

**Estudo de Catalisadores Heterogêneos na
Transesterificação do Óleo de Soja Visando à Obtenção
de Biodiesel**

**Study of Heterogenous Catalysts in Transesterification
of Soybean Oil Aiming Biodiesel Production**

Fernanda Tavares

Departamento de Engenharia Química
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Unioeste, Toledo, PR
fernandatavareseq@hotmail.com

Kátia Andressa Santos

Departamento de Engenharia Química
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Unioeste, Toledo, PR
katiandressa@hotmail.com

Jamal Abd Wadallak

Departamento de Engenharia Química
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Unioeste, Toledo, PR
awadalak@hotmail.com

Edson Antônio da Silva

Departamento de Engenharia Química
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Unioeste, Toledo, PR
edsondeq@hotmail.com

Reinaldo Aparecido Bariccatti

Departamento de Engenharia Química
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Unioeste, Toledo, PR
bariccatti@yahoo.com.br

Resumo: Catalisadores heterogêneos representam uma solução para algumas difi-

Recebido em 29/09/2013 - Aceito em 26/11/2013.

RECEN 15(1) p. 61-76 jan/jun 2013 DOI: 10.5935/RECEN.2013.01.04

culdades encontradas na produção de biodiesel. Este trabalho tem como objetivo estudar os efeitos de temperatura e razão mássica de catalisador na reação de transesterificação entre óleo de soja e metanol/etanol em meio heterogêneo. Alguns catalisadores foram testados, sendo um deles óxido de magnésio dopado com hidróxido de potássio, o qual apresentou a maior conversão de éteres metílicos e por tanto, foi escolhido para ser utilizado na etapa seguinte de planejamento. Um planejamento fatorial foi feito com dois níveis, avaliando o efeito da temperatura e teor de catalisador tanto para metanol quanto etanol. Uma conversão, de aproximadamente, 90% em ésteres foi obtida como resultado dos testes com metanol, além de forte dependência com o fator temperatura, e aproximadamente 30% para os testes com o etanol, demonstrando a maior reatividade do metanol. O modelo não pode ser conclusivo para o planejamento envolvendo o metanol, já para o etanol, um modelo linear satisfatório foi desenvolvido. O catalisador testado, óxido de magnésio modificado, demonstrou boa capacidade de catálise da reação visando à produção de biodiesel, e por isso conclui-se que novos estudos devem ser feitos visando ao aperfeiçoamento do uso de tal catalisador.

Palavras-chave: biodiesel; catálise heterogênea; óxido de magnésio; planejamento experimental.

Abstract: Heterogeneous catalysts represent a solution to some difficulties found in the biodiesel production. This work aims to study the effects of temperature and catalyst weight ratio in the transesterification reaction between soybean oil and methanol/ethanol in a heterogeneous medium. Some catalysts were tested, and one of those was the magnesium oxide doped with potassium hydroxide, which showed the highest yield of methyl ester and, therefore it was used for the next step of planning. A factorial design was made at two levels to evaluate the effect of temperature and catalyst level for both methanol and ethanol. A conversion of about 90% to esters was obtained as a result of methanol tests and a strong dependence of the temperature factor, and approximately 30% for tests with ethanol, demonstrating the greater reactivity of methanol. The model cannot be conclusive for planning invol-

ving methanol, while for ethanol, a linear model was developed satisfactory. The catalyst tested, modified magnesium oxide showed good ability to catalyze the reaction in order to produce biodiesel, and therefore it is concluded that further studies should be made to the improvement of the use of this catalyst.

Key words: biodiesel; heterogeneous catalysis; magnesium oxide; experimental planning.

1 Introdução

As mudanças climáticas juntamente com as preocupações com o desenvolvimento sustentável do planeta vêm incentivando o desenvolvimento e a procura por novas fontes renováveis de energia. A biomassa assume um papel de destaque entre as pesquisas buscando novas fontes de insumos renováveis no ramo de combustíveis pela sua natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo [1].

