

PRODUÇÃO DE BIODIESEL ATRAVÉS DE TRANSESTERIFICAÇÃO *IN SITU* DE SEMENTES DE GIRASSOL VIA CATÁLISE HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA

Paola Ervatti Gama, Rosane Aguiar da Silva San Gil e Elizabeth Roditi Lachter*

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Bl. A, 617, Cidade Universitária, 21941-909 Rio de Janeiro - RJ, Brasil

Recebido em 8/12/09; aceito em 8/6/10; publicado na web em 24/9/10

BIODIESEL PRODUCTION BY *IN SITU* TRANSESTERIFICATION OF SUNFLOWER SEEDS BY HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS CATALYSIS. The objective of this work is to show the results of the *in situ* transesterification of sunflower seed oil with methanol on basic homogeneous and heterogeneous catalysis for the production of biodiesel. In homogeneous catalysis, the activity of KOH and K₂CO₃ were evaluated using the same oil:methanol ratio of 1:90. KOH showed to be more active than K₂CO₃, leading to total conversion in biodiesel after 1h reaction time. In the heterogeneous catalysis the activity of K₂CO₃/Al₂O₃ was comparable to the activity of K₂CO₃ bulk: 53.0 and 66.6% resp. The properties of samples of biodiesel produced by homogeneous and heterogeneous catalysis were evaluated and are in accordance with the recommended fuel properties.

Keywords: biodiesel; *in situ* transesterification; basic catalysis.

INTRODUÇÃO

O esgotamento das fontes de energia não renováveis, como petróleo e o carvão, tem impulsionado novas pesquisas por combustíveis derivados de fontes renováveis de energia. Como exemplo tem-se o biodiesel, um combustível não fóssil, renovável, atóxico, o qual pode substituir total ou parcialmente o diesel de petróleo em motores de ciclo diesel, sem a necessidade de qualquer adaptação.^{1,2} O biodiesel é um biocombustível constituído de ésteres de alquila usualmente produzidos através da reação de transesterificação de um triacilglicerol com álcool, geralmente metanol ou etanol anidro, na presença de catalisador homogêneo ou heterogêneo³ (Figura 1).

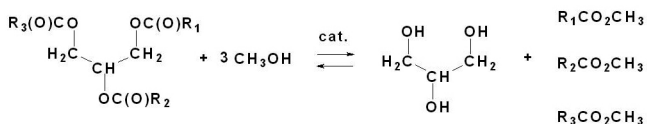


Figura 1. Reação de transesterificação de triacilglicerol com metanol

Dentre as diversas fontes de matéria-prima utilizadas na reação de transesterificação, pode-se citar gordura animal e principalmente os óleos vegetais derivados de, por exemplo, soja, mamona e girassol. Devido ao rápido crescimento do uso de biodiesel no mercado, este ainda apresenta altos custos de produção inerentes ao processo industrial e em relação ao custo da matéria-prima. Atualmente a rota convencional utiliza os óleos refinados, o que resulta em 70% do custo de produção de biodiesel.^{4,5} O alto custo dos óleos está relacionado ao número de etapas a que estes têm de ser submetidos para estarem aptos à transesterificação. Ocorrem etapas de extração e refino, as quais exigem uma grande demanda de tempo, uso de solventes, energia e pessoal especializado, o que encarece o produto final.^{4,5} Na redução dos custos de produção, a simplificação de obtenção do óleo para produção de biodiesel pode ser alcançada através de rotas que utilizem métodos de transesterificação *in situ*. Esta rota consiste na transesterificação direta de sementes como fonte de triacilgliceróis, ao invés do uso de óleos refinados pelos processos convencionais, o que

elimina etapas de extração e refino do óleo, tornando-se economicamente mais vantajosa.^{6,7} Como outros aspectos positivos tem-se que os subprodutos do processo, como a casca e a polpa das sementes, denominadas de “pasta”, podem ser destinados para a produção de fertilizante orgânico, etanol e ração animal, respectivamente, o que agrega valor comercial aos subprodutos.⁸

Alguns estudos já foram publicados na literatura, podendo-se citar a transesterificação de sementes de soja com metanol, via catálise homogênea com NaOH, com conversão e rendimento mássico em ésteres de 95 e 84%, respectivamente.⁶ Recentemente, foi relatada a transesterificação *in situ* de sementes de algodão com metanol via catálise básica com NaOH e a utilização de cossolvente no processo de produção, onde foram obtidos conversão e rendimento mássico em ésteres de 98 e 99%, respectivamente.⁹ Devido a sua aplicabilidade, o método de transesterificação *in situ* já é utilizado por empresas de grande porte, como a Petrobras, a qual produz biodiesel etílico a partir de sementes de mamona em planta piloto localizada no polo de Guamaré-RN.⁸

