poros dos suportes poliméricos.

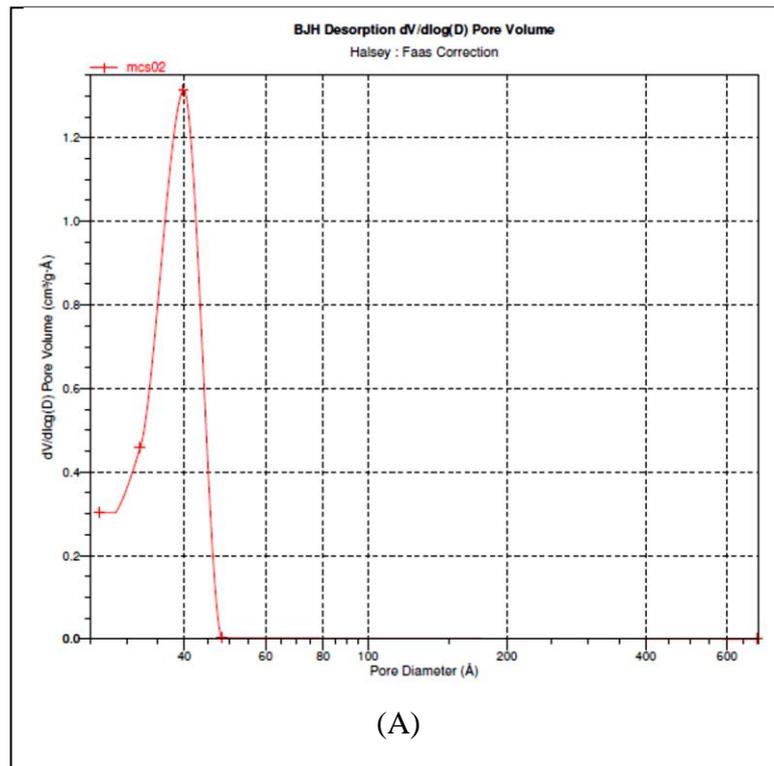
A maior ou menor afinidade da mistura diluente pelo polímero em formação determina a ocorrência da separação de fases, durante o processo de polimerização, que leva à formação da porosidade.

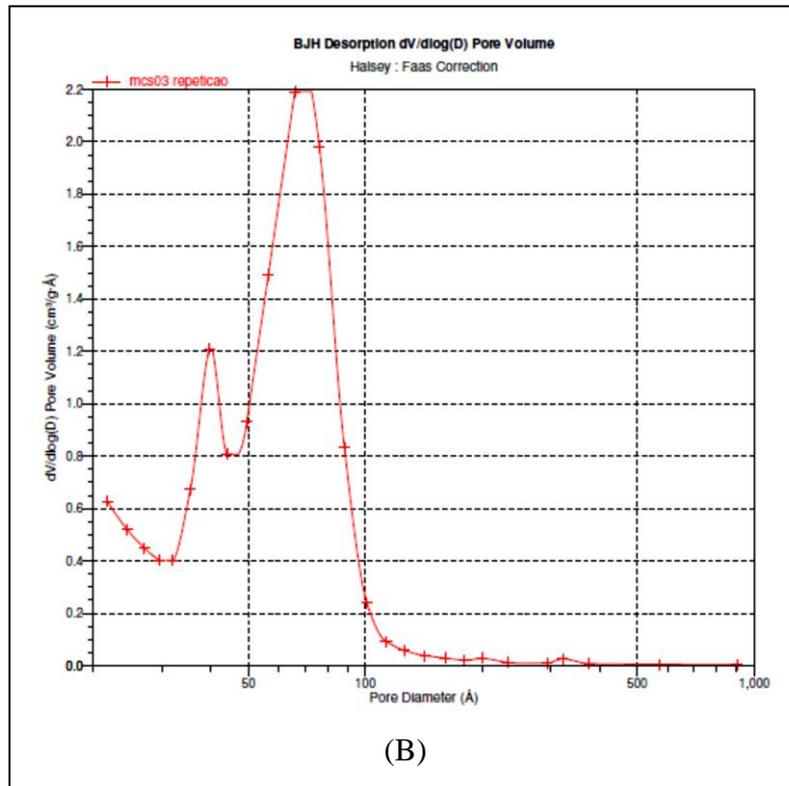
A determinação da densidade aparente (d_{ap}) é um método simples e eficiente para avaliar a variação de porosidade em suportes esféricos. Os suportes apresentaram um decréscimo na densidade aparente, isto é, os suportes tenderam a ficar mais porosos, à medida que o teor de heptano na mistura diluente aumentou. O aumento na proporção de heptano favorecem a ocorrência da separação de fases mais cedo e, assim, estruturas mais porosas são formadas com volume de poros maior.

O aumento da porosidade é confirmado pelos valores de volume de poros fixos (V_{pH_2O}), obtido pelo método de retenção de água, que é uma medida não-destrutiva, rápida e que evita erros provocados pela quebra das pérolas de suporte. Os poros fixos são os que permanecem após a remoção do diluente, ou seja, um sistema permanente de macroporos é mantido.

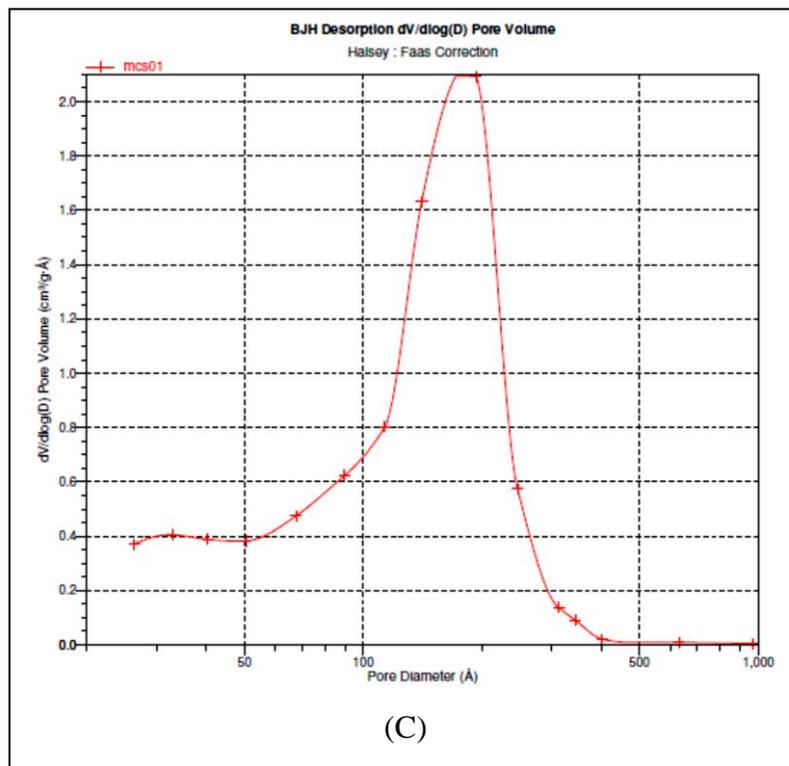
Esses valores aumentaram com o aumento do teor do mau-solvente (heptano) na mistura diluente. Esse aumento da porosidade foi devido à redução do poder de solvatação da mistura de diluentes, uma vez que houve aumento do teor de heptano.

