

**Universidade de Brasília – UnB**  
**Faculdade de Ciências da Saúde – FS**  
**Curso de Farmácia**

**Aplicação de Resinas na Produção de Biodiesel**

**Autora: Laryssa Yorrana Campos Pereira**  
**Orientador: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo**

**Brasília, DF**

**2022**



**Laryssa Yorrana Campos Pereira**

**Aplicação de Resinas na Produção de Biodiesel**

Trabalho de conclusão de curso submetido ao curso de graduação em Farmácia da Universidade de Brasília como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel.

Orientador: Dr. Julio Lemos de Macedo

**Brasília, DF**

**2022**

Pereira, Laryssa Yorrana Campos.

Aplicação de Resinas na Produção de Biodiesel / Pereira, Laryssa Yorrana Campos. Brasília: UnB, 2022. 38 p.: il.; 29,7 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília, Faculdade de Ciências da Saúde, Brasília, 2022. Orientação: Dr. Julio Lemos de Macedo.

1. Biodiesel. 2. Borra ácida. 3. Catálise heterogênea. 4. Resina de troca iônica.

I. de Macedo, Julio Lemos.

CDU Classificação

**Laryssa Yorrana Campos Pereira**

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Farmácia da Faculdade de Ciências da Saúde da Universidade de Brasília, em 03/05/2022 apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo:

**Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo, IQ/UnB**

Presidente

**Prof. Dr. Daniel Francisco Scalabrini Machado, IQ/UnB**

Membro Titular

**Msc. Ana Gabriela Coelho Oliveira, IQ/UFG**

Membro Titular

Brasília, DF

2022

*O temor do Senhor é o princípio da sabedoria,  
bem-aventurado o homem que a acha e  
adquire o conhecimento.*

*Salomão (Provérbios 1:7; 3:13)*

## AGRADECIMENTOS

Ao Senhor Jesus Cristo, meu Amigo, meu Pai, Autor e Salvador da minha vida, por guiarme pelos melhores caminhos e estar sempre comigo, por ter aberto esta porta e ter me dado coragem, sabedoria e força para vencer mais uma etapa da minha vida profissional. A Ele toda a honra e glória.

Aos meus pais, Antonio e Rosimar, irmãs, Ana Clara e Letícia, e sobrinhas, Maria Eduarda e Sarah, pelas palavras de apoio e carinho.

Ao meu noivo Rodrigo, por estar comigo em cada passo desde o início da graduação, por ser meu maior incentivador e admirador, e por toda a compreensão.

Ao professor Julio, por ter me concedido a minha primeira oportunidade no Projeto de Iniciação Científica (PIBIC). Por ter me ajudado, incentivado e apoiado durante toda a graduação. Agradeço pela disponibilidade e sensibilidade, como professor e orientador.

Ao pessoal do Laboratório de Síntese Inorgânica e Bioinorgânica (LASIB) e do Grupo de Novos Materiais Para Catálise Química Sustentável (GNM), que não mediram esforços para me auxiliar em todas as dúvidas e análises, por disponibilizarem todos os recursos possíveis para a conclusão deste trabalho.

Por fim, agradeço a todos que de forma direta ou indiretamente, me ajudaram a chegar até aqui.

## RESUMO

A busca por uma fonte alternativa de combustível renovável e economicamente viável tem aumentado consideravelmente nos últimos anos. Dentre os diversos biocombustíveis, o biodiesel se difundiu no mercado mundial em razão de seus benefícios, tais como: baixa toxicidade, alta biodegradabilidade, melhor lubrificação, alto ponto de fulgor e maior teor de oxigênio. Atualmente, o biodiesel é produzido, principalmente, por meio da reação de transesterificação dos triacilglicerídeos presentes em óleos vegetais. Esse processo está associado com o uso catalisadores homogêneos básicos e, além das suas desvantagens intrínsecas, requer matérias-primas com baixo teor de água e ácidos graxos livres (AGLs), ou seja, a produção de biodiesel ainda apresenta um custo elevado. Outra grande preocupação é a geração de glicerol como subproduto, sendo necessária sua remoção para purificação do biodiesel. Inúmeros estudos têm reportado rotas de produção de biodiesel via reação de esterificação, onde a matéria-prima empregada contém um alto teor de AGLs. Essa reação pode ser catalisada por ácidos e o subproduto é água, evitando assim a produção acentuada de glicerol. A borra ácida é uma matéria-prima obtida durante o processo de refino de óleos vegetais que apresenta um alto teor AGLs e é mais barata. Além disso, em razão das limitações da catálise homogênea, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos pode levar a processos de produção promissores e tecnologicamente mais limpos. Neste trabalho, foi estudado a aplicação de resinas de troca iônica para atuar como catalisador heterogêneo na produção do biodiesel via reação de esterificação de ácido oleico com etanol. Um valor máximo de 58% de conversão foi alcançado nas seguintes condições de reação: proporção 1:6 de ácido:álcool; 20% m/m de catalisador; temperatura de 100 °C; e tempo de 3 h. Para aumentar a atividade catalítica do material, a resina de troca iônica foi modificada através da impregnação incipiente com ácido fosfotungstíco, obtendo-se uma conversão de 93% após 1 h.

**Palavras-chave:** Biodiesel; borra ácida; catálise heterogênea; resina de troca iônica.

## ABSTRACT

The search for an alternative source of renewable and economically viable fuel has increased considerably in recent years. Among the several biofuels, the use of biodiesel has spread in the world market due to its benefits, such as low toxicity, high biodegradability, better lubrication, high flash point and higher oxygen content. Currently, biodiesel is mainly produced through the transesterification reaction of triacylglycerides present in vegetable oils. This process is associated with the use of basic homogeneous catalysts and, in addition to its intrinsic disadvantages, requires raw materials with low water content and free fatty acids (FFAs), consequently, the biodiesel production has a high cost. Another major concern is the generation of glycerol as by-product, its removal is necessary for biodiesel purification. Several studies have reported biodiesel production routes via esterification reaction, where the raw material used contains a high content of FFAs. This reaction can be catalyzed by acids and the by-product is water, thus avoiding the large production of glycerol. Soapstock is a cheaper raw material with high FFAs content that is obtained during the refining process of vegetable oils. Due to the limitations of homogeneous catalysis, the development of heterogeneous catalysts can lead to promising and environmentally friendly processes. Thus, this work studied the application of ion exchange resins as heterogeneous catalyst in the production of biodiesel via the esterification reaction of oleic acid with ethanol. A maximum conversion value of 58% was achieved under the following conditions, 1:6 acid to alcohol molar ratio, 20 wt.% of catalyst, temperature of 100 °C and during 3 h of reaction. To increase the catalytic activity of the material, the ion exchange resin was modified by the incipient wetness impregnation of phosphotungst acid, obtaining a conversion of 93% after 1 h.

**Keywords:** Biodiesel; soapstock; heterogeneous catalysis; ion-exchange resin.



## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>Abreviação</b>	<b>Nome (ordem alfabética)</b>
AGLs	Ácidos Graxos Livres
CHN	Análise Elementar de C e H.
DAGs	Diacilglicerídeos
DTG	Termogravimetria Derivada
FAME	Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos traduzido do inglês <i>fatty acid methyl esters</i>
GEE	Gases de Efeito Estufa
MAGs	Monoacilglicerídeos
ONU	Organização das Nações Unidas
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
RTIs	Resinas de Troca Iônica
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TAGs	Triacilglicerídeos
TG	Termogravimetria
TMS	Tetrametilsilano

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Representação da reação de transesterificação, extraído da referência [42]. .....	5
<b>Figura 2</b> - Produtividade em óleo de diferentes matérias primas de origem vegetal, extraído da referência [55].	6
<b>Figura 3</b> - Principais matérias primas utilizadas no Brasil para a produção de biodiesel, extraído da referência [50]. .....	6
<b>Figura 4</b> - Resumo dos catalisadores mais comuns na produção de biodiesel, adaptado da referência [58]. .....	7
<b>Figura 5</b> - Mecanismo proposto da reação de transesterificação via catálise ácida, extraído da referência [61].	9
<b>Figura 6</b> - Representação esquemática das resinas de troca iônica microporosas (a) e macroporosas (b), extraído da referência [78]. .....	11
<b>Figura 7</b> - Sistema dos testes catalíticos na reação de esterificação, extraído da referência [83]. .....	15
<b>Figura 8</b> – Reação de esterificação utilizando razão molar de 1:6 (ácido oleico:etanol), 10% m/m de catalisador por 1 h. ....	18
<b>Figura 9</b> – Reação de esterificação utilizando razão molar de 1:6 (ácido oleico:etanol), 100 °C e 20% m/m de catalisador. ....	18
<b>Figura 10</b> – Reação de esterificação utilizando razão molar de 1:6 (ácido oleico:etanol), 100 °C e 1 h de reação. ....	19

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 - Análise elementar da resina R, adaptado da referência [88].....</i>	<i>17</i>
---	-----------

