

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

CATALISADOR DO TIPO ZIRCÔNIA VISANDO À CONVERSÃO DO ÓLEO DE FRITURA
VIA TRANSESTERIFICAÇÃO METANÓLICA

Rayanne Oliveira de Araújo
Bolsista/CNPq

MANAUS
2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

RELATÓRIO PARCIAL
PIB-E/0034/2010
CATALISADOR DO TIPO ZIRCÔNIA VISANDO À CONVERSÃO DO ÓLEO DE FRITURA
VIA TRANSESTERIFICAÇÃO METANÓLICA

Rayanne Oliveira de Araújo
Bolsista/CNPq
Profª Drª Ivoneide de Carvalho Lopes Barros
Orientadora

MANAUS
2011

Todos os direitos deste relatório são reservados à Universidade Federal do Amazonas, ao Departamento de Apoio a Pesquisa, ao Laboratório de Análise e Pesquisa em Combustíveis (LAPEC) e aos seus autores. Parte deste relatório só poderá ser reproduzida para fins acadêmicos ou científicos

Esta pesquisa, financiada pelo Conselho Nacional de Pesquisa – CNPq, através do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica da Universidade Federal do Amazonas, foi desenvolvida pelo Grupo de pesquisa em Química Analítica de Produtos e Recursos Naturais na Universidade Federal do Amazonas – UFAM

Resumo

Os catalisadores contendo ZrO_2 suportado em cinza de casca de arroz (CCA) com teores de 5, 10, 15, 25% em massa de ZrO_2 foi preparado pelo método de impregnação, tendo como precursor oxicloreto de zircônio hidratado, este foi sintetizado tanto pela calcinação do precursor, durante 5h a $600^\circ C$, quanto pelo método de precipitação convencional. Os catalisadores foram caracterizados utilizando a técnica de DRX, sendo posteriormente testado em reações de transesterificação e esterificação. O óleo de fritura foi avaliado pelas suas propriedades físico-químicas tais como, índice de acidez, índice de saponificação, índice de peróxido. Os ésteres obtidos através da reação de esterificação foram analisados por CCD e pelo método de titulação.

Palavras chave: catalisador, óxido de zircônio, transesterificação, esterificação.

SUMÁRIO

RESUMO.....	4
INTRODUÇÃO.....	6
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	7
MATÉRIA-PRIMA.....	7
CATALISADOR.....	8
MÉTODOS UTILIZADOS.....	9
CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE FRITURA RESIDUAL.....	9
SÍNTESE DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO.....	9
PREPARAÇÃO DO CATALISADOR.....	9
CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	9
REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO.....	10
CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO.....	10
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	11
CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE FRITURA RESIDUAL.....	11
<i>ÍNDICE DE ACIDEZ</i>	11
<i>ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO</i>	11
<i>ÍNDICE DE PERÓXIDO</i>	12
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE ZIRCÔNIO.....	12
CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	13
REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO.....	15
CONCLUSÃO.....	17
CRONOGRAMA DE ATIVIDADES.....	19
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	20

INTRODUÇÃO

A maior parte de toda a energia consumida mundialmente provém do petróleo, carvão e do gás natural. Entretanto, essas são fontes de energia não renováveis e possuem previsão de esgotamento em um futuro próximo. Além disso, os combustíveis fósseis são muito poluidores, o que faz a população mundial buscar soluções para tais problemas (LIMA *et al*, 2007). Neste contexto o biodiesel surge como uma fonte de energia alternativa, capaz de substituir os combustíveis derivados do petróleo.

O biodiesel pode ser definido como combustível derivado da biomassa, formado de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de óleos vegetais ou gordura animal, obtido pela reação de transesterificação homogênea ou heterogênea, ácida ou básica. (FROEHNER, *et al*, 2007). O elevado custo da produção de biodiesel está principalmente relacionado ao preço da matéria-prima (óleo vegetal) que representa aproximadamente entre 75% e 88% do custo total. Para tanto, inúmeras matérias-primas, são empregadas para a produção deste. Dentre elas, destaca-se o óleo de fritura residual, uma matéria-prima sem custo, em que o biodiesel obtido é comparável com o do óleo refinado (RIVERA, *et al.*, 2007). Na cidade de Manaus a maior parte do OFR é despejado diretamente na pia ou no ralo, causando diversos impactos ambientais. Uma das maneiras para evitar esses problemas é fazer seu aproveitamento para produção de biodiesel (Barros *et al*, 2009).

