

**Universidade de Brasília – UnB**  
**Instituto de Química – IQ**  
**Química Tecnológica**

**Estudo da Atividade de Catalisadores Ácidos na Produção de Biodiesel via Esterificação de  
Ácido Graxo com Etanol**

**Autor: Lucas Maciel Reis Liane**  
**Orientador: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo**

**Brasília, DF**  
**2023**

**Lucas Maciel Reis Liane**

**Estudo da Atividade de Catalisadores Ácidos na Produção de Biodiesel via Esterificação de Ácido Graxo com Etanol**

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

Orientador: Dr. Julio Lemos de Macedo

**Brasília, DF**

**2023**

Liane, Lucas Maciel Reis.

Estudo da Atividade de Catalisadores Ácidos na Produção de Biodiesel via Esterificação de Ácido Graxo com Etanol / Liane, Lucas Maciel Reis. Brasília: UnB, 2023. 44 p.: il.; 29,7 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília, Instituto de Química, Brasília, 2023. Orientação: Dr. Julio Lemos de Macedo.

1. Biodiesel. 2. Catalisadores ácidos. 3. Catálise homogênea e heterogênea. 4. Esterificação. 5. Etanol. 6. FTIR/PLS.

I. de Macedo, Julio Lemos.

CDU Classificação

**Lucas Maciel Reis Liane**

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química Tecnológica da Universidade de Brasília, em 17/02/2023 apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo:

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

Presidente

**Marcello Moreira Santos, IQ/UnB**

Membro Titular

**Fernando de Magalhães Coutinho Vieira, IQ/UnB**

Membro Titular

Brasília, DF

2023

*“Nenhum homem será um grande líder  
se quiser fazer tudo sozinho ou se quiser  
levar todo o crédito por isso.”*

*Andrew Carnegie*

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Jorge e Cássia e irmã, Mariana, por todo apoio, tanto emocional quanto financeiro, motivação e carinho que me deram mesmo estando longe durante o processo de desenvolvimento deste trabalho.

A Deus e meu Senhor Jesus Cristo, por ter me abençoado e iluminado, permitindo que, com perseverança, eu conseguisse chegar ao final da minha jornada na Universidade, de cabeça erguida e com o sentimento de dever cumprido, me sentindo preparado para enfrentar o mundo do mercado de trabalho.

Aos meus amigos que, durante todos os anos em que estive na Universidade de Brasília, compartilharam de momentos marcantes, sempre mostrando apoio e me motivando a não desistir, apontando o caminho para me tornar uma pessoa melhor, tanto socialmente quanto academicamente.

Ao professor Julio, por ter me concedido a honra de participar de um projeto de pesquisa orientado pelo mesmo, pela sua supervisão, por seus conselhos, ensinamentos e tutoria durante essa fase de extrema importância.

Agradeço a todos que, de alguma maneira, passaram de maneira positiva na minha vida durante meus anos de universitário.

Lucas

Agradeço à Central Analítica (CAIQ) do IQ/UnB, ao CNPq, à FAP-DF, à Ana Carolina R. Ibituruna e Alanna de P. C. Dantas por terem contribuído com esse trabalho, e ao Lucas por ter se dedicado na pesquisa para finalizar o TCC neste curto semestre (2/2022).

Prof. Julio

## RESUMO

Combustíveis alternativos e renováveis têm sido cada vez mais procurados devido à escassez das fontes fósseis, além dos problemas que a queima dos mesmos origina. Entre as fontes de combustíveis mais pesquisadas, o biodiesel é a que se destaca devido às suas qualidades como: baixa toxicidade, melhor lubrificação em motores, biodegradabilidade, alto ponto de fulgor e pela capacidade de ser produzido por diversas fontes naturais, como óleo de soja, de coco, farelo de arroz, pequi, palma, girassol, entre outras diversas origens. Industrias produzem biodiesel através da reação de transesterificação alcalina homogênea de matéria-prima refinada, ou seja, com baixo teor de água e ácidos graxos livres (AGLs), apresentando assim um custo relativamente alto. Diversos estudos apontam a produção via esterificação ácida como uma rota tão efetiva quanto a transesterificação básica, tendo vantagens sob esta última pelo fato da matéria-prima ser mais barata e produzir água como subproduto. A borra ácida, que é obtida durante o processo de refino de óleos vegetais, apresenta um alto teor de AGLs, podendo assim ser utilizada como matéria-prima alternativa na produção de biodiesel. Neste trabalho, o efeito do processo de ativação na atividade catalítica do  $\text{CeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  foi investigado na reação de esterificação do ácido oleico (molécula prova) com etanol para produção de biodiesel. Os resultados mostraram que o processo de secagem em ar a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  resultou numa maior conversão do ácido oleico em biodiesel (74,45%) e numa maior atividade do catalisador ( $27,6\text{ mol h}^{-1}\text{ mol}_{\text{cat}}^{-1}$ ). Vale ressaltar que os testes catalíticos foram estudados através de uma nova metodologia de quantificação da reação de esterificação via FTIR/PLS.

**Palavras-chave:** Biodiesel; catalisadores ácidos; catálise homogênea e heterogênea; esterificação; etanol; FTIR/PLS.

## ABSTRACT

The search for alternative and renewable fuels has increase due to the reduction of fossil sources and environmental problems associated with the burning of fossil fuels. Among the most studied biofuels, biodiesel stands out due to its intrinsic qualities, such as: low toxicity, better lubrication in engines, biodegradability, high flash point and the ability to be produced from several natural oils, such as: soybean, coconut, rice bran, pequi, palm, sunflower, among others. Commercial biodiesel is produced by the homogeneous alkaline transesterification reaction of refined vegetable oils (*i.e.*, with low water and free fatty acids (FFAs) content) and thus presents a relatively high cost. Several studies have shown that biodiesel production via acid esterification is as effective as basic transesterification, with advantages over the latter due to the cheaper raw material and production of water as by-product. Soapstock, which is obtained during the vegetable oil refining process, has a high FFA content and can therefore be used as an alternative raw material in the production of biodiesel. In this work, the effect of the activation process on the catalytic activity of  $\text{CeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  was investigated in the esterification reaction of oleic acid with ethanol for biodiesel production. The results showed that the drying process in air at 100 °C resulted in a higher conversion of oleic acid into biodiesel (74.45%) and a higher catalyst activity ( $27.6 \text{ mol h}^{-1} \text{ mol}_{\text{Ce}}^{-1}$ ). It is noteworthy that the catalytic tests were studied using a new methodology for quantification of the esterification reaction via FTIR/PLS.

**Keywords:** Biodiesel; acid catalysts; homogeneous and heterogeneous catalysis; esterification; ethanol; FTIR/PLS.



## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>Abreviação</b>	<b>Nome (ordem alfabética)</b>
AGLs	Ácidos Graxos Livres
EIA	<i>Energy Information Administration</i>
TAGs	Triacilglicerídeos
HPW	Ácido Fosfotungstíco
AEHC	Álcool Etílico Hidratado Combustível
MME	Ministério de Minas e Energia
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
HVO	<i>Hydrotreated Vegetable Oil</i>
GEE	Gases de Efeito Estufa
FAME	<i>Fatty Acid Methyls Esters</i>
USDA	Departamento de Agricultura Americano
Conab	Companhia Nacional de Abastecimento
HPAs	Heteropoliácidos
POMs	Polioxometalatos
NOX	Número de Oxidação
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
TG	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria Derivada
FTX	Fluorescência de Raios X
EDX	<i>Energy Dispersive X-Ray</i>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Variação interanual percentual, tendência e produção total de biodiesel (FAME e HVO) no mundo, extraído da referência [27].	4
<b>Figura 2</b> – Reação global de transesterificação de triacilglicerídeos para a produção de biodiesel, extraído da referência [32].	6
<b>Figura 3</b> – Matérias-primas na produção de biodiesel em 2020, extraído da referência [35].	7
<b>Figura 4</b> – Representação da reação de transesterificação do triglicerídeo na presença de um álcool qualquer, extraído da referência [42].	8
<b>Figura 5</b> – Mecanismo de esterificação de ácidos graxos por catalisadores heterogêneos ácidos de Lewis, extraído da referência [49].	10
<b>Figura 6</b> – Mecanismo de transesterificação catalisado por ácidos, extraído da referência [53].	12
<b>Figura 7</b> – Estrutura do ânion de Keggin, onde o heteroátomo X é rosa, os átomos periféricos M azuis e os átomos de oxigênio vermelhos. Extraído da referência [57].	13
<b>Figura 8</b> – Estrutura de prótons hidratados do $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ . Extraído da referência [59].	14
<b>Figura 9</b> – Estrutura secundária (a) e terciária (b) dos HPA's. Adaptado da referência [60].	14
<b>Figura 10</b> - Sistema utilizado nos testes catalíticos, extraído da referência [61].	17
<b>Figura 11</b> – Espectros de FTIR da região de impressão digital do ácido oleico (linha azul) e do oleato de etila (linha vermelha).	20
<b>Figura 12</b> – Espectros de FTIR da região de impressão digital das amostras da Tabela 2.	21
<b>Figura 13</b> – Modelo de calibração construído utilizando-se análise multivariada.	21

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Principais países produtores de soja no mundo, adaptado da referência [36]. .....	7
<b>Tabela 2</b> – Porcentagens das amostras e sua função no modelo de quantificação.....	20
<b>Tabela 3</b> – Porcentagens reais e previstas pelo modelo de quantificação. ....	22
<b>Tabela 4</b> – Porcentagens reais e previstas pelo modelo de quantificação aperfeiçoado. ....	22
<b>Tabela 5</b> – Dados dos materiais de $CeCl_3 \cdot nH_2O$ utilizados como catalisadores. ....	23
<b>Tabela 6</b> – Dados de conversão e atividade catalítica dos materiais utilizados. ....	24

## 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.....	3
2.1. Biodiesel .....	3
2.2. Produção do Biodiesel.....	4
2.3. Borra Ácida.....	6
2.4. Etanol .....	8
2.5. Catálise Heterogênea Ácida.....	9
2.6. Catálise Homogênea Ácida .....	11
2.6. Polioxometalatos .....	12
3. OBJETIVOS .....	15
Geral .....	15
Específicos.....	15

