



Síntese, caracterização dos espinélios NiFe_2O_4 e CoFe_2O_4 e avaliação do desempenho na transesterificação e esterificação do óleo de algodão

J. Dantas^{1*}, A. S. A. Silva¹, A. C. F. M. Costa¹, N. L. Freitas²

¹Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Centro de Ciências e Tecnologia

Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882, CEP: 58429-900, Bodocongó, Campina Grande – PB

²Unidade Acadêmica de Tecnologia do Desenvolvimento – Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido

Universidade Federal de Campina Grande, R. Luiz Grande, S/N, CEP 58540-000, Sumé – PB

(Recebido em 12/06/2012; revisado em 03/12/2012; aceito em 10/12/2012)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

O objetivo do presente estudo é a síntese por reação de combustão e a caracterização dos espinélios CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 , e avaliação na reação de esterificação e transesterificação do óleo de algodão em biodiesel. As amostras foram caracterizadas por DRX, adsorção de nitrogênio/dessorção (BET), MEV. Os resultados mostram que a síntese foi eficaz na realização da CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 com área de superfície 23,75 e 18,18 m^2g^{-1} , respectivamente. Os resultados da esterificação indicaram que a conversão da CoFe_2O_4 foi de 16,8 e 38,6%, no entanto para a reação de transesterificação foi observado que a conversão da NiFe_2O_4 foi de 8,6 e 16,8% em etanol e metanol, respectivamente.

Palavras-chave: Ferritas espinélio; reação de combustão; biodiesel.

Abstract:

The present study aimed synthesizes by combustion reaction and characterization of the spinel CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 , and evaluation in the esterification and transesterification reaction of cottonseed oil for biodiesel. The samples were characterized by XRD, nitrogen adsorption/desorption (BET), SEM and transesterification e esterification reaction of the cottonseed oil for biodiesel. The results show that the synthesis was effective in achievement the CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 with surface area 23.75 and 18.18 m^2g^{-1} . The results for esterification indicated that CoFe_2O_4 conversion 16.8 and 38.6%, however for transesterification reaction was observed that NiFe_2O_4 conversion 8.6 and 16.8% for ethanol and methanol, respectively.

Keywords: Spinel ferrites; combustion reaction; biodiesel.

1. Introdução

O desenvolvimento de catalisadores de alta atividade e seletividade para a obtenção de biodiesel é um dos grandes desafios atuais que as empresas de pesquisa e desenvolvimento de catalisadores têm enfrentado nestes últimos anos. A obtenção de biodiesel pode ser categorizada, de maneira geral, em rota homogênea e heterogênea, e não catalítica, sendo a homogênea a mais empregada atualmente.

Os principais catalisadores utilizados na rota homogênea são o hidróxido de sódio e potássio, e sua vantagem reside no fato da alta seletividade, elevado percentual de conversão obtido e baixo custo. Entretanto, formação de emulsões, custos com etapas processuais, geração de efluentes e a possibilidade negativa de reuso destes catalisadores, apresentam-se como desvantagens reais enfrentadas. Frente aos inúmeros problemas encontrados na obtenção de biodiesel pela rota catalítica homogênea, o emprego de catalisadores

heterogêneos ácidos, básicos e enzimáticos, apresenta-se como alternativa viável em virtude da capacidade de reuso, ser de fácil separação, e não produzirem emulsões [1].

Os catalisadores homogêneos são normalmente limitados a processos em batelada, o que acarreta na adição de etapas no processo de produção, as quais requerem tempo e custo. Estas etapas incluem pré-tratamento do óleo, no caso da transesterificação, separação do biodiesel do glicerol bruto, e neutralização dos efluentes gerados [2]. No caso da reação de esterificação, o uso de ácidos minerais fortes, como ácido clorídrico e/ou sulfúrico, poderá comprometer a infraestrutura da indústria, devido ao ataque destes ácidos aos reatores e tubulações [3].

Diante disso, vários são os catalisadores heterogêneos que podem ser utilizados na obtenção do biodiesel, e estes podem ser classificados em catalisadores heterogêneos sólidos básicos e ácidos. Por sua vez, no que diz respeito a sua

*Email: joeldadantas@yahoo.com.br (J. Dantas)

natureza química, podem ser classificados em ácidos/bases de Lewis ou Brønsted [4].

