



CARACTERIZAÇÃO DA RESINA SULFÔNICA AMBERLYST 15 PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Thiago Luiz Belo Pasa¹; Fernanda Naiara Campos de Almeida¹; Jéssica Violin Berni¹;
Matheus Pereira de Oliveira¹; Nehemias Curvelo Pereira¹

¹ Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química – thiagopasa@hotmail.com

RESUMO

O biodiesel produzido por matérias primas com alto teor de acidez necessita de um catalisador apropriado, visando a diminuição das impurezas produzidas por catalisadores homogêneos, os catalisadores heterogêneos ganham espaço. Catalisadores ácidos, como a Amberlyst 15, vem se destacando por apresentar alta concentração de sítios ácidos e grupos sulfonados em sua superfície, apresentando o mesmo efeito de catalisadores homogêneos. Foram verificadas as principais características para a utilização de um catalisador comercial para a produção de biodiesel. Os resultados indicaram uma alta capacidade de troca iônica por parte da resina, uma área superficial de 31,30 m²/g, apresentou também no FTIR bandas indicando principalmente a presença de grupos sulfônicos. Com a caracterização foi possível obter dados para um conhecimento do catalisador, possibilitando prever sua capacidade na produção de biodiesel.

Palavras-chave: Biodiesel, Amberlyst 15, Catalisador, Resina Sulfônica.

1. INTRODUÇÃO

O uso de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel tem crescido, suas vantagens ambientais e possibilidade de reutilização criam destaque para esses materiais.

Atualmente, existem vários tipos de resinas sintetizadas, como por exemplo, as resinas Amberlyst (resinas de poliestireno-ácido sulfônico), desenvolvidas pela Rohm & Haas Co., e hoje distribuída pela DOW Química, que aplica uma outra técnica de polimerização formando uma resina trocadora de íons reticulada com um estrutura macroporosa.

A introdução destas resinas macrorreticuladas ampliou o campo de aplicação de resinas [EFFERY et al., 1992] sendo apropriado também como catalisador heterogêneo.

São normalmente substâncias sólidas sintetizadas, obtida pela copolimerização do estireno com pequena

proporção de divinilbenzeno, seguida pela sulfonação. Possui alto peso molecular e são chamadas de polímeros. As resinas tem grande capacidade de troca iônica, são praticamente insolúveis em água e em solventes orgânicos. Esta é a formula de uma resina trocadora catiônica típica, que se mantém rígida graças a ligações cruzadas entre uma cadeia do polímero e suas vizinhas [JEFFERY et al., 1992].

Essas resinas são normalmente preparadas em duas etapas. A primeira etapa consiste na síntese do copolímero de estireno/divinilbenzeno por meio de polimerização em suspensão. A estrutura porosa dos copolímeros é produzida com adição de diluentes inertes a mistura monomérica, que ao serem removidos, após o termino da polimerização, liberam os poros. As características morfológicas dessas resinas dependem do tipo e quantidade dos diluentes, bem como, do grau de ligações cruzadas. A ativação é produzida em uma segunda etapa, por



sulfonação do copolímero. A atividade do catalisador polimérico é influenciada pelas características da resina e pelo teor de grupos sulfônicos incorporados em sua estrutura [COUTINHO *et al.*, 2003].

As resinas trocadoras de cátions, principalmente as macroporosas, são catalisadores versáteis e podem ser utilizadas em substituição ao seu análogo homogêneo em diversas reações orgânicas. Geralmente a pureza do produto e o rendimento são maiores com essas resinas, além da possibilidade de serem utilizadas tanto em meio aquoso como em meio orgânico [CHAVAN *et al.*, 2002].

Chavan *et al.* [2002] e Modrogan *et al.* [2009] reportaram que a resina Amberlyst-15 atua como catalisador ácido de Brönsted-Lowry. Os catalisadores ácidos de Brönsted-Lowry, homogêneos ou heterogêneos, são capazes de protonar o grupamento carbonila dos materiais graxos, levando à formação de carbocátions [CORDEIRO *et al.*, 2011] conforme demonstrado na Figura 1.