<b>4. EXPERIMENTAL</b> .....	<b>16</b>
<b>4.1. Reagentes (ordem alfabética)</b> .....	<b>16</b>
<b>4.2. Preparação dos Catalisadores</b> .....	<b>16</b>
<b>4.4. Técnicas de Caracterização</b> .....	<b>17</b>
4.4.3. <i>Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX/EDX)</i> <b>Error! Bookmark not defined.</b>	
4.4.4. <i>Análises Térmicas (TG/DTG)</i> .....	17
<b>4.5. Reação de Esterificação</b> .....	<b>17</b>
4.5.1. <i>Testes Catalíticos</i> .....	17
4.5.2. <i>Preparação do Oleato de Etila Padrão</i> .....	18
4.5.3. <i>Preparação da Curva Analítica por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	18
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>19</b>
<b>5.1. Construção de um Modelo de Quantificação por FTIR da Reação de Esterificação do Ácido Oleico</b> .....	<b>19</b>
<b>5.2. Testes Reacionais Com Catalisadores Ácidos</b> .....	<b>23</b>
<b>6. CONCLUSÕES &amp; PERSPECTIVAS</b> .....	<b>26</b>
<b>7. REFERÊNCIAS</b> .....	<b>27</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Há mais de século sabe-se que a utilização de óleos vegetais como combustível alternativo para motores e máquinas que utilizam diesel como fonte de energia, é possível. Porém, devido aos baixos preços dos derivados de combustíveis fósseis, o interesse por essa fonte renovável de energia diminuiu drasticamente, se intensificando apenas durante as situações de emergência, como as duas guerras mundiais ou a crise de energia nos anos 70.<sup>1,2</sup>

Devido ao aumento do consumo mundial de energia, a procura e pesquisa por novas fontes tem se intensificado. Projeções do *U.S. Energy Information Administration* (EIA) publicadas no relatório *International Energy Outlook 2010*, previram um aumento de 49% no consumo total de energia comercializada entre os anos de 2007 e 2035.<sup>3,4</sup> Fatores como a alta dos preços do petróleo, reservas limitadas das fontes de combustíveis fósseis, preocupação com os impactos ambientais gerados pela queima em grande escala dos mesmos, como aumento da temperatura global e efeito estufa, bem como incentivo por parte de governos para a utilização de fontes renováveis têm aumentado a procura por fontes alternativas de energia.<sup>3-6</sup> A fonte que se destaca, entre as renováveis, com grande potencial de reduzir e/ou eliminar a dependência dos fósseis, é o biodiesel.<sup>7,8</sup>

A cultura do biodiesel se difundiu devido às suas diversas vantagens ecológicas e econômicas, tais como: baixa toxicidade, melhor lubrificação em motores, biodegradabilidade, alto ponto de fulgor e pela capacidade de ser produzido por diversas fontes naturais, como óleo de soja, de coco, farelo de arroz, pequi, palma, girassol, entre outras diversas origens.<sup>7,9</sup> Apesar de existir a comercialização do biodiesel puro, se utilizam misturas com diesel em motores de automóveis.<sup>10</sup> Suas nomenclaturas são denominadas como “BXX” onde “XX” indica a quantidade de biodiesel na mistura. As mais comuns são a B2 (concentração de biodiesel 2%), B5 (concentração de biodiesel de até 5%) e a encontrada atualmente em postos de combustível, a mistura B10 (concentração de até 10% de biodiesel).<sup>10,11</sup> Em 2022, produtores de biodiesel pressionaram o governo para aumentar a porcentagem de biodiesel para 14% no comercial, porém devido a possíveis crises de abastecimento de diesel no Brasil, esse valor caiu de 12% em 2020, para 10%.<sup>12</sup>

O processo mais difundido na produção de biodiesel atualmente são as reações de transesterificação homogênea, onde os triacilglicerídeos (TAGs) que estão presentes nos óleos vegetais e/ou gordura animais, interagem com um álcool monohídrico simples, na presença de um catalisador ácido ou básico, presente na mesma fase que a matéria-prima (normalmente líquida), tendo como produtos finais o biodiesel e glicerol.<sup>7,13</sup> Apesar das vantagens da reação de transesterificação, como velocidade de reação, é exigido a utilização de um óleo refinado para que a conversão em biodiesel seja adequada, pois contaminantes como água e um teor alto de ácidos graxos livres (AGLs) favorecem um maior gasto de catalisador e saponificação, processos não desejados durante a produção de biodiesel.<sup>14</sup> E com a utilização da catalise homogênea, a separação do produto final também fica dificultada, devido à mistura do catalisador com o produto e subproduto.<sup>15</sup>

Para combater os problemas apresentados pela catálise homogênea, outras rotas de produção estão sendo exploradas. A catálise heterogênea é o principal foco dessas pesquisas. Visto como uma opção viável, pesquisas estão sendo desenvolvidas, focadas na otimização dos catalisadores heterogêneos, visando maximizar a eficiência, pois apesar de apresentarem uma boa taxa de conversão da matéria-prima, catalisadores heterogêneos tendem a ser mais caros e exigem etapas de preparação antes do uso. Dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) como suporte na catálise heterogênea, suportes de sílica, resinas de troca-iônica e peneira moleculares mesoporosas são alguns exemplos de pesquisas desenvolvidas a respeito de catálise heterogênea.<sup>16-19</sup>

Outra reação que pode ser usada para a produção do biodiesel, é a produção via esterificação, que possui a vantagem sobre a transesterificação, da matéria-prima poder possuir um alto teor de AGLs sem prejudicar a conversão do óleo. Sendo catalisada por ácidos e tendo como subproduto água, essa reação evita a produção acentuada de glicerol.<sup>14</sup> As reações que utilizam como catalisador ácido o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) possuem problemas ligados à ação corrosiva do catalisador e à difícil manipulação/armazenamento do mesmo.<sup>20</sup> Devido a esses problemas, o foco deste trabalho é pesquisar e entender como funcionaria a reação de esterificação do ácido oleico com etanol, utilizando um catalisador ácido de Lewis ( $\text{CeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) e o ácido fosfotúngstico (HPW) como catalisadores.

O trabalho é iniciado com uma fundamentação teórica, abrangendo tópicos referentes à pesquisa como biodiesel, etanol e catálise, seguido da parte experimental e resultados, finalizando com as conclusões e perspectivas.

## **2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **2.1. Biodiesel**

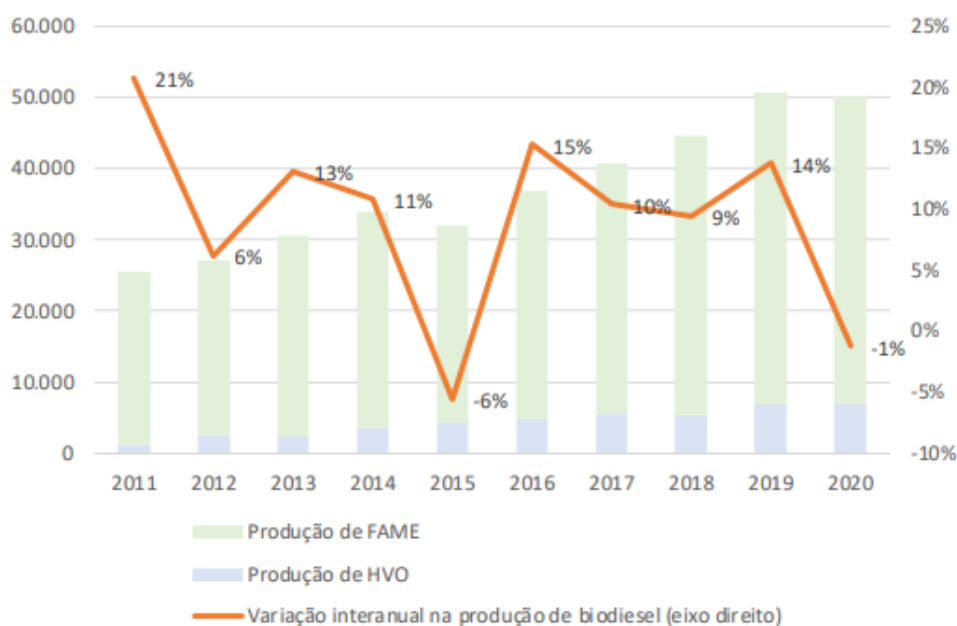
Na atualidade, o combustível mais utilizado é o petróleo, mas por este ser uma fonte esgotável de energia e grande emissor de gases poluentes, a busca e utilização de combustíveis alternativos vêm ganhando destaque no mercado nacional e internacional. Diversas opções têm sido cotadas para se tornar o próximo grande fornecedor de energia, dentre elas o álcool etílico hidratado combustível (AEHC) e biocombustíveis derivados de óleos ou gorduras, dando um destaque especial para o biodiesel.<sup>21</sup>

Com o aumento da procura pelo biodiesel, o Ministério de Minas e Energia (MME) estimou os valores de consumo de biodiesel em 2005, totalizando 39 milhões de litros. Com base no consumo de diesel projetado e nos percentuais de 2% de biodiesel na mistura em 2008 e 5% em 2013, estipularam valores de consumo de 840 milhões de litros e 2,5 bilhões de litros de biodiesel em 2008 e 2013, respectivamente.<sup>22</sup>

Em 2005, foi criado o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) e com seu surgimento, a produção de biodiesel brasileira subiu para 11 milhões de m<sup>3</sup> até o ano de 2012, tornando o Brasil o terceiro maior produtor de biodiesel, atrás da Argentina e dos Estados Unidos.<sup>23</sup> No mesmo ano, o consumo de biodiesel no Brasil subiu de 785,4 mil m<sup>3</sup> para 2,72 milhões de m<sup>3</sup>.<sup>24,25</sup> Atualmente, o Brasil se encontra na segunda posição dos maiores produtores de biodiesel, depois dos Estados Unidos.

No período de 2011 a 2020, houve um crescimento acumulado na produção mundial de biodiesel de 97%. Acompanhando o crescimento do biodiesel, a produção de óleo vegetal hidratado, (HVO do inglês *Hydrotreated Vegetable Oil*) - trata-se de um combustível renovável que, no seu ciclo de vida, possui uma emissão de gases de efeito estufa (GEE) de 50% a 90% menor do que se comparado ao diesel comum - teve um aumento próximo de 450% e, no caso dos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME do inglês *Fatty Acid Methyl Esters*), um aumento na produção de 78%.<sup>26,27</sup>





**Figura 1** – Variação interanual percentual, tendência e produção total de biodiesel (FAME e HVO) no mundo, extraído da referência [27].