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	VI
RESUMO .....	VII
ABSTRACT .....	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS .....	IX
LISTA DE FIGURAS .....	X
LISTA DE TABELAS.....	XI
SUMÁRIO.....	XII
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	4
2.1. Biodiesel.....	4
2.2. Produção do Biodiesel.....	4
2.3. Borra Ácida.....	5
2.4. Catálise .....	7
2.4.1. Resinas de Troca Iônica.....	10
3. OBJETIVOS.....	13
Geral.....	13
Específicos.....	13
4. EXPERIMENTAL .....	14
4.1. Reagentes.....	14
4.2. Ativação da Resina de Troca Iônica .....	14
4.3. Modificação da Resina de Troca Iônica .....	14
4.4. Técnicas de Caracterização .....	15
4.3.1. Análise Elementar por CHN .....	15
4.3.2. Análise Térmica (TG/DTG).....	15
4.5. Reação de Esterificação .....	15
4.5.1. Análise do Biodiesel.....	15
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	17
5.1 Caracterização do Catalisador.....	17
5.1.1 Análise Elementar por CHN e TG/DTG .....	17
5.2 Testes Catalíticos .....	17
5.2.1 Esterificação do Ácido Oleico.....	17
6. CONCLUSÕES & PERSPECTIVAS.....	20
7. REFERÊNCIAS .....	21

## 1. INTRODUÇÃO

Uma das principais razões do aumento da concentração de gases de efeito estufa na atmosfera, se dá pelo uso de combustíveis fósseis. De acordo com a Organização das Nações Unidas (ONU), a temperatura média da Terra aumentará entre 1,8 e 4 °C até o ano de 2100, conseqüentemente, este processo resulta no derretimento das geleiras, aumento do nível dos oceanos e surgimento de intensos furacões. Além disso, o balanço hídrico do planeta também sofrerá alteração simultaneamente ao índice pluviométrico de várias regiões.<sup>1-3</sup> O rápido desenvolvimento econômico e uma população mundial cada vez maior aumentaram a demanda global por energia, levando ao interesse no desenvolvimento de tecnologias associadas com fontes de energia renováveis.<sup>4-7</sup> Nas últimas décadas diversos países adotaram medidas e ações sustentáveis, por exemplo, a redução do uso de combustíveis fósseis e sua substituição por alternativas renováveis, como os biocombustíveis.<sup>8-11</sup>

Dentre os diversos biocombustíveis, o biodiesel se difundiu no mercado mundial em razão de seus benefícios, tais como: baixa toxicidade, alta biodegradabilidade, melhor lubrificação, alto ponto de fulgor e maior teor de oxigênio.<sup>12-14</sup> A utilização de energia limpa reduz a quantidade de gases de efeito estufa (GEE).<sup>15,16</sup> O biodiesel puro, 100% éster metílico de ácidos graxos (FAME do inglês *fatty acid methyl esters*), é chamado de B100 e suas misturas com o diesel derivado de petróleo pode ser comercializado em diferentes proporções, como B2 (concentração de biodiesel de 2%), B5 (concentração de biodiesel de até 5%) e B20 (concentração de biodiesel de 6 até 20%).<sup>12</sup> Trata-se de um biocombustível que possui grande aplicabilidade à tecnologia atual dos motores de ciclo-Diesel, gerando-se uma alternativa técnica capaz de atender de forma imediata toda a frota já existente movida a diesel de petróleo.<sup>17-19</sup>

O biodiesel é produzido principalmente através da reação de transesterificação, também chamada de alcoólise de triacilglicerídeos (TAGs), presentes em óleos vegetais refinados. De modo que sua produção ainda apresenta um custo elevado quando comparado ao diesel derivado de combustíveis fósseis.<sup>20-22</sup> Desse modo, diversos grupos de pesquisa estão realizando estudos para obter biodiesel a partir de fontes baratas,<sup>23</sup> como por exemplo, óleo usado,<sup>24</sup> lipídios de microalgas,<sup>25</sup> borra de café,<sup>26</sup> gordura suína,<sup>27</sup> óleo de mamona,<sup>28</sup> dentre outros. O uso de óleos vegetais refinados, ou seja, com baixo teor de água e ácidos graxos livres (AGLs), na produção de biodiesel está

associado com o uso de catalisadores homogêneos básicos, como NaOH e KOH. Esse processo apresenta desvantagens como: dificuldade da remoção destes catalisadores, grande quantidade de água para a lavagem do produto, competição direta com a indústria de alimentos. Outra grande preocupação é a geração de glicerol como subproduto, sendo necessária sua remoção para purificação do biodiesel.<sup>29-31</sup>

Inúmeros estudos têm sido reportados na literatura sobre rotas alternativas de obtenção do biodiesel,<sup>32</sup> como por exemplo, rotas de produção de biodiesel via reação de esterificação, onde a matéria prima empregada contém um alto teor de AGLs. Essa reação pode ser catalisada por ácidos e o subproduto é água, evitando assim a produção acentuada de glicerol. As reações conduzidas por catalisadores homogêneos ácidos convencionais, como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, apresentam desvantagens por serem corrosivos, de difícil armazenamento, tóxicos e perigosos para manipulação. De forma geral, os catalisadores homogêneos convencionais, sejam ácidos ou básicos, requerem uma etapa de neutralização após a reação para sua remoção do produto, produzindo uma grande quantidade de resíduo ao final do processo.<sup>29,33,34</sup>

Em razão das limitações da catálise homogênea, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos pode levar a processos de produção promissores e tecnologicamente mais limpos.<sup>32</sup> Esses catalisadores são mais estáveis, menos poluentes, menos corrosivos e, são passíveis de recuperação e reutilização, reduzindo consideravelmente as etapas de tratamento do produto ao final do processo. Por isso, existe um incentivo em desenvolver processos utilizando catalisadores heterogêneos para produção de biocombustíveis, sendo que vários tipos de catalisadores têm sido estudados e reportados na literatura, como as resinas de troca iônica (RTIs).<sup>34</sup> Estas resinas são compostas por materiais poliméricos muito utilizados na indústria (por exemplo, hidrometalurgia, nuclear, farmacêutica, entre outros) e em laboratórios para purificação de reagentes. As RTIs são resistentes a ácidos, bases, agentes oxidantes e solventes orgânicos, como também são insolúveis e de fácil separação em solventes polares ou apolares. As características versáteis das RTIs fizeram com que estes materiais também fossem estudados como catalisadores na literatura em diversas reações químicas.<sup>35,36</sup> Estas resinas podem ser empregadas na transesterificação ou esterificação, pois possuem sítios ativos básicos ou ácidos que podem atuar como catalisadores.

Portanto, este trabalho tem como objetivo o estudo da aplicação de uma resina de troca iônica modificada para atuar como catalisador heterogêneo na produção do biodiesel. O trabalho será organizado da seguinte forma, inicialmente pela fundamentação teórica abrangendo os tópicos do biodiesel e catálise, em seguida pela parte experimental, resultados e discussões e, por fim, conclusões e perspectivas.

## **2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **2.1. Biodiesel**

A busca por uma fonte alternativa de combustível renovável e economicamente viável tem aumentado consideravelmente nos últimos anos no Brasil. Em 2005 foi criado no Brasil o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) como solução para o alto custo do petróleo bruto, mas também foi incentivado por aspectos sociais e ambientais, como o aumento da geração de empregos e o uso de combustível ambientalmente seguro.<sup>37</sup>

Após o surgimento do PNPB, a produção de biodiesel no Brasil subiu para 11 milhões de m<sup>3</sup> até o ano de 2012. Atualmente, o Brasil é o terceiro maior produtor de biodiesel, atrás apenas dos Estados Unidos e Argentina.<sup>38</sup> De forma complementar, em 2011, o Brasil utilizou 785,4 mil m<sup>3</sup> de biodiesel, resultando-se no maior consumidor mundial.<sup>39</sup> Em 2012, o consumo de biodiesel no Brasil cresceu para 2,72 milhões de m<sup>3</sup> em um único ano.<sup>40</sup>

Todavia, três quartos totais da fabricação deste biodiesel (2,06 milhões de m<sub>3</sub> em 2012) vieram da soja. Conforme, a demanda por biodiesel se eleva devido ao uso desenfreado de combustível para transporte é necessário se fazer a procura por outras fontes.