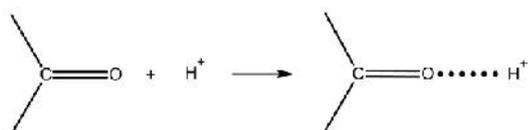


Figura 1: Protonação do grupo carbonila de materiais graxos por um ácido de Brönsted-Lowry.

Fonte: CORDEIRO *et al.* [2011]

Esta resina foi desenvolvida, particularmente, para a utilização como catalisador heterogêneo, em reações de química orgânica [SAMPAIO, 2008].

Este material tem algumas vantagens, como a elevada seletividade e atividade catalítica, alta resistência a choques térmicos e mecânicos, elevada estabilidade, adequado para meios aquosos e não aquosos, resistente após várias utilizações. Na Figura 2 é apresentado a fórmula molecular da Amberlyst 15.

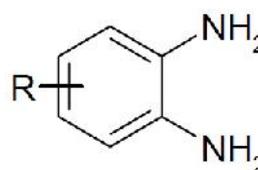


Figura 2: Fórmula molecular da Amberlyst 15.

Fonte: COUTINHO *et al.* [2003].

O trabalho teve como objetivo realizar a caracterização da resina sulfônica Amberlyst 15, com a perspectiva de posterior utilização na produção de biodiesel com matéria prima com alto índice de acidez.

2. METODOLOGIA

Para a análise granulométrica do catalisador foram utilizadas peneiras com Tyler 14, 20, 28 e o fundo, com sistema de vibração de peneiras. A medida da abertura de cada peneira está indicada na Tabela 1.

Tabela 1: Abertura das peneiras utilizadas em milímetros.

Sistema Tyler (mesh)	Diâmetro da peneira (mm)
14	1,18
20	0,850
28	0,600
Fundo	-

Foi utilizado aproximadamente 300 g de catalisador e um tempo de peneiramento de 20 minutos. Os ensaios foram realizados até obter uma massa constante de catalisador em cada peneira.

Para a quantificação dos sítios ácidos foram utilizados pulsos de amônia na Amberlyst 15 (0,01g). O catalisador foi submetido ao tratamento com N₂ a 100°C por 2 horas para retirada da umidade e os



pulsos foram realizados a 100°C utilizando NH₃ a 5%.

A caracterização textural da resina Amberlyst 15 foi realizada em um sistema de sorção de gases Quantachrome, pela adsorção/dessorção de nitrogênio (N₂) a 77K, seguindo a técnica básica recomendada pela IUPAC para a caracterização da estrutura porosas (QUANTACHROME, 2002).

A área superficial específica foi determinada pelo método BET, limitando a faixa na região onde a equação BET apresenta uma curva.

A morfologia das amostras de Amberlyst 15 foi verificada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com micrografias geradas por contraste topográfico através de um microscópio eletrônico. Para realização das análises foram utilizadas várias resoluções e voltagens de aceleração (em kV) anotadas nas margens das imagens resultantes. O equipamento utilizado foi o modelo Shimadzu SS-550 SuperScan Scanning Electron Microscope instalado na COMCAP – UEM, com capacidade de reproduzir imagem até 3000.000 vezes e possui acoplado um sistema EDX (energia Dispersiva de Raio-X).

O espectro FTIR para o catalisador foi obtido com o espectrômetro FTIR SPECTRUM PERKIN-ELMER 65. Os espectros de transmissão foram obtidos com resolução 4cm⁻¹, região espectral 3500 a 650 cm⁻¹ e 16 varreduras.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização granulométrica do catalisador foi realizada e a Tabela 2 apresenta os dados para o cálculo da M_c retida na peneira (g) e do D_{médio} de Sauter (mm) do catalisador.

Os resultados mostram uma predominância dos tamanhos de partícula entre 0,833 e 1,168mm, sendo o diâmetro médio de 1mm, para o Diâmetro de Sauter foi encontrado um valor de 0,7569mm.

Tabela 2: Distribuição granulométrica e valor calculado do diâmetro médio de Sauter da resina catalítica Amberlyst 15.

Mesh (Tyler)	M _c (g)	D _{Sauter} (mm)
14	50,47	0,7569
20	160,97	
28	49,29	
Fundo	37,8	

A concentração de sítios ácidos da resina sulfonada da Amberlyst 15 foi avaliada e os resultados se encontram na Tabela 3.