Em 2021, de acordo com o *Statista Research Department*, os Estados Unidos comandam a produção mundial de biodiesel, com uma produção aproximada de 1.436 petajoules, seguido pelo Brasil e Indonésia, com 840 e 312 petajoules, respectivamente.<sup>28</sup>

## 2.2. Produção do Biodiesel

O biodiesel pode ser produzido por processos de transesterificação, também conhecida como alcoólise, de óleos vegetais e/ou gorduras animais, ou pela esterificação de ácidos graxos livres, mediante a utilização de um catalisador ácido, básico ou enzimático, podendo estes serem homogêneos ou heterogêneos.<sup>29</sup>

Atualmente, o biodiesel ainda é em grande parte produzido por catálise alcalina em meio homogêneo, utilizando alcóxidos metálicos como catalisadores e variando-se o tipo de óleo vegetal. Entretanto, para que o processo seja tecnicamente viável, é necessário que o óleo contenha baixo teor de ácidos graxos livres, para que seja evitada o consumo do catalisador alcalino, reduzindo o rendimento do processo de alcoólise. Outro requisito desejado é um baixo teor de umidade, pois a água favorece a hidrólise do alcóxido e dos monoésteres produzidos, aumentando a possibilidade da formação de emulsões, reduzindo o rendimento do processo.<sup>29</sup>

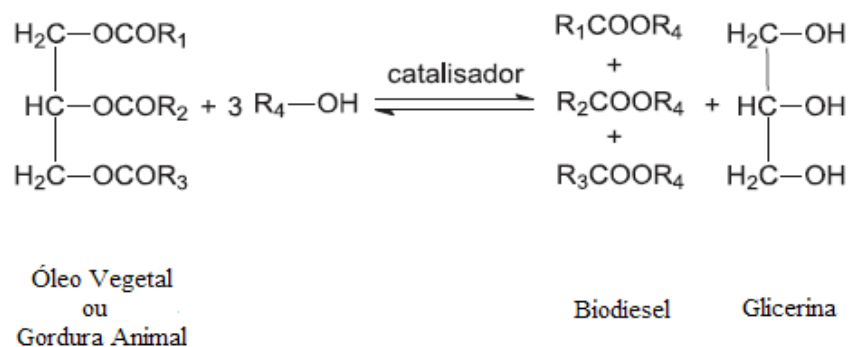
A transesterificação com catalisador alcalino tem sido mais utilizada devido principalmente à sua rápida taxa de reação, em comparação à utilização de catalisadores ácidos. Catalisadores como hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) são os mais usuais para catálises básicas, enquanto o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) é o mais utilizado para catálises ácidas.<sup>30</sup>

Para a produção de biodiesel, precisa-se de um álcool para reagir com o óleo vegetal/gordura animal. Os mais utilizados mundialmente são o metanol e o etanol.<sup>31</sup> Álcoois de cadeias maiores, apesar de funcionarem, são evitados devido ao efeito de impedimento estérico, durante a reação de transesterificação, resultando na diminuição da velocidade da mesma, devido ao volume de grupos ligados ao centro da reação.<sup>32</sup>

A escolha do metanol em relação ao etanol se deve à suas vantagens físicas e químicas, como cadeia curta e alta velocidade de reação, mas principalmente ao valor de mercado ser muito mais baixo do que seu concorrente. Nos Estados Unidos, por exemplo, o metanol chega a ser 50% mais barato que o etanol. Porém em algumas regiões do Brasil, a disponibilidade de matéria-prima permitiria uma produção economicamente viável de etanol através processos fermentativos, resultando em um produto mais barato que o metanol.<sup>33</sup>

Existem algumas problemas na utilização do etanol no processo produtivo de biodiesel, como a necessidade da utilização de um etanol com 99% de pureza, pois a presença de água causa reações indesejáveis durante o processo. Esse processo de purificação do etanol gera mais gasto na produção, sendo outra desvantagem em relação ao metanol. A separação final do subproduto glicerina se torna mais complexo também.<sup>34</sup>

Apesar dos catalisadores homogêneos serem normalmente os mais comuns no processo de produção do biodiesel, os catalisadores heterogêneos vêm ganhando destaque no processo produtivo, pois têm se mostrado eficientes em reações de transesterificação, são reutilizáveis, apresentam grande viabilidade econômica e não requerem uma etapa de neutralização após a reação, ao contrário dos catalisadores homogêneos mais utilizados (NaOH e KOH), pois os mesmos são agressivos ao meio ambiente.<sup>31</sup>

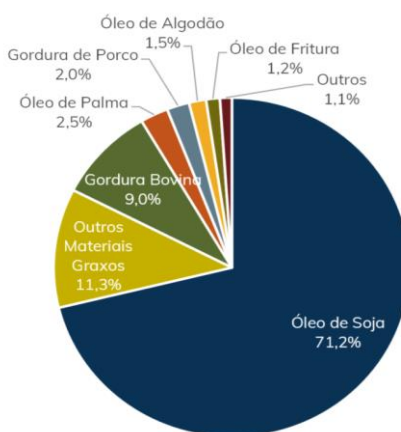


**Figura 2** – Reação global de transesterificação de triacilglicerídeos para a produção de biodiesel, extraído da referência [32].

Uma grande variedade de óleos vegetais pode ser utilizada para a obtenção do biodiesel. Entre os mais estudados encontram-se os óleos de soja, girassol, palma, amêndoa, babaçu, cevada e coco, e a composição diversificada de seus ácidos graxos é um fator que influencia nas propriedades do biodiesel.<sup>33</sup> Porém, foram realizados estudos utilizando óleo de cozinha residual e, através dos resultados, foi demonstrado que o mesmo é uma alternativa em potencial para a produção de biodiesel, sendo economicamente mais viável e abundante.<sup>30</sup>

### 2.3. Borra Ácida

Diversas matérias-primas, vegetais e animais, podem ser utilizadas para a produção de biodiesel, tais como óleos vegetais de soja, colza, mamona, dendê e algodão, e do mesmo modo, borras residuais como fonte de ácidos graxos.<sup>34</sup> A Figura 3 apresenta as matérias-primas mais utilizadas.



**Figura 3** – Matérias-primas na produção de biodiesel em 2020, extraído da referência [35].

Atualmente, a matéria mais utilizada para a produção é o óleo de soja, derivado do grão de soja, o qual possuiu uma safra (18/2019) produzida de 362,1 milhões de t mundialmente, valor estimado pelo Departamento de Agricultura Americano (USDA) e pela Companhia Nacional de Abastecimento (Conab).<sup>36</sup> como apresentado na Tabela 1.

**Tabela 1** – Principais países produtores de soja no mundo, adaptado da referência [36].

País	Área (milhões de ha)		Produtividade (t ha <sup>-1</sup> )		Produção (milhões de t)	
	2017/18	2018/19	2017/18	2018/19	2017/18	2018/19
EUA	36,2	35,7	3,3	3,5	120,1	123,7
Brasil	35,2	35,9	3,5	3,3	122,0	117,0
Argentina	16,3	16,6	2,3	3,3	37,8	55,3
China	8,3	8,4	1,9	1,9	15,3	15,9
Índia	10,4	11,0	0,8	1,1	8,4	11,5
Paraguai	3,4	3,3	3,0	2,7	10,3	9,0
Canadá	2,9	2,5	2,6	2,9	7,7	7,3
Outros	11,9	14,6	-	-	20,1	22,5
Mundo	124,6	128,0	2,7	2,9	341,6	362,1

A produção de biodiesel tem um fator determinante na necessidade interna de produção de soja, pois a elevada demanda de biodiesel reforça uma demanda produtiva do óleo de soja, e com esse alta produção de óleo de soja, também é formado uma grande quantidade do subproduto desejado: a borra ácida.<sup>37</sup>

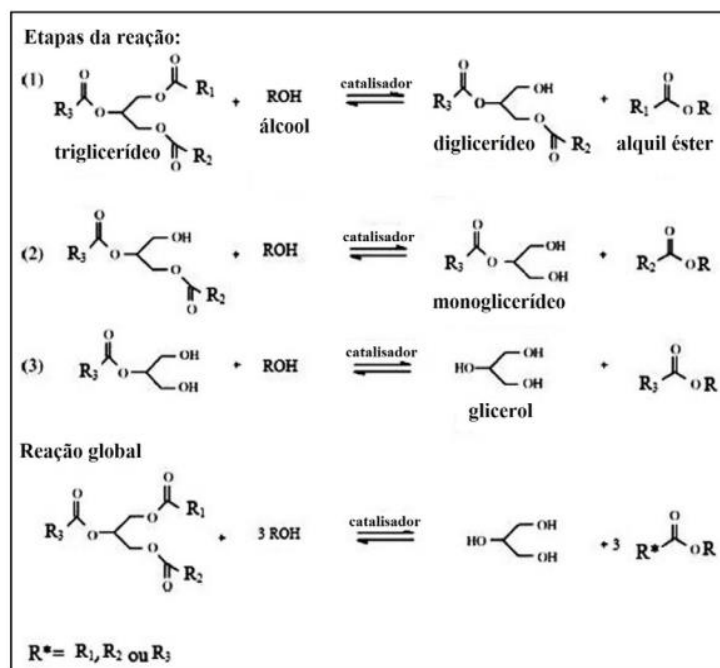
A borra é o principal subproduto da indústria de refino de óleos vegetais, sendo composto basicamente de água, sais de sódio de ácidos graxos, triglicerídeos, fosfolipídios, matéria insaponificável e produtos de degradação.<sup>37</sup> Por possuir baixo valor agregado, é extremamente vantajoso na produção de biodiesel, podendo gerar o mesmo à baixo custo de produção.<sup>38</sup>

Esse subproduto pode ser empregado diretamente na fábrica de sabões;<sup>39</sup> como componente na alimentação de aves e suínos;<sup>40</sup> como matéria-prima para a produção de biodiesel;<sup>41</sup> dentre outras possibilidades. A borra também pode ser comercializada sob a

forma de óleo ácido de soja, após a reação de acidulação para a liberação dos ácidos graxos e separação da água contida, apresentando normalmente 85-95% de ácidos graxos totais. Os ácidos graxos apresentam diversas aplicações no mercado, se mostrando como uma valiosa matéria-prima básica, sendo de origem vegetal, biodegradáveis e renováveis.<sup>37</sup>

## 2.4. Etanol

É na etapa da reação de transesterificação de óleos e gorduras para biodiesel, que o álcool cumpre um papel de suma importância. Essa reação é um processo de transformação dos triglicerídeos em ésteres alquílicos através da troca do grupo **RCO-** (da parte de ácidos graxos) do triglicerídeo original, por um grupo hidroxila proveniente de um álcool.<sup>42</sup> A Figura 4 apresenta uma reação de transesterificação com a presença de um álcool.



**Figura 4** – Representação da reação de transesterificação do triglicerídeo na presença de um álcool qualquer, extraído da referência [42].