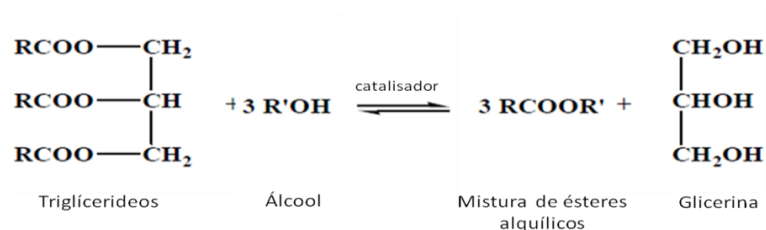
A transesterificação com catalisadores alcalinos homogêneos é a mais empregada industrialmente. Entretanto, existe o inconveniente da formação de sabão, devido à presença de água e ácidos graxos livres no meio reacional, reduzindo os rendimentos da produção (MARÍN, *et al*, 2003). Sendo assim, tem-se buscado uma tecnologia mais limpa com o uso de catalisadores heterogêneos ácidos na transesterificação de OFR com elevado teor de acidez, dentre eles o óxido de zircônio que vem sendo citados em vários trabalhos (GARCIA, 2004).

O presente trabalho justifica-se pela atual necessidade de se obter novas fontes de energia renovável, bem como o uso de matéria-prima de baixo custo (OFR) para produção de biodiesel empregando catalisador do tipo zircônia suportada em cinza de casca de arroz (CCA) com intuito de reduzir a produção de resíduos no processo de transesterificação.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Reação de Transesterificação

A transesterificação é o processo químico mais utilizado para a produção de biodiesel. Tem por objetivo modificar a estrutura molecular do óleo vegetal, tornando suas características físico-químicas semelhantes às do óleo diesel (CONCEIÇÃO *et al*, 2005). Nesta reação, óleos vegetais e/ou gorduras animais reage com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol, na presença de um catalisador formando ésteres alquílicos como principal produto e a glicerina como coproduto (FELIZARDO *et al.*, 2006), Esquema 1.



Esquema 1. Reação de transesterificação.

Matéria-Prima

O óleo de fritura é um resíduo originário da cocção de alimentos em residências, lanchonetes, restaurantes e indústrias alimentícias. No decorrer do processo de fritura o óleo passa por vários processos de degradação que alteram suas propriedades físico-químicas, principalmente, por reações hidrolíticas, oxidativas e termooxidativas, respectivamente, causadas pela presença de umidade, oxigênio atmosférico e elevadas temperaturas (JORGE *et al*, 2005).

Óleos que possuem concentrações elevadas de ácidos graxos insaturados são susceptíveis à degradação, principalmente, pela a oxidação, pois causa alterações em sua composição química, especialmente quando utilizado por um longo período, gerando compostos responsáveis pelo odor e sabor desagradável. Durante o processo de fritura o óleo também é submetido à reação de hidrólise, favorecida pela água proveniente do alimento que envolve a clivagem das ligações dos ésteres dos triglicerídeos formando ácidos graxos livres que aumenta a acidez do óleo (VERGARA *et al.*, 2006).

Além do mais, quando descartado em locais impróprios acarreta tanto problemas de origem estética e quanto problemas no tratamento da água devido à sua baixa solubilidade (CHRISTOFF *et al.*, 2006). Dessa forma, a proposta de reaproveitamento do OFR para produção de biodiesel traz benefícios socioeconômicos, devido ser uma matéria-prima de baixo custo e possuir uma grande produção diária nos centros urbanos.

Catalisador

Na reação de transesterificação o catalisador tem a função de acelerar a conversão de OFR em biodiesel e ainda aumentar o seu rendimento. A reação pode ser conduzida tanto com catalisadores homogêneos quanto heterogêneos, estes podendo ser ácidos ou básicos. O emprego da catálise homogênea básica é preferível em processos industriais, pois a reação apresenta rendimentos elevados em tempos reduzidos. Porém é recomendado que a matéria-prima tenha um teor de ácidos graxos livres menores que 1%, pois a presença de acidez favorece a reação de saponificação. De fato, a produção de sabões é indesejável porque diminui o rendimento da reação e dificulta a separação do glicerol e purificação do biodiesel, elevando os custos e a produção de resíduos (BAIL, 2010).

Nesse sentido, os catalisadores heterogêneos ácidos apresentam-se como substitutos promissores dos catalisadores homogêneos básicos. Pois a catálise heterogênea reduz significativamente o número de etapas de purificação do biodiesel, bem como possibilita a reutilização do catalisador (SCROCCARO, 2009).

