

Aplicação do catalisador KI-MCM-41 na reação de esterificação do óleo de oiticica (*licania rigida benth*).

Marília Gabriela Araújo Pereira (Graduanda em Química na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte)

Antônio Alex de Lima Silva (Mestrando do programa de Pós Graduação em Ciências Naturais; Campus Central UERN)

Luiz Gonzaga de Oliveira Matias (Doutor Químico Orgânica, Docente do Departamento de Química da Faculdade de Ciências Exatas e Naturais Campus Central)

Luiz Di Souza (Prof. Ad. Do Dq e do PPGCN na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte)

Anne Gabriella Dias Santos (Doutora em Química, Docente do Departamento de Química da Faculdade de Ciências Exatas e Naturais Campus Central)

Email: marilia-gap@hotmail.com

Resumo

A Oiticica é uma espécie típica de matas ciliares da caatinga verdadeira. Sua amêndoa constitui cerca de 70 % do fruto e contém de 60 a 63 % de óleo que em sua composição química, apresenta, principalmente, os ácidos graxos licânico (70 a 80%) e o linolênico (10 a 12%). O objetivo do presente trabalho foi produzir biodiesel através da hidrólise do óleo e esterificação do ácido graxo respectivamente. Procurando formas mais limpas, seguras, rápidas e eficientes para produção de biodiesel foi utilizado a catalise heterogênea, usando iodeto de potássio suportado na peneira molecular MCM-41 em diferentes proporções, apesar de desorganizado, a estrutura do material não foi destruída, sendo propícia para as reações. O trabalho avaliou as propriedades físico-químicas do óleo de oiticica extraído da semente verde comparando-as com as de semente madura. A fim de obter um biodiesel mais puro foi realizada uma hidrólise no óleo com duração de 3h, com todos os resultados foi possível observar que com a hidrólise é possível eliminar os materiais insaponificáveis e ácidos graxos livres existentes no óleo bruto, deixando o material mais adequado e mais limpo para futuras conversões a biodiesel. Posteriormente a hidrólise seguiu a esterificação do ácido graxo no tempo de 6h. Com todos os materiais hidrolisados e esterificados, as caracterizações realizadas no biodiesel foram índice de acidez e índice de iodo nos seguintes materiais: óleo bruto, ácido graxo pós-hidrolisado e KI-MCM-41 (2,5%; 7,5%). Com a impregnação do KI ao MCM-41 foi observado que a esterificação não ocorre de forma satisfatória e que as cadeias dos ácidos graxos aumentam, ou seja, ocorre dimerização, efeito que depende da concentração de KI no catalisador e aumenta com o aumento deste.

Palavra Chave: Oiticica, semente verde, biodiesel, catalise heterogênea, MCM-41

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível renovável e não-poluinte, que pode substituir o óleo diesel de origem fóssil (PAULILLO et al., 2007). Também apresenta várias vantagens ambientais em relação ao diesel mineral, como baixos níveis de emissão de monóxido de carbono e material particulado, não liberação de compostos de enxofre na atmosfera, melhores propriedades combustíveis como o número de cetano e menores emissões dos principais gases do efeito estufa, onde o gás carbônico produzido na sua combustão é totalmente compensado pelo mesmo gás fixado durante o cultivo das oleaginosas (PETERSON et al., 1998; ZHANG et al., 2011).

Embora com uma produção interna ainda pequena, trata-se de uma fonte de energia com potencial de crescimento nos próximos anos. Segundo Oliveira et al., (2012), o biodiesel, além de trazer benefícios ambientais, possibilita a geração de empregos no campo, devido ao desenvolvimento da agricultura nas zonas rurais e evita perda de divisas pela importação de petróleo bruto. No entanto, o óleo de cada planta é diferente em suas características básicas como composição e estrutura química, refletem em propriedades físico-químicas diferentes tanto no óleo como no biodiesel, o que pode dificultar o controle de qualidade do combustível comercializado (PINTO et al., 1963).

No Nordeste, algumas culturas se destacam por serem adaptáveis ao clima do semiárido como é o caso da mamona, pinhão manso e oiticica (MONTEIRO, 2007; CORDEIRO, 2011). A oiticica (*Licania rigida Benth*), da família Chrysobalanaceae, é uma espécie ciliar dos cursos de água temporários do semiárido nordestino e tem grande importância pelo aspecto ambiental de ser uma espécie arbórea perene, sempre verde que preserva as margens dos rios e riachos temporários na região da caatinga, como também espécie produtora de óleo (OLIVEIRA et al., 2012).