### **2.2. Produção do Biodiesel**

O biodiesel possui ponto de ebulição superior ao diesel, podendo ser produzido tanto por reações de transesterificação, quanto por reações de esterificação. Ademais, caracteriza-se por ser um biocombustível biodegradável, atóxico e livre de enxofre.<sup>41</sup>

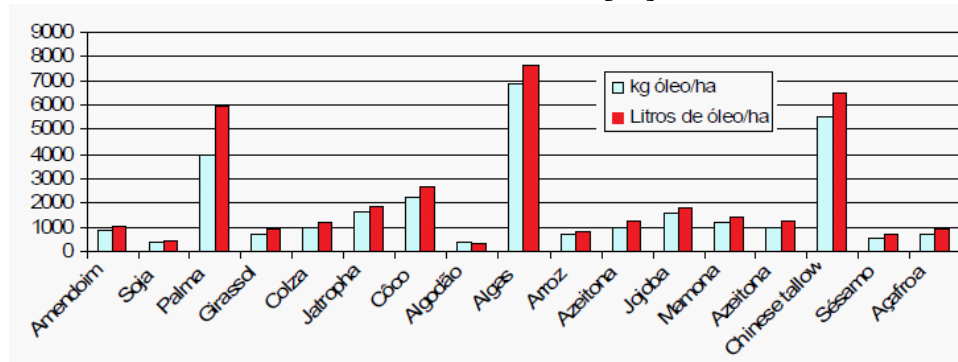
A indústria produtora de biodiesel utiliza o método de transesterificação, que é uma reação entre um trialcilglicerol e um álcool de cadeia curta, geralmente metanol, etanol, que na presença de um catalisador ácido ou básico, gera uma mistura de ésteres (biodiesel) e glicerina. Este último, um coproduto que em altas concentrações no biodiesel pode causar problemas de armazenamento, formação de depósitos, entupimento de bicos injetores do motor e emissões de aldeídos.<sup>42</sup> A Figura 1 apresenta um esboço da reação de transesterificação na produção de biodiesel:





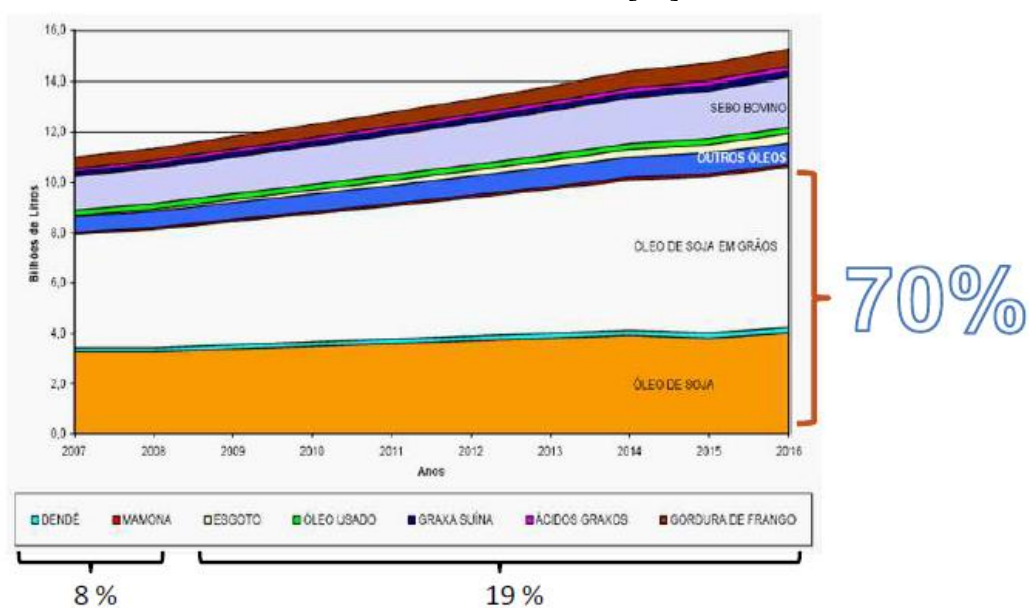
semente de pinhão manso, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate, entre muitos outros vegetais.<sup>49-55</sup>

**Figura 2** - Produtividade em óleo de diferentes matérias primas de origem vegetal, extraído da referência [55].



Apesar da produção de biodiesel utilizar diferentes oleaginosas, devido à variedade de sementes espalhadas nas diversas regiões do país, a soja continua sendo a oleaginosa mais demandada em escala industrial,<sup>50</sup> possuindo grande importância na economia e tecnologia brasileira (Figura 3). O avanço do processo de produção do biodiesel continua sendo um importante fator para a soja, visto que a demanda produtiva do óleo de soja tem que ser reforçada pela de biodiesel. Com a transcendente produção de óleo de soja também é formado um grande contingente de um subproduto: a borra ácida.<sup>52</sup>

**Figura 3** - Principais matérias primas utilizadas no Brasil para a produção de biodiesel, extraído da referência [50].



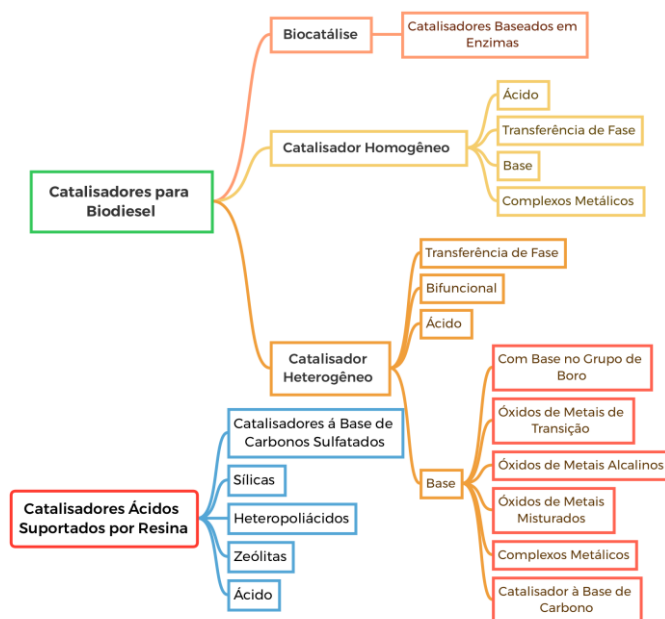
A borra ácida é composta por água, sais de sódio de ácidos graxos (35-50%), triglicerídeos, fosfolípidios, matéria insaponificável e produtos de degradação.<sup>52-53</sup> A borra neutralizada pode ser aplicada diretamente na fabricação de sabões, como coletor aniônico na concentração de oximinerais por flotação;<sup>53</sup> como componente na alimentação de aves e suínos;<sup>54</sup> como matéria-prima para produção de biodiesel;<sup>55</sup> entre outros. No Brasil, a borra ácida também é comercializada sob a forma de óleo ácido de soja, sendo uma matéria-prima muito procurada por ser uma fonte rica em ácidos graxos (85-95%) e mais barata.<sup>52</sup> Outras aplicações de ácidos graxos podem ser encontradas na fabricação de tintas e vernizes, fertilizantes, agroquímicos, plásticos, borrachas, resinas, surfactantes, ésteres, lubrificantes, cosméticos, entre outros. Desse modo, os ácidos graxos são uma valiosa matéria-prima básica, sendo biodegradável, renovável e de origem vegetal.<sup>52</sup>

## 2.4. Catálise

Para alcançar taxas de conversão economicamente viáveis, o uso de catalisadores é essencial, pois, além de aumentarem a velocidade da reação, permitem realizar a reação em temperaturas significativamente mais baixas, economizando custos e energia. Uma grande variedade de catalisadores é utilizada para a produção de biodiesel (Figura 4).<sup>56-</sup>

58

**Figura 4** - Resumo dos catalisadores mais comuns na produção de biodiesel, adaptado da referência [58].



Presented with XMind

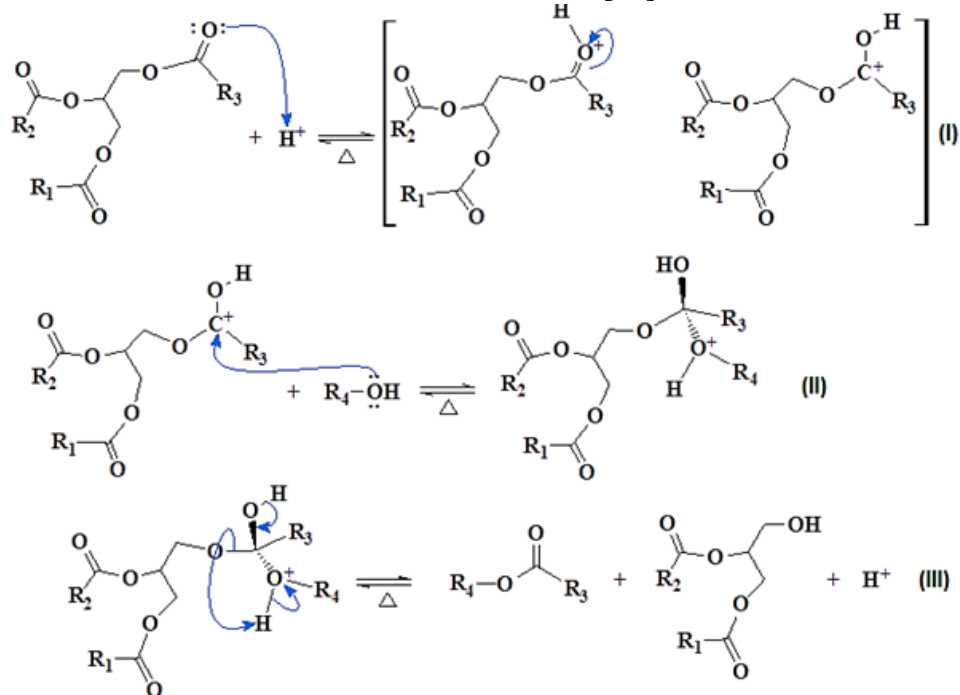
A transesterificação de óleos vegetais acompanhada de catalisadores alcalinos homogêneos é uma reação descomplicada, que compreende pressão atmosférica, temperatura amena e razão molar óleo:álcool variando de 1:3 a 1:6. A taxa de reação é aproximadamente 4000 vezes mais rápida do que a catálise ácida quando utilizado a mesma quantidade de catalisador.<sup>59-65</sup>