O biodiesel, atualmente, destaca-se como uma alternativa viável frente ao diesel de petróleo, pois apresenta vantagens, como o fato de ser proveniente de matérias primas renováveis, ser biodegradável, seguro quando transportado, pouco poluente (baixas emissões de enxofre), além de gerar oportunidade econômica para pequenos e médios produtores rurais [2].

A principal forma de obtenção de biodiesel, no Brasil e no mundo, é a transesterificação alcalina homogênea de óleos e gorduras. Tal reação é amplamente utilizada, devido ao fato de ser relativamente simples, acontecer à pressão atmosférica e temperaturas amenas (25 a 70°C aproximadamente), porém, existe o inconveniente de produzir sabões, devido à presença de água e/ou ácidos graxos livres no meio reacional. A produção de sabões diminui o rendimento da transesterificação e dificulta os processos de separação do glicerol e a purificação do biodiesel, elevando os custos do processo [3]. Dessa forma, ressalta-se a importância da pesquisa por novos catalisadores.

Os óxidos têm um papel fundamental em diversos campos de atuação, como na ciência dos materiais e na catálise. Eles ainda possuem a capacidade de remover

espécies potencialmente perigosas liberadas pela queima de combustíveis fósseis. Por conta da estabilidade frente a altas temperaturas, o óxido de magnésio é amplamente utilizado na catálise [4].

São muitos os exemplos de processos heterogêneos de catálise na transesterificação, principalmente com o uso de sólidos básicos. Ilgen [5] trabalhou com a dolomita na reação entre óleo de canola e metanol. O mineral foi decomposto para a mistura dos óxidos de cálcio e magnésio. Samart et. al. [6] também tiveram ótimos resultados na reação de transesterificação de óleo de soja com metanol, a partir do uso de iodeto de potássio suportado. Wang e colaboradores [7] trabalharam com óxido de magnésio para a transesterificação de óleo de soja utilizando metanol supercrítico e subcrítico.

Wen e colaboradores [8] estudaram a síntese de biodiesel pelo uso de óxido de magnésio dopado com Lítio. Tal catalisador aparenta ser um bom candidato para substituir a catálise homogênea convencional para a produção em grande escala de biodiesel [9]. Devido ao seu baixo custo, menor consumo da reação de transesterificação e maior reatividade, o álcool, geralmente utilizado para realizar a transformação de um óleo em biodiesel, é o álcool metílico [10]. Porém, para o Brasil, torna-se interessante a transesterificação via rota etílica. Isso se deve ao fato de que o etanol é produzido a partir de biomassa, enquanto o metanol é obtido de derivados do petróleo, além disso, ele pode ser largamente produzido no Brasil.

Este trabalho teve como objetivo estudar os efeitos de variáveis envolvidas na produção de biodiesel a partir de óleo de soja e metanol/etanol em meio heterogêneo. Para isso, foram testados diferentes catalisadores, sendo um deles selecionado para a etapa de planejamento, na qual foi utilizado um planejamento fatorial com dois níveis, a fim de avaliar o efeito da temperatura e teor de catalisador para o metanol e para o etanol.

2 Materiais e métodos

2.1 Materiais

Para a produção de biodiesel, foi utilizado óleo de soja comercial, álcool etílico

e metílico (pureza 99,8%, Synth), e foram testados os seguintes catalisadores: Amberlyst 15, argila KSF e óxido de magnésio dopado com hidróxido de potássio.

Para análises de ésteres foi utilizado, como solvente, o n-heptano (pureza 99,5 %, Nuclear) e o padrão interno C23:0 - metil tricosanato (pureza 99,99 %, Sigma Aldrich).

O percentual de acidez do óleo comercial utilizado foi determinado em $0,323 \pm 0,007\%$. Para análise de acidez do óleo de soja comercial, foi utilizado éter etílico (99,8 %, Synth), álcool etílico, hidróxido de sódio 0,01 N (pureza 99,9 % Vetec) e indicador fenolftaleína, utilizando-se o método de titulação ácido/base Cd 3d-63, recomendado pela AOCS [11].