Os catalisadores utilizados na transesterificação *in situ* reportados na literatura são exclusivamente homogêneos, apesar de eficientes, apresentam como inconveniente a possibilidade de formar emulsões, o que dificulta o processo de separação e purificação dos produtos, maior quantidade de rejeitos e a impossibilidade de reutilização.¹⁰ Em função disso, os catalisadores heterogêneos já são utilizados na produção de biodiesel e apresentam altas conversões e cinéticas semelhantes aos homogêneos.¹¹ Sendo assim, o uso de catalisadores heterogêneos aliado ao processo de transesterificação *in situ* é uma alternativa interessante que diminui as etapas de obtenção do biodiesel e possibilita o aproveitamento do catalisador. No presente trabalho são apresentados os resultados comparativos da atividade catalítica de KOH e K₂CO₃ em meio homogêneo, e K₂CO₃/γ-Al₂O₃ em meio heterogêneo, na transesterificação *in situ* de sementes de girassol com metanol.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

A amostra de sementes de girassol foi obtida junto à Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA- Paraná). O óleo de

*e-mail: lachter@iq.ufrj.br

girassol comercial é proveniente da marca SALADA e foi analisado por RMN ¹H para posterior comparação com o óleo bruto obtido das sementes de girassol conforme descrito na literatura.¹²

Os demais reagentes metanol anidro (Tedia), hexano (Tedia), NaCl (Vetec), NaOH (Vetec) e K₂CO₃ (Vetec) foram usados como recebidos.

Preparo das sementes para serem utilizadas nas reações de transesterificação

Inicialmente as sementes foram moídas em triturador elétrico e secas a 78 °C em estufa sob vácuo para retirada da umidade, a peso constante. O teor de óleo presente nas sementes foi determinado por extração com hexano em extrator Soxhlet, sob refluxo durante 8 h. O material obtido no balão previamente pesado foi evaporado sob vácuo, e a massa de óleo determinada por diferença.

Preparo do catalisador

O catalisador heterogêneo K₂CO₃/Al₂O₃ foi sintetizado em laboratório a partir de uma alumina comercial (PURAL SB).¹³ Em balão de 25 mL foram adicionados 1 g de alumina, 3 mL de solução de K₂CO₃ a 35% e 1 mL de água destilada. Agitou-se a mistura durante 1 h e evaporou-se o excesso de solvente em rotaevaporador. O material obtido foi seco em estufa durante 16 h a 110 °C e calcinado em mufla a 550 °C, durante 3 h.¹³⁻¹⁵

Transesterificação *in situ* homogênea

Nas reações de transesterificação homogêneas *in situ* com os catalisadores K₂CO₃ e KOH empregou-se a relação molar óleo:metanol de 1:90, e quantidade de catalisador de 1 e 5% m/m em relação à porcentagem média de óleo presente nas sementes. As reações foram conduzidas a temperatura de refluxo do metanol por 4 h. Em reator de vidro Pyrex foram adicionados 50 g de sementes secas e trituradas e 90 mL de metanol anidro. Os catalisadores foram previamente solubilizados em uma pequena fração do volume total de álcool e, depois, adicionados ao meio reacional. A mistura foi aquecida através de manta térmica na temperatura de refluxo do álcool, com temperatura controlada através de *termopar*, utilizando-se agitação mecânica. Foram retiradas alíquotas após 1, 2, 3 e 4 h e estas tratadas com mistura 1:1 de hexano e solução saturada de NaCl. A fase orgânica foi recolhida e evaporada sob fluxo de nitrogênio e o material obtido em cada fração analisado por RMN ¹H.