Os suportes sintetizados deram origem a estruturas de diferentes tamanhos de poros, variando entre mesoporosas e macroporosas. A distribuição do diâmetro de poros dos suportes sintetizados com tolueno apresentam pequenas variações com grande população de poros na região de mesoporos e mostram um baixo volume de poros associado a uma alta área específica, conforme **Figuras 18A, 18B**.





As curvas de distribuição do diâmetro de poros apresentadas nas **Figuras 18C e 18D** mostram uma grande população de poros na região de mesoporos que se estende para a região de microporos e mostra ausência de macroporos.



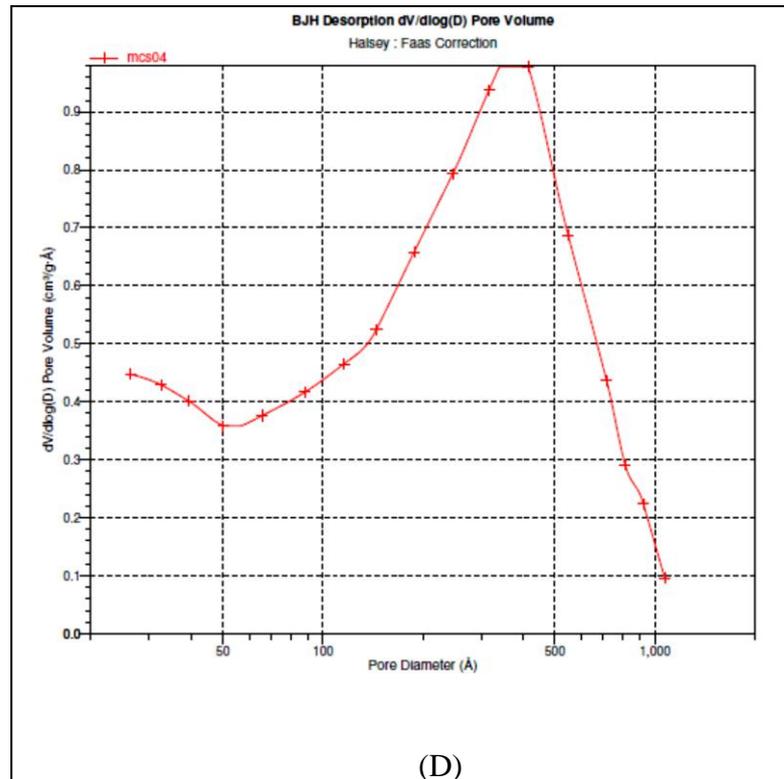


Figura 18: Curvas de distribuição de tamanho de poros de suporte de poli(DVB):(a) tolueno/heptano (4:1) com grau de diluição de 100 %;(b) tolueno/heptano(4:1) com grau de diluição de 200 %;(c) tolueno/heptano(1:4) com grau de diluição de 100 %;(d) tolueno/heptano(1:4) com grau de diluição de 200 %;

Comparando-se as curvas de distribuição, observa-se que o tamanho dos poros é influenciado pela afinidade entre o solvente e o polímero. Quando a diferença entre os parâmetros de solubilidade do polímero e do solvente aumenta, ocorre um aumento do diâmetro dos poros, o que pode ser visto pelo deslocamento das curvas de distribuição para a direita.

5.2.1 Efeito do grau de diluição

O aumento do grau de diluição, de um modo geral, aumentou a porosidade dos poli(DVB)s, o que pode ser observado com a diminuição da densidade aparente e pelo aumento do volume de poros para a maioria dos suportes (**Tabela 5**). Para os polímeros MCS 02 e MCS 03, sintetizados com o mesmo teor de DVB e com misturas diluente com maior

teor em tolueno, verifica-se que, com o aumento do grau de diluição de 100 até 200 %, o aumento da porosidade não é muito pronunciado, apenas o volume de poros é aumentado. Com formação de maior quantidade de poros, houve também um aumento da área específica.

Já para os polímeros sintetizados com mistura diluentes com maior teor em heptano (MCS 01 e MCS 04), verifica-se um grande aumento da porosidade com o aumento do grau de diluição. O aumento da proporção desses solventes na mistura reacional promove, desde o início da polimerização, um meio com baixa capacidade de solvatação das cadeias em formação, fazendo com que precipitem mais cedo e de forma mais contraída.

A diminuição nos valores de área específica para os suportes sintetizados em misturas diluentes com maior teor em heptano e 200 % de grau de diluição, quando comparados aos mesmos suportes preparados com 100 % de grau de diluição, pode ser atribuída à formação de poros de tamanhos maiores. Isso se deve ao acentuado efeito que essas variáveis combinadas têm sobre o processo de separação de fases, que leva à formação dos poros.

5.3 Influência das condições de sulfonação sobre as características físicas e atividade de catalisadores à base de poli(DVB)

A escolha das condições de sulfonação usualmente é feita considerando alguns fatores, tais como a extensão da sulfonação (número de grupos SO_3H), tipo de isômero formado e rendimento final de ácido sulfônico, levando em consideração a ocorrência de dessulfonação e de reticulação através dos grupos sulfônicos.

A uniformidade e a proporção da reação de sulfonação, para os suportes poliméricos, podem ser aumentadas inchando previamente esses suportes em solventes orgânicos. O aumento da sulfonação depende do grau de inchamento e se torna mais pronunciado com o aumento na extensão de inchamento.

Nos suportes previamente preparados, foi introduzido um grupo funcional ácido, dando-lhes a característica de catalisador. Essa reação ocorreu por meio de uma substituição eletrofílica aromática, introduzindo grupos sulfônicos nos anéis [COUTINHO & REZENDE, 2001]. Os anéis aromáticos presentes no suporte insolúvel foram sulfonados por reação com ácido sulfúrico concentrado, na presença de 1,2-DCE. A principal função do 1,2-DCE é

expandir a matriz polimérica permitindo que seu interior também seja sulfonado. A caracterização da estrutura química dos catalisadores foi realizada através da espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier. As amostras foram analisadas na forma de pastilha de KBr. Analisando as bandas mais importantes dos espectros de FTIR dos polímeros sulfonados, foi observado que todas as amostras apresentaram os sinais característicos que comprovam a funcionalização do suporte com o grupo desejado. Sobrepondo-se os espectros dos polímeros antes e depois da sulfonação, pode-se observar, nos espectros dos catalisadores sulfonados, bandas de deformação axial assimétrica e simétrica do grupamento $-SO_2$ em 1350 cm^{-1} e 1342 cm^{-1} , respectivamente, e ainda a banda de deformação axial do grupamento $-OH$ em 3400 cm^{-1} .