As condições operacionais mais brandas deixam o meio reacional menos corrosivo à superfície dos reatores. Essas condições tornam a transesterificação de óleo vegetais via catálise básica o processo industrial mais empregado mundialmente para produção de biodiesel.<sup>66-67</sup> A literatura ressalta que a catálise básica possui obstáculos operacionais quando o óleo vegetal apresenta um alto teor de AGLs, uma vez que são formados sabões que, além de consumirem parte do catalisador ao longo de sua formação, acabam produzindo emulsões e impossibilitando a separação dos produtos ao final da reação. O mesmo acontece quando existe uma quantidade considerável de água no meio reacional, porque a mesma estimula à formação de ácidos graxos pela hidrólise dos ésteres presentes.<sup>60</sup>

Para matérias-primas com alto teor de AGLs, a transesterificação homogênea ácida se torna um caminho possível para produção de biodiesel, sendo o ácido sulfúrico usualmente empregado como catalisador.<sup>60</sup> Nessa reação, o triacilglicerídeo (TAG) reage com álcool na presença de ácido, originando uma combinação de monoalquil ésteres e glicerol. O processo é composto por diversas etapas de reações consecutivas e reversíveis. O mecanismo da catálise ácida (Figura 5), acontece via protonação da carbonila do TAG, acarretando na formação do carbocátion (reação I), que por sua vez leva ao ataque nucleofílico do álcool, gerando o intermediário (reação II), este exclui uma molécula de diacilglicerídeo (DAG) e uma de monoalquil éster (reação III). Reações equivalentes irão ocorrer com os diacilglicerídeos (DAGs) formados, originando monoacilglicerídeos (MAGs), os quais, em processos consecutivos, produzirão finalmente a glicerina e os monoalquil ésteres.<sup>62</sup> No entanto, embora as reações possam exibir um alto rendimento, elas são lentas e requerem uma razão molar óleo:álcool alta, com temperaturas elevadas e mais de 3 h para atingir uma conversão completa.<sup>61</sup> Além disso, catalisadores ácidos homogêneos podem apresentar problemas de corrosão em reatores, insalubridade e poluição do meio ambiente. Uma alternativa para aumentar a viabilidade da catálise ácida na produção de biodiesel seria o uso de catalisadores heterogêneos na esterificação da borra ácida. O mecanismo da reação de

esterificação via catalise ácida apresenta as mesmas etapas descritas na Figura 5, exceto que o reagente é um ácido graxo e o subproduto é uma molécula de água.

**Figura 5** - Mecanismo proposto da reação de transesterificação via catalise ácida, extraído da referência [61].



Recentemente, muitos catalisadores sólidos têm sido desenvolvidos para a reação de transesterificação e esterificação, tais como, óxidos, hidrotalcitas e zeólitas. Dentre os catalisadores básicos, os compostos de cálcio são avaliados positivamente do ponto de vista econômico.<sup>60</sup> Por exemplo, carbonatos, alcóxidos e o óxido de cálcio são relatados na literatura como ativos em síntese de biodiesel. Contudo, a dissolução desses sólidos no meio de reação atrapalha sua natureza heterogênea, prejudicando o processo reacional. Assim, muitos métodos têm sido adotados para melhorar a estabilidade das bases sólidas de cálcio, envolvendo a dispersão de espécies de cálcio em suportes de sílica mesoporosa.<sup>68-69</sup>

O aperfeiçoamento de catalisadores heterogêneos ativos em reações de produção de biodiesel traz inúmeras vantagens ao processo: maior facilidade na separação dos produtos no final da reação; recuperação e reutilização dos catalisadores e de condução da reação em regime contínuo.<sup>60</sup> A facilidade de separação dos produtos no final da reação leva a uma diminuição considerável no volume de efluentes líquidos gerados, sobretudo com a minimização do uso de água, que é utilizada em grandes quantidades

nos métodos baseados em catalisadores homogêneos para neutralização do catalisador. Outro benefício é que estes catalisadores impedem a saponificação e a corrosão do reator. Entretanto, fornecem rendimentos inferiores aos da catálise homogênea, notadamente para álcoois de cadeias longas.<sup>60</sup>

#### **2.4.1. Resinas de Troca Iônica**

As resinas de troca iônica são definidas como matrizes poliméricas insolúveis contendo grupos ionizáveis fixos em sua estrutura, nas quais pode ocorrer a troca iônica. As cargas fixas contidas no esqueleto polimérico, que podem ser tanto positivas quanto negativas, conferem à resina a capacidade de trocar ânions ou cátions, respectivamente. Existe ainda um grupo de trocadores anfóteros que apresentam as duas cargas em sua estrutura.<sup>69</sup>

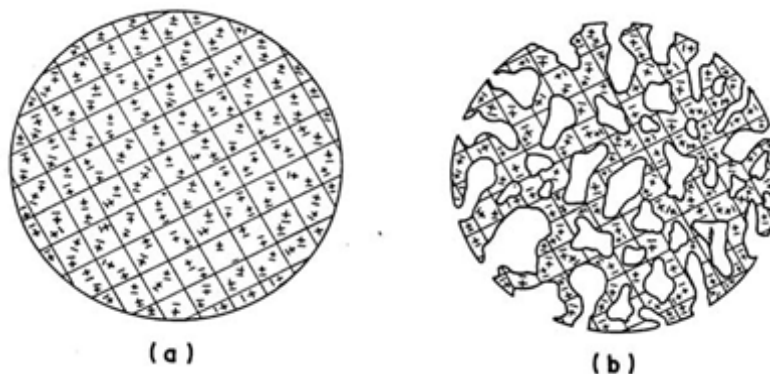
A elaboração de resinas poliméricas de troca iônica compreende geralmente a síntese de uma matriz polimérica insolúvel acompanhada de sua funcionalização, que resulta na introdução de grupos funcionais aptos a promover o processo de troca iônica. O método de troca iônica é um fenômeno estabelecido como um intercâmbio reversível de íons através de uma fase líquida e uma fase sólida representada pelo trocador iônico. Comumente, as resinas poliméricas têm sido empregues como trocadores iônicos.<sup>70-71</sup> Dentre os grupamentos funcionais incluídos nessas resinas estão os grupos  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{COO}^-$  e  $-\text{PO}_3^-$  no caso de resinas catiônicas, e  $-\text{NH}_3^+$ ,  $=\text{NH}_2^+$  e  $-\text{NR}_3^+$  em relação as resinas aniônicas.<sup>72</sup>

O desempenho das resinas como trocadores iônicos dependem da estrutura morfológica, do grau de ligações cruzadas da matriz e da natureza e número de grupos iônicos fixados. Outras particularidades importantes como capacidade de troca iônica, cinética, grau de inchamento e porosidade também estão diretamente relacionadas à estrutura da resina.<sup>73-76</sup> No que se refere ao número de grupos funcionais acessíveis, esse valor pode ser quantificado através da capacidade de troca iônica específica, *i.e.*, o número de miliequivalentes do íon participantes por massa de resina ( $\text{meq g}^{-1}$ ).<sup>73</sup>

A estrutura e porosidade da resina são estabelecidas sobretudo pelas condições da polimerização do esqueleto polimérico. A porosidade, por sua vez, estipula o tamanho das espécies, moléculas ou íons capazes de penetrar na matriz polimérica, e possui uma grande influência na velocidade de troca e na difusão das espécies iônicas.<sup>70</sup> Ainda com relação à porosidade, as resinas foram classificadas como: macroporosas

(diâmetro de poro  $> 500 \text{ \AA}$ ), intermediárias (diâmetro  $500 - 50 \text{ \AA}$ ) e microporosas (diâmetro de poro  $< 50 \text{ \AA}$ ).<sup>77-78</sup> Na Figura 6 são apresentados esquematicamente os aspectos das resinas microporosas e macroporosas.

**Figura 6** - Representação esquemática das resinas de troca iônica microporosas (a) e macroporosas (b), extraído da referência [78].