2.2 Descrição do aparato e procedimento experimental

Os experimentos foram realizados nas dependências do laboratório da Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE, e foram utilizados os seguintes equipamentos: reator balão de vidro de três bocas de 0,5 L, acoplado a um condensador, vasilha para banho térmico e agitador magnético. O óleo foi colocado no balão e aquecido. Ao atingir a temperatura desejada, adicionaram-se, ao sistema, o álcool e o catalisador. A mistura reacional foi mantida sob agitação constante por um período de 6 horas. Transcorrido o tempo de reação, o catalisador foi retirado do meio reacional por filtração. Após a filtração, a mistura foi submetida à centrifugação a 3000 rpm durante 20 minutos para separação dos ésteres e da glicerina. Finalmente, os ésteres foram analisados por cromatografia gasosa marca Agilent GC 7890 A, acoplado a espectro de massa MS 8990, equipado com uma coluna capilar ZB-WAX (Zebtron) para determinação do teor de ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel.

2.3 Preparo do óxido de magnésio dopado com hidróxido de potássio

Foram utilizados 400 gramas de óxido de magnésio, 300 mL de água, e feita uma maceração até formar uma pasta. Depois, foram acrescentados 1,12 gramas de hidróxido de potássio (equivalente a 0,02 mols de KOH). A mistura foi colocada em agitação magnética por um período de 4 horas, em seguida a secagem da água foi feita

colocando-se em uma estufa por 24 horas na temperatura de 90^oC. Por fim foi feita a calcinação a 300^oC por um tempo de 8 horas.

2.4 Análises de diferentes catalisadores na produção de biodiesel

Os catalisadores avaliados foram: Amberlyst 15 - forma hidrogenada, argila KSF e óxido de magnésio dopado com hidróxido de potássio. O álcool utilizado na etapa de seleção foi o metanol. As condições operacionais empregadas nesses ensaios foram as seguintes: razão molar óleo: metanol de 1:9, 5 % (m/m) de catalisador com base na massa total de substratos (óleo e metanol) e temperatura de 60^oC. O tempo estipulado de reação foi de 6 horas.

2.5 Estudo das variáveis da produção de biodiesel

Para a etapa de estudo de variáveis da produção de biodiesel foram utilizados metanol e etanol, para se estudar qual o melhor método para a produção.

As condições reacionais foram definidas com base em trabalhos já disponíveis na literatura. Foi definida a razão molar de óleo: álcool em 1:9, com o propósito de deslocar o equilíbrio em direção aos produtos, favorecendo a reação. O tempo de reação (6 horas) foi definido em função dos sistemas heterogêneos possuírem cinética mais lenta quando comparados a sistemas homogêneos.

A partir dos resultados da etapa preliminar, foi selecionado um dos catalisadores para realizar novos testes com o intuito de aumentar a conversão da reação. Nessa etapa, foram avaliados os efeitos da temperatura e do teor de catalisador (m/m) com base na massa total de substratos (óleo e álcool) por meio de um planejamento fatorial 2² com triplicata no ponto central, cuja variável resposta é o grau de conversão da reação química.

2.6 Determinação do teor de ésteres

A determinação do teor de ésteres, nas amostras, foi realizada a fim de determinar o rendimento da reação, empregando sistema de cromatografia gasosa, mediante uso do padrão interno (C23:0), realizado no Laboratório de Cinética e Catálise do

Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá - UEM.

No preparo da amostra para injeção, colocou-se, em um balão volumétrico de 0,01 L, aproximadamente $2,0 \cdot 10^{-5}$ kg da amostra, completando o volume do balão volumétrico com n-heptano. Em seguida, adicionou-se em um vial de 0,002 L (com tampa e rosca) 0,001 L da amostra contida no balão volumétrico e 0,0002 L de solução padrão interno. Injetou-se 1,0 μ L da amostra no cromatógrafo gasoso, o qual forneceu as análises da composição de ésteres.