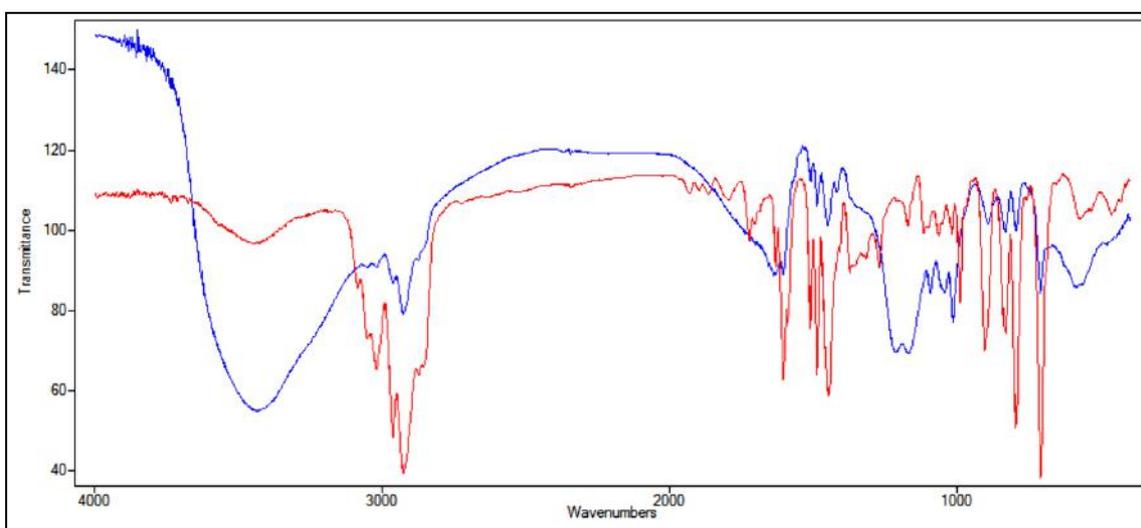


Figura 19. Espectros de FTIR do catalisador sulfonado (linha azul) sobreposto com seu suporte respectivo (linha vermelha). Os espectros foram semelhantes para todos os catalisadores e seus suportes.

5.4 – Determinação do teor de grupos SO_3H de catalisadores à base de suportes de poli(DVB)

A capacidade de troca iônica (CTI) é uma medida do teor de grupos sulfônicos acessíveis em meio aquoso. A quantidade de íons retidos pelo catalisador depende da afinidade do íon pelo catalisador e do grau de inchamento do mesmo. A capacidade de troca

catiônica dos catalisadores é dada em milimols de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ por massa de catalisador seco.

Foi determinada então a CTI dos catalisadores sintetizados. A determinação da CTI do poli(DVB) sulfonado foi realizada através do método de titulação de retorno. Nesse método, 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. Uma massa de catalisador seco foi pesada em duplicata e adicionou-se solução aquosa padronizada de NaOH e deixado 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 expressa em mmol $\text{SO}_3\text{H/g}$ de catalisador.

A **Tabela 6** permite observar que a CTI foi mais alta para os catalisadores sintetizados em meios onde a mistura de diluentes apresentou um maior teor de tolueno, apesar de estes apresentarem menor volume de poros. Também se percebe uma relação clara entre a CTI e a área específica dos suportes precursores dos catalisadores. Entretanto, sabe-se que os suportes sintetizados em um meio mais solvatante, como tolueno, apresentam maiores capacidades de inchamento, pois a rede precipita de uma forma menos enovelada durante a síntese. Portanto, a capacidade de troca iônica desses catalisadores parece estar associada à sua capacidade de inchamento no meio aquoso ácido, que é proporcionada pela presença dos grupos sulfônicos, promovendo o aumento da polaridade do polímero.

Tabela 6: Capacidade de troca iônica dos catalisadores sulfônicos

CATALISADOR ^a	CTI(mmol/g) ^b
MCS 01	2,06
MCS 02	2,27
MCS 03	2,15
MCS 04	1,97

^a esquema de nomenclatura dos suportes: MCS = suporte;01= Tol/Hep 1:4(100%);02= Tol/Hep 4:1(100%);03= Tol/Hep 4:1(200%);04= Tol/Hep 1:4(200%);^b Capacidade de Troca Iônica

O valor de CTI mais alto foi observado para o catalisador preparado a partir do suporte polimérico sintetizado com o grau de diluição de 100 % usando a mistura diluente com maior

teor do solvente que tem parâmetro de solubilidade mais próximo daquele do poli (DVB), ou seja, tolueno 4:1. Esse comportamento confirma a hipótese acima, pois, dessa forma, o reagente terá maior facilidade de acesso aos grupos sulfônicos situados no interior da estrutura polimérica do tipo gel. Os outros catalisadores possuem estruturas menos elásticas podendo impedir o acesso a certos grupos sulfônicos, dificultando a troca iônica, levando a um decréscimo nos valores de CTI.

5.5 – Avaliação de catalisadores à base de poli(S-DVB) sulfonados em reações de esterificação

A atividade catalítica dos catalisadores poliméricos é função de sua estrutura morfológica, do grau de elasticidade da rede polimérica (facilitando o acesso aos grupos ativos), do teor de grupos sulfônicos e do tempo necessário para o seu acesso.

Os catalisadores foram avaliados conforme sua atuação na reação de esterificação de ácido oleico e da borra ácida (cedida pela professora Elizabeth) utilizando etanol. Essa reação é iniciada quando o catalisador doa um próton para a molécula de ácido carboxílico. Após a transferência do próton, o ácido carboxílico é acessível ao ataque nucleofílico pelo grupo hidroxila do álcool etílico, e a reação continua com eliminação de água. Ao final, o catalisador é restituído

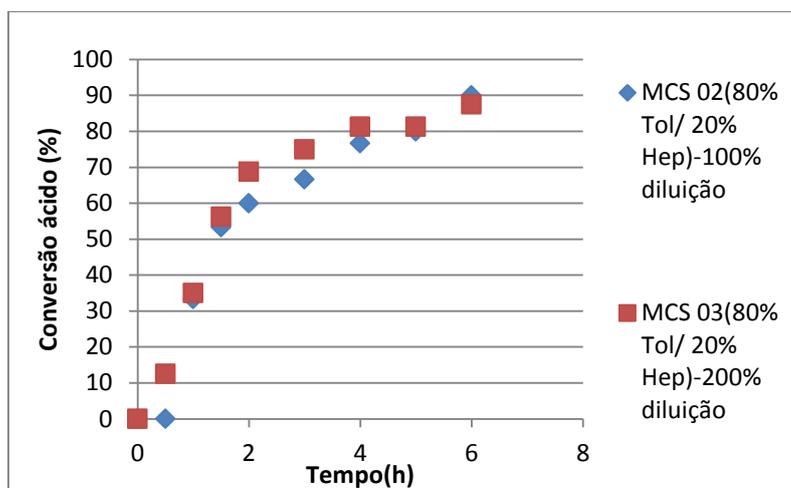
5.5.1-Reação de esterificação do ácido oleico com etanol

A conversão do ácido em éster em função do tempo é mostrada na **Figura 19 (a,b,c,d)**. Todas as reações foram realizadas usando a mesma massa de catalisador (0,637 g) e obteve-se maior conversão do ácido graxo (90%) quando se usou o catalisador sintetizado a partir da mistura diluente com maior teor de tolueno e grau de diluição de 100%. Todos os catalisadores foram ativos para a reação de esterificação e suas conversões ficaram na faixa de 69,5-90 %.