As resinas são geralmente utilizadas na forma de partículas esféricas, visto que facilita o empacotamento. As macroporosas expõem uma aparência opaca por conta do espalhamento de luz provocado pela heterogeneidade da estrutura. As resinas tipo gel, comportam-se ópticamente de modo semelhante ao vidro, sendo normalmente transparente.<sup>79</sup>

A aplicação das resinas de troca iônica é bastante variada, ressaltando-se o emprego como catalisadores.<sup>80</sup> Para a utilização na catálise, as resinas apresentam vantagens, tais como, boa resistência, alta estabilidade à oxidação, maior acesso a moléculas volumosas e pequena alteração de volume ao se mover de um meio altamente polar para um não polar.<sup>80</sup> As resinas de estireno-divinilbenzeno com grupos sulfônicos, principalmente as macroporosas, desempenham um papel significativo como catalisadores heterogêneos.<sup>81</sup> As resinas podem ser utilizadas como suportes para a imobilização de catalisadores ativos e, normalmente, apresentam alta seletividade. A matriz polimérica, possibilita que as reações sejam conduzidas tanto em meio aquoso, quanto em meio orgânico polar ou apolar.<sup>73</sup>

As resinas poliméricas são versáteis e podem ser aplicadas em inúmeras reações de interesse industrial, como por exemplo, nas reações de alquilação de compostos aromáticos, de esterificação de ácidos graxos e de transesterificação de óleos vegetais.<sup>82</sup> O desenvolvimento de tecnologias alternativas que sejam mais limpas, seguras e menos

agressivas ao ambiente fazem da catálise heterogênea com resinas poliméricas uma oportunidade de avanço no processo, diminuindo a quantidade de resíduos, facilitando a separação dos produtos e minimizando problemas ambientais.<sup>82</sup>

Rezende e colaboradores (2008),<sup>80</sup> avaliaram o efeito de distintas resinas macroporosas de estireno e poli (divinilbenzeno), como catalisadores na reação de transesterificação do babaçu com metanol. Os resultados mostraram que as resinas de poli (divinilbenzeno) sulfônicas tiveram melhores resultados, apresentando conversões superiores a 90%.



### **3. OBJETIVOS**

#### **Geral**

Este trabalho teve como objetivo principal a aplicação de uma resina de troca iônica como catalisador heterogêneo na produção do biodiesel via reação de esterificação de ácidos graxos com etanol.

#### **Específicos**

- Caracterização da resina de troca iônica por análises térmicas (TG/DTG) e análise elementar de C e H;
- Estudo das condições ideais de ativação da resina;
- Estudo das condições ideais de reação (temperatura, quantidade de catalisador e tempo) para obter uma maior conversão do ácido graxo em biodiesel;
- Modificação da resina para melhorar sua atividade na produção de biodiesel.

## 4. EXPERIMENTAL

### 4.1. Reagentes

- Ácido 12-tungstofosfórico hidratado,  $H_3PW_{12}O_{40}$  ou HPW, pureza  $\geq 99,995\%$ , Aldrich;
- Ácido Oléico,  $C_{18}H_{34}O_2$ , Dinâmica, 90%;
- Ar sintético 5.0,  $N_2 + O_2$ , White Martins,  $\geq 99,999\%$ ;
- Etanol,  $CH_3CH_2OH$  ou EtOH, Dinâmica, 99,8%;
- Resina de troca-iônica Dowex<sup>®</sup> 50WX8, forma protônica (grupo funcional ácido sulfônico), 200-400 mesh, matriz de estireno-divinilbenzeno com 8% de cross-linkage, Sigma-Aldrich.

### 4.2. Ativação da Resina de Troca Iônica

A resina de troca iônica empregada (identificada neste trabalho como resina R) está em sua forma protônica. Para determinar a melhor condição de ativação da resina foi realizado um estudo em micro-ondas (Panasonic, modelo NN-ST254W) alterando o tempo numa potência fixa de 50%. A cada intervalo foi realizada uma medida de temperatura da superfície da resina utilizando-se um termômetro de infravermelho (Stanley, modelo STHT77365). Dentre os dados obtidos escolheu-se o tempo de 5 min como o ideal para gerar uma resina seca, pois alcançou uma temperatura de aproximadamente 100 °C.

### 4.3. Modificação da Resina de Troca Iônica

A resina modificada foi preparada por impregnação incipiente. Inicialmente, a resina R foi pesada, seca em micro-ondas nas condições definidas no item 4.2, e pesada novamente para definir a quantidade de água perdida. Em seguida, uma solução de HPW foi preparada no exato volume de água perdida pela resina. Esta solução foi adicionada gota a gota sobre a resina seca e mantida em recipiente fechado por 24 h. Por fim, o material foi novamente seco em micro-ondas e identificado como HPW/R.

#### 4.4. Técnicas de Caracterização

##### 4.3.1. Análise Elementar por CHN

A análise de carbono e hidrogênio foi realizada em um equipamento da Perkin Elmer, modelo 2400 Series II CHN/S. O equipamento foi ajustado para análises sucessivas de carbono e hidrogênio utilizando acetanilida como padrão.

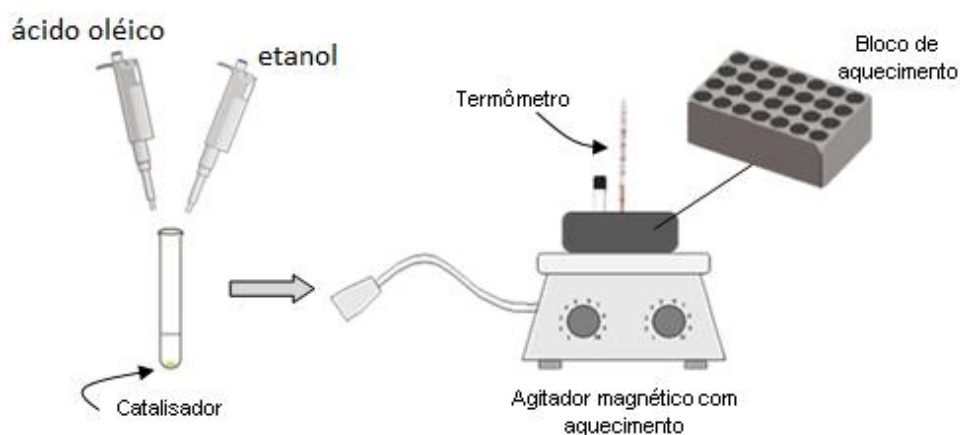
##### 4.3.2. Análise Térmica (TG/DTG)

As curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) foram obtidas em um analisador termogravimétrico DTG-60H da Shimadzu. A análise foi conduzida em atmosfera de ar sintético ( $30 \text{ mL min}^{-1}$ ), em temperatura ambiente até  $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ).

#### 4.5. Reação de Esterificação

O catalisador foi ativado antes das reações em micro-ondas nas condições determinadas no item 4.2. As reações de esterificação foram conduzidas no sistema detalhado na Figura 7 utilizando ácido oleico como molécula prova. A razão molar foi fixada em 1:6 (ácido oleico:etanol), sendo variados temperatura ( $80$  e  $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), quantidade de catalisador ( $10$  e  $20\% \text{ m/m}$ ) e tempo de reação ( $1$ ,  $2$ ,  $3$  e  $4 \text{ h}$ ).

**Figura 7** - Sistema dos testes catalíticos na reação de esterificação, extraído da referência [83].



##### 4.5.1. Análise do Biodiesel

O biodiesel foi analisado por ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  em um equipamento da Varian de  $300 \text{ MHz}$ , modelo Mercury Plus, com duração de pulso

de 4,9  $\mu$ s, intervalo entre pulsos de 1,36 s e 16 varreduras. O solvente utilizado foi clorofórmio deuterado e os espectros foram referenciados com tetrametilsilano (TMS). A conversão do ácido oleico em oleato de etila (%C<sub>OE</sub>) foi determinada de acordo com a Equação 1.<sup>83</sup>

$$\%C_{OE} = (I_{OE}/I_{\alpha C}) \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

onde  $I_{OE}$  = integração dos hidrogênios metilênicos do grupo  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$  entre 4,05 e 4,20 ppm e  $I_{\alpha C}$  = integração dos hidrogênios metilênicos do carbono  $\alpha$  entre 2,20 e 2,35 ppm.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização do Catalisador

#### 5.1.1 Análise Elementar por CHN e TG/DTG

As resinas de troca iônica (RTIs) apresentam diversas aplicações em catálise.<sup>84-87</sup> A resina R utilizada neste trabalho é funcionalizada com o grupo ácido  $-SO_3H$  e teve composição elementar caracterizada por Melo.<sup>88</sup> O percentual de carbono e hidrogênio foi determinado por CHN e curvas de TG/DTG foram utilizadas para quantificar a quantidade de água presente na resina entre a temperatura ambiente e 200 °C. Através da combinação dos resultados obtidos por CHN e TG foi possível calcular a quantidade de grupos  $-SO_3^-$  na resina, obtendo-se assim uma análise elementar completa da resina na sua forma hidratada e anidra (Tabela 1).<sup>88</sup>

**Tabela 1** - Análise elementar da resina R, adaptado da referência [88].

	Elementos (% m/m)				
	C <sup>a</sup>	H <sup>b</sup>	S <sup>c</sup>	O <sup>c</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>d</sup>
Hidratada	26,73	2,12	9,76	14,61	49,33
Anidra	52,75	4,18	19,26	28,84	-