3 Resultados e discussão

3.1 Resultados da seleção do catalisador

Foram avaliados três catalisadores na produção do biodiesel. Os resultados em teor de ésteres obtidos para a seleção do catalisador na temperatura de 60 °C e razão molar óleo: metanol de 1:9 estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1. Rendimento dos catalisadores analisados para a seleção.

Catalisador	Rendimento (%)
Amberlyst	<1,0
KSF	<1,0
MgO dopado com KOH	38

De maneira geral, a temperatura de 60 °C conduziu baixo rendimento de ésteres para a produção do biodiesel. Porém, observa-se que, nas condições experimentais investigadas, a resina Amberlyst 15 e a argila KSF não apresentam rendimento considerável.

Resina Amberlyst e argila KSF são catalisadores utilizados em reações de produção de biodiesel [12–14], porém, por serem catalisadores ácidos, apresentam dificuldade para a reação de transesterificação de triglicerídeos. Segundo Furuta et al. [15], os catalisadores ácidos sólidos foram efetivamente consolidados na esterificação de ácidos carboxílicos, porém a utilização desses catalisadores para obter uma elevada conversão de triglicerídeos para biodiesel exige temperaturas de reação muito maiores

do que os catalisadores básicos, devido à sua menor atividade para transesterificação.

O óxido de magnésio dopado com hidróxido de potássio apresentou uma razoável conversão, considerando as condições experimentais realizadas, principalmente a temperatura. De maneira geral, a produção de biodiesel por meio de catálise heterogênea requer condições mais severas de temperatura comparada à catálise homogênea.

Para a obtenção de rendimentos maiores foram estudadas as variáveis do processo: temperatura e teor de catalisador, utilizando como catalisador o óxido de magnésio dopado com hidróxido de potássio.

3.2 Resultados do planejamento experimental: metanol

Para estudar as variáveis envolvidas no processo, foi feito um planejamento experimental a fim de avaliar a influência das variáveis independentes: temperatura e teor de catalisador. A tabela 2 apresenta a matriz de planejamento, bem como o teor de ésteres para o álcool metanol e catalisador óxido de magnésio dopado com hidróxido de potássio.

Tabela 2. Valores reais e codificados e valor do teor de ésteres obtido com Óxido de Magnésio dopado com Hidróxido de Potássio.

Experimento	Temperatura	Catalisador(m/m) %	Teor de Ésteres %
1	100 (-1)	2,00 (-1)	57,05
2	100(-1)	10,00 (+1)	68,08
3	130(+1)	2,00 (-1)	82,17
4	130 (+1)	10,00 (+1)	89,3
PC*1	115 (0)	6,00 (0)	61,38
PC*2	115(0)	6,00 (0)	57,41
PC*3	115(0)	6,00 (0)	60,23

*PC = Ponto Central

Observa-se que os testes resultaram em boas conversões de ácidos graxos em ésteres metílicos, chegando a aproximadamente 90%. Esse resultado ressalta o bom comportamento do catalisador escolhido, óxido de magnésio dopado com hidróxido de potássio, na reação. Wen e colabores [8], obtiveram resultados muito semelhantes empregando óleo de soja comercial, metanol e óxido de magnésio dopado com Lítio,

sendo que a maior conversão em biodiesel alcançada por eles foi de 89,1%. Tais resultados demonstram o bom potencial de uso de óxido de magnésio modificado, como catalisador de reações heterogêneas de transesterificação.

A partir dos dados apresentados na tabela 2 e com auxílio do *software Statistica 7.0* (Statsoft Inc., Tulsa, USA), foram analisados os efeitos dos seguintes parâmetros na produção de ésteres: temperatura e teor de catalisador. A tabela 3 apresenta a estimativa dos efeitos das variáveis independentes ao nível de 95% de confiança.