Dentre os catalisadores heterogêneos utilizados na obtenção de biodiesel, os catalisadores sólidos nanométricos possuem potencial aplicação devido à grande área superficial, a qual eleva a área de contato entre catalisador e substrato. Além disso, estes catalisadores ainda podem ser recuperados para posterior reuso em outros processos reacionais [5]. Devido estas vantagens, nos últimos anos o uso de catalisadores sólidos nanométricos para reação de transesterificação e esterificação de óleos vegetais em biodiesel tem apresentado resultados significativos.

O uso de catalisadores heterogêneos é uma alternativa para produzir ésteres metílicos de ácidos graxos [6]. Esse tipo de catálise apresenta certas vantagens em relação à homogênea, pois simplifica o processo de purificação do biodiesel com a redução de efluentes aquosos, possibilita o uso de alcoóis de elevado peso molecular e a reutilização dos catalisadores [7].

Vários catalisadores heterogêneos têm sido avaliados para obtenção de biodiesel, dentre eles destacam-se zeólitas e catalisadores suportados, tais como: $Na/NaOH/Al_2O_3$, Li/CaO , SiO_2/Al_2O_3 , KI/Al_2O_3 e níquel suportado [8-13]. Além destes, outros trabalhos merecem destaque, como exemplo, o estudo de Wang e Yang [14] que avaliou o uso de MgO nanométrico na transesterificação do óleo de soja com metanol. Estes autores reportaram que para a razão molar de 36:1 de metanol:óleo de soja na temperatura de 533 K a reação foi completa em 10 minutos com 3% em peso do catalisador, com conversão superior a 90%.

Han e Guan [15] também avaliaram o uso de 2% do catalisador $K_2O/\gamma-Al_2O_3$ sintetizado por mistura de óxidos na reação de transesterificação via rota metílica do óleo de colza na razão molar de 12:1, obtendo conversão de 94%.

Santos *et al.* [16] enfatizaram a síntese e caracterização dos catalisadores CuO/Al_2O_3 , CoO/Al_2O_3 , MnO/Al_2O_3 para uso na obtenção de biodiesel a partir do óleo de babaçu. Os autores obtiveram conversão em ésteres dos biodieseis preparados de 66,7%; 98,2% e 68,1% para os catalisadores de CuO/Al_2O_3 , CoO/Al_2O_3 e MnO/Al_2O_3 , respectivamente. As propriedades físico-químicas dos biodieseis produzidos foram de acordo com os limites estabelecidos pela ANP, podem ser utilizados puros ou misturados ao diesel, em motores a ciclo a diesel, sem que seja necessário fazer qualquer adaptação nestas máquinas.

Mello *et al.* [17] estudaram a aplicação de óxido de estanho (SnO) (área superficial = $15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; acidez = 3 mV), alumina (Al_2O_3) (área superficial = $119 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; acidez = 3 mV), alumina dopada com óxido de estanho (Al_2O_3)₈(SnO) (área superficial = $22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; acidez = 130 mV) e alumina dopada com óxido de zinco (Al_2O_3)₈(ZnO)₂ (área superficial = $33 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; acidez = 70 mV), na esterificação metílica do óleo de soja. A reação foi realizada a 160°C , com razão molar de 1:3, 1% de catalisador, durante 1 hora. Os autores constataram melhor desempenho para os catalisadores Al_2O_3 e SnO , com respectivas conversões de 69% e 74 %.

A zircônia dopada com óxido de tungstênio (WO_3) (10-30%) foi aplicada na esterificação metílica de uma mistura de

óleo de soja e ácido oléico, e o estudo resultou em conversões entre 80 e 94% em uma faixa de temperatura de 75 e 200°C [18]. As reações foram conduzidas com o percentual de catalisador de 1 a 3,7% e razão molar de 1:9. Segundo os autores, o teor de 20% de WO_3 na estrutura da zircônia foi o que apresentou melhor resultado, cerca de 93% de conversão em ésteres metílicos, e tal constatação foi atribuída a força ácida do catalisador.

Barbosa *et al.* [19] investigaram a produção de biodiesel por esterificação metílica do ácido graxo de soja usando como catalisador a ferrita $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$. As razões molares de álcool metílico e ácido graxo utilizados foram de 4:1, respectivamente, e 1% em massa de catalisador em relação ao ácido graxo. Os testes reacionais foram efetuados a 160°C , com tempo reacional de 1, 2 e 4 horas. A ferrita estudada apresentou potencial catalítico em torno de 16%, 75% e 87%, com variação do tempo reacional de 1, 2 e 4 horas, respectivamente.