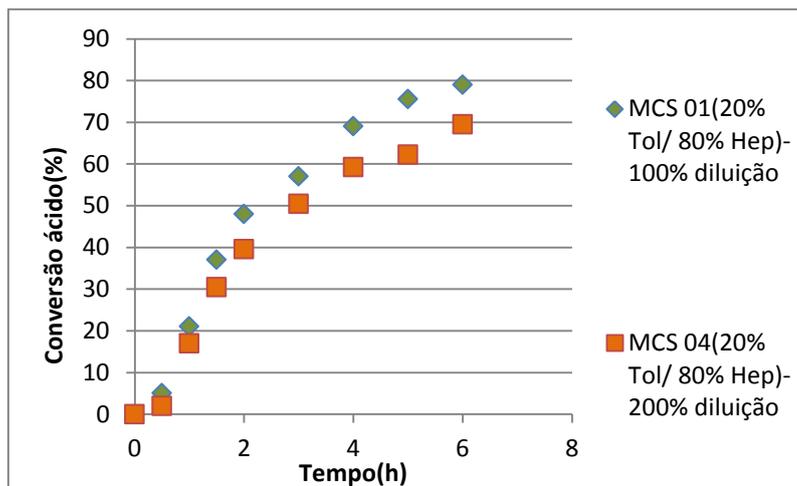
A **Figura 20** permite avaliar o desempenho dos catalisadores sintetizados com a mesma proporção de solvente na mistura de diluentes, porém em diferentes graus de diluição do monômero. Os polímeros sintetizados na mistura de diluentes com maior teor de tolueno apresentaram, em média, os melhores resultados na reação de esterificação. Além disso, as

curvas cinéticas dessas reações, apresentadas na **Figura 20**, mostram que a velocidade inicial da reação é maior para os catalisadores baseados nesse suporte, atingindo o equilíbrio após, aproximadamente, 3 horas. Já as reações realizadas em presença dos catalisadores sintetizados com uma mistura diluente mais rica em heptano parecem estar mais distantes do equilíbrio, considerando-se o tempo estudado. Isso pode estar relacionado a outro parâmetro importante quando se trata de polímero, o seu inchamento. Sabe-se que os polímeros sintetizados em meios com melhor poder de solvatação possuem maior capacidade de inchamento em solventes.[RABELO *et al.*, 1995].

Observando-se separadamente as curvas cinéticas, pode-se observar nas **Figuras 20 (A e B)** que, as reações se comportam de maneira muito semelhante. Isso pode ser explicado pelo fato de, no início da reação, a quantidade de ácido graxo ser maior, levando a uma velocidade inicial de reação mais alta, como apresentado na **Figura 20A**. No decorrer da reação de esterificação, aumenta-se a conversão de ácido graxo em éster, mas também ocorre o aumento de produção de água, um subproduto desta reação. Com isso, há um maior deslocamento do equilíbrio da reação para a hidrólise do éster.



(A)

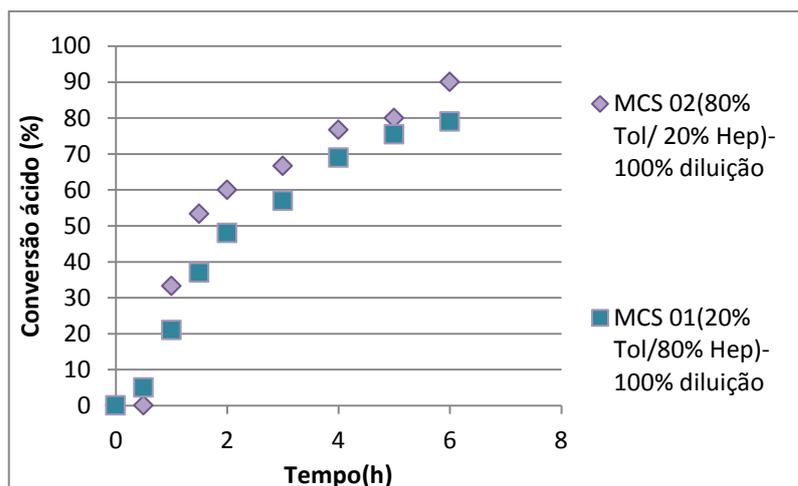


(B)

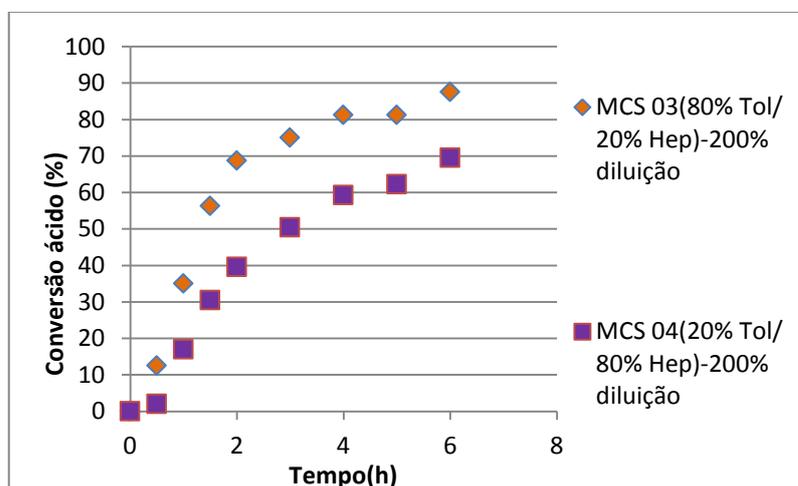
Figura 20. Conversão da reação de esterificação de ácido oleico com etanol em presença dos catalisadores heterogêneos a 80°C.

Com base as **Figuras 20Ae 20B**, pode-se perceber que os catalisadores sintetizados com uma mistura diluente com maior teor de tolueno apresentaram uma maior conversão ao final das 6 horas de reação. Os catalisadores MCS 02 e MCS 03 apresentaram comportamento semelhante durante toda a reação, não havendo grande influência do grau de diluição. Isso pode ser explicado pelo fato das CTI terem valores bem próximos. Já nos catalisadores sintetizados com maior teor de heptano, observou-se que o aumento do grau de diluição influenciou negativamente a atividade catalítica dos mesmos.

A **Figura 21** permite avaliar o desempenho dos catalisadores sintetizados em presença de mistura de diluentes com teores de solventes diferentes, porém com o mesmo grau de diluição do monômero. Na **Figura 21 (A)**, pode-se observar que, com grau de diluição igual a 100 %, o catalisador MCS 01 apresenta maior conversão em 6 horas de reação.



(A)



(B)

Figura 21. Conversão da reação de esterificação de ácido oleico com etanol em presença dos catalisadores heterogêneos a 80°C.

Na **Figura 21(A)**, pode-se observar que, com grau de diluição igual a 100 %, o catalisador MCS 02 apresentou maior conversão em 6 horas de reação. O catalisador MCS 01 obteve conversão menor.

Observando-se a **Figura 21 (B)**, o catalisador MCS 03 apresentou uma maior conversão em 6 horas de reação sendo que este resultado já era observado desde as 4 horas de reação.

O fato dos catalisadores sintetizados com uma mistura diluente com maior teor de tolueno apresentarem uma maior conversão pode estar relacionado com suas maiores CTI e capacidade de inchamento.

5.5.2-Reação de esterificação da borra ácida com etanol

No caso da reação de esterificação da borra ácida com etanol, além dos catalisadores sintetizados neste trabalho, foi utilizada a resina comercial Amberlyst 36, para fins de comparação. A resinas comercial utilizada, Amberlyst 36 (A-36) é proveniente da empresa ROHM and HAAS e é bastante utilizada como catalisador ácido em reações de esterificação.