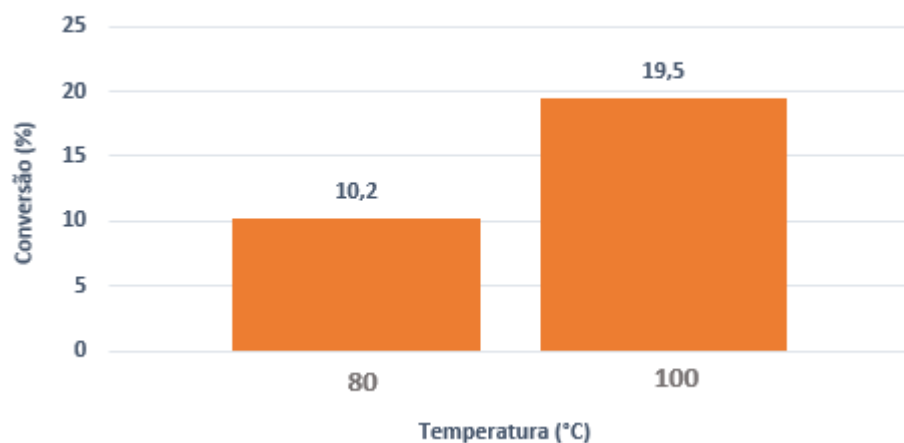
<sup>a</sup>Valor determinado por CHN. <sup>b</sup>Valor determinado por CHN subtraído a %H da água. <sup>c</sup>Valor calculado a partir da porcentagem restante após exclusão de C, H e H<sub>2</sub>O. <sup>d</sup>Valor determinado por TG.

### 5.2 Testes Catalíticos

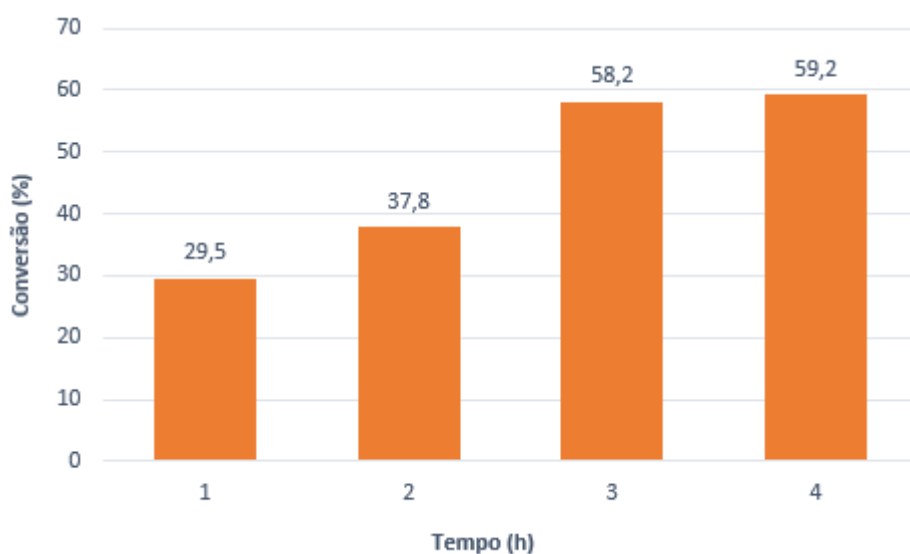
#### 5.2.1 Esterificação do Ácido Oleico

Os testes iniciais de esterificação foram realizados utilizando uma razão molar de 1:6 (ácido oleico:etanol), 10% m/m de resina R e 1 h de reação para verificar a temperatura ideal. A Figura 8 exibe os resultados dos testes realizados, sendo possível observar que a resina R apresentou o melhor valor de conversão (19,5%) a 100 °C. Em seguida, a quantidade de resina R foi variada de 10 para 20% nas seguintes condições de reação: razão molar de 1:6, temperatura de 100 °C por 1 h. O resultado obtido foi de 29,5% para 20% de catalisador, um aumento de 10% quando comparado com o resultado obtido para 10% de catalisador (19,5%). Desse modo, o estudo do tempo de reação foi realizado utilizando razão molar 1:6, 100 °C e 20% de resina R (Figura 9).

**Figura 8** – Reação de esterificação utilizando razão molar de 1:6 (ácido oleico:etanol), 10% m/m de catalisador por 1 h.



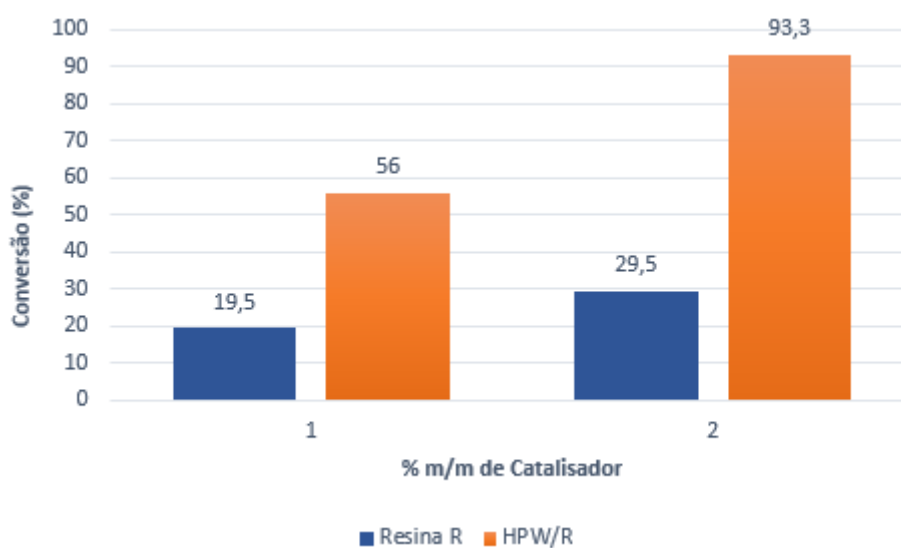
**Figura 9** – Reação de esterificação utilizando razão molar de 1:6 (ácido oleico:etanol), 100 °C e 20% m/m de catalisador.



Como pode ser observado na Figura 9, a conversão se tornou constante após 3 h de reação, apresentando 58,2% de conversão. Como ocorreu uma estabilização nos valores de conversão, a resina R foi modificada com o ácido fosfotungstíco ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  ou HPW). Devido a sua alta solubilidade em etanol e outros solventes polares, o HPW atua como catalisador homogêneo.<sup>89</sup> A análise da amostra modificada (HPW/R) por

TG/DTG revelou que 17% do HPW ficou impregnado na resina. Nas mesmas condições de reação utilizadas para a resina R, ou seja, razão molar 1:6, 100 °C e 20% de catalisador obteve-se uma conversão de 93,3% após apenas 1 h. A Figura 10 exibe uma comparação entre a resina pura e a impregnada para melhor visualização do efeito do HPW na atividade do catalisador.

**Figura 10** – Reação de esterificação utilizando razão molar de 1:6 (ácido oleico:etanol), 100 °C e 1 h de reação.



## **6. CONCLUSÕES & PERSPECTIVAS**

O trabalho de conclusão de curso mostrou que a resina utilizada como catalisador heterogêneo na reação de esterificação do ácido oleico com etanol apresentou o melhor valor de conversão (58,2%) quando utilizado 20% m/m de catalisador, 100 °C de temperatura e tempo de 3 h numa razão molar constante de 1:6. A resina modificada com HPW apresentou uma alta conversão (93,3%) nas mesmas condições, mas em apenas 1 h de reação.

Como perspectiva deste trabalho pretende-se estudar o material HPW/R em outras condições de reação, assim como estudar o reciclo deste catalisador e verificar a possibilidade de lixiviação da espécie ativa para o meio reacional.