O teor de éster metílico na fase orgânica foi avaliado por RMN ¹H. A formação de ésteres metílicos (biodiesel metílico) é observada pelo aumento gradativo do sinal dos hidrogênios metílicos do grupo metoxila do éster metílico (H em 3,7 ppm), em detrimento dos sinais dos hidrogênios metilênicos do esqueleto hidrocarbônico do glicerol nos triacilgliceróis (H em 4,0 a 4,4 ppm). Desta forma, foi possível avaliar na fase orgânica o teor de éster metílico em relação ao triacilglicerol a partir da razão entre as áreas correspondentes aos hidrogênios do resíduo de glicerol ligado aos radicais acila (CH₂O) do triacilglicerídeo (TG) e as áreas dos hidrogênios do grupamento metoxila (OCH₃) do éster metílico (biodiesel propriamente dito) formado ao longo da reação, conforme expressão abaixo.^{12,13,16,17}

$$\text{Teor de biodiesel na fase orgânica (\%)} = \frac{A_1/3}{A_1/3 + A_2/4} \times 100$$

onde A₁ e A₂ são as áreas dos hidrogênios da metoxila e dos hidrogênios metilênicos do glicerol respectivamente.

Separação do produto

Ao final de 4 h, o material bruto obtido foi filtrado a vácuo, e lavado exaustivamente com solução saturada de NaCl e hexano. O filtrado foi transferido para um funil de separação, onde a fase orgânica foi separada, o solvente evaporado e o material residual pesado e analisado por RMN ¹H.

Transesterificação *in situ* heterogênea

Nas reações de transesterificação heterogêneas *in situ* foram empregadas as relações molares óleo:metanol de 1:90 e 1:120, na presença de hexano como cossolvente na relação volumétrica de metanol:hexano de 1:3 e 5% m/m de K₂CO₃/γ-Al₂O₃ em relação à porcentagem média de óleo presente nas sementes.^{11,13} A reação foi realizada em extrator Soxhlet, onde 5 g de sementes trituradas e secas foram transferidas para a cápsula de extração, e ao balão adicionados metanol e hexano. A mistura de solventes foi vigorosamente agitada e aquecida até temperatura de refluxo e, à medida que o vapor da mistura umedecia as sementes trituradas e retornava com o óleo extraído para o balão, que continha o catalisador heterogêneo, processava-se a transesterificação. Foram retiradas alíquotas após 2, 4, 6 e 8 h, as quais foram analisadas por RMN ¹H para análise da conversão de triacilglicerídeos em biodiesel, conforme descrito anteriormente.^{12,13,16,17} Ao final de 8 h, ao material obtido no balão reacional foi adicionada solução saturada de NaCl para melhor separação das fases. A mistura foi transferida para um funil de separação e a fase orgânica separada, o solvente foi evaporado e o resíduo pesado e avaliado por RMN ¹H.

Métodos de caracterização

As propriedades texturais da alumina utilizada foram obtidas por adsorção-desorção de N₂ no equipamento ASAP 2010 da Micrometrics. A área específica e o volume de poros foram determinados pelo método BET (Braunauer, Emmet e Teller), e a distribuição de volume de poros pelo método BJH (Barret, Joyner e Hallender).¹⁸

Os espectros de RMN de ¹H em solução foram obtidos em equipamento Bruker, modelo DPX-200 (4,7 T), na frequência de 200 MHz (¹H). As soluções foram preparadas pesando-se cerca de 10 mg de amostra dissolvidas em 0,6 mL de clorofórmio deuterado.

A análise cromatográfica foi utilizada para quantificação de álcool (método ANP EN 14110), glicerol livre, monoglicerídeos, diglicerídeos, triacilgliceróis (método ANP ASTM D6584) e ésteres totais (método ANP 14103) nas amostras de biodiesel obtidas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foi avaliado o teor médio de óleo nas sementes de girassol. Utilizaram-se massas diferentes de sementes secas e trituradas, que variaram de 2,5 a 6,0 g. A porcentagem de óleo obtida para cada amostragem e a porcentagem média estão apresentadas na Tabela 1.

A porcentagem média de óleo obtida foi de 48,40% e encontra-se acima da porcentagem média de 42% para esta oleaginosa, o que indica que a matéria-prima utilizada é de boa qualidade para a realização dos experimentos de transesterificação.² O óleo bruto obtido

Tabela 1. Porcentagem média de óleo de sementes de girassol

Amostragem	Massa de sementes (g)	Massa de óleo (g)	% Óleo
1	3,00	1,40	46,70
2	6,00	2,90	48,30
3	2,50	1,23	49,20
4	5,00	2,47	49,40

foi analisado por RMN ^1H (Figura 2) e comparado com o espectro do óleo de girassol comercial (Figura 3). Não foi observada diferença em termos dos deslocamentos químicos dos hidrogênios dos triacilgliceróis presentes.