Tabela 3. Tabela de efeitos.

Variável	Efeito	Erro padrão	p-valor	Coefficiente
Intercepto	67,94571	0,772069	0,000129	67,94571
Temperatura	23,17	2,042702	0,007683	11,585
Catalisador	9,08	2,042702	0,047066	4,54
Temp. x Cat.	-1,95	2,042702	0,440518	-0,975

A partir da análise dos resultados observa-se que, para um intervalo de confiança de 95%, as variáveis temperatura e quantidade de catalisador mostraram significância, enquanto a interação entre as variáveis não apresentou resultado significativo, pois o valor (p-valor) encontrado foi maior do que 0,05.

O coeficiente de correlação encontrado foi: $R^2=0,62894$ o que é um valor baixo e prevê que o ajuste linear não é satisfatório. Dessa forma, os coeficientes obtidos não devem ser utilizados para o ajuste.

Um gráfico de superfície de resposta foi gerado, (Figura 1), a fim de se analisar as tendências dos efeitos estudados, o qual indica que as maiores concentrações de ésteres são encontradas nos maiores níveis de temperatura e porcentagem de catalisador, sendo que a variação, no sentido da temperatura, causa uma maior inclinação. Pode-se observar, assim, que a catálise heterogênea exige de fato altas temperaturas, porém a 130°C. Utilizando-se 10% em massa de catalisador, a conversão alcançou 89,30% o que não está distante da conversão mínima, 96% em ésteres, necessária para o produto ser considerado biodiesel, o que indica que esses valores estão próximos das condições satisfatórias.

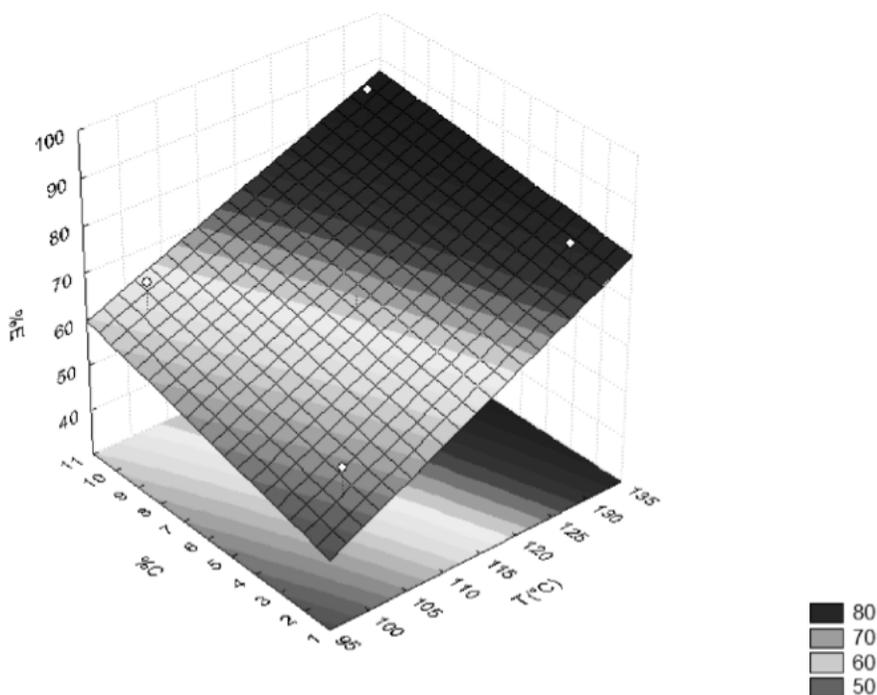


Figura 1. Superfície de Resposta para o Teor de Ésteres

3.3 Resultados do planejamento experimental: etanol

Os mesmos procedimentos foram realizados a fim de se estudarem as variáveis envolvidas na produção de biodiesel etílico. Para isso, um planejamento experimental foi feito e as variáveis independentes: temperatura e teor de catalisador foram analisadas. A tabela 4 apresenta a matriz de planejamento, bem como o teor de ésteres para o álcool etanol e catalisador óxido de magnésio dopado com hidróxido de potássio.