O biodiesel pode ser produzido pela transesterificação, também conhecida como alcoolize, de óleos vegetais e/ou gorduras animais, outra alternativa para a produção de biodiesel é a hidroesterificação, a qual consiste na hidrólise dos triacilgliceróis, seguida da esterificação dos ácidos graxos.

Atualmente a produção de biodiesel, ocorre através da transesterificação utilizando a catalise básica homogênea, tendo como vantagens o alto rendimento de conversão e baixo tempo (HELWANI, 2009; CORDEIRO et al., 2011). Porém, a difícil separação do catalisador, produção de sabões, e geração de muito efluente, são desvantagens dessa rota, (GALLO, 2005). Por tais motivos vêm se procurando formas mais limpas, seguras, rápidas e eficientes para produção de biodiesel. Com isso os catalisadores heterogêneos têm atraído um grande interesse das áreas científicas e industriais, pois oferecem vantagens como: fácil manuseio, recuperação e reutilização do catalisador, além de gerar menos resíduos (SOLDI et al., 2009; GHESTI, 2012).

Alguns trabalhos relatam a obtenção de catalisadores utilizando óxidos alcalinos e alcalino-terrosos, ou moléculas orgânicas básicas (CANTREL et al., 2005; WANG et al., 2005). Em contra partida, a aplicação de tais compostos como catalisadores heterogêneos na síntese de biodiesel apresenta problemas devido à fácil carbonatação e lixiviação parcial dos mesmos no meio reacional (GALVÃO et al., 2012).

Uma das maneiras de conter tais problemas é incorporar o óxido em um suporte catalítico. Neste sentido, a peneira molecular mesoporosa do tipo MCM-41, se apresenta como um suporte catalítico favorável para o desenvolvimento de novos catalisadores, com fases ativas e bem dispersas. Ela apresenta um arranjo hexagonal de mesoporos unidimensionais com diâmetro que pode variar entre 2-10 nm, uma estabilidade térmica adequada, volume de poros alto e área superficial acima de $700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, além da acessibilidade de moléculas grandes (triglicerídeos e ácidos graxos) aos sítios ativos no interior dos poros (CASTRO, 2010).

GALVÃO et al., (2012), desenvolveu um trabalho em que iodeto de potássio é suportado em peneiras moleculares mesoporosas (SBA-15 E MCM-41) como catalisador básico para síntese de biodiesel onde as taxas de conversões são consideráveis, em um tempo de reação muito menor se comparadas com outras reações que envolvem iodo (RAMALINGA E COLABORADORES, 2002; LI E XIE, 2006).

Com base nesses problemas, este trabalho teve como objetivo estudar as características físico-químicas do óleo extraído da semente verde de oiticica, e avaliar a atividade catalítica de catalisadores impregnados com o KI (iodeto de potássio), na produção de biodiesel via esterificação.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Coleta, tratamento, extração do óleo de oiticica

A coleta das sementes do óleo de oiticica (*Licania rigida Benth*) foi realizada na comunidade de Lagoa de Paus, em fevereiro de 2014 na zona rural de Mossoró (RN). As sementes foram extraídas verdes, lavadas e secas em estufa a 60°C por 96 h. Posteriormente foram descascadas e trituradas. A extração do óleo foi realizada a quente, em sistema soxhlet com n-hexano por um período de 4 h. O óleo foi concentrado em um evaporador rotativo a pressão reduzida (Oliveira *et al*, 2012).

2.2 Caracterizações realizadas no óleo de Oiticicas

No óleo de oiticica foram realizadas as análises de densidade (por picnometria), índice de acidez, índice saponificação, água e sedimentos, ácidos graxos livres, Índice de iodo, índice de peróxido, viscosidade cinemática e ponto de fulgor/combustão seguindo normas padrões (SANTOS, 2009; OLIVEIRA, 2012).