As propriedades físicas da resina comercial utilizada estão apresentadas na Tabela 7. Pode-se ver que essa resina apresenta maior CTI, porém sua área específica é muito menor

Tabela 7.Propriedades físicas da resina comercial utilizada

PROPRIEDADES	AMBERLYST 36
ESTRUTURA	MACROPOROSA
TIPO	ÁCIDA
GRUPO FUNCIONAL	-SO ₃ H
ÁREA ESPECÍFICA (m²/g)	33
CAPACIDADE DE TROCA (meq H⁺/g resina)	5
DIÂMETRO DE PORO (Å)	240
TEMPERATURA MÁXIMA DE OPERAÇÃO (°C)	150

A conversão do ácido em éster em função do tempo é mostrada na **Figura 22**. Todas as reações foram realizadas usando a mesma massa de catalisador (0,637 g) e obteve-se maior conversão (92,3%) quando se usou o catalisador sintetizado a partir da mistura diluente com maior teor de tolueno e grau de diluição de 100%. Todos os catalisadores foram ativos para a reação de esterificação e suas conversões ficaram na faixa de 45,9-92,3 %.

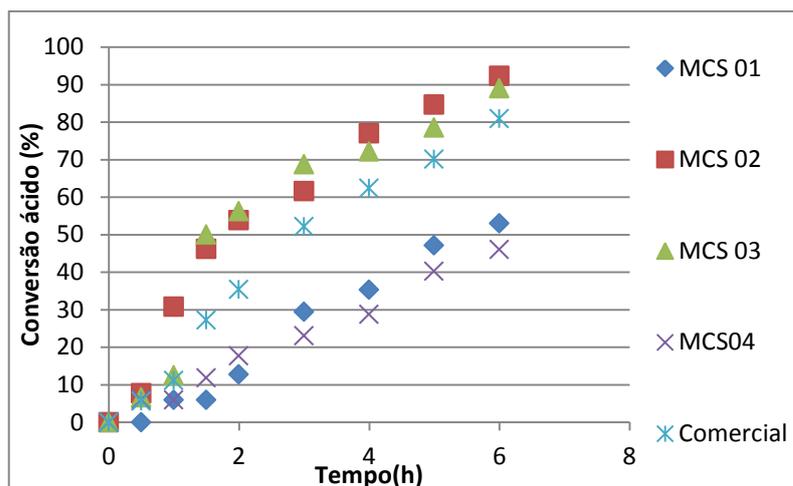


Figura 22 Conversão da reação de esterificação da borra ácida com etanol em presença dos catalisadores heterogêneos a 80°C.

Pode-se observar que os catalisadores sintetizados com maior teor de tolueno, independente do grau de diluição, levaram à maior conversão do ácido em éster. A conversão na presença dos catalisadores MCS 02 e MCS 03 foi superior à da resina comercial utilizada, apesar desta apresentar uma maior CTI.

Logo, a característica que parece estar influenciando mais a atividade catalítica é o inchamento da matriz polimérica e não somente a CTI. Decidiu-se então investigar essa propriedade mais a fundo para conhecer sua relação com o desempenho dos catalisadores

5.6. Avaliação do inchamento dos polímeros sobre suas atividade catalíticas

Confrontando-se as características porosas dos polímeros com sua CTI e com a conversão na reação de esterificação do ácido oleico, não é possível evidenciar uma relação entre esses parâmetros, nem mesmo quanto à relação entre a CTI e a conversão. Porém, a capacidade de inchamento ou retenção de solventes, desses materiais nos diversos meios utilizados desde a reação de sulfonação até a esterificação pode ser um ponto de influência. Procurou-se então estudar o comportamento de inchamento dos catalisadores nos diversos meios solventes aos quais eles foram submetidos.

Foram utilizados para este estudo de inchamento dos suportes e dos catalisadores o 1,2-dicloroetano (1,2-DCE), solvente utilizado durante a reação de sulfonação, o etanol, que é

o solvente usado na reação de esterificação e a água, um subproduto da reação de esterificação e o meio de determinação da CTI. Determinou-se a retenção de 1,2-DCE pelos suportes não sulfonados e a retenção de água e etanol pelos catalisadores.

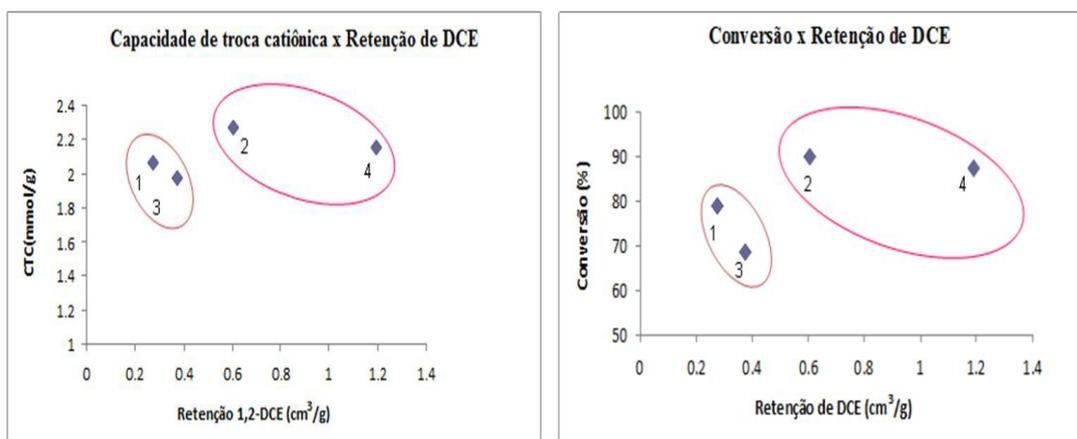
As características do desempenho dos catalisadores e a retenção dos solventes estão apresentadas na **Tabela 8**.

Tabela 8. Características de desempenho dos catalisadores

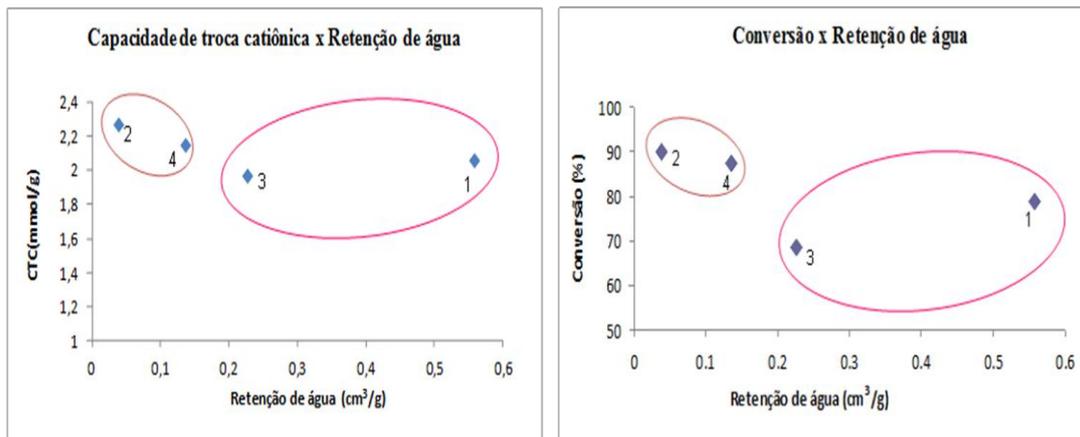
POLÍMERO	CTI (mmol/g)	CONVERSÃO ÁCIDO OLEICO (%)	RS1 (cm ³ /g)	RS2 (cm ³ /g)	RS3 (cm ³ /g)
MCS 01(1)	2,06	79	0,2748	1,072	0,5577
MCS 02(2)	2,27	90	0,6038	0,8261	0,0384
MCS 03(3)	2,15	87,5	1,1904	0,2448	0,1362
MCS 04(4)	1,97	68,5	0,3736	0,4772	0,2264