Gombotz *et al.* [20] em sua pesquisa sobre a produção de biodiesel, relatam a eficiência de catalisadores a base de manganês e titânio na produção de biodiesel, quer no processo de esterificação de ácidos graxos quer no processo de transesterificação de triacilglicerídeos. O biodiesel e o glicerol produzidos foram de alta qualidade e estavam de acordo com as especificações da ASTM.

Baseado nos resultados promissores reportados acima, esse trabalho propõe sintetizar por reação de combustão e caracterizar catalisadores do tipo espinélio $CoFe_2O_4$ e $NiFe_2O_4$ e avaliar o seu desempenho na reação de transesterificação e esterificação do óleo de algodão.

2. Materiais e Métodos

Para obtenção dos catalisadores foram utilizados os seguintes materiais: nitrato de cobalto hexahidratado ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), nitrato de ferro nonohidratado ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) e uréia ($CO(NH_2)_2$) todos de pureza 98%. O óleo de algodão foi adquirido na Refinação de Óleo Vegetal S.A. (ROVISA) localizado na cidade de Campina Grande e ácido oléico (Vetec P.A.).

Para síntese utilizou-se um recipiente codificado por R29. Os reagentes correspondentes a composição desejada ($CoFe_2O_4$ e $NiFe_2O_4$) foram misturados no recipiente, formando uma mistura oxi-redutora. A proporção de cada reagente na mistura obedeceu aos conceitos da química dos propelentes, e foi calculada de acordo com as valências dos elementos reativos, de modo a favorecer a relação oxidante/combustível = 1 [21]. As soluções preparadas de acordo com as composições estequiométricas foram submetidas ao aquecimento em uma base cerâmica com resistência elétrica (temperatura máxima em torno de 600°C) até a auto-ignição ocorrer (combustão). As amostras resultantes na estrutura de flocos porosos foram desaglomeradas em peneira com malha #325 (abertura de $45 \mu\text{m}$) e submetidas a caracterização.

As amostras resultantes foram caracterizadas por difração de raios X em um difratômetro da Shimadzu (modelo

6000, radiação CuK). Para identificação das fases utilizou-se o banco de dados do programa da Shimadzu. A partir dos dados de DRX, o tamanho de cristalito foi calculado a partir do pico da reflexão basal de maior intensidade (d_{311}) por meio da deconvolução do pico de difração secundário do cério policristalino (utilizado como padrão), usando-se a equação de Scherrer [22]. Para a determinação da área superficial específica dos catalisadores utilizou-se o método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) através da adsorção de gases em um porosímetro modelo NOVA 3200, marca Quantachrome. Para o cálculo do tamanho de partícula utilizou-se a seguinte equação proposta por Reed [23], considerando a partícula esférica e sem rugosidade:

$$D_{BET} = \frac{6}{D_t S_{BET}}$$

onde, D_{BET} é diâmetro médio equivalente (nm), S_{BET} é área superficial determinada pelo método BET (m^2/g) e D_t é densidade teórica (g/cm^3).

A análise da morfologia dos catalisadores foi feita através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a análise foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, marca Philips, Jeol LV 5600, operando-se em 15kv. Utilizou-se contraste retroespalhados para análise das amostras. As amostras foram recobertas com ouro ("sputtering" – Metalizador Balzers).

Para a reação de esterificação, utilizou-se uma mistura de ácido oléico com óleo de algodão de forma a simular um óleo residual com índice de acidez de 25% em ácido oléico (49,7 mg KOH g^{-1}). As reações de transesterificação e esterificação tanto pela rota metílica quanto pela rota etílica foram realizadas em reator de aço inox, encamisado em outro reator de Teflon® de 50 mL, sem agitação e em pressão autógena.

As reações de transesterificação e esterificação foram realizadas em triplicata, na temperatura de 160°C, razão molar óleo:álcool de 1:9, 2% de catalisador e tempo de reação de 2 horas. O produto obtido, quando finalizada a reação, foi reservado em funil de decantação para lavagem com água destilada e posterior secagem em estufa a 105°C por 2 horas.

O produto obtido na reação de transesterificação foi avaliado quanto ao teor de ésteres metílicos e etílicos, os quais foram quantificados por cromatografia gasosa. A cromatografia foi realizada em cromatográfico a gás Varian 450c com detector de ionização de chamas, coluna capilar de fase estacionária Varian Ultimetal "Select Biodiesel Glycerides + RG" (15m x 0,32mm x 0,45m). O padrão utilizado foi o interno e este foi fornecido pela Varian.