Os sólidos superácidos são materiais de grande interesse para aplicações catalíticas, o que vem ganhando bastante destaque é o óxido de zircônio (ZrO_2), em vista de suas propriedades, especialmente a seletividade e estabilidade à troca-iônica, que pode ser observado pela interação entre a fase ativa e o suporte, em uma grande variedade de sistemas catalíticos (PEREIRA, 2004), possibilitando o seu uso tanto como catalisador quanto como suporte.

Na síntese do óxido de zircônio há uma grande perda de área superficial com o aumento da temperatura de calcinação. Este fato tem gerado um grande número de estudos, visando à melhoria da sua estabilidade térmica, mas isso não tem impedido seu emprego na catálise. Pois devido as suas excelentes propriedades mecânicas, pode ser impregnado na matriz de suportes para aumentar sua estabilidade térmica e atividade catalítica. O uso de suporte possibilita maior área exposta para o agente ativo (ZrO_2), quando este tem pouca área superficial (BARBALHO, 2007).

A cinza de casca de arroz (CCA) apresenta um teor de 90-99% de sílica, um suporte de grande eficiência devido à alta área superficial, ao ponto de fusão elevado e à porosidade alta. Seu uso como suporte para catalisadores, como ZrO_2 , pode ser uma solução para o aproveitamento do resíduo produzido pela indústria agrícola, pois constitui uma fonte de baixo custo (TSAY, 2003).

MÉTODOS UTILIZADOS

Caracterização do óleo de fritura residual

As amostras de óleo de fritura foram coletadas no Restaurante Universitário da UFAM. Elas foram filtradas para a retirada de resíduos provenientes do processo de fritura. Os óleos foram caracterizados, em triplicata, através das propriedades físico-químicas, tais como, índice de acidez, ácidos graxos livres, índice de peróxido e índice de saponificação, de acordo com a metodologia do Instituto Adolf Lutz (LUTZ, 2008).

Síntese do óxido de zircônio

O óxido de zircônio foi sintetizado de duas formas, tanto pela calcinação do precursor oxicloreto de zircônio hidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) durante 5h a $600^\circ C$, quanto pelo método de precipitação convencional. Este consiste da adição lenta de NH_4OH $mol.L^{-1}$ ao precursor $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ até atingir $pH=9$, promovendo assim a precipitação do óxido de zircônio (IV) hidratado. O sistema foi deixado em repouso por 24h. Em seguida foi realizada uma filtração a vácuo, e o precipitado foi lavado com água destilada até remoção total dos íons cloreto, detectados com uma solução de $AgNO_3$ $0,5 mol.L^{-1}$. Outro método para lavagem do precipitado é colocando o sistema na centrífuga a 3500rpm por 10 min. O processo de lavagem e centrifugação foi repetido até total eliminação dos íons cloretos na água de lavagem. O sólido resultante foi seco a $100^\circ C$ por 24 horas e calcinado a $500^\circ C$ por 2h.

Preparação do catalisador

Os catalisadores contendo ZrO_2 suportado em cinza de casca de arroz (CCA) cristalina foram preparados nos teores de 5, 10, 15 e 25% em massa de ZrO_2 , pelo método de impregnação incipiente. Na síntese, foi adicionada água destilada para umedecer a mistura sólida de CCA cristalina (tratada a $1000^\circ C$ por 3h) com ZrO_2 , previamente macerados. A mistura foi colocada no dessecador por 48h e em seguida foi aquecida a $100^\circ C$ por 2h. Após a evaporação da água, o sólido foi macerado e calcinado a $300^\circ C$ por 6h.

Caracterização do catalisador

O catalisador foi caracterizado pela técnica de difração de raios-X, conduzido em um equipamento Shimadzu modelo XD3A. Os experimentos foram realizados empregando 40Kv e 30mA e um intervalo de análise de 2θ entre $10-80^\circ$, com uma velocidade de varredura de $2^\circ/min$. As amostras foram analisadas pelo método de pó, em que foram postas sobre um porta-amostra de alumínio e compactada com a ajuda de uma lamina de vidro.

Reações de Transesterificação e Esterificação

Os testes catalíticos foram realizados em sistema de refluxo a 120°C, com agitação magnética. Realizou-se reações de transesterificação e esterificação, utilizando razão molar de 1:12 (óleo de fritura: metanol) e (ácido oléico: metanol), respectivamente e 5 % em massa do catalisador (previamente ativado a 300 °C/15 min) em relação à massa do óleo utilizado no processo.