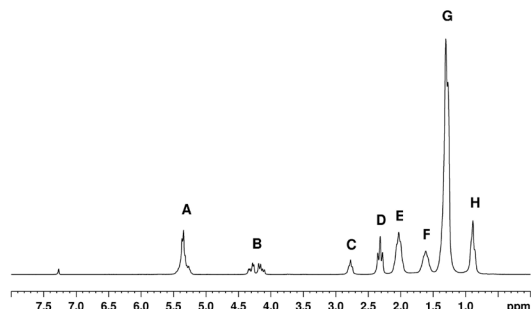


Figura 2. Espectro de RMN ^1H do óleo de girassol bruto.

(A) $\text{HC}=\text{CH}+\text{CH}-\text{O}$; (B) CH_2-O ; (C) $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$; (D) $\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$; (E) $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$; (F) $\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}=\text{O}$; (G) $-\text{CH}_2-$; (H) CH_3

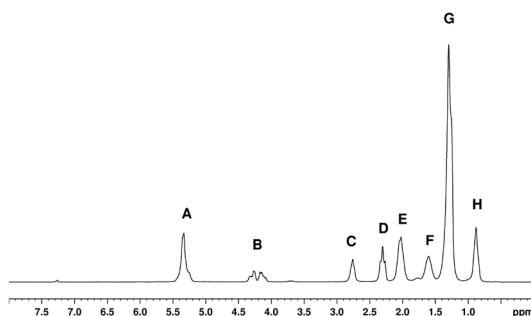


Figura 3. Espectro de RMN ^1H do óleo de girassol comercial.

(A) $\text{HC}=\text{CH}+\text{CH}-\text{O}$; (B) CH_2-O ; (C) $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$; (D) $\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$; (E) $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$; (F) $\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}=\text{O}$; (G) $-\text{CH}_2-$; (H) CH_3

Entretanto, a partir da medida das áreas dos diferentes tipos de hidrogênio,¹² ficou evidenciado que os teores de ácido linoleico, oleico e saturados foram distintos (Tabela 2).

Tabela 2. Composição dos principais ácidos graxos no óleo de girassol comercial e no obtido em laboratório

Ácido graxo	Óleo comercial %	Óleo extraído em laboratório %
Saturados	22,5	11,5
Oleico	4,3	26,2
Linoleico	33,2	62,3

Observa-se para o óleo extraído que a composição de ácidos graxos obtida por Georgogianni *et al.*⁷ que usou a cromatografia gasosa de alta resolução (CG), foi semelhante.

Transesterificação *in situ* homogênea de sementes de girassol

Nas reações de transesterificação *in situ* homogêneas foi avaliado o efeito da porcentagem de catalisador de 1 e 5% p/p de K_2CO_3 e KOH, mantendo-se a relação molar óleo:MeOH de 1:90. O volume de álcool utilizado foi o volume mínimo necessário para cobrir totalmente a massa de sementes, de forma a tornar o meio o mais homogêneo possível e, com isso facilitar o processo de agitação mecânica. Simultaneamente também foi realizado um teste em branco para verificar a quantidade de óleo obtido utilizando-se metanol como solvente, na ausência de catalisador. Durante a reação foram retiradas alíquotas em 1, 2, 3 e 4 h para verificar a conversão em ésteres

ao longo do tempo. Os resultados obtidos nas transesterificações *in situ* homogêneas estão apresentados na Tabela 3. Foi feita a reação em branco (na ausência de catalisador) e verificou-se que o óleo foi recuperado e não houve formação de ésteres metílicos.

Tabela 3. Resultados da transesterificação *in situ* homogênea da semente de girassol com metanol

Catalisador	Tempo (h)	Ésteres metílicos (%)
5 % K_2CO_3	1	100
	2	100
1% K_2CO_3	1	4,15
	4	4,15
5 % KOH	1	100
	2	100
1% KOH	1	4,7
	4	4,7

Os resultados obtidos mostraram que as reações de transesterificação *in situ* em que se utilizou 5% K_2CO_3 e 5% KOH foram eficientes, já que ambas apresentaram teores de ésteres metílicos de 100% na fase orgânica, analisada após 1 h de reação. Este resultado se mostrou coerente para os dois catalisadores, uma vez que a relação molar óleo:álcool utilizada é elevada, além da alta concentração de catalisador. Já as reações em que se utilizou 1% de K_2CO_3 e KOH não foram eficientes, por apresentarem teores de ésteres metílicos na fase orgânica semelhantes, de apenas 4,2 e 4,7%, respectivamente, após 4 h de reação. Este resultado possivelmente foi proveniente da umidade residual nas sementes que não foi removida na secagem, o que resultou na formação de sabão, com consequente consumo do catalisador.