O produto resultante da reação de hidrólise foi avaliado quanto ao aumento no índice de acidez (mg KOH g^{-1}), determinado de acordo com metodologia descrita em literatura [24]. Esta se baseia na titulação da amostra com solução de hidróxido de sódio a 0,1 ou 0,01 eqL $^{-1}$. A reação de esterificação foi avaliada mediante o percentual de conversão (C) (1) [25].

$$C(\%) = \left[\frac{IA_i - IA_f}{IA_i} \right] \cdot 100 \quad (1)$$

em que IA_i e IA_f são os índices de acidez inicial e final, respectivamente.

3. Resultados e Discussão

Na Figura 1 encontram-se apresentados os difratogramas de raios-X dos catalisadores $CoFe_2O_4$ e $NiFe_2O_4$, preparados pela reação de combustão. A análise dos difratogramas revela a formação da fase cristalina majoritária do espinélio $NiFe_2O_4$ (ficha padrão JCPDF 86-2267) e $CoFe_2O_4$ (ficha padrão JCPDF 22-1086) e traços discretos da segunda fase hematita (Fe_2O_3) (ficha padrão JCPDF 40-1139) em ambas as amostras. As amostras apresentaram picos de difração com uma considerável largura basal, indicando a característica nanométrica das partículas do material sintetizado. Comparando os difratogramas entre si, verifica-se que a amostra do catalisador $NiFe_2O_4$ apresenta os 12 primeiros picos da fase espinélio bem definidos, enquanto a amostra $CoFe_2O_4$ apenas os 7 primeiros picos principais, o que é um bom argumento para indicar que a amostra de $CoFe_2O_4$ é menos cristalina e possui possivelmente mais material amorfo, ou seja, que não cristalizou quando comparado a amostra $NiFe_2O_4$.

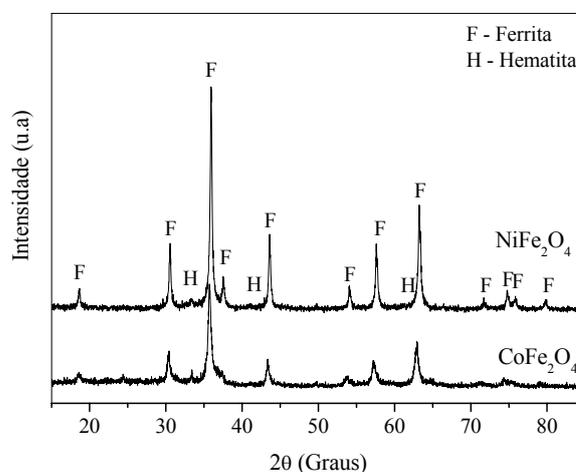


Figura 1. Difratogramas de raios-X dos catalisadores de $CoFe_2O_4$ e $NiFe_2O_4$ preparados por reação de combustão.

Os resultados referentes aos parâmetros estruturais determinados a partir dos dados de difração de raios-X, bem como a área superficial e o diâmetro de partícula calculado a partir da área superficial, para ambos catalisadores avaliados, estão apresentados na Tabela 1. Pode-se observar que a amostra $NiFe_2O_4$ resultou em cristalinidade e tamanho de cristalito 70 e 34% superior a amostra $CoFe_2O_4$. Esta diferença pode ser explicada, pelo fato, que durante o cálculo

do tamanho de cristalito, a fase amorfa presente na amostra é desconsiderada. Então, assim, quanto menor o tamanho de cristalito, ou seja, mais nanométrico o material for, mais a microdeformação da rede aumenta, pois a partícula é tão pequena que se torna difusa.

Tabela 1. Características estruturais e morfológicas.

Características	CoFe_2O_4	NiFe_2O_4
Cristalinidade (%)	54	70
Tamanho de cristalito (nm) (T_c)	19	34
Área superficial BET (m^2/g)	23,75	18,18
Diâmetro da partícula BET (D_p) (nm)*	48	61
D_p/T_c	3	2

*Calculado a partir da área superficial; densidade teórica ($\text{CoFe}_2\text{O}_4 = 5,270 \text{ g/cm}^3$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4 = 5,373 \text{ g/cm}^3$).