Observa-se que os teores de ésteres etílicos foram consideravelmente mais baixos do que os teores de ésteres metílicos, atingindo somente 30% em conversão em ésteres.

Segundo Macedo e Nogueira [16], a transesterificação etílica é significativamente mais complexa do que a metílica, pois, com o aumento da cadeia carbônica do álcool utilizado, maior o impedimento espacial do álcool com o triglicerídeo.

A partir dos dados apresentados na tabela 4 e com auxílio do *software Statistica* 7.0 (Statsoft Inc., Tulsa, USA), foi analisado o efeito dos parâmetros estudados. A

tabela 5, apresenta a estimativa dos efeitos das variáveis independentes ao nível de 95% de confiança.

Tabela 4. Valores reais e codificados e valor do teor de ésteres obtido com Óxido de Magnésio dopado com Hidróxido de Potássio.

Experimento	Temperatura	Catalisador(m/m) %	Teor de Ésteres %
1	100 (-1)	2,00 (-1)	7,61
2	100(-1)	10,00 (+1)	29,42
3	130(+1)	2,00 (-1)	11,61
4	130 (+1)	10,00 (+1)	30,3
PC*1	115 (0)	6,00 (0)	16,61
PC*2	115(0)	6,00 (0)	16,81
PC*3	115(0)	6,00 (0)	16,78

*PC = Ponto Central

Tabela 5. Tabela de efeitos.

Variável	Efeito	Erro padrão	p-valor	Coefficiente
Intercepto	18,44857	0,040766	0,000005	18,44857
Temperatura	2,44	0,107858	0,001948	1,22
Catalisador	20,25	0,107858	0,000028	10,125
Temp. x Cat.	-1,56	0,107858	0,004746	-0,78

Para um intervalo de confiança de 95% as variáveis: temperatura, catalisador e, também, a interação entre os duas, apresentaram resultado satisfatório, valores de p (p-valor) menores que 0,05. Diferentemente do estudo envolvendo o metanol, nesse caso, a temperatura não foi o fator mais significativo, sendo que o teor de catalisador apresenta o maior efeito, ressaltando a diferença de procedimentos quando o metanol, álcool amplamente utilizado para a produção de biodiesel, é substituído por etanol.

Os dados experimentais da conversão foram ajustados pelo modelo de regressão e a equação (1) foi obtida para o teor de ésteres, apresentando um coeficiente de

correlação de $R^2 = 0,96435$.

$$\text{Teor de ésteres(\%)} = 18,44857 + 1,22000 * T + 10,12500 * C - 0,78000 * T * C \quad (1)$$

A superfície de resposta também foi utilizada para avaliar as tendências da reação, e é apresentada na figura 2, onde se observa a maior inclinação da superfície na direção do maior teor de catalisador, resultando em maior conversão em ésteres, e somente uma suave inclinação na direção de aumento de temperatura.