Tabela 3: Concentração dos sítios ácidos da resina Amberlyst 15.

Amberlyst 15	
Concentração de sítios ativos (µmol/g)	3400

Autores como López *et al.* [2005] encontraram para outras resinas como NAFTON NR50 resultados próximos a 37 µmol/g. Outros materiais como a SPA, que é um catalisador suportado com ácido fosfórico encontrou-se resultados de 986 µmol/g. A Amberlyst 15 com resultados de 3400 µmol/g encontra-se em quantidade superiores quando comparado a caracterizações feita por López *et al.* [2005] (1372 µmol/g) e a outras resinas ácidas, mostrando-se com grande concentração e potencial para reações de esterificação.



Realizou-se a caracterização de da resina Amberlyst 15 através da técnica de BET, segue a Tabela 4.

Tabela 1: Caracterização do tamanho dos poros da Amberlyst 15.

Análise	Resultados
Área superficial (m ² /g)	31,30
Volume de Mesoporos (cm ³ /g)	0,02412
Volume de Microporos (cm ³ /g)	0,01402
Diâmetro médio de poros (Å)	143,2

A área superficial encontrada é 31,30 m²/g e o diâmetro médio de poros 143,2 Å. Pode-se observar, quando comparados a López *et al.* [2005], que a resina obteve resultados menores de área superficial e o diâmetro médio dos poros, (37,8 m²/g) e (282 Å) respectivamente, Coutinho *et al.* [2003] encontrou uma área superficial de 53,4 m²/g e fabricante informou uma área superficial de (53,0 m²/g).

A microscopia eletrônica de varredura (Figura 3) foi utilizada na Amberlyst 15 para observar a característica visual da resina.

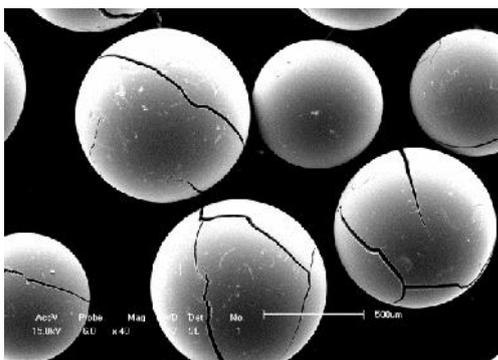


Figura 3: Aspecto visual da Amberlyst 15 pelo MEV.

Pode-se observar que a resina Amberlyst 15 são esferas com ranhuras superficiais e rachaduras e esfericidade homogênea.

Realizou-se a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) na resina Amberlyst 15 para análise da composição química, o EDS realizado para a resina é exposto na Figura 4.

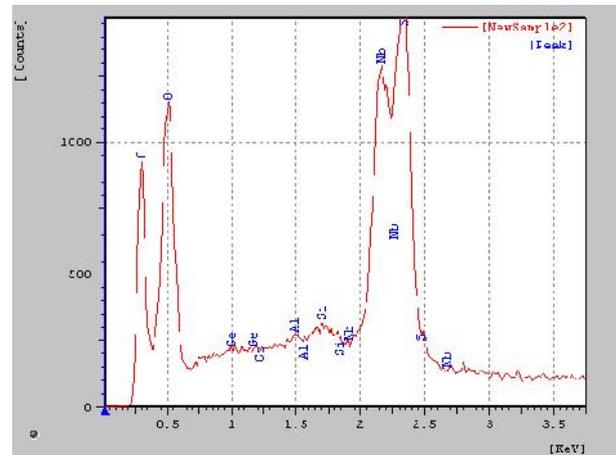


Figura 4: Análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Foi observado que a Amberlyst 15 em seu estado original possui grande quantidades de carbono, oxigênio, enxofre e nióbio.

A Figura 5 mostra o espectro de infravermelho da resina Amberlyst 15.

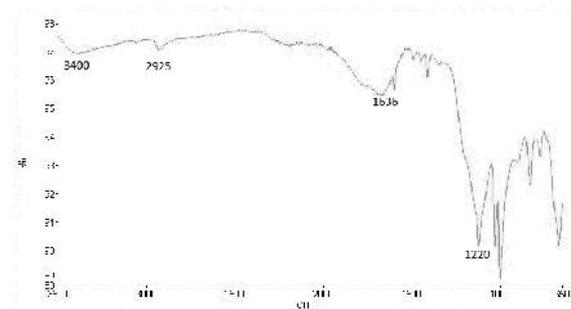


Figura 5: Espectro de infravermelho.