Porém somente álcoois simples podem ser utilizados nesta reação, tais como metanol, etanol (sendo estes dois os mais comuns), propanol, butanol e amil-álcool,

sendo o metanol mais frequentemente utilizado por razões de natureza física e química, como cadeia curta e polaridade.<sup>43</sup>

Entretanto, como no Brasil a produção de etanol é realizada em larga escala, isso o torna mais vantajoso em relação ao metanol, devido à maior disponibilidade e, conseqüentemente, menor custo na produção.<sup>44</sup> Além desses benefícios, o etanol é menos tóxico, produzido a partir de biomassa e é uma fonte renovável.<sup>42</sup> Apesar das vantagens territoriais do etanol, utiliza-lo na síntese do biodiesel torna o processo de produção mais complexo. Isso se deve à necessidade do elevado nível de pureza do etanol e à separação do excesso do mesmo com o biodiesel e a glicerina no final da reação.<sup>42</sup>

## **2.5. Catálise Heterogênea Ácida**

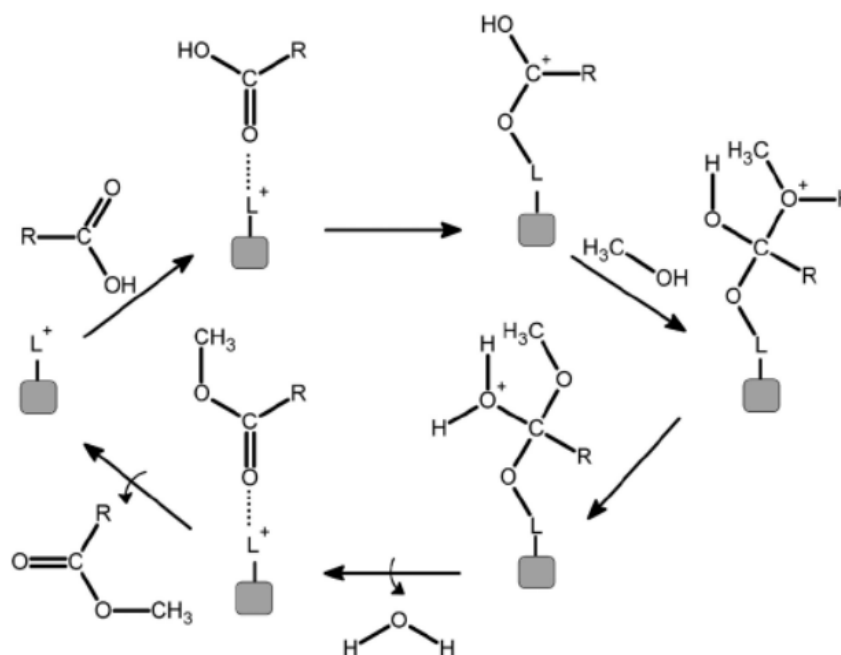
A produção de biodiesel ocorre através das reações de transesterificação de óleos de origem vegetal/animal e atualmente existem estudos que abordam a utilização de óleo de cozinha residual, tendo a vantagem de ser abundante e economicamente mais viável que os demais.<sup>45</sup> Nessas mesmas reações podem, ou não, ser exigido a presença de um catalisador, que pode ser ácido, básico ou enzimático, sendo que esses catalisadores podem ser homogêneos ou heterogêneos.<sup>42</sup>

É ressaltado na literatura que os processos de catálise básica homogênea possuem diversos empecilhos, como a necessidade de matérias-primas de alta pureza, praticamente isentas de ácidos graxos livres (AGLs), fosfatídeos e água, pois os mesmos reagem com os catalisadores utilizados levando à formação de sabões, consumindo parte do catalisador e demandando sempre um excesso do mesmo, para que haja uma compensação na eficiência catalítica.<sup>46</sup>

Apesar dos catalisadores homogêneos serem os mais comumente utilizados na produção, devido à velocidade de reação e por serem baratos, os catalisadores heterogêneos estão se mostrando altamente eficientes nas reações de transesterificação de triglicérides e esterificação de AGLs <sup>42</sup>, tendo como vantagens a reutilização, podendo ser facilmente separados da mistura final, a baixa agressão ao meio ambiente <sup>47</sup> e de condução da reação em regime contínuo. além de não favorecem a saponificação e nem a corrosão.<sup>45</sup>

Os catalisadores heterogêneos mais citados na literatura incluem hidróxidos metálicos, óxidos metálicos, óxido de magnésio, óxido de zircônio, zeólitas,

hidrotalcitas e catalisadores suportados. Esses catalisadores são estudados como catalisadores sólidos que superam algumas desvantagens do uso de catalisadores homogêneos.<sup>48</sup> O mecanismo da reação de esterificação utilizando de um catalisador heterogêneo ácido é mostrado na Figura 5.



**Figura 5** – Mecanismo de esterificação de ácidos graxos por catalisadores heterogêneos ácidos de Lewis, extraído da referência [49].

Na catálise heterogênea, normalmente o catalisador é sólido e os reagentes e produtos estão em outros estados de matéria. Para que ocorra a reação, um ou mais reagentes se difundem sobre a superfície do catalisador, onde serão adsorvidos. Esse transporte dos reagentes e produtos de uma fase para outros locais é um dos fatores dominantes que limitam a velocidade da reação.<sup>45</sup>

Pesquisas apontam que o catalisador sólido ideal para a reação de transesterificação deve possuir um sistema interconectado de poros largos, uma superfície hidrofóbica e uma concentração moderada a elevada de sítios ácidos fortes.<sup>45</sup> Nesta pesquisa, foi utilizada a resina de troca iônica Dowex<sup>®</sup> 50W X8 hydrogen form, strongly acidic, 200-400 mesh da marca SIGMA-ALDRICH.

Alguns outros catalisadores heterogêneos mais utilizados são  $ZrO_2$ , óxidos mistos de alumínio e zircônio modificados com tungstênio (WZA), peneiras moleculares mesoporosas, resinas ácidas, sílica mesoporosa funcionalizada com ácido organosulfônico, heteropoliácidos (HPA), entre outros.<sup>42</sup>

Um dos principais catalisadores que estão sendo estudados para a produção de biodiesel, são os HPAs. Nos últimos anos, as pesquisas por novos HPAs têm sido desenvolvidas<sup>50</sup> devido às mais diversas possibilidades de utilização dos mesmos, tanto em reações de esterificação quanto transesterificação ou em catálises homogêneas e heterogêneas.<sup>51</sup> Além de serem ecológicos, possuem a capacidade de tolerar contaminações provenientes de recursos petrolíferos, como teores de AGLs e teores de água.<sup>52</sup>

Pesquisas mostraram que HPAs do tipo Keggin estão facilmente disponíveis e possuem uma estrutura estável, enquanto HPAs do tipo Wells-Dawson estão incluídos na classe dos superácidos, tornando-os os melhores catalisadores ácidos para a produção de biodiesel pelo processo de transesterificação catalítica.<sup>52</sup>

## **2.6. Catálise Homogênea Ácida**

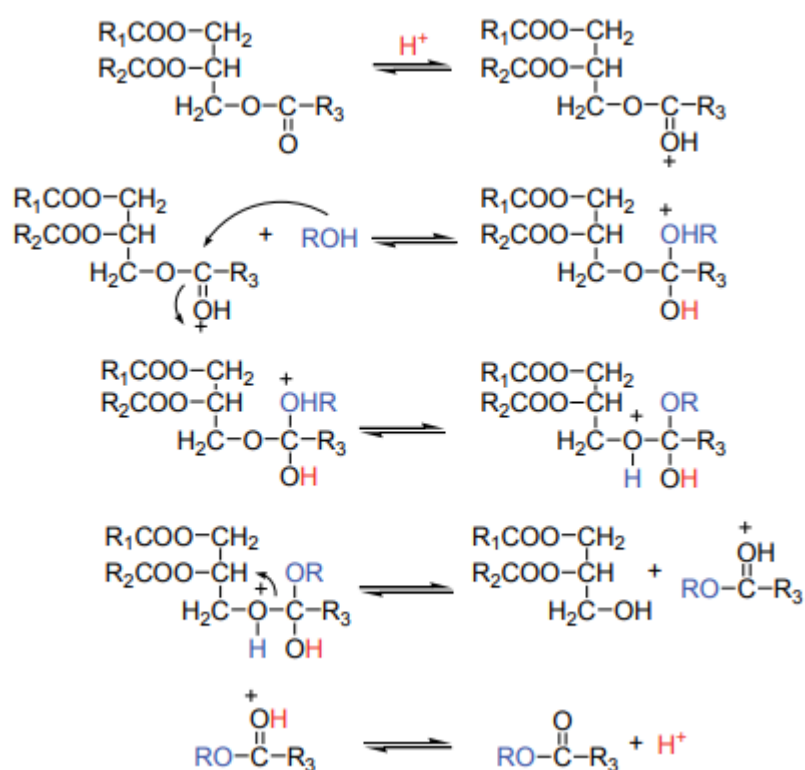
A catálise homogênea tem essa denominação devido ao fato de o catalisador utilizado estar na mesma fase que os reagentes presentes no processo, mais comumente na fase líquida.<sup>49</sup>

Os catalisadores homogêneos mais comuns são bases fortes, como hidróxidos de metais alcalinos, carbonatos ou metóxidos de sódio ou potássio, tendo como principais exemplos o KOH e NaOH. Existe uma preferência por catalisadores homogêneos por costumarem a ser mais baratos e proporcionarem reações mais rápidas, com índices de conversão superiores dos TAGs.<sup>42,49</sup>

Apesar das vantagens da utilização de catalisadores homogêneos básicos, alguns problemas acompanham essas reações, como a necessidade da utilização de uma matéria-refinada, com baixo teor de AGLs, pois estes são neutralizados pelo catalisador básico promovendo a formação de sabão, consumindo uma maior quantidade de catalisador, diminuindo a produção de biodiesel e prejudicando a separação do produto final, sendo necessário uma purificação (neutralização) do mesmo. Outra desvantagem é a higroscopicidade dos hidróxidos alcalinos, pois acabam levando água para o meio reacional ocasionando a saponificação do triglicerídeo.<sup>42,49</sup>



Para evitar os problemas originados pela catálise homogênea básica, a técnica de catálise homogênea ácida tem sido estudada. Surgindo como uma possível alternativa, o uso de catalisadores homogêneos ácidos permite a utilização de uma matéria-prima mais bruta, com altos teores de AGLs, tais como óleos vegetais não refinados, óleos de fritura e resíduos industriais, fornecendo um elevando rendimento em ésteres monoalquílicos, apesar de requerer uma alta razão molar álcool/óleo e de ser uma reação mais lenta, precisando de aquecimento para ser ativada. Os mais comumente utilizados são o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HCl}$ .<sup>49,50</sup> A Figura 6 apresenta as etapas da reação de transesterificação na presença de catalisador ácido.



**Figura 6** – Mecanismo de transesterificação catalisado por ácidos, extraído da referência [53].

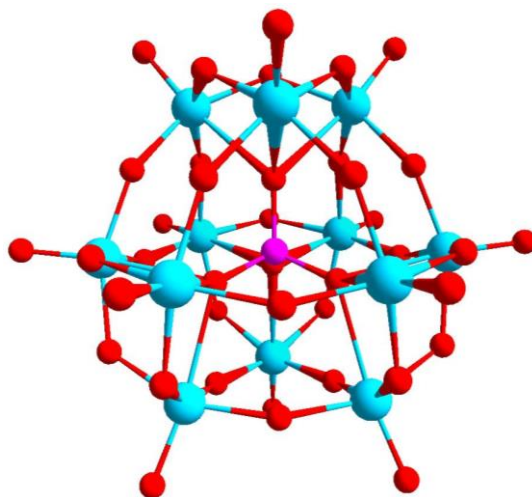
## 2.6. Polioxometalatos

Os polioxometalatos (POMs) são formados pela condensação de um ou mais oxoânions em soluções aquosas ácidas (Equação 1) e podem ser precipitados utilizando-se cátions de compensação, por exemplo,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cs}^+$ , *etc.*<sup>54</sup>



Os polioxometalatos podem ser divididos em isopoliânions e heteropoliânions com base em sua composição química. Os isopoliânions apresentam a fórmula geral  $[\text{M}_m\text{O}_y]^{p-}$ , onde M é o átomo periférico. Já os heteropoliânions apresentam a fórmula  $[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y]^{q-}$ , onde X é um heteroátomo.<sup>54</sup> Os heteropoliânions são chamados de heteropoliácidos (HPA's) quando têm íons  $\text{H}^+$  como cátions de compensação.