O valor do tamanho de cristalito determinado para ambas as amostras neste trabalho foi superior aos valores reportados

por Costa e colaboradores [26] e Camilo [27] quando sintetizaram ferritas NiFe_2O_4 e CoFe_2O_4 pelo método de reação de combustão (18 nm) e coprecipitação (5-12 nm), respectivamente. Isto mostra que a condição em que a síntese de combustão foi realizada possivelmente favorece a formação de amostras mais cristalinas.

Com relação a área superficial e diâmetro de partícula calculado a partir da área superficial, verifica-se que a amostra CoFe_2O_4 apresenta valor de 30,64% superior e 7,87% inferior a amostra de NiFe_2O_4 , respectivamente. Fazendo-se uma análise da relação entre o diâmetro de partícula (D_p) e o tamanho de cristalito (T_c) para as amostras, verifica-se que os valores são próximos, e que ambas as amostras são policristalinas.

Na Figura 2 a morfologia dos catalisadores CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 , preparados por reação de combustão usando a uréia como combustível estão apresentadas. Por meio das micrografias, verifica-se de maneira geral, que as amostras obtidas por reação de combustão apresentam morfologia constituída de aglomerados de formato irregular, com porosidade interpartícula e possivelmente constituídos por ligações intermoleculares fracas, devido às partículas não apresentarem pré-sinterização.