Na Figura 4 está apresentado o espectro de RMN ^1H do biodiesel metílico obtido através da reação de transesterificação *in situ* das sementes de girassol com metanol e K_2CO_3 .

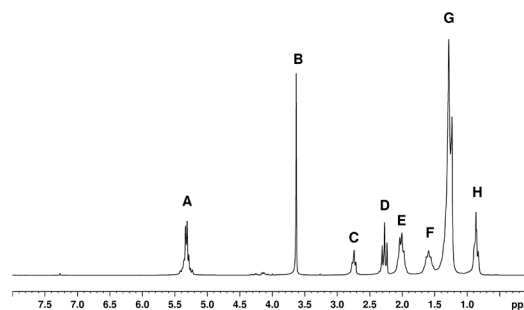


Figura 4. Espectro de RMN ^1H do biodiesel metílico obtido na transesterificação homogênea da semente de girassol.

(A) $\text{HC}=\text{CH}$; (B) CH_3-O ; (C) $\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$; (D) $\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$; (E) $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$; (F) $\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}=\text{O}$; (G) $-\text{CH}_2-$; (H) CH_3

Os teores de ésteres metílicos obtidos na presença de K_2CO_3 e KOH, via catálise homogênea, foram semelhantes aos obtidos na literatura por Georgogianni *et al.* Os autores encontraram 96% de ésteres metílicos quando a reação foi conduzida na presença de NaOH por 1 h.⁷

Transesterificação *in situ* heterogênea

As propriedades texturais da alumina antes e após a impregnação com solução de K_2CO_3 a 35% estão apresentadas na Tabela 4.

As reações de transesterificação *in situ* heterogêneas foram realizadas em extrator Soxhlet, com relação molar óleo:álcool de 1:90 e 1:120, hexano como co-solvente na proporção de metanol:hexano

Tabela 4. Propriedades texturais da alumina antes e após impregnação com K_2CO_3 e calcinação

Amostra	Área ($m^2 g^{-1}$)	V_p ($cm^3 g^{-1}$)	D_p (nm)
$\gamma-Al_2O_3$	224	0,58	9
$K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$	56	0,17	9

de 3:1, e na presença de 5% m/m do catalisador heterogêneo $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$.^{9,13,19} A utilização de cossolvente teve como objetivo facilitar a extração do óleo para o meio reacional e consequentemente, aumentar o rendimento mássico em ésteres metílicos.⁹ Além disso, o uso do extrator Soxhlet foi o mais apropriado, pois o uso de catalisadores heterogêneos diretamente em meio já heterogêneo inviabilizaria uma possível reutilização.¹³ Neste processo foram retiradas alíquotas em tempos de 2, 4, 6, 8 h para avaliação da conversão em ésteres durante a reação, por RMN H^1 . Os resultados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados da transesterificação *in situ* heterogênea da semente de girassol com metanol

Relação molar metanol/óleo	Tempo (h)	Ésteres metílicos (%)
90:1	2	42,4
	4	45,0
	6	45,9
	8	48,1
120:1	2	100
	4	100

Os resultados apresentados na Tabela 5 mostram que a reação heterogênea utilizando-se relação molar óleo:álcool de 1:120 foi a mais eficiente, por apresentar conversão de 100% de triacilgliceróis em ésteres metílicos após 8 h de reação. Por outro lado, a reação feita com o emprego de relação molar óleo:álcool de 1:90 apresentou teor de ésteres metílicos na fase orgânica de apenas 48,1% após 8 h de reação.

Caracterização do biodiesel

As amostras de biodiesel obtidas por transesterificação *in situ* via catálise homogênea e heterogênea, com 100% de conversão, foram avaliadas quanto ao seu teor de álcool (método ANP EN 14110), glicerol livre, monoglicerídeos, diglicerídeos e triacilgliceróis (método ANP ASTM D6584). As análises foram realizadas no laboratório GREENTEC da Escola de Química da UFRJ. Na Tabela 6 seguem os resultados obtidos e o limite máximo permitido em cada análise.