Caracterização do produto

A análise da conversão do óleo de fritura e do ácido oléico a ésteres etílicos foi realizada por Cromatografia em Camada Delgada (CCD). A porcentagem de rendimento foi calculada pelo método de titulação, encontrando o índice de acidez de cada amostra. 0,5g de amostra foram solubilizadas em 50 mL de álcool etílico, utilizado a fenolftaleína como indicador. A titulação foi realizada com hidróxido de sódio, devidamente padronizado. O calculo da conversão foi feito pela equação abaixo:

$$\% \text{ Conversão} = \frac{\text{índice de acidez do óleo} - \text{índice de acidez do éster}}{\text{índice de acidez do óleo}} \times 100$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do óleo de fritura residual

Quatro amostras de óleos foram submetidas à caracterização físico-química, uma amostra de óleo de soja refinado (OSR) e três amostras de óleo de fritura residual de peixe (OFRP), como mostra na Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização físico-química das amostras de OSR e OFRP1, OFRP2 e OFRP3.

AMOSTRAS	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Acidez (% ácido oleico)	Índice de Saponificação (mg KOH/g)	Índice de Peróxido (meq/Kg)
OSR	0,25±0,00	0,13±0,002	173,9±0,14	2,79 ±0,03
OFRP1	1,26±0,16	0,63±0,08	177,8±15,24	8,05±3,48
OFRP2	0,90±0,16	0,45±0,08	174,9±17,18	8,05±3,49
OFRP3	0,80±0,01	0,40±0,01	226,6±1,14	8,04±2,01

Índice de acidez

Avalia o estado de conservação dos óleos. As amostras de óleos de OFRP possuem valores de acidez superiores ao OSR (Figura 1), isso se deve à hidrólise dos triglicerídeos durante o processo de fritura, resultando em um aumento no teor de ácidos graxos livres de 0,36% em ácido oleico.

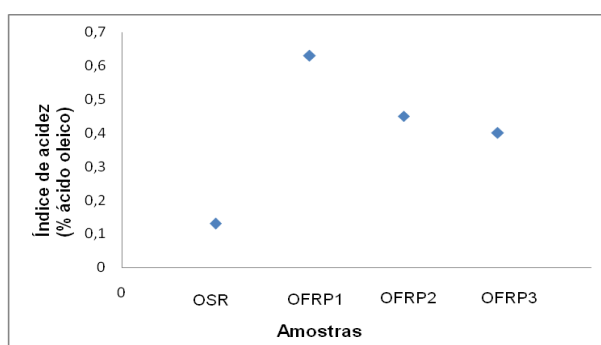


Figura 1. Índice de acidez das amostras de óleo de soja refinado (OSR) e das amostras de óleo de fritura residual de peixe (OFRP).

As amostras de OFRP apresentaram valores menores a 1% em ácido oleico indicando que os ORF tiveram pouco tempo de reuso no processo de fritura. Pois, segundo a ANVISA o valor limite de acidez para o reaproveitamento dos óleos de fritura para o consumo humano deve ser inferior a esse valor. Acima desse valor o recomendável é utilizar um novo óleo vegetal e destinar o OFR para a produção de biodiesel.

Índice de saponificação

Os óleos de fritura apresentaram valores de índice de saponificação semelhante ao do OSR (Figura 2).

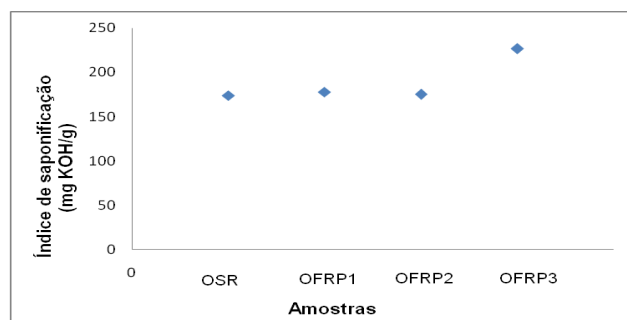


Figura 2. Índice de saponificação das amostras de óleo de soja refinado (OSR) e das amostras de óleo de fritura residual de peixe (OFRP).