2.3 Síntese do MCM-41

A síntese do catalisador foi realizada utilizando a proporção entre os reagentes de 1,0 CTMABr. 1,0 NaOH. 4,0 SiO₂. 200,0 H₂O. Primeiramente, a fonte de sílica e hidróxido de sódio foi adicionado a metade da água destilada necessária, deixando em agitação magnética por 2 h a 60 °C. Em seguida, foi feita uma segunda solução pela mistura do direcionador e a outra metade de água, que também permaneceu sob agitação por 30 min em temperatura ambiente. Decorrido o tempo necessário, a segunda solução foi adicionada a primeira, permanecendo sob agitação por mais 30 min. O gel de síntese obtido foi transferido para uma autoclave de teflon e o conjunto levado a uma estufa a 100 °C, permanecendo por um período de 5 dias, em que realizou-se correções do pH do gel para uma faixa entre 9-10. Para isto, utilizou-se uma solução de ácido acético a 30 %. Por fim, o material foi filtrado à vácuo, lavado com água destilada, seco em estufa a 100 °C durante 4 h e submetido a calcinação. Para a calcinação, o material foi aquecido em uma razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ até 550 °C e mantido nesta temperatura durante 2 h sob fluxo ar sintético a 100 mL.min⁻¹. (BARBOSA, 2009, CASTRO, 2010)

2.4 Impregnações do material

As impregnações foram feitas com diferentes concentrações de Ki sendo elas: 2,5%, 5%, 7,5% e 10%. Estes suportes foram impregnados pelo método via excesso de solvente com soluções aquosas de iodeto de potássio. Para tanto, 50 mL das soluções diluídas de iodeto de potássio, nas respectivas % em peso, foram misturados a 1,0 g de suporte. Em seguida, esse sistema teve sua água reduzida por meio de agitação, a 80 °C, sob pressão ambiente durante 30 minutos. Em seguida o material foi seco em estufa a 100 °C. Posteriormente o sólido impregnado foi calcinado a 500 °C sob fluxo de ar (100 mL min⁻¹) por 3 h.

2.5 Caracterizações dos materiais obtidos (MCM-41 e %KI-MCM-41)

2.5.1 Difração de raios-X

Para confirmar se a estrutura típica dos materiais MCM-41 e a possível formação de óxidos no material, bem como alteração das estruturas causadas pela incorporação do KI se usou a técnica de difração de Raios- X (DRX). Foi utilizado o método do pó, sendo as amostras previamente pesadas para então serem analisadas, utilizando o equipamento Rigaku modelo Mini Flex II, usando radiações de $\text{CuK}\alpha$, em uma voltagem de 30 kV, corrente de tubo de 30 mA e em baixo ângulo (2θ) de 1° a $10,0^\circ$.

2.5.2 Termogravimétrica (TG/DTG)

A análise termogravimétrica (TG/DTG) foi realizada com o intuito, principal, de acompanhar as perdas de massa das amostras de catalisador para se determinar a melhor temperatura para a calcinação, e analisar a conversão de óleo em biodiesel. Para isso em torno de 5 mg das amostras foram submetidas a uma faixa de quecimento de 25 a 900°C para catalisador e de 25 a 800°C para biodiesel. Para ambos os processos se utilizou, uma razão de aquecimento de $10^\circ/\text{min}$, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de $70\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Para a análises foi usado um equipamento STA 449 Jupiter da Netzsch.

2.6 Reação de hidroesterificação

A hidrólise do óleo foi realizada numa razão molar de 1:3 de óleo: hidróxido de sódio e metanol como solvente. As hidrólises foram realizadas em um balão de fundo chato de 250 mL, acoplado a um condensador em refluxo e um agitador magnético, sob pressão atmosférica, durante um período de 3h. Após a reação, a mistura reacional foi colocada em um funil de separação, separando-se o glicerol e a água do meio. Os ácidos graxos foram submetidos ao processo de esterificação. Para tal processo utilizou-se os ácidos graxos obtidos na razão molar 1:1 com metanol, utilizando os 3% de diferentes catalisadores sintetizados. A reação foi realizada em um balão de vidro de 250 ml acoplado a um condensador em refluxo e um agitador magnético sob pressão atmosférica, durante 6 horas de reação. Após a reação foi feita a purificação do biodiesel de maneira semelhante ao usado na transesterificação (OLIVEIRA, 2012).