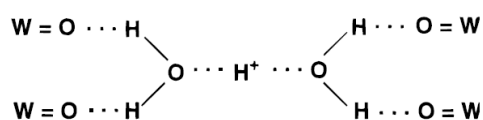
Embora a síntese do primeiro polioxometalato tenha ocorrido em 1826 por Berzelius, foi apenas em 1933 que a estrutura do  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  foi resolvida por Keggin utilizando difração de raios X (DRX).<sup>54</sup> Atualmente, os POMs apresentam diversas estruturas importantes, mas a estrutura descrita por Keggin é a mais estável e importante para área de catálise.<sup>55</sup> O ânion de Keggin é representado pela fórmula  $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{x-8}$ , onde o heteroátomo X ocupa uma posição central e apresenta um número de oxidação (NOX) x, por exemplo Si(IV) ou P(V). Já o átomo periférico M apresenta tipicamente o NOX +6, por exemplo Mo(VI) ou W(VI).<sup>56</sup> A estrutura do ânion de Keggin apresenta um tetraedro  $\text{XO}_4$  em posição central rodeado por 12 octaedros  $\text{MO}_6$  compartilhados pelos vértices e arestas, vide Figura 7.<sup>55</sup>



**Figura 7** – Estrutura do ânion de Keggin, onde o heteroátomo X é rosa, os átomos periféricos M azuis e os átomos de oxigênio vermelhos. Extraído da referência [57].

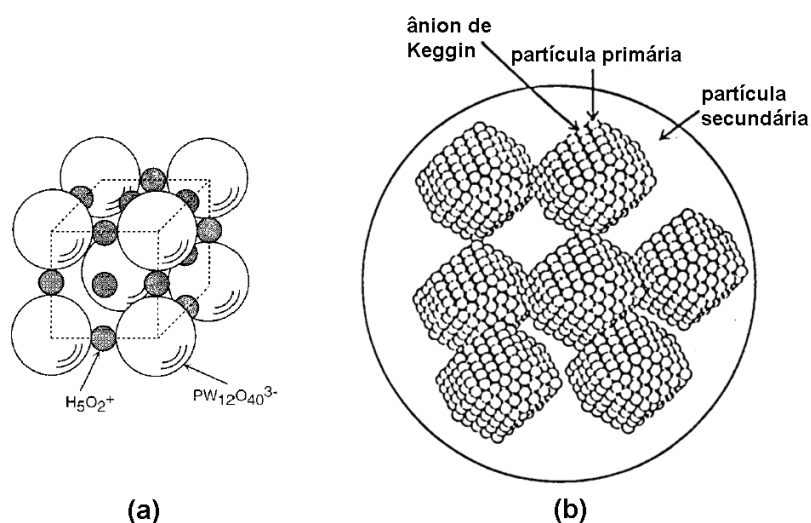
Os HPA's com estrutura de Keggin são ácidos fortes e, no estado sólido, podem apresentar prótons hidratados ou não hidratados.<sup>54</sup> Esses prótons ligam heteropoliânions vizinhos através de ligações hidrogênio e as espécies formadas dependem do grau de

hidratação.<sup>58</sup> Por exemplo, na estrutura do  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  os prótons hidratados são íons  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  (Figura 8) que unem quatro heteropoliânions.<sup>59</sup>



**Figura 8** – Estrutura de prótons hidratados do  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Extraído da referência [59].

Os ânions de Keggin (Figura 7) são definidos como estrutura primária, enquanto que o arranjo tridimensional contendo o ânion de Keggin, cátions de compensação e moléculas de água define a estrutura secundária (Figura 9a). A organização de diversas estruturas secundárias da origem à estrutura porosa e ao tamanho das partículas que definem a estrutura terciária do material, vide Figura 9b.<sup>60</sup>



**Figura 9** – Estrutura secundária (a) e terciária (b) dos HPA's. Adaptado da referência [60].

### **3. OBJETIVOS**

#### **Geral**

O presente projeto propõe investigar a atividade de catalisadores ácidos na produção de biodiesel a partir de reações de esterificação de ácido graxo com etanol.

#### **Específicos**

- Desenvolvimento de um método de quantificação de biodiesel utilizando FTIR.
- Estudo dos catalisadores  $\text{CeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  na esterificação do ácido oleico com etanol;
- Heterogeneização do  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  em resina de troca iônica;
- Pirólise controlada da resina com  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ;
- Estudo dos catalisadores heterogêneos em reações de esterificação do ácido oleico com etanol.

## 4. EXPERIMENTAL

### 4.1. Reagentes (ordem alfabética)

- Ácido 12-fosfotungstíco hidratado,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , pureza P.A., Dinâmica;
- Ácido oleico,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{HC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$ , pureza 90%, Sigma-Aldrich;
- Água Milli-Q tipo 1,  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ , Direct 8 da Merck Millipore;
- Ar sintético 5.0, pureza  $\geq 99,999 \%$ , White Martins;
- Cloreto de cério(III) hidratado,  $\text{CeCl}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , pureza 99%, Vetec;
- Cloreto de sódio,  $\text{NaCl}$ , pureza 99,5%, Vetec;
- Etanol,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , pureza 99,5%, Dinâmica;
- Peneira molecular 3A, Sigma-Aldrich;
- Resina de troca-iônica Dowex<sup>®</sup> 50WX8, forma protônica (grupo funcional ácido sulfônico), 200 a 400 mesh, matriz de estireno-divinilbenzeno com 8% de *cross-linkage*, Sigma-Aldrich.

### 4.2. Preparação ou Ativação dos Catalisadores

O  $\text{CeCl}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$  foi ativado em tubos de ensaio de vidro com massas conhecidas em dois ambientes diferentes (ar e vácuo) e em três temperaturas diferentes (100, 150 e 200 °C) no mesmo sistema utilizado nos testes catalíticos, vide Figura 10. Após cada procedimento de secagem, o frasco foi fechado e analisado em uma balança analítica para determinação da massa perdida.

Inicialmente, a resina de troca iônica (identificada como R) foi pesada, seca em mufla (modelo W-Three da EDG) a 100 °C por 1 h, e novamente pesada para determinar a quantidade de água perdida. Em seguida, uma solução do ácido  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (HPW) preparada no volume de água perdida pela resina, foi adicionada gota a gota sobre a resina seca e mantida em recipiente fechado por 24 h. O material obtido foi lavado com água Milli-Q tipo 1, seco em dessecador e identificado como HPW/R.

A resina modificada HPW/R foi pirolisada em mufla (modelo W-Three da EDG) usando um cadinho com tampa de aço inoxidável em duas temperaturas diferentes (300 e 400 °C) por 1 h.

#### 4.4. Técnicas de Caracterização

Os equipamentos utilizados neste trabalho fazem parte da infraestrutura da Central Analítica (CAIQ) e do Laboratório de Síntese Inorgânica e Bioinorgânica (LASIB) do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB).

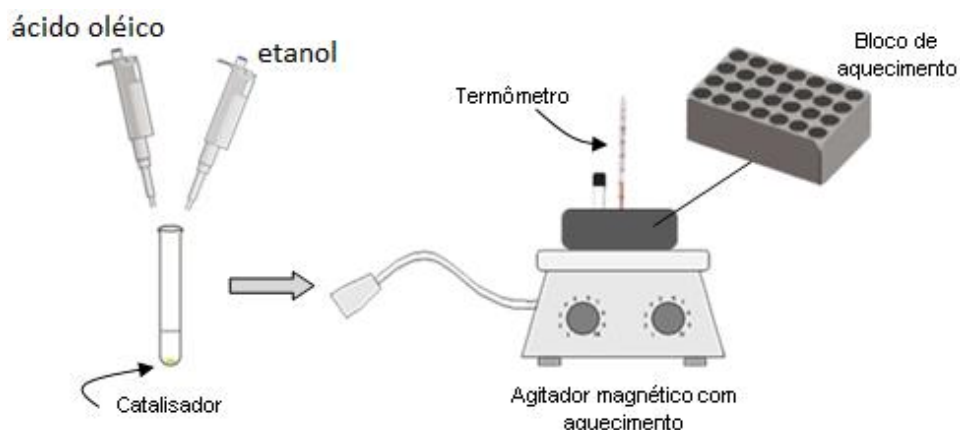
##### 4.4.4. Análises Térmicas (TG/DTG)

As curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) foram obtidas em um analisador termogravimétrico (modelo DTG-60H da Shimadzu) utilizando ar sintético como gás de purga ( $30 \text{ mL min}^{-1}$ ). As análises foram realizadas da temperatura ambiente até  $1000 \text{ °C}$  numa taxa de aquecimento de  $10 \text{ °C min}^{-1}$ .

#### 4.5. Reação de Esterificação

##### 4.5.1. Testes Catalíticos

Os catalisadores foram testados na reação de esterificação do ácido oleico com etanol utilizando tubos de ensaio de vidro fechados em um bloco de aquecimento de alumínio posicionado em uma placa de agitação e aquecimento (Figura 10). Os parâmetros de reação foram: razão molar 1:6 (ácido:etanol), temperatura de  $80 \text{ °C}$  e tempo de reação de 1 h. Após a reação, cada amostra foi resfriada, centrifugada, lavada com solução de 10% m/m de NaCl, seca com sulfato de magnésio anidro e, por fim, aquecida em vácuo para remoção de álcool residual.



**Figura 10** - Sistema utilizado nos testes catalíticos, extraído da referência [61].

#### ***4.5.2. Preparação do Oleato de Etila Padrão***

Em um tubo de ensaio foram adicionados 0,96 g de ácido oleico, 1073  $\mu$ L de etanol (razão molar 1:6, ácido:álcool) e 52  $\mu$ L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10% m/m do ácido oleico). A reação foi mantida sob agitação a 100 °C no mesmo sistema descrito acima para os testes catalíticos. Depois, o produto foi resfriado, lavado com água, seco sobre peneira molecular (ativada em micro-ondas por 5 min com potência 50%) e, após 24 h, colocado em aquecimento a 70 °C sob vácuo por 30 min.