A ANVISA determina que os valores aceitáveis para o consumo humano estejam entre 189-195 mgKOH/g, pois os óleos apresentaram em média 193 mgKOH/g. Esse índice possui relação inversa com a massa molecular do óleo, pois se o valor do índice aumentar a massa molecular será inferior, isso pode ser útil para verificação do peso molecular médio do óleo e de adulteração por outros óleos com índice de saponificação diferentes

Índice de peróxido

Está relacionado com a degradação oxidativa dos óleos, ou seja, com a presença de peróxidos e hidroperóxidos que favorece a perda da qualidade e o aumento da toxicidade dos óleos.

Os valores obtidos para o índice de peróxido foram superiores ao do OSR, devido ao processo de oxidação sofrido durante o processo de fritura. Porém os valores das amostras estão de acordo com os determinados pela ANVISA, que é de 10 meq/Kg, recorrente da reposição do óleo novo pelo óleo utilizado na fritura (Figura 3).

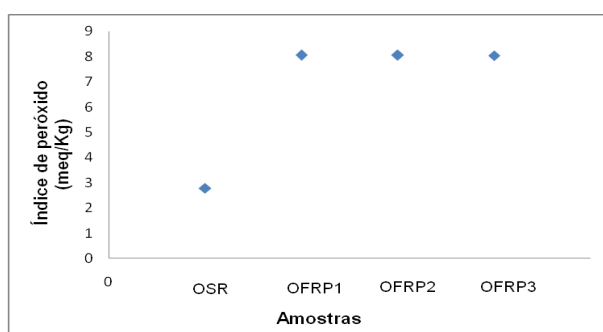


Figura 3. Índice de peróxido do óleo de soja refinado (OSR) e das amostras de óleo de fritura residual de peixe (OSRP).

Síntese e Caracterização do óxido de zircônio

A síntese do óxido de zircônio pelo método de precipitação convencional, após a lavagem do precipitado a vácuo e na centrifuga, obteve rendimentos de 36,32% e 36,81% respectivamente. Na calcinação do precursor $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ o rendimento foi de 36,55%, próximo aos valores obtidos pelo método de precipitação convencional.

Os baixos rendimentos obtidos do ZrO_2 pode está relacionada pela grande perda de área superficial, causada com o aumento da temperatura de calcinação. Além do mais, o óxido de zircônia representa apenas 38,23% da composição do $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$.

De acordo com a variação da temperatura de calcinação o óxido de zircônio apresenta polimorfismo, exibindo as fases monoclinica, tetragonal e cúbica. No difratograma de raios-X do óxido de zircônia (Figura 4) pode-se observar os picos correspondentes as fases tetragonais e monoclinicas, sendo a fase monoclinica predominante, uma vez que essa fase é termodinamicamente mais estável que a fase tetragonal.

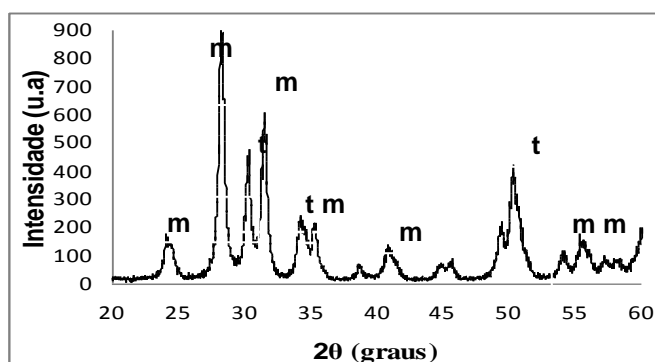


Figura 4. Difratograma de raios-X do ZrO_2 calcinado a $600^\circ C/5h$. m – monoclinica, t – tetragonal.

Mediante a Figura 4, pode-se observar que a calcinação favoreceu a cristalização, como pode ser confirmada pelo estreitamento e aumento da intensidade dos picos. Estudos de cristalização do ZrO_2 reportam que a primeira fase a cristalizar é a tetragonal, entre 300 e $500^\circ C$ e que a transformação do ZrO_2 tetragonal para o ZrO_2 monoclinica ocorre entre 900 e $1000^\circ C$ (AGUILAR et al., 2001).

Caracterização do catalisador

A Figura 5 mostra o difratograma de raios-X da Cinza de casca de arroz (CCA) cristalina. O sinal $2\theta \sim 22^\circ$ é correspondente a reflexão da sílica, o principal constituinte da CCA.