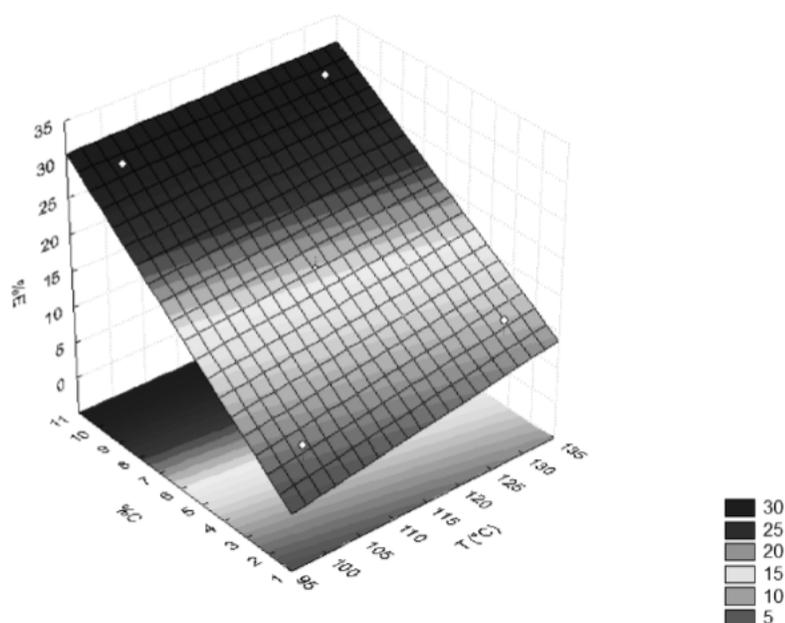


Figura 2. Superfície de Resposta para o Teor de Ésteres

De maneira geral, observa-se que o catalisador óxido de magnésio dopado com hidróxido de potássio apresentou um bom rendimento utilizando o álcool metanol, chegando a quase 90% de conversão, porém com o etanol, as conversões foram menores, máximo de aproximadamente 30%. Apesar de não ter sido possível obter-se um ajuste linear para o estudo do metanol, o resultado foi satisfatório alcançando-se uma boa conversão em ésteres metílicos, o que faz com que o óxido de magnésio dopado com hidróxido de potássio seja considerado uma alternativa no estudo da catálise heterogênea para a produção de biodiesel. Também direciona novos estudos

no sentido de otimizar o processo. Os testes realizados com o etanol obtiveram uma boa correlação e um modelo linear pode prever satisfatoriamente os dados, porém os resultados não foram os esperados e a conversão encontra-se muito abaixo da mínima requerida de 96%, o que indica que uma faixa diferente de níveis deve ser escolhida para os efeitos, possibilitando assim atingir uma melhor conversão e viabilizar o processo.

Segundo Suarez *et al.* [17], embora possua limitações tecnológicas quando comparada à metanólise, a etanólise do óleo de soja é favorável, devido à grande produção dessas matérias-primas no Brasil. Por isso, é importante a avaliação do custo benefício da reação. Observa-se, que para os testes realizados, utilizando como catalisador o óxido de magnésio dopado com hidróxido de potássio, a reação por via etílica traz uma conversão muito baixa quando comparada à via metílica e, nesse caso, parece não oferecer vantagem.

Existem trabalhos que estudam combinações entre os álcoois etanol e metanol. Segundo Silva *et al.* [18], uma das maneiras de combinar as vantagens técnicas e econômicas de metanol com as vantagens ambientais do etanol é a de obter biodiesel a partir de uma mistura destes álcoois.

4 Conclusões

Catalisadores heterogêneos apresentam significativas vantagens na produção de biodiesel, principalmente por diminuir custos envolvendo separação e purificação de matéria-prima e produtos. Neste trabalho, foram avaliados alguns catalisadores heterogêneos nas reações de transesterificação utilizando metanol e etanol. Baixos rendimentos foram atingidos quando catalisadores ácidos, Amberlyst e argila KSF, foram empregados, podendo-se concluir que tais catalisadores não são indicados para matérias-primas com baixo índice de acidez, como o óleo de soja refinado. Entretanto, consideráveis conversões em ésteres foram alcançadas quando se empregou um catalisador heterogêneo básico, óxido de magnésio dopado com hidróxido de potássio, sendo o mesmo escolhido para a aplicação em planejamentos experimentais para avaliar os efeitos das variáveis temperatura e teor de catalisador na conversão em ésteres, o que demonstrou o bom potencial de seu uso.