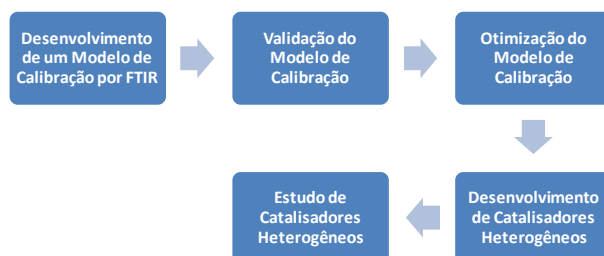
#### ***4.5.3. Preparação da Curva Analítica por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)***

As amostras do modelo de calibração foram preparadas pesando-se misturas do ácido oleico comercial e do oleato de etila padrão, perfazendo um total de 9 amostras (0, 10, 20, 40, 50, 60, 70, 80 e 100%, m/m de éster). Todas as misturas foram agitadas por 3 min antes da aquisição dos espectros de FTIR. A análise multivariada dos dados foi realizada através do método PLS-1, incluído no pacote OPUS-NT Quant (versão 3.1 da Bruker), usando 6 amostras para calibração e 3 para validação.

Os espectros de FTIR foram adquiridos em um espectrômetro Varian 640-IR com detector DTGS utilizando pastilhas de NaCl, 128 varreduras e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O esquema abaixo identifica a sequência planejada para este trabalho e a discussão dos resultados seguirá o mesmo fluxo de ideias.



**Esquema 1** – Sequência de ideias planejada para o trabalho.

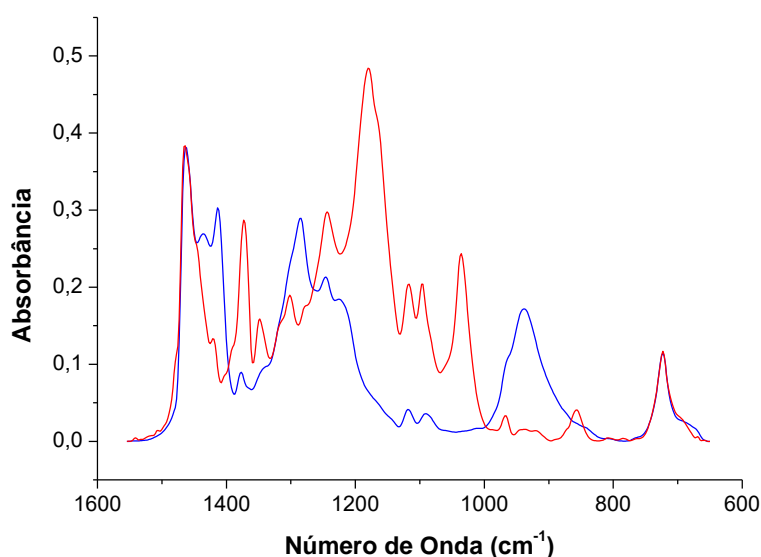
### 5.1. Construção de um Modelo de Quantificação por FTIR da Reação de Esterificação do Ácido Oleico

A literatura tem reportado diversas metodologias para monitorar a produção e a qualidade do biodiesel produzido pela reação de transesterificação com metanol, incluindo o uso de técnicas cromatográficas e espectroscópicas.<sup>62</sup> Neste trabalho, a técnica de FTIR foi utilizada para desenvolver um método rápido de análise do biodiesel produzido pela reação de esterificação com etanol. Além disso, utilizou-se um modelo de calibração multivariado para análise dos dados espectroscópicos, permitindo assim o uso de uma ampla região espectral e a inclusão de bandas que normalmente seriam ignoradas em modelos univariados, tais como, bandas sobrepostas, ombros e bandas largas.

A aquisição dos espectros de FTIR das amostras utilizando pastilhas de NaCl (item 4.5.1 da parte experimental) deu origem a dois problemas: (i) as pastilhas utilizadas não tinham caminho óptico fixo; e (ii) as vibrações associadas aos estiramentos dos grupos CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> e C=O na região entre 4000 e 1556 cm<sup>-1</sup> apresentaram bandas com intensidade tão elevada que acabavam provocando um efeito de estouro do espectro. Para resolver estes problemas foram utilizadas as seguintes soluções: (i) como a quantidade de grupos CH<sub>2</sub> da cadeia do ácido graxo permanece constante antes e após a reação, a banda em 1464 cm<sup>-1</sup>, associada à deformação angular ( $\delta$ ) desses grupos, foi utilizada como padrão interno para normalização dos espectros; e (ii) utilizou-se a região de impressão digital, entre 1550 e 650 cm<sup>-1</sup>, para construção do modelo de calibração. A Figura 11 exhibe os espectros processados do ácido oleico (linha



azul) e do oleato de etila (linha vermelha) na região espectral de interesse, ambos os espectros estão normalizados com relação à banda em  $1464\text{ cm}^{-1}$ .

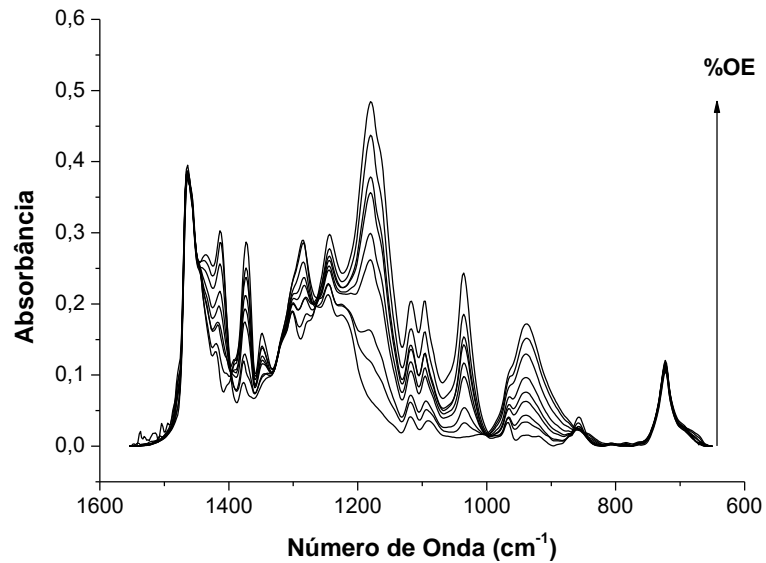


**Figura 11** – Espectros de FTIR da região de impressão digital do ácido oleico (linha azul) e do oleato de etila (linha vermelha).

A Tabela 2 exibe os valores, em porcentagem de OE, das amostras utilizadas no modelo de quantificação, sendo que, do total de 9 amostras preparadas, 6 foram utilizadas como calibração e 3 como validação. A Figura 12 exibe os espectros utilizados neste trabalho na região espectral de interesse, sendo todos normalizados com relação à banda em  $1464\text{ cm}^{-1}$ .

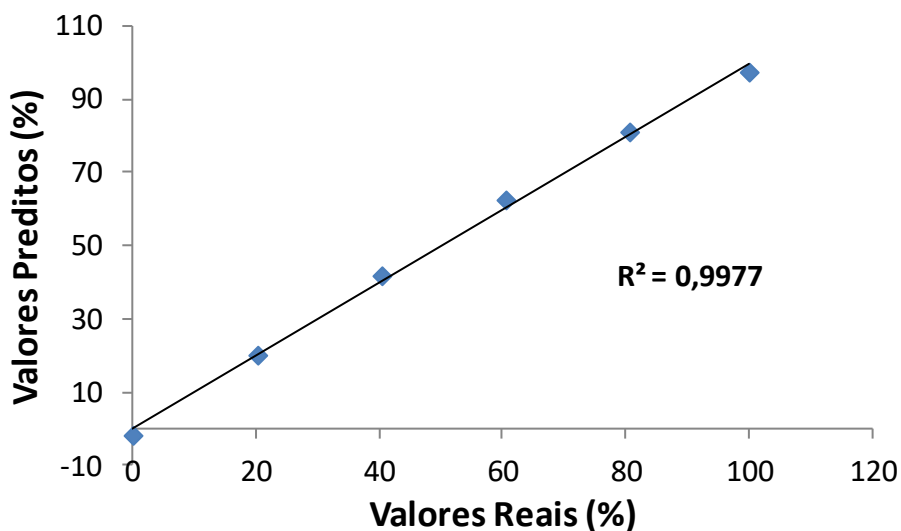
**Tabela 2** – Porcentagens das amostras e sua função no modelo de quantificação.

Amostra	%OE (m/m)	Função
000_OE	0,00	Calibração
010_OE	9,67	Validação
020_OE	20,24	Calibração
040_OE	40,39	Calibração
050_OE	50,31	Validação
060_OE	60,52	Calibração
070_OE	69,90	Validação
080_OE	80,60	Calibração
100_OE	100,00	Calibração



**Figura 12** – Espectros de FTIR da região de impressão digital das amostras da Tabela 2.

Para construção do modelo de calibração utilizou-se os seguintes métodos de pré-processamento para todos os espectros: corte entre 1550 e 650  $\text{cm}^{-1}$ ; alisamento; correção de linha base; e normalização com padrão interno (banda em 1464  $\text{cm}^{-1}$ ). Dentro da faixa espectral estabelecida acima foi estabelecida a região entre 1446 e 810  $\text{cm}^{-1}$  para análise multivariada por PLS-1, excluindo assim as bandas com pouca variação espectral. O resultado adquirido utilizou validação cruzada para construir o modelo de calibração, apresentando um valor de  $R^2$  de 0,9977 (Figura 13).



**Figura 13** – Modelo de calibração construído utilizando-se análise multivariada.

A Tabela 3 exibe os resultados de validação encontrados após aplicação do modelo de calibração FTIR/PLS-1, apresentando uma boa correlação entre os valores reais e os preditos.

**Tabela 3** – Porcentagens reais e preditas pelo modelo de quantificação.

Amostra	Valor Real (%)	Valor Predito (%)	Diferença (%)
010_OE	9,67	10,3	-0,63
050_OE	50,31	50,88	-0,57
070_OE	69,90	68,02	+1,88

Como o modelo de quantificação apresentou bons resultados ao prever a porcentagem de OE nas amostras, ele foi aperfeiçoado utilizando diferentes funções de pré-processamento e/ou regiões do espectro para obter modelos de quantificação com as menores diferenças entre os valores reais e os preditos nas amostras de validação da Tabela 3. Dentre os vários modelos testados, destacou-se aquele que usou a função primeira derivada combinada com subtração em linha reta (*straight line subtraction*) nas regiões 1450,23 - 1359,59 e 995,10 – 891,00  $\text{cm}^{-1}$ . Nestas condições, a curva de calibração apresentou um  $R^2 = 1,0000$  e os resultados de validação encontrados mostraram uma menor diferença entre os valores reais e os preditos (Tabela 4).