CTI = capacidade de troca iônica; Conversão ácido oleico = conversão de ácido oleico em éster etílico; Conversão borra ácida = conversão da borra ácida em éster; RS1 = retenção de solvente (DCE); RS2 = retenção de solvente (etanol); RS3 = retenção de solvente (água)

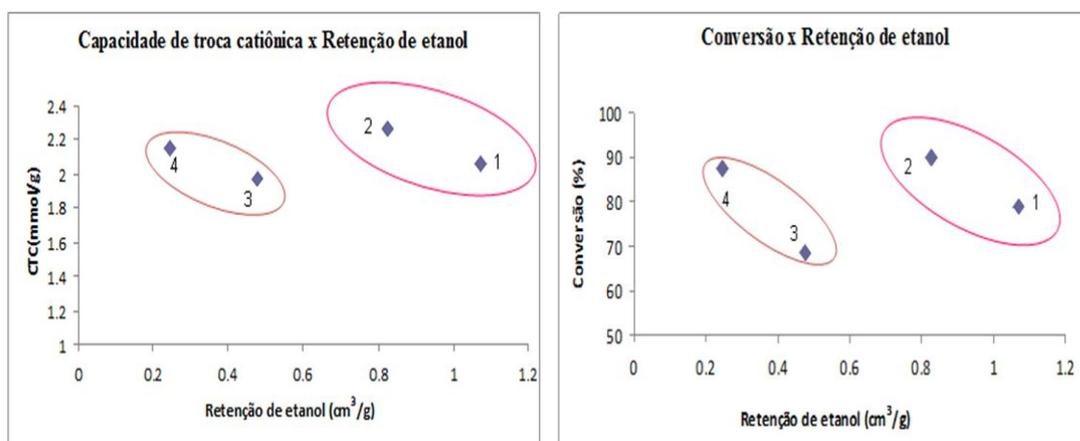
Para melhor entendimento dos dados obtidos, a conversão de ácido oleico e a CTI foram plotadas em relação aos inchamentos nos diferentes solventes, como mostra a **Figura 23(A,B,C)**.



(A)



(B)



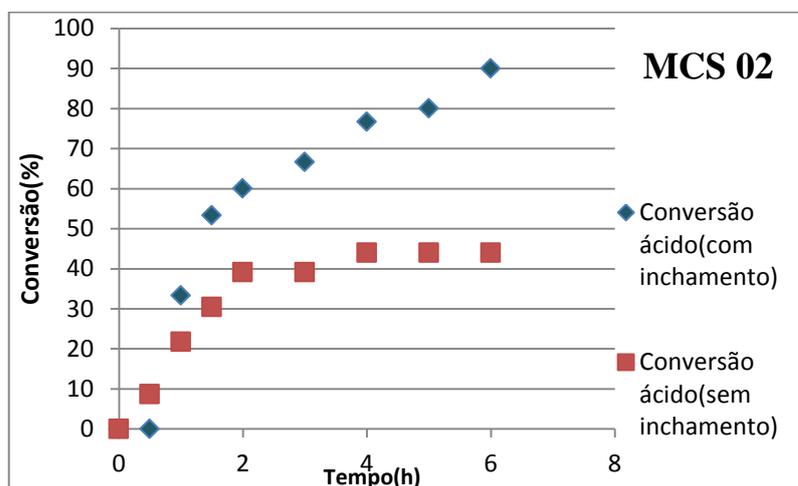
(C)

Figura 23. Perfis da capacidade de troca catiônica (CTC) e da conversão de ácido oleico como função da retenção de solventes pelo polímero virgem (DCE) e pelo polímero sulfonado.

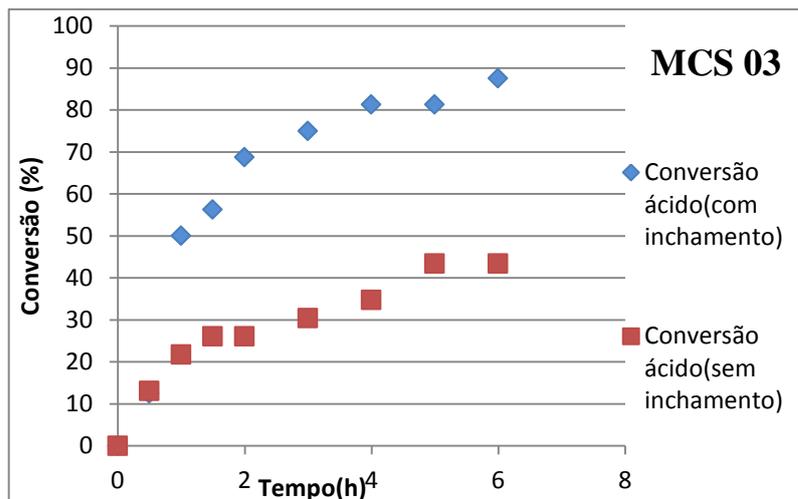
Assim, ao comparar-se a capacidade de troca iônica e a conversão de ácido oleico com a retenção de 1,2-dicloroetano e de água, verifica-se que os dois primeiros parâmetros seguem um comportamento paralelo para catalisadores sintetizados com a mesma proporção de Tol:Hep, porém em diferentes diluições. Os catalisadores sintetizados com uma maior proporção de tolueno e um maior grau de diluição apresentaram uma maior retenção desses solventes. Em contrapartida, com o aumento da diluição há um decréscimo tanto da capacidade de troca quanto na conversão de ácido. Por outro lado, para catalisadores com o mesmo grau de diluição e diferentes proporções de solventes, percebe-se que aqueles

sintetizados com um maior teor de heptano e um menor grau de diluição apresentaram uma maior retenção de etanol, porém com a diminuição de sua capacidade e da sua conversão. Portanto, seja qual for a forma de comparação, percebe-se que a conversão segue sempre a mesma tendência que a CTC.

Com base nas melhores conversões apresentadas pelos polímeros com maior capacidade de inchamento em DCE, avaliou-se se o inchamento do suporte na etapa de sulfonação, ou seja, o uso de solvente, influenciaria a conversão do ácido na reação de esterificação. Os suportes precursores dos catalisadores de maior conversão na reação de esterificação foram, então, submetidos à reação de sulfonação sem a utilização do solvente. Os resultados comparativos encontrados nas **Figuras 24 A e B** demonstram a grande influência desta etapa de inchamento sobre a conversão.



(A)



(B)

Figuras 24. Resultados comparativos da conversão das resinas com e sem a etapa de inchamento em 1,2-DCE

Observou-se que a etapa de inchamento durante a reação de sulfonação é a mais importante no que diz respeito a atividade catalítica da resina.

Portanto, seja qual for o tipo de estrutura porosa do polímero precursor, a CTI e o acesso aos sítios ativos promovido pelo inchamento do polímero são determinantes para o bom desempenho do catalisador na reação de esterificação estudada.