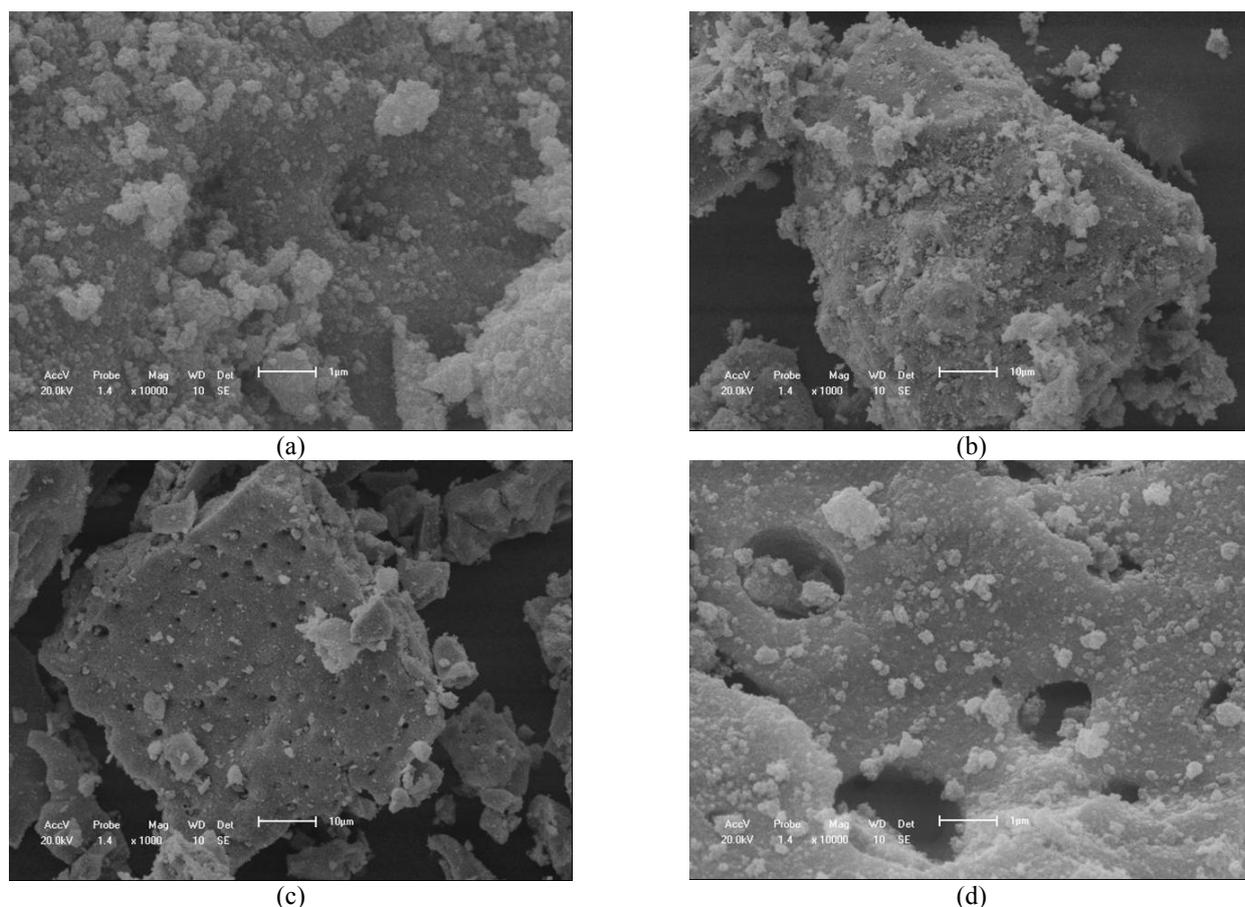


Figura 2. Morfologia dos pós dos catalisadores preparados por reação de combustão. (a) CoFe_2O_4 escala 10 μm , (b) CoFe_2O_4 escala 1 μm , (c) NiFe_2O_4 escala 10 μm e (d) NiFe_2O_4 escala 1 μm .

Comparando a morfologia das amostras entre si (Figura 2a e 2c), verifica-se que a amostra NiFe_2O_4 é formada de aglomerados na forma de blocos e com maior quantidade de poros, o que compreende uma maior porosidade. Possivelmente a maior porosidade se deve a liberação de gases, a qual foi observada experimentalmente durante a combustão, enquanto que a amostra CoFe_2O_4 os aglomerados possuem formato de novos e menor porosidade proveniente da liberação de gases de combustão. Isto é um indicativo que a temperatura de combustão gerada durante a síntese da amostra NiFe_2O_4 foi superior a temperatura de combustão da amostra CoFe_2O_4 , o que conduz a uma menor área superficial, maior tamanho de partícula e conseqüentemente tamanho de poros maiores.

Os resultados referentes à reação de transesterificação, para as amostras NiFe_2O_4 e CoFe_2O_4 na presença de metanol e etanol usando o óleo de algodão, estão apresentados na Figura 3. Pode-se observar que para ambas as amostras a conversão foi maior para as reações de transesterificação conduzidas pela rota metílica (conversão de 26,2 e 21,2 %, para NiFe_2O_4 e CoFe_2O_4 , respectivamente), quando comparada com os valores de conversão das amostras na rota etílica (12,4 e 10,1%, para NiFe_2O_4 e CoFe_2O_4 , respectivamente).

Porém, verifica-se que em ambas as rotas (etílica e metílica) o percentual de conversão para o catalisador NiFe_2O_4 foi sempre superior. O fato de a transesterificação pela rota metílica apresentar maiores percentuais de conversão pode estar relacionado com o tamanho da cadeia do álcool utilizado. A quebra da molécula do triacilglicerídeo, em éster e glicerol, é menos eficiente à medida que a molécula do álcool aumenta e, conseqüentemente, o percentual de conversão é menor [23]. O melhor desempenho de NiFe_2O_4 sobre CoFe_2O_4 , na reação de transesterificação, pode estar relacionado a força ácida deste óxido. Conforme literatura existente, em estudo de síntese e caracterização de NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 e CuFe_2O_4 , observou-se que NiFe_2O_4 apresenta força básica maior que CoFe_2O_4 , e isso, possivelmente, pode estar relacionado com o fato do percentual de conversão em éster da reação catalisada com NiFe_2O_4 ser superior tanto pela rota metílica quanto pela etílica [28].

A Figura 4 apresenta os resultados referentes aos percentuais de conversão obtidos experimentalmente na reação de esterificação do óleo de algodão para as amostras NiFe_2O_4 e CoFe_2O_4 . Pode-se observar que para reações catalisadas com etanol e metanol, a amostra CoFe_2O_4 apresentou maior percentual de conversão (12,41 e 38,6%, respectivamente), quando comparado com as reações catalisadas em etanol e metanol com a amostra NiFe_2O_4 , cerca de 8,59 e 16,79%, respectivamente. Ambas as amostras apresentaram maior conversão nas reações de esterificação quando catalisadas na presença de metanol. A superioridade da força ácida de CoFe_2O_4 sobre NiFe_2O_4 pode estar relacionado ao melhor desempenho na reação de esterificação [24].

Então, com base na análise verifica-se o melhor desempenho catalítico na esterificação da amostra CoFe_2O_4

em relação à amostra NiFe_2O_4 , o que pode estar relacionado com sua maior área superficial, cerca de $23,75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, com a maior acidez, e com o fato da reação ter ocorrido, possivelmente, no interior dos poros do material e não na superfície. Além disso, constata-se para os catalisadores estudados, que as reações conduzidas na presença de metanol resultam em maior percentual de conversão.