**Tabela 4** – Porcentagens reais e preditas pelo modelo de quantificação aperfeiçoado.

Amostra	Valor Real (%)	Valor Predito (%)	Diferença (%)
010_OE	9,67	9,50	+0,17
050_OE	50,31	50,32	-0,01
070_OE	69,90	69,92	-0,02

Na próxima etapa do trabalho, o modelo de quantificação desenvolvido foi utilizado na reação de esterificação do ácido oleico com etanol catalisada pelo cloreto de cério hidratado ( $\text{CeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) ativado em diferentes condições de pré-tratamento (vide seção experimental).

## 5.2. Testes Reacionais Com Catalisadores Ácidos

A transesterificação alcalina de óleos vegetais refinados com metanol é o método mais utilizado para produção de biodiesel no Brasil. No entanto, como mencionado na introdução deste trabalho, o processo de refinamento de óleos vegetais produz um resíduo rico em ácidos graxos que é conhecido como borra ácida que pode ser transformada em biodiesel através da reação de esterificação via catálise ácida. Neste trabalho, utilizou-se o ácido oleico como molécula prova para testar catalisadores homogêneos ácidos na esterificação com etanol. Sendo este último escolhido por ser derivado de fontes renováveis e abundantemente produzido no Brasil.

O  $\text{CeCl}_3$  anidro ou hidratado tem sido constantemente utilizado na literatura como catalisador ou aditivo em diversas reações orgânicas, incluindo reações de transesterificação e esterificação.<sup>63-65</sup> No entanto, não foram encontradas referências do uso de  $\text{CeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  como catalisador na produção de biodiesel, muito embora diversos materiais contendo o íon  $\text{Ce(III)}$  ou o óxido  $\text{CeO}_2$  sejam reportados em diversos trabalhos como catalisadores eficientes na produção do desejado biocombustível. Além disso, por ser um material higroscópico, o estudo do efeito das condições de ativação do  $\text{CeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  em sua atividade catalítica tem sido pesquisado na literatura.<sup>66</sup> A Tabela 5 exibe a identificação, condição de ativação, a quantidade de água em cada material e a quantidade de catalisador utilizado nos testes catalíticos.

**Tabela 5** – Dados dos materiais de  $\text{CeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  utilizados como catalisadores.

Identificação	Condição de Ativação	$n(\text{H}_2\text{O})$ (mol)	Quantidade de Catalisador (% mol)
Ce100	100 °C	29,6	2,7
Ce100V	100 °C em vácuo	16,8	2,7
Ce150	150 °C	7,6	2,6
Ce150V	150 °C em vácuo	4,9	2,6
Ce200	200 °C	5,2	2,8
Ce200V	200 °C em vácuo	0,9	3,0

Como esperado, a quantidade de moléculas de água diminui à medida que a condição de ativação do material se tornou mais severa. Por exemplo, o material Ce100, ativado a 100 °C, apresenta a fórmula  $\text{CeCl}_3 \cdot 29,6\text{H}_2\text{O}$ , enquanto o material Ce200V,

ativado a 200 °C com vácuo, apresenta a fórmula  $\text{CeCl}_3 \cdot 0,9\text{H}_2\text{O}$ . Para os testes catalíticos tentou-se manter a proporção molar entre o reagente (ácido oleico) e o catalisador constante.

O resultado dos testes catalíticos pode ser visualizado na Tabela 6, onde são reportados os dados de conversão e de atividade catalítica dos materiais.

**Tabela 6** – Dados de conversão e atividade catalítica dos materiais utilizados.

Identificação	% Conversão	Atividade Catalítica ( $\text{mol}_{\text{Ce}} \text{h}^{-1} \text{mol}_{\text{cat}}^{-1}$ ) 1)
Ce100	74,45	27,6
Ce100V	52,77	19,3
Ce150	63,46	24,2
Ce150V	48,86	19,2
Ce200	62,15	22,5
Ce200V	50,74	16,9

Os dados da Tabela 6 evidenciaram que a conversão do ácido oleico em biodiesel tende a diminuir com o aumento da temperatura, vide amostras Ce100, Ce150 e Ce200. Da mesma forma, o uso de vácuo numa mesma temperatura resulta numa redução de conversão, por exemplo, as amostras Ce100 e Ce100V. Essa tendência também observada nos dados de atividade catalítica, que reporta a quantidade de biodiesel produzida (mol) por mol de Ce(III) nos materiais por hora de reação ( $\text{mol}_{\text{Ce}} \text{h}^{-1} \text{mol}_{\text{cat}}^{-1}$ ). De forma geral, o material ativado a 100 °C (Ce100) apresentou o melhor resultado de conversão (74,45%) e de atividade catalítica (27,6  $\text{mol}_{\text{Ce}} \text{h}^{-1} \text{mol}_{\text{cat}}^{-1}$ ).

Segundo a literatura, o mecanismo da reação de esterificação catalisada por ácidos de Lewis ocorre através da coordenação do átomo de oxigênio do grupo  $\text{C}=\text{O}$  a um sítio cataliticamente ativo, favorecendo assim um ataque nucleofílico do álcool.<sup>64</sup> No entanto, segundo Dimitrov e colaboradores,<sup>66</sup> a água de hidratação do  $\text{CeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  hidrolisa quando o material é aquecido em vácuo a temperaturas acima de 90 °C. A hidrólise ocorre devido à transferência parcial de carga parcial do oxigênio da água para os orbitais *d* do cério(III).<sup>67</sup> Dependendo das condições de ativação podem ser formadas espécies contendo grupos hidróxidos e, conseqüentemente, liberando íons  $\text{H}^+$  em solução. Essa hipótese explicaria a redução de atividade catalítica com o aumento da

temperatura e indicaria que o mecanismo de reação ocorre através de prótons gerados através de um processo de hidrólise.

As etapas seguintes deste trabalho, associadas ao material HPW, foram parcialmente realizadas devido ao curto período para sua execução. Resultados obtidos anteriormente<sup>68</sup> mostraram que o heteropoliácido HPW apresentou uma conversão de 92,68%, exibindo uma atividade catalítica correspondente à do ácido sulfúrico. Devido a sua alta solubilidade em etanol o HPW atua como catalisador homogêneo na reação utilizada neste trabalho. Desse modo, em outro trabalho realizado neste grupo de pesquisa,<sup>69</sup> o HPW foi imobilizado numa resina de troca iônica via impregnação incipiente (17% m/m), identificado como HPW/R. A aplicação do material resultante na reação de esterificação resultou numa conversão de 93,3% ( $25,3 \text{ mol}_H \text{ h}^{-1} \text{ mol}_{cat}^{-1}$ ) após 1 h utilizando 20% m/m de catalisador em relação ao ácido oleico.

Neste trabalho, testou-se a reusabilidade deste catalisador nas mesmas condições, sendo observada uma considerável redução na conversão (40%). Este resultado indicou que parte do HPW pode ter sido lixiviado do suporte para fase líquida e atuado como um catalisador homogêneo na reação. Desse modo, estudou-se a pirólise do material HPW/R em duas temperaturas diferentes (300 e 400 °C) para tentar aumentar a estabilidade do catalisador. Os materiais obtidos HPW@C300 e HPW@C400 foram caracterizados por FTIR, DRX, TG/DTG/DTA e microscopia de luz. No entanto, os materiais ainda não foram testados na reação de esterificação e a continuação deste trabalho será realizada por outro estudante do grupo de pesquisa.

## 6. CONCLUSÕES & PERSPECTIVAS

O modelo de calibração criado a partir de uma análise multivariada dos espectros de FTIR de Ácido Oleico (AO) e Oleato de Etila (OE), seguido por uma validação cruzada, se provou eficiente devido à pequena diferença apresentada, dos valores de % de OE previsto em relação ao real, apresentando resultados fidedignos dos valores de porcentagem de OE nas amostras.

O estudo realizado neste trabalho evidenciou que o cloreto de cério(III) hidratado em condições de ativação em ar e temperatura moderada foi um catalisador ativo na reação de esterificação do ácido oleico com etanol. Observou-se ainda as condições de tratamento em vácuo ou em temperaturas mais elevadas levam à formação de um material menos ativo.

Como perspectivas deste trabalho temos: Caracterização dos catalisadores heterogêneos por RMN  $^{13}\text{C}$  e medidas de acidez; Aplicação dos materiais pirolisados com HPW na reação de esterificação; Comparação do método de quantificação por FTIR com RMN de  $^1\text{H}$ ; Estudo cinético dos catalisadores heterogêneos utilizando o método de quantificação por FTIR e publicação dos resultados.

## 7. REFERÊNCIAS

1. Plá, Juan Algorta; *Perspectivas do biodiesel no Brasil*. Indic. Econ. FEE, Porto Alegre, Vol 30, n. 2, p 179-190, **2002**.
2. De Souza, Cristiane Daliassi Ramos, *et al*; *Caracterização físico-química das misturas binárias de biodiesel e diesel comercializados no Amazonas*. Universidade Federal do Amazonas, Laboratório de pesquisas e Ensaio de Combustíveis (LAPEC), Vol 39(2), p 383-388, **2009**.
3. Franco, André Luiz Custódio, *et al*; *Biodiesel de microalgas: avanços e desafios*. Quím. Nova, Vol 36, n. 3, p 437-448, **2013**.
4. Annual Energy Outlook, **2022**.  
[https://www.eia.gov/outlooks/aeo/pdf/AEO2022\\_ReleasePresentation.pdf](https://www.eia.gov/outlooks/aeo/pdf/AEO2022_ReleasePresentation.pdf)
5. Bizerra, Ayla Márcia Cordeiro; Queiroz, Jorge Leandro Aquino de., Coutinho, Demétrios Araújo Magalhães., *O Impacto ambiental dos combustíveis fósseis e dos biocombustíveis: As concepções de estudantes do ensino médio sobre o tema*. Revbea, São Paulo, Vol 13, n. 3, p 299-315, **2018**.
6. Oliveira, Alianda Dantas de; *et al*; *Biodiesel do óleo de pinhão manso degomado por esterificação*. CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA, 4 & SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE OLEAGINOSAS ENERGÉTICAS, 1, João Pessoa, p 36-40, **2010**.
7. Vieira, José Sebastião C; *et al*; *Esterificação e transesterificação homogênea de óleos vegetais contendo alto teor de ácidos graxos livres*. Quím. Nova, Vol 41, n. 1, p 10-16, **2018**
8. Pousa, G. P. A. G.; Santos, A. L. F.; Suarez, P. A. Z.; *Energy Policy*, 35, **2007**, 5393.
9. Zuniga, Abraham Damian Giraldo, *et al*; *Revisão: Propriedades físico-químicas do Biodiesel*. Pesticidas, Vol 21, p 55-72, ISSN 1983-9847, **2011**.
10. Carvalho, Hugo Machado; Ribeiro, Aldinei Barreto; *Biodiesel: Vantagens e desvantagens numa comparação com o diesel convencional*. Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense, Vol 2, n. 1, p 49-53, **2012**.
11. Hoekman, S. K.; Broch, A.; Robbins, C.; Cenicerros, E.; Natarajan, M.; *Review of biodiesel composition, properties and specifications*. Renew. Sust. Energ. Rev., Vol 16(1), p 143-169, **2012**.
12. Luna, Denise - O Estado de S. Paulo. Produtores de biodiesel pressionam por aumento da mistura no diesel para 14%. **2022** [online], [Acessando em 03 Fevereiro 2023].
13. Gerpen, Jon Van.; *Biodiesel processing and production*. Fuel Processing Technology, Vol 86, Issue 10, p 1097-1107, ISSN 0378-3820, **2005**.



14. Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J.; Ramos, L. P.; *Manual de Biodiesel*, Vol 1, Blucher: São Paulo, **2006**.
15. Durigon, Gabriela; Brasil, Michel; *Catálise Heterogênea: Aplicações e Desafios*; Anuário Pesquisa e Extensão UNOESC Videira, **2018**.
16. Musa, Idris Atadashi; *The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process*. Egyptian Journal of Petroleum, Vol 25, Issue 1, p 21-31, **2016**.
17. Pereira, Carlos Eduardo; Silva, Mateus Andrade Santos de; Alves, José Jailson Nicacio; Barbosa, Bianca Viana de Sousa; *Catálise heterogênea para a produção de biodiesel utilizando óleo refinado e de fritura*. Congresso Brasileiro de Catálise, São Paulo, SBCat, **2019**.
18. Boey, Peng-Lim; Maniam, Gaanty Pragas; Hamid, Shafida Abd; *Performance of calcium oxide as heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review*. Chemical Engineering Journal, Vol 168, Issue 1, p 15-22, **2011**.
19. Bueno, Lisandra Neri; *Síntese e Caracterização de Catalisador Heterogêneo Para Produção de Biodiesel*. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica do Paraná, Departamento de Engenharia Química, **2019**.
20. Cardoso A. L.; Neves S. C. G.; Da Silva M. J.; *Esterification of Oleic Acid for Biodiesel Production Catalyzed by SnCl<sub>2</sub>: A Kinetic Investigation*. Energies, Vol 1(2), p 79-92, **2008**.
21. Oliveira, Flavia C. C.; Suarez, Paulo A. Z.; Dos Santos, Wildson L. P.; *Biodiesel: Possibilidades e Desafios*. QUÍMICA NOVA NA ESCOLA [online]. **2008**, n. 28 [Acessado em 15 Janeiro 2023].
22. Prates, Cláudia P.; Pierobon, Ernesto C.; Costa, Ricardo C.; *Formação do Mercado de Biodiesel no Brasil*. BNDES [online]. **2007**, n. 25, p 39-64 [Acessado em 15 Janeiro 2023].
23. 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**.
24. Kligerman D.C., Bouwer E.J.; *Prospects for biodiesel production from algae-based wastewater treatment in Brazil: A review*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol 52, **2015**, Pages 1834-1846, ISSN 1364-0321.
25. Park, J. Y.; Wang, Z. M.; Kim, D. K; Lee, J. S.; *Renewable Energy* **2010**, 35, 614.
26. Souza, Andressa Vitória Duarte de.; O que é HVO? Por que é chamado de diesel verde?. Profissão Biotec [online], 2020, [Acessado em 06 Fevereiro 2023].
27. Torroba, Agustín.; Atlas dos biocombustíveis líquidos 2020 – 2021. Instituto Interamericano de Cooperação para a Agricultura, São José, C. R.: IICA, ISBN 978-92-9248-957-1, 2021.

28. Statista Research Department.; *Leading countries based on biofuel production worldwide in 2021 (in petajoules)*. Statista [online], 2023, [Acessado em 06 Fevereiro 2023].
29. Cordeiro, Claudiney S., Da Silva, Fabiano R., Wypych, Fernando., Ramos, Luiz P.; *Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel)*. Quím. Nova, Vol 34, n. 3, p 477-486, **2011**.
30. Y Zhang, M.A Dubé, D.D McLean, M Kates; *Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis*, Bioresour. Technol. **2003**.
31. Cardoso, Thayssa Sales *et al.*; *Uma revisão da utilização de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel*, Volume 4, n. 1, p 240-276, **2020**
32. Antunes, Felipe A. F.; *et al.*; *Condições de pré-tratamento do glicerol proveniente da produção de biodiesel utilizando planejamento experimental Plackett Burman*, ResearchGate, **2011**.
33. Geris, Regina *et al.*; *Biodiesel de Soja - Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica*, Quím. Nova, Volume 30, n. 5, p 1369-1373, **2007**.
34. Junior, Orivaldo S. L.; *Avaliação do potencial da borra ácida de óleo de palma para obtenção de biocombustível alternativo*. Manaus, **2013**. Dissertação de Doutorado em Química - Departamento de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Amazonas.
35. Lodi, Ana L.; *Produção de biodiesel avança 9% em 2020, mesmo com pandemia e reduções temporárias da mistura obrigatória*. StoneX [online], **2021**. [Acessado em 18 Janeiro 2023].
36. Silva, Felipe *et al.*; *Soja: do plantio à colheita*. Oficina de textos, ed. 2, São Paulo, SP, **2022**, ISBN 978-65-86235-67-8.
37. Araújo, Anderson M.; *et al*, *Borra ácida do processamento do óleo de soja: Processos reacionais e caracterizações*. XIV ENEEAmb, II Fórum Latino e I SBEA - Centro-Oeste, **2016**.
38. Carvalho, Leonard G.; *Produção de biocombustíveis a partir da biomassa de dendê (Elaeis guinaeensis)*. Rio de Janeiro, **2009**. Dissertação de Mestrado em Ciências - Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.
39. Callegaro, A. M.; *Utilização da borra de soja na terminação de novilhos em confinamento*. Santa Maria, **2011**. Dissertação de Mestrado em Zootecnia - Universidade Federal de Santa Maria.
40. 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.

41. Santos, A. F. X. G.; *Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Biodiesel*. Dissertação de Mestrado, Universidade técnica de Lisboa, **2007**.
42. Filho, Roberto Antonio Luiz; *Sínteses e caracterização de zeólitas para imobilização da lipase de *Thermomyces lanuginosus* aplicada a produção de biodiesel a partir de óleo de palma via rota etílica*. São José do Rio Preto, **2012**. Dissertação de Mestrado em Microbiologia - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.
43. Holanda, Ariosto.; *Biodiesel e inclusão social*. Centro de Documentação e informação, Coordenação de Publicações, Brasília, **2004**.
44. Oliveira, Thiago *et al*, *Um estudo de matérias-primas para a fabricação de biodiesel*. Educação, Gestão e Sociedade; Revista da Faculdade Eça de Queirós, ISSN 2179-9636, Ano 7, n. 27, **2017**.
45. Teixeira, Evilácio Luz., *Produção de Biodiesel através da Hidroesterificação do Óleo de Andiroba (*Carapa guianensis*, Aubl.) via Catálise Heterogênea Ácida*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química - Instituto de Tecnologia. Universidade Federal do Pará. **2011**.
46. Aranda, Donato A. G.; Suarez, Paulo A. Z.; *Catalisadores Homogêneos e Heterogêneos para a Esterificação de Ácidos Graxos*. BiodieselBR [online], **2011**. [Acessado em 23 Janeiro 2023].
47. Yan, Shuli., DiMaggio, Craig., Mohan, Siddharth., Kim, Manhoe., Salley, Steven O., Ng, K. Y. Simon., *Advancements in Heterogeneous Catalysis for Biodiesel Synthesis*. Top Catal **53**, 721-736, **2010**.
48. Semwal, Surbhi., Arora, Ajay K., Badoni, Ranendra P., Tuli, Deepak K., *Biodiesel production using heterogeneous catalysts*. Bioresource Technology, Vol 102, Issue 3, pg 2151-2161, **2011**.
49. Viomar, Aline; *Estudo das Variáveis da Produção de Biodiesel*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO-PR, Pós-Graduação em Bioenergia, **2013**.
50. Mizuno, Nortaka., Misono, Makoto., *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. ScienceDirect, Vol 2, Issue 1, pg 84-89, **1997**.
51. Arantes, A. C. C., Bianchi, M. L., *Heteropoliácidos: Utilização na Produção de Biodiesel e Bioetanol e Reaproveitamento de Glicerol*. Rev. Virtual Quim., Vol 5, n. 5, pg 959-972, **2013**.
52. Hanif, Muhammad Asil., Nisar, Shafaq., Rashid, Umer., *Supported solid and heteropoly acid catalysts for production of biodiesel*. Catalysis Reviews: Science and Engineering, Vol 59, Issue 2, pg 165-188, **2017**.
53. Costa, Patrícia Pinto Kalil Gonçalves; Documentos 07; *Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel*. Embrapa, ISSN 2177-4439, **2011**.

54. Kozhevnikov, I. V.; *Catalysis for Fine Chemical Synthesis Volume 2: Catalysis by Polyoxometalates*, 1st ed., John Wiley & Sons Ltd: Chichester, **2002**.
55. Kozhevnikov, I. V.; *Chem. Rev.* 98, 171, **1998**.
56. Pope, M. T.; *Inorganic Chemistry Concepts Volume 8: Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, 1st ed., Springer-Verlag: Berlin, **1983**.
57. Wikipedia [[https://fr.wikipedia.org/wiki/Structure\\_de\\_Keggin](https://fr.wikipedia.org/wiki/Structure_de_Keggin)], [Acessado em 10 Fevereiro 2023]
58. Uchida, S.; Inumaru, K.; Misono, M.; *J. Phys. Chem. B* 104, 8108, **2000**.
59. Brown, G. M.; Noe-Spirlet, M.-R.; Bushing, W. R.; Levy, H. A.; *Acta Cryst.* B33, 1038, **1977**.
60. Mizuno, N.; Misono, M.; *Chem. Rev.* 98, 199, **1998**.
61. Lima, Michael Cavalcante. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, **2019**.
62. Knothe, G.; *Analytical Methods Used in the Production and Fuel Quality Assessment of Biodiesel*, Trans. ASAE 44:193-200, **2001**.
63. Trahanovsky, W. S.; Robbins, M. D.; *J. Am. Chem. Soc.* 93, 5256, **1971**.
64. Ghesti, G. F.; Macedo, J. L.; Parente, V. C. I.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; *Appl. Catal. A* 355, 139, **2009**.
65. Bartoli, G.; Marcantoni, E.; Sambri, L.; *Synlett* 14, 2101, **2003**.
66. Dimitrov, V.; Kostova, K.; Genov, M.; *Tetrahedron Lett.* 7, 6787, **1996**.
67. Rai, N.; Kanagaraj, S.; *ACS Omega* 26, 22363, **2022**.
68. Macedo, J. L.; Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, **2007**.
69. Pereira, L. Y. C.; Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade de Brasília, 2022.