6.CONCLUSÕES

A técnica de polimerização empregada e as condições utilizadas na síntese dos suportes levaram à formação predominante de esferas na faixa granulométrica de 45-80 mesh..

Os suportes de poli(DVB) sintetizados usando menor grau de diluição na mistura diluente com maior teor do solvente com maior afinidade pelo polímero apresentam maiores valores de densidade aparente, área específica e menores valores de volume de poros, sendo essas poros de volume fixo e mensuráveis.

A diminuição da afinidade polímero/solvente produziu polímeros mais porosos, com maiores volumes de poros e menores densidades aparentes.

A área específica apresentou aumento com o aumento do grau de diluição para os polímeros sintetizados com a mistura diluente com maior proporção do solvente com maior afinidade pelo polímero e diminuiu quando o grau de diluição dos polímeros sintetizados com a mistura diluente com maior teor de heptano (um mau solvente) aumentou, devido ao grande aumento do diâmetro de poros. A área específica do suporte parece ser determinante para a capacidade de troca iônica dos catalisadores, uma vez que as superfícies de resposta para esses dois parâmetros são bastante semelhantes. A maior área específica permite maior interação superficial com os reagentes de sulfonação, aumentando o número de grupos sulfônicos adicionados na síntese e também a exposição dos mesmos para a reação de troca.

A conversão da reação de esterificação com os catalisadores estudados não teve correlação direta com nenhum dos parâmetros porosos estudados. Tais resultados sugeriram que um outro parâmetro estivesse influenciando diretamente a conversão das reações: o inchamento dos polímeros.

Com o estudo do inchamento foi possível concluir que ao compararmos a capacidade de troca iônica e a conversão de ácido oleico com a retenção de 1,2-dicloroetano e de água, verifica-se que os dois primeiros parâmetros seguem um comportamento paralelo para catalisadores sintetizados com a mesma proporção de Tol:Hep, porém em diferentes diluições. Por outro lado, para catalisadores com o mesmo grau de diluição e diferentes proporções de solventes, percebe-se que aqueles sintetizados com um maior teor de heptano e um menor grau de diluição apresentaram uma maior retenção de etanol, porém com a diminuição de sua capacidade e da sua conversão.

A etapa de inchamento durante a reação de sulfonação é a mais importante no que diz respeito a atividade catalítica da resina.

Portanto, seja qual for o tipo de estrutura porosa do polímero precursor, a CTI e o acesso aos sítios ativos promovido pelo inchamento do polímero são determinantes para o bom desempenho do catalisador na reação de esterificação estudada.

7.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, A. Z.; RAZALI, N.; LEE, K. T.; Optimization of mesoporous K/SBA-15 catalysed transesterification of palm oil using response surfasse methodology. **Fuel Process. Technol.** 90, 958-964, 2009.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – Resolução ANP N° 7 de 19/03/2008, disponível em: <HTTP://www.anp.gov.br/petro/legisbiodiesel.asp>. Consultado em julho de 2013.

AGRIBUSINESS HANDBOOK, “Sunflower/ Crude and Refine Oil”, 2, pp 17-26, 1999.

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

BAJPAI, D.; TYAGI, V.K.; Biodiesel: source, production, composition, properties and its benefits. **J. Oleo Sci.** 55, 487-502, 2006

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

BOTA, R. M.; HOUTHOOFD, K.; GROBET, P. J.; JACOBS, P. A.; Alkali metal supported on mesoporous alumina as basic catalysts for fatty acid methyl esters preparation. **Stud. Surf. Sci. Catal.** 175, 775-778, 2010a

BOTA, R. M.; HOUTHOOFD, K.; GROBET, P. J.; JACOBS, P. A.; Superbase catalysts from thermally decomposed sodium azide supported on mesoporous γ -alumina. **Catal. Today** 152, 99-103, 2010b.

CANAKCI, M.; GERPEN, J. V., Biodiesel Production via Acid Catalysis. **American Society of Agricultural Engineers**, V.84, p.483-492, 2004

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

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.

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. B. M.; RESENDE, S., Catalisadores sulfônicos imobilizados em polímeros: Síntese, caracterização e avaliação. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. V.11, p.222-233, 2001

COUTINHO, F.M.B.; La TORRE, M.L.; RABELO, D. Cosolvency effect on the porous structure formation of styrene divinylbenzene copolymers. **European Polymer Journal**. v. 34, n. 5/6, p. 805-808, 1998.

D'CRUZ, A.; KULKARNI, M. G.; MEHER, L. C.; DALAI, A. K.; Synthesis of biodiesel from canola oil using heterogeneous base catalyst. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 84, 937-943, 2007

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Quim. Nova** 32(3), 776-792, 2009

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.

DURIE, S.; JERABEK, K.; MASON, C.; SHERRINGTON, D.C. One-pot synthesis of branched poly(styrene-co-divinylbenzene) suspension resins. **Macromolecules**. v. 35, p. 9665-9672, 2002.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. DA S.; SCABIO, A., Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Biodiesel Etílicos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia. **Química Nova**. V.28, Nº1, p.19-23, 2005.

FUKUDA, H, KONDO, A., NODA, H., Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**. V.92, p.405-416, 2001

GALVÃO, L. P. F. C.; BARBOSA, M. N.; ARAUJO, A. S.; FERNANDES JÚNIOR, V. J.; Iodeto de potássio suportado em peneiras moleculares mesoporosas (SBA- 15 e MCM-41) como catalisador básico para síntese de biodiesel. **Quim. Nova** **35**(1), 41-44, 2012

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.

GARCIA, C. M.; TEIXEIRA, S.; MARCINIUK, L. L.; SCHUCHARDT, U.; Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia. **Bioresour. Technol.** 99, 6608-13, 2008.

HAAS, M.J.; SCOTT, K.M.; MARMER, W.N., FOGLIA, T.A., “*In situ* Alkaline Transesterification: An Effective Method for the Production of fatty Acid Esters from vegetable oils”, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 81, 1, pp 83-89, **2004**.

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

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.

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), 109-113. doi: 10.1016/j.molcata.2010.10.004

JITPUTTI, J.; KITTYANAN, B.; RANGSUNVIGIT, P.; BUNYAKIAT, K.; ATTANATHO, L.; JENVANITPANJAKUL, P., Transesterification of Crude Palm Kernel Oil and Crude Coconut Oil by Different Solid Catalysts. **Chemical Engineering Journal**. V.116, p. 61-66, 2006

JOTHIRAMALINGAM, R.; WANG, M. K.; Review of recent developments in solid acid, base and enzyme catalysts (heterogeneous) for biodiesel production via transesterification. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 48, 6162-6172, 2009.

KOBERG, M.; GEDANKEN, A.; Direct transesterification of castor and jatropha seeds for FAME production by microwave and ultrasound radiation using a SrO catalyst. **Bioenerg. Res.** 5, 958-968, 2012.

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. doi: 10.1016/j.apcata.2011.07.026

KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K., Waste Cooking Oil- An Economical Source for Biodiesel: A Review. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. V.45, p.2901-2913, 2006.

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.

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.

LI, E.; RUDOLPH, V.; Transesterification of vegetable oil to biodiesel over
MgOfunctionalized mesoporous catalysts. **Energy Fuels**, 22, 145-149, 2008

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, X.; HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S.; Transesterification of soybean oil to biodiesel using
SrO as a solid base catalyst. **Catal. Commun.** 8, 1107-1111,2007.