2.7 Caracterizações realizadas no biodiesel de oiticica

Com o intuito de obter as principais características do biodiesel formado, foram realizadas as análises de índice de acidez e Índice de iodo, seguindo os procedimentos descritos na literatura. (SANTOS, 2009; OLIVEIRA, 2012).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Extração, Caracterização e Teor do Óleo de Oiticica

Segundo Oliveira, (2012) as sementes de oiticica madura apresentaram teor de óleo de aproximadamente 65 %, sendo que o teor obtido para as sementes verdes neste trabalho foi de aproximadamente 35%. Esse resultado mostra que a semente verde tem aproximadamente 50% a menos de óleo do que as sementes maduras. Mesmo assim a verde já contém uma quantidade substancial de material oleoso, se comparada à outras oleaginosas, como, algodão (15%) e a soja (18%) que, atualmente, são utilizados na produção comercial de biodiesel (Araújo e colaboradores, 2010(a)). A tabela 1 mostra as propriedades físico-químicas do óleo extraído da semente verde em comparação com as mesmas propriedades do óleo da semente madura, indicando diferenças notórias na qualidade dos óleos.

Tabela 1: Caracterizações físico-químicas dos óleos extraído das sementes verdes e maduras de oiticica.

Análise	Semente Verde	Semente Madura (Oliveira, 2012)
Teor de óleo (%)	35%	65%
Índice de acidez (mg KOH/g)	1,39	1,53
Ácidos Graxos Livres (%)	6,43	0,421
Índice de saponificação (mg KOH/g)	198,39	162,41
Índice de Iodo (g de iodo /100g)	42,435	43,58
Índice de peróxido (mEq/Kg)	79,27	-
Viscosidade Cinemática (mm ² /s)	23,075	-
Ponto de Fulgor	231	-
Ponto de combustão (°C)	315	-
Água e sedimentos (%)	0	0
Densidade (g/cm ³)	0,9515	0,949

Fonte: Autoria própria, 2015; Oliveira, 2012.

A análise do índice acidez mostra que a acidez do óleo da semente verde é menor que o da semente madura. Uma acidez alta indica uma intensa presença de ácidos graxos livres, e neste caso a matéria-prima deve passar por um tratamento prévio, para poder ter uma boa aplicação, fato que é confirmado no alto valor obtido para a análise de ácidos graxos livres (AGL), indicando que a qualidade do óleo está comprometida por impurezas.

A saponificação da semente verde é superior ao da madura, o que mostra que esta possui mais compostos de menor massa molecular. Este resultado indica que a formação de compostos de maior massa molecular ocorre com o amadurecimento da semente.

O índice de iodo está diretamente relacionado com o total de insaturações de um material lipídico, ou seja, o índice de iodo aumenta com o aumento na proporção de insaturações (BOUAID et al., 2007). O valor alcançado para ambos os óleos indica a presença de duplas conjugadas, advindo do seu principal ácido graxo, o licânico.

As viscosidades de óleos de oleaginosas possuem valores elevados, o que já é esperado, uma vez que apresentam cadeias grandes e de elevadas massas moleculares que facilitam o entrecruzamento e dificultam o movimento (ALPTEKIN; CANAKCI, 2008).

A densidade e os pontos de fulgor e de combustão confirmam as propriedades discutidas acima. Para estes quanto maior for o peso molecular, maior será a energia necessária para produzir uma faísca (fulgor) ou para entrar em combustão.

Através dos dados termogravimétricos do óleo da semente verde, pode-se observar na figura 1a que ocorreu uma única perda de massa, esta é referente à volatilização das mistura de ácidos graxos presente no óleo. Após hidrólise nota-se que o material resultante possui uma temperatura de volatilização menor (ver figuras 1a e 1b), o que indica que além de ácidos graxos, o óleo continha impurezas (provavelmente advindo de ácidos graxos livres) que não interessavam em uma possível reação de transesterificação, por tal fato utilizou-se a rota da esterificação.