Tabela 6. Caracterização das amostras de biodiesel

Amostra	Mono-glicerídeos (%)	Di-glicerídeos (%)	Tri-glicerídeos (%)	Glicerol livre (%)	Álcool (%)
(1)	0,37	0,35	0,44	0,02	0,00
(2)	0,32	0,15	0,34	0,00	0,10
(3)	0,21	0,10	0,22	0,00	0,20
Limite	anotar	anotar	anotar	0,02	0,50

(1) - Biodiesel metílico via transesterificação *in situ* homogênea com K_2CO_3 .
 (2) - Biodiesel metílico via transesterificação *in situ* homogênea com KOH.
 (3) - Biodiesel metílico via transesterificação *in situ* heterogênea com $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$.

Os resultados obtidos para todas as amostras apresentaram baixos teores de glicerídeos, e teores de glicerol e álcool dentro do permitido pelas normas da ANP, o que demonstra a qualidade dos produtos obtidos por transesterificação *in situ* homogênea e heterogênea.

CONCLUSÃO

As reações de transesterificação *in situ* homogêneas de semente de girassol com 5% p/p dos catalisadores K_2CO_3 e KOH apresentaram conversão total de triacilgliceróis em ésteres metílicos (biodiesel). Foi possível desenvolver um novo processo para a obtenção de biodiesel via catálise heterogênea com o emprego direto de sementes de girassol. Dentre as condições estudadas, a reação com emprego da relação molar óleo:metanol de 1:120 e 5% de catalisador apresentou conversão total de triacilgliceróis em ésteres metílicos. Todas as amostras de biodiesel produzidas pelo método *in situ* com conversão total de triacilglicerídeos em ésteres metílicos apresentaram alta qualidade, enquadrando-se dentro dos limites de álcool e glicerol determinados pela ANP, além de apresentarem baixa porcentagem de glicerídeos presentes.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro, à bolsa de mestrado disponibilizada pelo convênio CENPES-PR-2/UFRJ, à EMBRAPA- PR pelas amostras de sementes de girassol e ao laboratório GREEN-TEC da Escola de Química da UFRJ pelas análises realizadas.

REFERÊNCIAS

- Pinto, A. C.; Guariero, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A. P.; de Andrade, J. B.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 1313.
- Parente, E. J. S.; *Biodiesel: Uma aventura Tecnológica em um País Engraçado*, Unigráfica: Fortaleza, 2003.
- Schuchardt, U.; Serceci, R.; Vargas, R. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 199.
- Haas, M. J.; Scott, K. M.; Marmer, W. N.; Foglia, T. A.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2004**, *81*, 83.
- Haas, M. J.; Scott, K. M.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2007**, *84*, 197.
- Marinkovic, S. S.; Tomasevic, A.; *Fuel* **1998**, *12*, 1389.
- Georgogianni, K. G.; Kontominas, M. G.; Pomonis, P. J.; Avlonitis, D.; Gergis, V.; *Fuel Process Technol.* **2008**, *89*, 503.
- Khalil, C. N.; *Br PI-01058886* **2001**.
- Qian, J.; Wang, F.; Liu, S.; Yun, Z.; *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 9009.
- Vicente, G.; Martinez, M.; Aracil, J.; *Bioresour. Technol.* **2004**, *92*, 297.
- Kim, H.; Kanga, B.; Kim, M.; Park, W. M.; Kimb, D. K.; Lee, J. S.; Lee, K. Y.; *Catal. Today* **2004**, *93*, 315.
- Borré, B.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2008.
- Gama, P. E.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil 2009; Gama, P. E.; San Gil, R. A. S.; Lachter, E. R.; *Resumos da 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Fortaleza, Brasil, 2009.
- Rezende, M. J. C.; Faria, R. C. de M.; De Oliveira, C. H.; Pinto, A. da C.; *Resumos do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, Salvador, Brasil, 2005.
- Xie, W.; Li, H.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *255*, 1.
- Geris, R.; Dos Santos, N. A. C.; Amaral, B. A.; Maia, I. S.; Castro, V. D.; Carvalho, J. R. M. C.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 5.
- De Rezende, S. M.; Soares, B. G.; Coutinho, F. M. B.; Dos Reis, S. C. M.; Reid, M. G.; Lachter, E. R.; Nascimento, R. S. V.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2005**, *15*, 186.
- Figueiredo, J. L.; Ribeiro, F. R.; *Catálise Heterogênea*, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1987, cap 3.
- Drumond, A. R. F.; Gazineu, M. H. P.; Almeida, L.; Souto Maior, A.; *Resumos do 1º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel*, Brasília, Brasil, 2006.