Os estudos realizados mostraram que o uso de altas temperaturas é necessário para a reação envolvendo o metanol, sendo que o planejamento atingiu seu resultado máximo (aproximadamente 90% de ésteres metílicos) nas maiores faixas de temperatura e teor de catalisador estudadas, sendo o último fator menos significativo. Para o estudo envolvendo o etanol, no entanto, o teor de catalisador foi o fator mais importante, tendo a temperatura, baixa significância. Além disso, as conversões obtidas para esses ensaios foram baixas quando comparadas aos realizados com metanol, evidenciando a diferença entre o uso dos dois álcoois e que estudos diferenciados devem ser feitos para cada caso.

5 Agradecimentos

Ao departamento de Engenharia Química da Unioeste Campus Toledo-PR e ao CNPq pelo incentivo e bolsa concedida.

Referências

- [1] SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70^o aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. *Quim Nova*, v. 30, p. 2068-2071, 2007.
- [2] SILVA, A. S. Avaliação de catalisadores de NiO e MoO₃, suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande, 2011.
- [3] TYSON, K. S.; BOZELL, J.; WALLACE, R.; PETERSEN, E.; MOENS, L. Biomass oil analysis: Research needs and recommendations. National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, 2004.
- [4] ARAÚJO, D. R. Síntese e caracterização de óxido de magnésio obtido por diferentes técnicas e sua aplicação na produção de Biodiesel. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília, 2011.
- [5] ILGEN, O. Dolomite as a heterogeneous catalyst for transesterification of canola oil. *Fuel Process Technol* v. 92, p. 452-455, 2011.

- [6] SAMART, C.; SREETONGKITTIKUL, P.; SOOKMAN, C. Heterogeneous catalysis of transesterification of soybean oil using KI/mesoporous silica. *Fuel Process Technol* v. 90, p. 922-925, 2009.
- [7] WANG, L.; YANG, J. Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol. *Fuel* v. 86, p. 328-333, 2007.
- [8] WEN, Z.; YU, X.; TU, S.T.; YAN, J.; DAHLQUIST, E. Synthesis of biodiesel from vegetable oil with methanol catalyzed by Li-doped magnesium oxide catalysts. *Appl Energ* v. 87, p. 743-748, 2010.
- [9] MACLEOD, C.S; HARVEY, A.P; LEE, A.F; WILSON, K. Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production. *Chem Eng J* v.135, p. 63-70, 2008.
- [10] ZANETTE, F. A. Estudo da transformação do óleo de pinhão manso empregando catalisadores heterogêneos. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá, 2010.
- [11] AOCS. American Oil Chemists Society. Official Methods and Recommended Practices of the AOCS. 5th ed. Champaign, IL, AOCS. 1998.
- [12] TAN, K. T.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Effects of free fatty acids, water content and co-solvent on biodiesel production by supercritical methanol reaction. *J Supercrit Fluid* v. 53, p. 88-91, 2010.
- [13] REN, Y.; HE, B.; YANA, F.; WANG, H.; CHENGA, Y.; LINA, L.; FENGA, Y.; LIA, J. Continuous biodiesel production in a fixed bed reactor packed with anion-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technol* v. 113, p. 19-22, 2012.
- [14] PARK, J.Y.; KIM, D.K.; LEE, J.S. Esterification of free fatty acids using water-tolerable Amberlyst as a heterogeneous catalyst. *Bioresource Technol* v. 101, p. 62-65, 2010.

- [15] FURUTA, S.; MATSUHASHI, H.; ARATA, K. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. *Catal Commun* v. 12, n. 5, p. 721-723, 2004.
- [16] MACEDO, I. C.; NOGUEIRA, L. A. H. Avaliação do Biodiesel no Brasil_revisado. CGEE - Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. 2004.
- [17] SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. *Quim Nova* v. 30, p. 667-676, 2007.
- [18] SILVA, F. C.; SILVA, K. S. B.; CAVALCANTE, H. C.; LOUZEIRO, K. R. M.; MOURA, A. P.; MACIEL, L. E. B.; SOLEDADE, A. G. S. Production of biodiesel from babassu oil using methanol-ethanol blends. *Eclat Quím* v. 35, n. 1, p. 47-54, 2010.