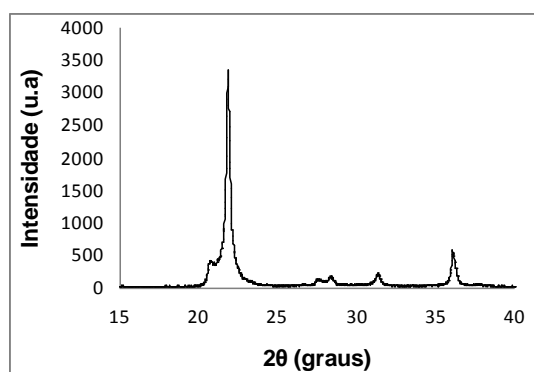


Figura 5. Difratograma de raios-X da CCA cristalina, calcinada a $1000^\circ C/3h$.

O óxido de zircônia, comparado com outros óxidos como alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), possui um elevado valor no mercado. Por essa razão, tem sido misturado com suportes, que possuem alta área superficial, como a sílica proveniente da CCA que constitui uma opção atraente, devido ao seu baixo custo e também por permitir a combinação das propriedades químicas do ZrO_2 com a estabilidade mecânica da sílica.

Mediante a isso, a Figura 6, apresenta os difratogramas de raios-X dos catalisadores

ZrO
2/C
CA
nos
teor
es
de
5,
10,
15
e
25
%.

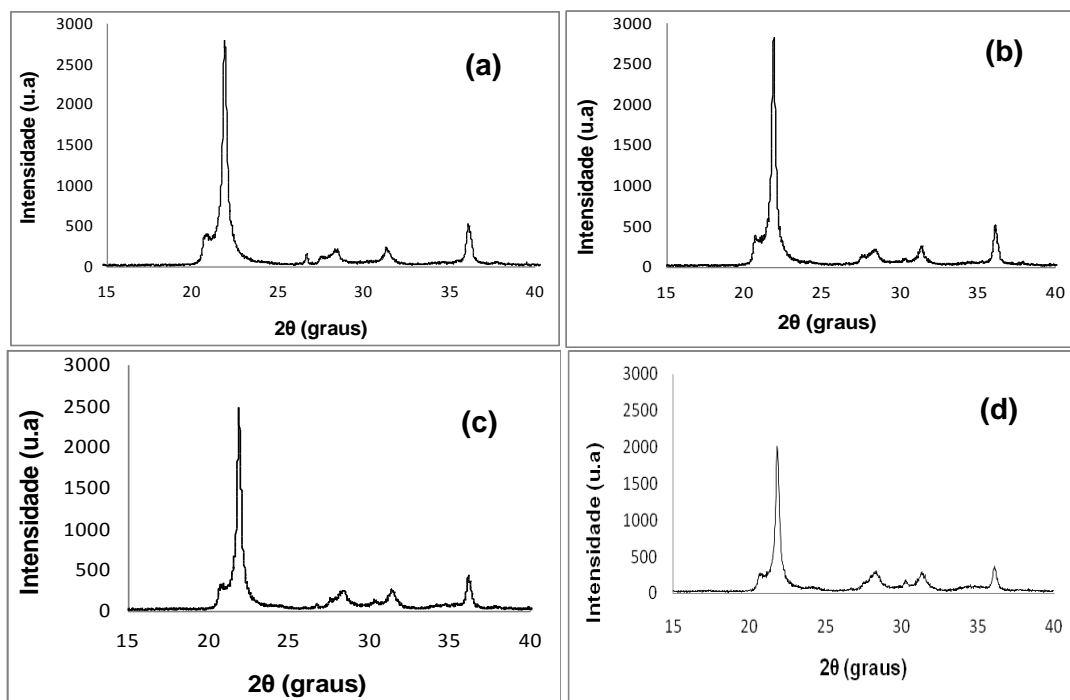
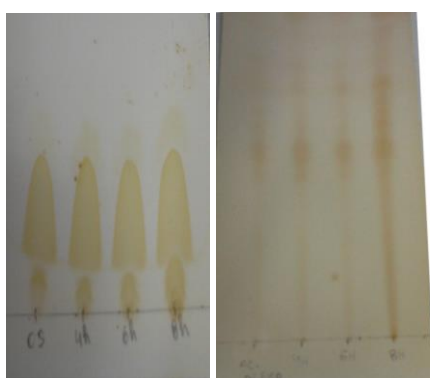


Figura 6. Difratogramas de Raios-X dos catalisadores do tipo zircônia (ZrO_2) suportado em cinza de casca de arroz (CCA) cristalina nos teores de: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15% e (d) 25%.

De acordo com os dados obtidos pelos difratogramas foi possível observar que o óxido de zircônia não modificou a estrutura da sílica. Pois os cristais de ZrO_2 estão dispersos sobre os poros da superfície da CCA.