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.

MACHADO, F., LIMA, E. L., & PINTO, J. C.. Uma revisão sobre os processos de
polimerização em suspensão. **Polímeros: Ciências e tecnologia**, 17(2), 166-179,2007.

MANO, E. B., & MENDES, L. C. **Introdução a polímeros. 2ª Edição revista e ampliada.** Rio de Janeiro: Edgard Blucher, 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

MARINKOVIC, S.S.; TOMASEVIC, A.; “Transesterification of sunflower oil *in situ*”, *Fuel*, 77, 12, pp 1389-1391, **1998**

MARQUARDT, M.; EIFLER-LIMA, V. L., A Síntese Orgânica em Fase Sólida e seus Suportes Poliméricos mais Empregados. **Química Nova.** V.24, N°6, p.846-855, 2001

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.; BAUTISTA, L. F.; MORALES, G.; IGLESIAS, J.; BRIONES, D., “Biodiesel Production with Heterogeneous Sulfonic Acid-Functionalized Mesostructured Catalysts”; **Energy & Fuels**; 23; 539-547; 2009

MOLINARI, H.; MONTANARI, F.; QUICI, S.; TUNDO, P., Polymer-supported Phase-transfer Catalysts. High Catalytic Activity of Ammonium and Phosphonium Quaternary Salts Bonded to a Polystyrene Matrix. **Journal of the American Chemical Society.** V.1001, p.3920-3927, 1979

MORIN, P., HAMAD, B., SAPALY, G., ROCHA, M. G. C., OLIVEIRA, P. G. P., GONZALEZ, W. A., SALES, E. A., ESSAYEM, N., Transesterification of Rapessed Oil with Ethanol I. Catalysis with Homogeneous Keggin Heteropolyacids. **Applied Catalysis**, v.330, p.69-76, 2007.

OKAY, O. Macroporous copolymer networks. **Progress in Polymer Science**. v. 25, p. 711-779, 2000

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.

PEPPER, K.W., Sulphonated crosslinked polystyrene: a monofunctional cation-exchange resin; **J. Appl. Chem.**, 1, 124, 1951

PEREGO, C.; INGALLINA, P. Recent advances in the industrial alkylation of aromatics: new catalysts and processes. **Catalysis Today**. v. 73, p. 3-22, 2002

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.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. DE P.; ANDRADE, J. B. DE, Biodiesel: An Overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. V.16, Nº 6B, p.1313-1330, 2005

QIAN, J.; WANG, F.; LIU, S.; YUN, Z.; “In situ alkaline transesterification of cottonseed oil for production of biodiesel and nontoxic cottonseed meal”, *Bioresource Technology*, 99, pp 9009– 9012, **2008**

RABELO, D.; COUTINHO, F.M.B. Scanning electron microscopy study of styrene-divinylbenzene copolymers. **European Polymer Journal**. v. 28, n. 12, p.1553-1557,1992.

REICHENBERG,D.,Properties of ion-exchange resin in relation to their structure III- Kinetics of exchange;**Jornal of American Chemical Society**,vol.75,pág 589,1955

REIS, M. D. C.; Avaliação de catalisadores ácidos para produção de biodiesel. 2008. 118 f.**Dissertação - (Mestrado em Química Orgânica)**, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008

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

REZENDE, S. M.; REIS, M. C.; REID, M. G.; JR, P. L. S.; COUTINHO, F. M. B.; SAN GIL, R. A. S.; LACHTER, E. R.; Transesterification of vegetable oils promoted by poly(styrene-divinylbenzene) and poly(divinylbenzene). **Appl. Catal. A-Gen.** 349,198-203, 2008.

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

ROSA, R.R.R.; FERREIRA, D.A.C.; NASCIMENTO, J.R.; BARBOSA, D.C.; MENEGHETTI, M.R.; MENEGHETTI, S.M.P.; CAUDURO,F.; OLIVEIRA, L.G.;"

Emprego de Carbonatos como Catalisadores Heterogêneos de Transesterificação”; In: **Anais da 29º RASBQ**, Águas de Lindóia, São Paulo, **2007**.

SAJJADI, S.; KESHAVARZ, S.A.M.; NEKOOMANESH, M. Kinetic investigation of the free-radical crosslinking copolymerization of styrene with a mixture of divinylbenzene isomers acting as the crosslinker. **Polymer**. v. 37, n. 18, p. 4141-4148, 1996.

SCHUCHARDT,U.; GARCIA, C. M.; TEIXEIRA, S.; MARCINIUK, L. L., Matérias primas alternativas para produção de biodiesel por catálise ácida, **I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel**, V.2, p 300-303, 2006.

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

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

SHIBASAKI - KITAKAWA, N.; HONDA, H.; KURIBAYASHI, H.; TODA, T.; FUKUMURA, T.; YONEMOTO, T., Biodiesel Production Using Anionic Ion – Exchange Resin as Heterogeneous Catalyst. **Bioresource Technology**. V. 98, p.416-421, 2007

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.

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

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

SUAREZ, P. A. Z.; SNATOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B.;
Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Quim. Nova**32(3), 768-775, 2009.

SUN, H.; HAN, J.; DING, Y.; LI, W.; DUAN, J.; CHEN, P.; LOU, H.; ZHENG, X.; Onepot synthesized mesoporous Ca/SBA-15 solid base for transesterification of sunflower oil with methanol. **Appl. Catal. A-Gen.** 390, 26-34, 2010.

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

SUPPES, G. J.; DASARI, M. A.; DOSKOCIL, E. J.; MANKIDY, P. J.; GOFF, M. J.,
Transesterification of Soybran Oil with Zeolite and Metal Catalyst. **Applied catalysis**, V.257, N° 2, p.213-223, 2004

TAPANES, N.O.M.; ARANDA, D.A.G; CARNEIRO, W.M.; “Produção de Biodiesel do Óleo de Pinhão Manso. Modelagem da Cinética”; In: **Anais do 2º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel**, Brasília, Distrito Federal, 2007.

TEIXEIRA, V.G.; COUTINHO, F.M.B.; GOMES, A.S.. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova** 24(6), 808-818, 2001

TESSER, R.; DI SERIO, M.; GUIDA, M.; NASTASI, M.; SANTACESARIA, E., Kinetics of Oleic Acid Esterification with Methanol in the Presence of Triglycerides, **Ind. Eng. Chem.**, v.44, p.7978-7982, 2005.

TONETTO, G. M.; MARCHETTI, J. M.; Transesterification of soybean oil over Me/Al₂O₃ (Me = Na, Ba, Ca, and K) catalysts and monolith K/Al₂O₃-cordierite. **Top. Catal.** 53, 755-762, 2010.

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**.

XIE, W., HUANG, X., Synthesis of Biodiesel from Soybean Oil Using Heterogeneous KF/ZnO catalyst. **Catalysis Letters**, v.107, n° 1-2, 2006.

XIE, W.; LI, H.; Alumina –supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. **J. Mol. Catal. A-Chem.** 255, 1- 9, 2006.

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.

YANG, Z.; XIE, W., Soybean Oil Transesterification Catalyzed by Zinc Oxide Modified with Alkali Earth Metals. **Fuel Processing Technology.** V.88, N°6, p.631- 638, 2007.

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