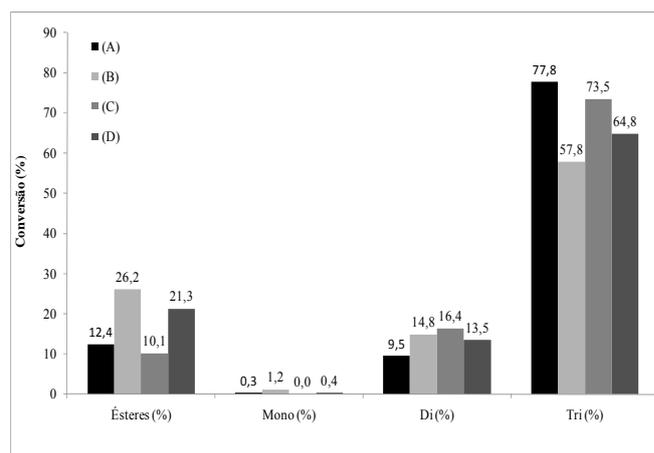


Figura 3. Resultados obtidos na reação de transesterificação do óleo de algodão. (A): NiFe_2O_4 etanol; (B): NiFe_2O_4 metanol; (C): CoFe_2O_4 etanol; (D): CoFe_2O_4 metanol.

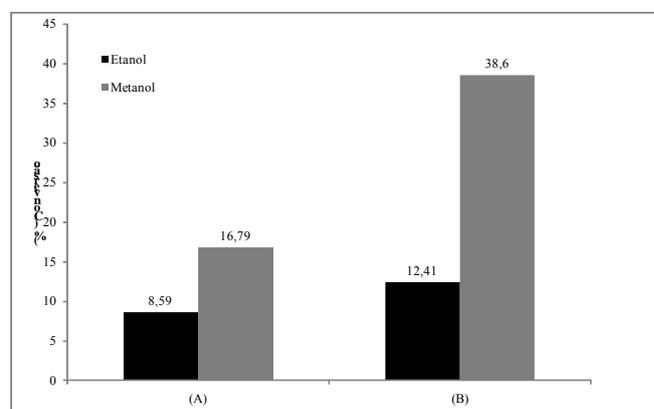


Figura 4. Conversão obtida na reação de esterificação do óleo de algodão com NiFe_2O_4 (A) e CoFe_2O_4 (B).

Comparando o desempenho das amostras nas reações de transesterificação e esterificação tanto na rota etílica como na rota metílica, verificou-se comportamento diferenciado. A amostra de ferrita de cobalto foi mais adequada como catalisador para reação de esterificação etílica e metílica, com percentual de conversão de 12,4 e 38,6%, respectivamente, quando comparada com a conversão nas reações de transesterificação tanto na rota etílica como metílica. Para a amostra de ferrita de níquel seu desempenho foi maior na

reação de transesterificação, apresentado conversão de 12,4 e 26,2% quando comparada com a conversão na esterificação, tanto na rota etílica como metílica, respectivamente.

4. Conclusões

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que: o método de reação de combustão foi eficaz e promissor para obtenção de ferritas de cobalto e níquel, visto que se consegue obter amostras com bons valores de área superficial (23,75 e 18,18%) para as amostras CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 , respectivamente, em pouco tempo e com baixo custo, tendo em vista a facilidade do método de síntese. Para ambas as amostras obteve-se a fase majoritária cúbica do espinélio e traços de segunda fase identificada como Fe_2O_3 (hematita) e tamanho de cristal de 19 e 34 nm para as amostras dos catalisadores CoFe_2O_4 e NiFe_2O_4 , respectivamente. A morfologia foi caracterizada por formação de aglomerados de partículas com formato irregular, com presença de poros, que provavelmente se deve à grande quantidade de gases gerados durante a combustão. Nas condições estudadas, o catalisador CoFe_2O_4 nas reações de esterificação etílica e metílica, apresentou maior atividade catalítica. Para as reações de transesterificação etílica e metílica o catalisador NiFe_2O_4 , resultou nos maiores percentuais de conversão.