A banda alargada na região de 3400 cm⁻¹ é atribuída às vibrações de estiramento da ligação O-H dos grupos -SO₃H ligados ao esqueleto de poliestireno, assim como de umidade adsorvida ao material. O pico de pequena intensidade em aproximadamente 2925 cm⁻¹ é referente à vibração de estiramento assimétrico da ligação C-H de



unidades CH_2 . Os picos na faixa de 1400 a 1650 e 670 a 900 são característicos de vibrações do anel benzênico do esqueleto e de vibrações de flexão fora do plano de grupos C-H de anéis benzeno substituídos com estireno, respectivamente. Os picos em 1130 cm^{-1} e 1040 cm^{-1} são devido às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico do grupo $-\text{SO}^3$, respectivamente. [FAN *et al.*, 2014].

Nam *et al.*, [1993] reportaram picos em $3440\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ que é decorrente do estiramento simétrico e assimétrico da água, no FTIR realizado não foi observado esse pico devido o preparo da amostra, que foi seca, conforme metodologia de produção dos ésteres etílicos.

Foi possível observar bandas em $1000\text{-}1220\text{ cm}^{-1}$ referente ao grupo funcional $-\text{SO}_3\text{H}$ (ácido sulfônico). A banda larga encontrada em 1636 cm^{-1} é provavelmente da vibração dos anéis de benzeno encontrada na superfície da resina feita de poliestireno [LOPES e FASCIO, 2004].

4. CONCLUSÕES

Pode-se concluir diante das análises de caracterização da Amberlyst 15 que o material possui grande concentração e disponibilidade de sítios ácidos para catálise. Sua área específica ficou um pouco abaixo das reportadas pela literatura, já o diâmetro médio dos poros ficou próximos aos valores disponibilizados pelo fornecedor.

Sua composição por parte do EDS mostrou quantidades majoritárias de carbono, oxigênio e enxofre. Para os espectros de FTIR foram observados principalmente estiramento de ligações entre o anel benzênico e grupamentos $-\text{SO}^3$.

A Amberlyst 15 se mostrou um catalisador heterogêneo com grande capacidade e seletividade para a reação

de esterificação em óleos com um alto índice de acidez.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecimentos a CAPES pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHAVAN, S. P.; SUBBARAO, T.; DANTALE, S. W.; SIVAPPA, R. **Zinc mediated transesterification of B-ketoesters and coumarin synthesis.** Tetrahedron Letters. p. 43, 2002.

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. **Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel).** Quim. Nova, Vol. 34, No. 3, 477-486, 2011.

COUTINHO, F. M. B.; APONTE, M. L.; BARBOSA, C. C. R.; COSTA, V. G.; LACHTER, E. R.; TABAK, D. **Resinas Sulfônicas: Síntese, Caracterização e Avaliação em Reações de Alquilação.** Departamento de Processos Químicos, UERJ e IMA, UFRJ. 2003.

JEFFERY, G. H.; BASSETT, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C. **Vogel Análise Química Quantitativa.** 5a edição. Editora LTC. 712 p., 1992.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. **Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho.** Quim. Nova, Vol. 27, No. 4, 670-673, 2004.

LÓPEZ, D. E.; GOODWIN Jr., J. G.; BRUCE, D. A. B.; LOTERO, E. **Transesterification of triacetin with metanol on solid acid and base catalysts.** Applied Catalysis A: General 295 (2005) 97-105.

NAM, C. M.; LEE, J. S.; KIM, Y. G. **Zirconium phosphonates layered structure catalysts with organic acid pendants. Preparation and physical**



properties. Korean .L of Chem. Eng.,
10(2), p. 93-99, 1993.

QUANTACHROME INSTRUMENTS. **User
Manual, Nova series windows-based
operating and data analysis software.**
Nova win, 2002.

SAMPAIO, M. J. F. **Produção de
Biodiesel por Catálise Heterogénea.**
Instituto Politécnico de Bragaça
Dissertação. Bragaça. 2008.