## 7. REFERÊNCIAS

1. Cordeiro, Claudiney Soares et al. *Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel)*. Química Nova [online]. 2011, v. 34, n. 3 [Acessado 19 Fevereiro 2022], pp. 477-486. Epub 12 Abr 2011. ISSN 1678-7064.
2. Bateni, H., Saraeian, A., Able, C., 2017. *A comprehensive review on biodiesel purification and upgrading*. Biofuel Res. J. 4, 668–690.
3. Dahiya, S., Chatterjee, S., Sarkar, O., Mohan, S.V., 2020. *Renewable hydrogen production by dark-fermentation: Current status, challenges and perspectives*. Bioresour. Technol. 321, 124354.
4. Gundupalli, M.P., Bhattacharyya, D., 2019. *Ethanol production from acid pretreated food waste hydrolysate using Saccharomyces cerevisiae 74D694 and optimizing the process using response surface methodology*. Waste Biomass Valor. 10, 701–708.
5. Yang E., Omar Mohamed H., Park S.-G., Obaid M., Al-Qaradawi S.Y., Castano P., Chon K., Chae K.-J. 2021. *A review on self-sustainable microbial electrolysis cells for electro-biohydrogen production via coupling with carbon-neutral renewable energy technologies*. Bioresour. Technol. 320, 124363.
6. Zhang, Z., Yang, J., Qian, J., Zhao, Y., Wang, T., Zhai, Y., 2021. *Biowaste hydrothermal carbonization for hydrochar valorization: Skeleton structure, conversion pathways and clean biofuel applications*. Bioresour. Technol. 324, 124686.
7. Mrudula Vasudevan, U., Jaiswal, A.K., Krishna, S., Pandey, A., 2019. *Thermostable phytase in feed and fuel industries*. Bioresour. Technol. 278, 400–407.
8. Caban, J., Gniecka, A., Holeša, L., 2013. *Alternative fuels for diesel engines*. Adv. Sci. Technol. Res. J. 7(20): 70–74.
9. Verma, D., Raj, J., Pal, A., Jain, M., 2016. *A critical review on production of biodiesel from various feedstocks*. J. Sci. Innov. Res. 5, 51–58.
10. Lima, A. P., Vieira, A. T., Aud, B. N., Batista, A. C. F., Morais, L. C., Faria, A. M., Assunção, R. M. N., & Pasquini, D. (2021). *Esterification of oleic acid employing sulfonated polystyrene and polysulfone membranes as catalysts*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 31(3), e2021027.
11. OLIVEIRA, D. C. S.; SOUSA, G. C. M.; CAVALCANTI, L. A. P. *Estudo da melhoria de propriedades de escoamento a frio e estabilidade oxidativa do biodiesel a partir da mistura de óleo vegetal e gordura animal*. Brazilian Journal of Development, v. 7, n. 6, p. 63226-63240, 2021.
12. Hoekman, S.K., Broch, A., Robbins, C., Cenicerros, E., Natarajan, M., 2012. *Review of biodiesel composition, properties, and specifications*. Renew. Sust. Energ. Rev. 16 (1), 143–169.
13. Krawczyk, T., 1996. *Biodiesel-alternative fuel makes inroads but hurdles remain*. Inform 7 (8), 801–829.
14. Gupta, J., Agarwal, M., Dalai, A.K., 2016. *Optimization of biodiesel production from mixture of edible and nonedible vegetable oils*. Biocatal. Agric. Biotechnol. 10.1016/j.bcab.2016.08.014.
15. Huang, D., Zhou, H., Lin, L., 2012. *Biodiesel: an alternative to conventional fuel*. Energy Proceedings 16 (Part c) 1874–1885.

16. Jayakumar M., Karmegam N., Gundupalli M.P., Bizuneh Gebeyehu K., Tessema Asfaw B., Chang S.W., Ravindran B., Kumar Awasthi M. *Heterogeneous base catalysts: Synthesis and application for biodiesel production – A review*. Bioresource Technology, Volume 331, **2021**, 125054, ISSN 0960-8524.
17. Zaher, F.A., Soliman, H.M., **2015**. *Biodiesel production by direct esterification of fatty acids with propyl and butyl alcohols*. Egypt. J. Pet. 24, 439–443.
18. Zhang, Y.; Dubé, M. A.; McLean, D. D.; *Bioresour. Technol.* **2003**, 89, 1.
19. Masiero G. *Developments of biofuels in Brazil and East Asia: experiences and challenges*. Rev Bras Política Int **2011**; 54:97–117.
20. Boey, P.-L., Maniam, G.P., Hamid, S.A., **2011**. *Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review*. Chem. Eng. J. 168, 15–22.
21. Yin, Z., Zhu, L., Li, S., Hu, T., Chu, R., Mo, F., Hu, D., Liu, C., Li, B., **2020**. *A comprehensive review on cultivation and harvesting of microalgae for biodiesel production: Environmental pollution control and future directions*. Bioresour. Technol. 301, 122804.
22. Atadashi, I.M., Aroua, M.K., Aziz, A.A., **2010**. *High quality biodiesel and its diesel engine application: A review*. Renew. Sustain. Energy Rev. 14, 1999–2008.
23. Carmona-Cabello, M., García, I.L., Papadaki, A., Tsouko, E., Koutinas, A., Dorado, M.P., **2021**. *Biodiesel production using microbial lipids derived from food waste discarded by catering services*. Bioresour. Technol. 323, 124597.
24. Arif, M., Bai, Y., Usman, M., Jalalah, M., Harraz, F.A., Al-Assiri, M.S., Li, X., Salama, E.S., Zhang, C., **2020**. *Highest accumulated microalgal lipids (polar and non-polar) for biodiesel production with advanced wastewater treatment: Role of lipidomics*. Bioresour. Technol. 298, 122299.
25. Nguyen, H.C., Nguyen, M.L., Wang, F.M., Juan, H.Y., Su, C.H., **2020**. *Biodiesel production by direct transesterification of wet spent coffee grounds using switchable solvent as a catalyst and solvent*. Bioresour. Technol. 296, 122334.
26. He, C., Mei, Y., Zhang, Y., Liu, L., Li, P., Zhang, Z., Jing, Y., Li, G., Jiao, Y., **2020**. *Enhanced biodiesel production from diseased swine fat by ultrasound-assisted two-step catalyzed process*. Bioresour. Technol. 304, 123017.
27. Naveenkumar, R., Baskar, G., **2021**. *Process optimization, green chemistry balance and techno-economic analysis of biodiesel production from castor oil using heterogeneous nanocatalyst*. Bioresour. Technol. 320, 124347.
28. Dechakhumwat, S., Hongmanorom, P., Thunyaratchatanon, C., Smith, S. M., Boonyuen, S., & Luengnaruemitchai, A. (**2020**). *Catalytic activity of heterogeneous acid catalysts derived from corncob in the esterification of oleic acid with methanol*. Renewable Energy, 148, 897-906.
29. Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J.; Ramos, L. P.; *Manual de Biodiesel*, 1a ed., Blucher: São Paulo, **2006**.
30. Suarez, P. A. Z.; Santos, A. L. F.; Rodrigues, J. P.; Alves, M. B.; *Quím. Nova* **2009**, 32, 768.
31. Araújo, A. M.; Aderaldo, M. B. B.; Freitas, A. G. A.; Malveira, J. Q.; Rios, M. A. S. *In Anais do XIV Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Ambiental*; Blucher: São Paulo, **2016**, p. 667.
32. DI SERIO, M. et al. *From Homogeneous to Heterogeneous Catalysts in Biodiesel Production*. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 46, n. 20, p. 6379-6384, **2007**.

33. Perego, C.; Ingallina, P.; *Catal. Today* **2002**, 73, 3.
34. Cordeiro, C. S.; Silva, F. R.; Wypych, F.; Ramos, L. P.; *Quím. Nova* **2011**, 34, 477.
35. <https://www.ipen.br/biblioteca/slr/cel/0399>, acessado em março de 2022.
36. Rezende, S. M.; Soares, B. G.; Coutinho, F. M. B.; Reis, S. C. M.; Reid, M. G.; Lachter, E. R.; Nascimento, R. S. V.; *Polímeros* **2005**, 15, 186.
37. Brasil. Empresa de Pesquisa Energética. *Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis-ano 2012*. Rio de Janeiro: EPE, 11 de abril de 2013.
38. Brasil. Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis. Departamento de Combustíveis Renováveis. *Boletim mensal dos combustíveis renováveis*. Edição 42. Junho **2011**.
39. Kligerman D.C., Bouwer E.J. *Prospects for biodiesel production from algae-based wastewater treatment in Brazil: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 52, **2015**, Pages 1834-1846, ISSN 1364-0321.
40. Park, J. Y.; Wang, Z. M.; Kim, D. K.; Lee, J. S.; *Renewable Energy* **2010**, 35, 614.
41. OLIVEIRA, R. et al. *Adsorção de contaminantes do biodiesel por fibras de bagaço modificadas na superfície*. Química Nova, v. 41, n. 2, p. 121–128, **2017**.
42. Rovere, B. O., Rodrigues, J. H., & Teleken, J. G. (2020). *Redução do índice de acidez através da neutralização e esterificação para produção de biodiesel*. Brazilian Journal of Development 6(5), 24678-24686.
43. LABIB, T. M. et al. *Kinetic study and techno-economic indicators for base catalyzed transesterification of Jatropha oil*. Egyptian Journal of Petroleum, v. 22, n. 1, p. 9–16, jun. **2013**.
44. TUBINO, M.; JUNIOR, J. G. R.; BAUERFELDT, G. F. *Biodiesel synthesis with alkaline catalysts: A new refractometric monitoring and kinetic study*. Fuel, v. 125, p. 164–172, jun. **2014**.
45. DELATORRE, A. B. *Produção de biodiesel: considerações sobre as diferentes matérias-primas e rotas tecnológicas de processos*. Biológicas & Saúde, v. 1, n. 1, p. 21–47, 24 jun. **2011**.
46. RAMOS, L. et al. *Biodiesel: Raw Materials, Production Technologies and Fuel Properties*. Revista Virtual de Química, v. 9, n. 1, p. 317–369, **2017**.
47. KUSS, V. V. et al. *Potential of biodiesel production from palm oil at Brazilian Amazon*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 50, p. 1013–1020, out. **2015**.
48. SILVEIRA, B. I. DA. *Produção de Biodiesel. Análise e Projeto de Reatores Químicos*. [s.l.: s.n.].
49. Tapanes NLCO, Aranda DAG, Perez RS, Cruz YR. *Biodiesel no Brasil: matérias primas e tecnologias de produção*. Acta Scientiae & Technicae. v. 1, n. 1, jun. **2013**.
50. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA **2012**. *Plano Decenal de Expansão de Energia*.
51. Anderson Magalhães ARAÚJO, Maria Beatriz Barbosa ADERALDO, Ana Gabriela Aguiar de FREITAS, Jackson de Queiroz MALVEIRA, Maria Alexandra de Sousa RIOS, *BORRA ÁCIDA DO PROCESSAMENTO DO ÓLEO DE SOJA: PROCESSOS REACIONAIS E CARACTERIZAÇÕES*, XIV Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Ambiental, Blucher Engineering Proceedings, Volume 3, **2016**, Pages 667-673, ISSN 2357-7592.
52. OLIVEIRA, J. A. de; LUZ, J. A. M.; FERREIRA, E. E. *Grau de saponificação de óleos vegetais na flotação seletiva de apatita de minério carbonático*. Mineração, Ouro Preto, v.59, n.4, p. 385 – 390, out/dez. **2006**.