Agradecimentos

Os autores agradecem RENAMI-CNPq, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

- [1] Silva, A. S. Tese de Doutorado, Universidade Federal de campina Grande, Brasil, 2011.
- [2] Jothiramalingan, R., Wang, M. K. *Industrial e Engineering Chemistry Research*, 2009, 48, 6162.
- [3] Ramos, M. J., Casas, S., Rodriguez, L., Romero, R., Perez, A. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 346, 79.
- [4] Yan, S., Dimaggio, C., Mohan, S., Kim, M., Salley, S. O., Simonng, K. Y. *Topics in Catalysis*, 2010, 53, 721.
- [5] Zuo, Z., Danbi, T., Minglan, G., Jintang, W., Yuanzuo, S. *J. Shand. Univ. (Nat. Sci.)*, 2004, 39, 88.
- [6] Corma, A., Iborra, S., Primo, J. J. *Catal.*, 1998, 173, 315.
- [7] Suppes, G. J., Bockwinkel, K., Lucas, S., Bots, J. B., Mason, M. H., Heppert, J. A., *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 2001, 78, 139.
- [8] Kim, H. J., Kang, B. S., Kim, M. J., Park, Y. M., Kim, D. K., Lee, K. Y. *Catal. Today*, 2004, 93-95, 315.
- [9] Watkins, R. S., Lee, A. F., Wilson, K. *Green Chem.*, 2004, 6, 335.
- [10] Ghesti, G. F., Macedo, J. L., Dias J. A., Dias, S. C. L. *Produção de biodiesel via transesterificação etílica com zeólitas básicas. Quim. Nova*, Vol. 35, No. 1, 119-123, 2012.
- [11] Santos, A. G. D., Alves, A. A., Souza, L. D., Evangelista, J. P. C. Gondim, A. D., Fernandes Jr., V. J., Araujo, A. S. *Uso da termogravimetria como método alternativo para medir a conversão dos triglicerídeos em biodiesel. VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria 01 a 04 de Abril de 2012 – Campos do Jordão – SP – Brasil.*
- [12] Silva Neto, A. V., Sartoratto, P. P. C. Viali, W. R. *Resumos da 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, Brasil, 2006.*
- [13] Santos, H. C. C., Rangel, J. H. G., Pessoa, P. A. P., Santos, L. P. S., Longo, E. *Anais do II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica, João Pessoa, Brasil, 2007.*
- [14] Wang, L., Yang, J. *Fuel*, 2007, 86, 328.
- [15] Han, H., Guan, Y. *Wuh. Univ. J. Nat. Sci.*, 2009, 14, 75.
- [16] Santos, L. S. S., Caland, L. B., Moura, E. M., Moura, C. V. R. *Anais do 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, SP, Brasil, 2007.*
- [17] Mello, V. M., Pousa, G. P. A. G., Pereira, M. S. C., Dias, I. M., Suarez, P. A. Z. *Fuel Processing Technology*. 2011, 92, 53.
- [18] Park, Y. M., Lee, J. Y., Chung, S. H., Park, I. S., Lee, S. Y. *Bioresource Technology*. 2010, 101, 559.
- [19] Barbosa, D. C., Meneghetti, S. M. P., Meneghetti, M. R., Dantas, J., Cunha, R. B. L., Costa, A. C. F. M. *Produção de Biodiesel por Esterificação Metílica do Ácido Graxo de Soja usando com Catalisador a Ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. 5º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. 8º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2012.*
- [20] Gombotz, K., Parette, R., Austic, G., Kannan, D., Matson, J. V. *MnO and TiO solid catalysts with low-grade feed stocks for biodiesel production. Fuel*, v.92 p.9–15, 2012.
- [21] Jain, S. R., Adiga, K. C., Pai Verneker, V. *Comb. Flame*, 1981, 40, 71.
- [22] Kungl, H., Alexander, L. *X-ray diffraction procedures*, Willey, New York, EUA, 1962.
- [23] Brasil. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. *Métodos Físico-Químicos para Análises de Alimentos*, Brasília, Brasil, 2005.
- [24] Marchetti, J. M., Errazu, A. F. *Fuel*, 2008, 87, 3477.
- [25] Costa, A. C. F. M., Leite, A. M. D., Ferreira, H. S., Kiminami, R. H. G. A., Cavac, S., Gama, L., *J. Eur. Cer. Soc.* 2008, 28, 2033.
- [26] Camilo, R. L. Tese de Doutorado, Instituto de Tecnologias Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2006.
- [27] Demirbas A. *Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines*, 1ª ed., Springer-Verlag: London, 2008b
- [28] Ramankutty, C. G., Sgunan, S. *App. Cat. A: Gen.*, 2001, 218, 39.