Reações de Transesterificação e Esterificação

A conversão dos triglicerídeos, proveniente do óleo de fritura, em ésteres metílicos não foi possível, como pode ser observada pela CCD, Figura 7(a), isso se deve ao fato de a matéria-prima não possuir um elevado índice de acidez, e o catalisador não possuir sítios tão ácidos. A esterificação também foi utilizada para analisar a conversão do ácido oléico em ésteres metílicos, os rendimentos foram acompanhados qualitativamente através da cromatografia em camada delgada CCD, Figura 7(b).



(a)

(b)

Figura 7. Análise da conversão do biodiesel. (a) reação de transesterificação do óleo de fritura (b) reação de esterificação do ácido oléico.

Na Tabela 2 e na Figura 8 pode-se observar o aumento na conversão do ácido oléico de acordo com o aumento do tempo reacional.

Tempo reacional (h)	% Conversão
2	1,53
4	6,64
6	12,87
8	22,10

Tabela 2. Conversão do ácido oléico em ésteres metílicos, utilizando a esterificação em função do catalisador, ZrO_2/CCA 25%, no período de 2 – 8 h e razão molar de 1:12 (ácido oléico:metanol) a $120^\circ C$.

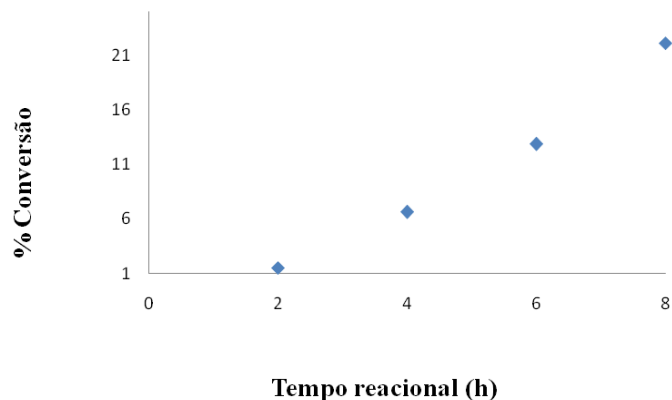


Figura 8. Conversão do ácido oléico em ésteres metílicos, tempo de reação de 2 – 8 horas.

Para realizar a conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos, foi necessário aumentar a acidez do catalisador. Utilizou-se a zircônia modificada com ácido sulfúrico, este catalisador possui atividades catalíticas superiores às observadas para a zircônia modificada com sílica (cinza de casca de arroz). As reações foram realizadas sob as mesmas condições das reações com a zircônia suportada em cinza de casca de arroz. Nessas condições observou-se um rendimento de 70%, bastante superior comparando com a zircônia modificada com a CCA.

CONCLUSÃO

Com base na caracterização físico-química do óleo de fritura, observou-se que os valores encontrados estão de acordo com os determinados pela ANVISA, porém o índice de acidez por não apresentar um valor elevado influenciou diretamente no rendimento do produto (ésteres metílicos).

A análise de DRX da cinza de casca de arroz evidencia o seu potencial como suporte catalítico, podendo substituir a sílica comercial, revelando assim uma opção atrativa, devido ao seu baixo custo. Os difratogramas dos catalisadores revelam a combinação das propriedades químicas do ZrO_2 com a estabilidade mecânica da sílica, sendo possível observar que o ZrO_2 não modificou a estrutura da sílica.