53. CALLEGARO, A. M. *Utilização da borra de soja na terminação de novilhos em confinamento*. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, **2011**.
54. FRÉ, N. C. *Obtenção de ácidos graxos a partir da acidulação de borra e neutralização de óleo de soja*. Porto Alegre, **2009**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
55. SANTOS A.F.X.G. **2007**. *Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Biodiesel*. Dissertação de mestrado, Universidade técnica de Lisboa.
56. SBRT (Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas). *Fabricação do biodiesel a partir de sebo*. Jun **2006**. Disponível em: <http://www.sbrt.ibict.br>. Acesso Dezembro 2007.
57. Alagumalai A., Mahian O., Hollmann F., Zhang W, *Environmentally benign solid catalysts for sustainable biodiesel production: A critical review*, Science of The Total Environment, Volume 768, **2021**, 144856, ISSN 0048-9697.
58. Trombettoni, V., Lanari, D., Prinsen, P., Luque, R., Marrocchi, A., Vaccaro, L., **2018**. *Recent advances in sulfonated resin catalysts for efficient biodiesel and bio-derived additives production*. Prog. Energy Combust. Sci.
59. BARROS, Ewerton Ferreira. *Produção monitorada on-line por FT-NIR de biodiesel etílico e metílico via catálise homogênea ácida induzida por micro-ondas*. **2013**. 81 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Mato Grosso, Instituto de Ciências Exatas e da Terra, Cuiabá, 2013.
60. GONZALEZ, W. A., GARÇÃO, C. E., & VELLOSO, M. *Transesterificação do óleo de soja para produção de biodiesel*. 13º Congresso Brasileiro de Catálise, **2005**.
61. VASCONCELOS, L. G. de. *Otimização e controle do processo de produção de biodiesel etílico em meio ácido induzido por micro-ondas (2,45 GHz)*. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Florianópolis, Santa Catarina, Brasil (**2011**).
62. MARCHETTI, J. M. & ERRAZU, A. F. *Biodiesel production from acid oils and ethanol using a solid basic resin as catalyst*. Biomass and Bioenergy (34), **2010**, p. 272-277.
63. ZARAMELLO, L.; Kuhnen, C. A.; Dall'Oglio, E. L.; Souza Jr, P. T de.; *DFT study of gas phase acid-catalyzed ethanolysis of butyric acid triglyceride*. Fuel **2012**, (94), p 473-479.
64. LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN JUNIOR, G. J. *Synthesis of biodiesel via acid catalysis*. Industrial and Engineering Chemistry Research, **2005**, (44), p 5353-5363.
65. SOLDI, R. A.; OLIVEIRA, A. R.; RAMOS, L. P.; CÉSAR OLIVEIRA, M. A. *Alcoólise de óleos vegetais e gordura animal utilizando catalisadores heterogêneos ácidos*. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. **2006**.
66. CAVALCANTE, K. S. B.; PENHA, M. N. C.; MENDONÇA, K. K. M. *Optimization of transesterification of castor oil with ethanol using a central composite rotatable design (CCRD)*. Fuel (89), **2009**, p. 1172-1176.
67. TANTIRUNGROTECHAI J.; THANANUPAPPAISAL P.; YOOSUK B.; VIRIYA-EMPIKUL N.; FAUNGNAWAKIJ K. *One-pot synthesis of calcium-incorporated MCM-41 as a solid base catalyst for transesterification of palm olein*. Catalysis Communications, **2011**, (16), p 25-29.

68. DALL'OGGIO, E. L.; SOUSA Jr. P. T.; KUHNEN, C. A.; OLIVEIRA, P. T. DE J.; VASCONCELOS, L. G. DE; PARIZOTTO, C. A. *Use of heterogeneous catalysts in methylic biodiesel production induced by microwave irradiation*. Energy & Fuels (encaminhado para publicação) **2013**.
69. MARCUS, Y.; KERTES, A.S. *Ion exchangers and solvent extraction of metal complexes*. In: Wiley. Ion Exchangers. London: Interscience, **1969**. Cap. 4. p. 239.
70. PEREIRA, I.T.Q. *Preparação e caracterização de resinas macroporosas de troca aniônica*. **1985**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia em Polímeros) – Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
71. KUNIN, R. *Ion Exchange Polymers*, New York: Robert Krieger, **1972**.
72. LUZ, C.T.L. *Estudo da Influência dos diluentes dos monômeros na formação da estrutura porosa de resinas de troca iônica à base de 2-vinilpiridina e divinilbenzeno*. **1991**. 136 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
73. HEIFFERICH, F. *Ion Exchange*, New York: Mc. Graw-Hill Book Co. Inc., **1962**.
74. OLIVEIRA, Erica Vanessa Albuquerque de. *Síntese de biodiesel a partir da transesterificação do óleo de soja por catálises homogênea e heterogênea*. **2010**. 131 f. Dissertação (Mestrado em Química ambiental; Polímeros) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
75. RIEMAN, W.; WLTON, H. F. *Ion Exchange in Analytical Chemistry*. New York: Pergamon Press, **1970**.
76. COUTINHO, F.M.B. et al. *Resinas sulfônicas: Síntese, caracterização e avaliação em reações de alquilação*. Polímeros: Ciência e Tecnologia. Rio de Janeiro, v. 13, n. 3, p. 141-146, **2003**.
77. LUCA, C. et al. *Relationships between the syntesis conditions and the characteristics of anion exchangers*. Journal of Applied Polymer Science. v. 28, p. 3701, **1983**.
78. KUN, K. A.; KUNIN, R. *The pore structure of macroreticular ion exchange resins*. Journal of Polymer Science - Part C, v.16, p. 1457, **1967**.
79. MARTINOLA, F.; MEYER, A. *Determination of the inner surface of macroporous ion exchange resins*. Ion Exchange Membranes, n. 2, p.111, **1975**.
80. REZENDE, S. M.; REIS, M.C.; REID, M. G.; SILVA JR, P.L.; COUTINHO, F.M.B.; GIL, R.A.S.S.; LACHTER, E.R. *Transesterification of vegetable oils promoted by poly(styrene- divinylbenzene) and poly(divinylbenzene)*. Applied Catalysis A: General, v. 349, p. 198-203, **2008**.
81. REIS, S.C.M.; LACHTER, E.R.; NASCIMENTO, R.S.V.; RODRIGUES, J.A.; REID, M.G. *Transesterification of brazilian vegetable oils with methanol over ion-exchange resins*. Journal of the American Oil Chemists Society. v. 82, n. 9, p. 661-665, **2005**.
82. SHARMA, M.M. *Some novel aspects of cationic ion-exchange resins as catalysts*, Reactive & Functional Polymers, v. 26, p. 3-23, **1995**.
83. Ghesti, G. F.; Macedo, J. L.; Parente, V. C. I.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; *Appl. Catal. A*, **2009**, 355, 139.
84. Tanab, K.; Holderich, W. F.; *App. Catal.*, A **1999**, 181, 399.
85. Harmer, M. A.; Sun, Q.; *App. Catal.*, A **2001**, 221, 45.
86. Di Girolamo, M.; Marchionna, M.; *J. Molec. Catal. A. Chem.* **2001**, 177, 33.

87. Hart, M.; Fuller, G.; Park, C.; Keane, M. A.; Dale, J. A.; Fougret, C. M. ; Cockma, R. W.; *Catal. Lett.* **2001**, 72, 3.
88. Melo, L. R.; *Síntese e Caracterização de Óxidos Metálicos Esféricos Hierárquicos*, Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, Brasília, **2019**.
89. Misono, M.; *Mol. Eng.* **1993**, 3, 193.