A conversão do óleo de fritura na transesterificação não foi possível, porém observa-se uma melhor conversão na esterificação do ácido oléico utilizando 1:12 (óleo: metanol), a 120 °C, no tempo reacional de 8 horas, revelando um bom desempenho do ZrO_2/CCA .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUILAR, D. H.; TORREZ-GONZALES, L. C.; TORREZ-MARTINEZ, L. M.; LOPEZ, T. QUITINA, P. 2001. A Study of the Crystallization of ZrO₂ in the Sol–Gel System: ZrO₂–SiO₂. J. Solid State Chem. Vol.158, p. 349.-357.
- BAIL, A.; RAMOS, L. P.; SOUZA, V.H.R. *Uso de diferentes sólidos inorgânicos como catalisadores heterogêneos de reações de Transesterificação*. Disponível em <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/producao/67.pdf>> Acessado em: 10.03.2010.
- BARBALHO, D. S. T.; Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores mistos contendo cobalto e cobre. Tese de mestrado em química, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.
- BARROS, I.C.L.; SANTOS, V.S.; CHAAR, J.S.; NETO, J.C.; NASCIMENTO, L.R.C. *Estudo de Viabilidade Técnica e Econômica para Implementação do Projeto: Produção de Biodiesel Através de Óleo Vegetal Usado na Cidade de Manaus*. Secretaria de Estado de Ciência e Tecnologia – SECT/AM, 2009.
- BRAVO, C. A. F.; *Estudo de catalisadores automotivos frente ao Envenenamento com enxofre*. Tese de doutorado em engenharia química – curso de pós-graduação de engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- CHRISTOFF, P. *Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura Comercial. Estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense*. Tese de Mestrado em Desenvolvimento de Tecnologia - Curso de pós-graduação em Tecnologia para o Desenvolvimento e Engenharia do Paraná, Instituto de engenharia do Paraná, Curitiba, 2006.
- CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; DANTAS, H. J.; SOLEDADE, L.E.B.; FERNANDES JR., V. J.; SOUZA, A. G. *Rheological Behavior of Castor Oil Biodiesel*. Energy & Fuels, v. 19, p. 2185-2188, 2005.
- FROEHNER, S.; LEITHOLD, J.; LIMA JR, L. F.; *Transesterificação de Óleos Vegetais: Caracterização por Cromatografia em Camada Delgada e Densidade*. Química Nova, v. 30, n. 8, p. 2016-2019, 2007.
- GARCIA, C. M.; TEIXEIRA, S.; MARCINIUK, L. L.; SCHUCHARDT, U.; *Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia*. Bioresource Technology 99, p. 6608–6613, 2008.
- GARCIA, C. M.; *Transesterificação de óleos vegetais. Tese de Mestrado em Química Inorgânica – curso de pós-graduação da Universidade Federal de Campinas, São Paulo, 2004.*
- HOCEVAR. L.; *Bicombustível de óleos e gorduras residuais – a realidade do sonho*. II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Universidade Federal de Lavras.

- JORGE, N.; SOARES, B.B.P.; LUNARDI, V.M.; MALACRIDA, C.R. Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em fritura. *Química Nova*, v. 23, p. 947-951, 2005.
- LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M.; SANTOS, L. S. S.; SANTOS JR., J. R.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R.; *Biodiesel de babaçu (orbignya sp.) obtido por via etanólica*. *Química Nova*, v. 30, p. 600-603, 2007.
- LUTZ, I. A. *Métodos físico-químicos para análise de alimentos*. 4. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, p. 1020, 2008.
- MARÍN, J. P.; MATEOS, F. B.; MATEOS, P. A.; *Aprovechamiento de las oleinas residuales procedentes del proceso de refinado de los aceites vegetales comestibles, para la fabricación de biodiesel*. *Grasas y Aceites*, vol. 54, p. 130-137, 2003.
- MULINARI, D. R.; *Preparação de compósitos celulose - óxido de zircônio hidratado pelos métodos da precipitação convencional e da precipitação em solução homogênea e posterior adsorção de íons*. Tese de Mestrado em engenharia química – curso de pós-graduação em engenharia da Faculdade de Engenharia Química de Lorena, São Paulo, 2005.
- PEREIRA, A. L. C.; *Efeito das condições de preparação sobre as propriedades do óxido de zircônio sulfatado contendo ferro*. Tese de Mestrado em Química – curso de pós-graduação da Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2004.
- RIVERA, I.; VILLANUEVA, G.; SANDOVAL, G. *Producción de biodiesel a partir de residuos grasos animales por vía enzimática*. *Grasas y aceites*, vol. 60, p. 468, 2009.
- SANTOS, R. B.; SERRATE, J. W.; CALIMAN, L. B. ; LACERDA JR, V.; CASTRO, E. V. R.; *Avaliação do Uso de Óleo Residual Usado em Fritura para a Produção de Biodiesel e Estudo da Transesterificação de Óleo de Soja com Álcoois de Cadeia de até Quatro Carbonos*. Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo.
- SCROCCARO, K.I.; *Impregnação de Heteropoliácidos em sílica para esterificação do Ácido Esteárico com metanol*. Tese de Mestrado em Processos Térmicos e Químicos - Curso de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e Processos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.
- VERGARA, P. WALLY, A. P. PESTANA, V. R. BASTOS, C. ZAMBIAZI, R. C.; *Estudo do comportamento de óleo de soja e de arroz reutilizados em frituras sucessivas de batata*. B.CEPPA, Curitiba, v.24, n.1, p.207-220, 2006.