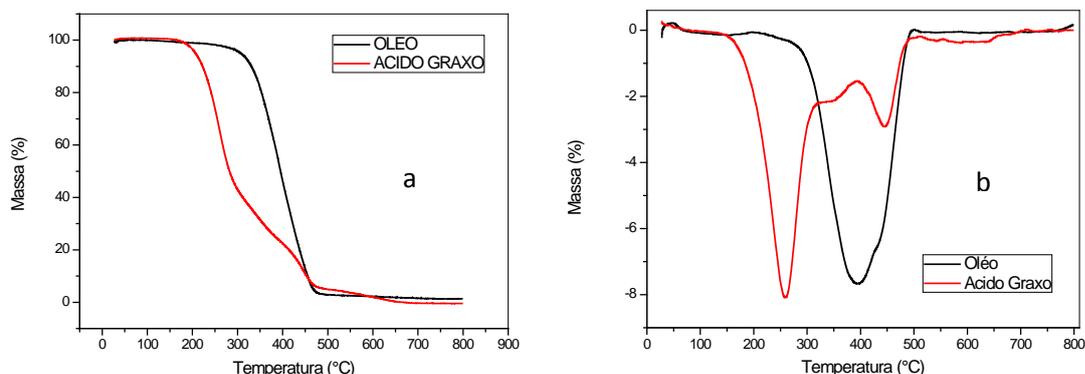


Gráfico 1 (a): TG do óleo e ácido graxo

Gráfico 1 (b): DTG do óleo e ácido graxo

O primeiro pico na DTG (figura 1(b)) é devido aos ácidos graxos presentes no óleo e os outros picos são referentes, provavelmente a impurezas de maior massa molar ou estrutura diferente e mais fortemente ligada ou ainda a ácidos graxos de diferentes comprimentos de cadeia.

4. Caracterização do catalisador sintetizado

Ao analisar a figura 3a nota-se duas perdas que se destacam, a primeira perda em torno da temperatura de 100° C é referente a perda de água ou umidade no material, a segunda próxima de 280°C é referente a saída do direcionador orgânico. Com base nessa análise realizou-se a calcinação a 550°C, e o material resultante foi submetido a nova análise de forma a certificar-se da total retirada do direcionador orgânico. Como é mostrado na figura 3(b) não aparece o pico referente a saída do direcionador o que mostra a total retirada do mesmo na estrutura.

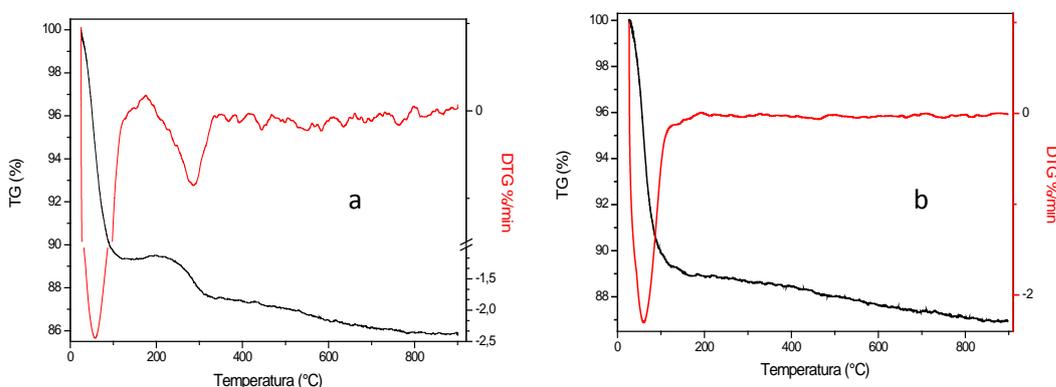


Gráfico 2 (a): TG/DTG do MCM-41 não Calcinado

Gráfico 2 (b): TG/DTG do MCM-41 Calcinado

4.1 Caracterizações do catalisador Impregnado

Analisando a figura 4, os difratogramas de raio-x para os materiais impregnados nas diferentes proporções de KI, nota-se que a estrutura inicial do material apesar de desorganizada, não foi destruída. O maior pico característico (100) ainda permanece presente na estrutura, mas os picos (110), (200) não mais aparecem devido o material não ser mais puro e a introdução do KI ter causado certa desorganização do material que altera a posição espacial dos átomos que resultavam na presença destes picos. (ALVES, 2010)

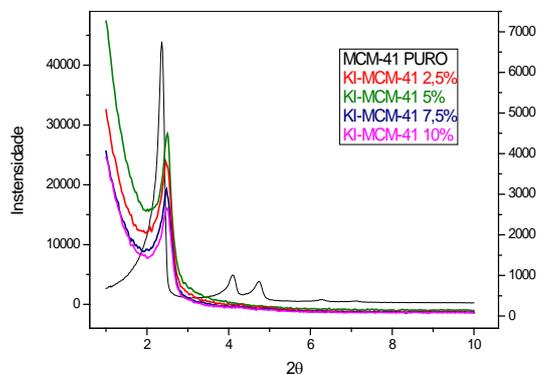


Gráfico 3: DRX de todas as amostras impregnadas

5. Caracterizações realizadas nos biodieseis

Os Biodieseis caracterizados foram os obtidos com os catalisadores: KI-MCM-41^(2,5%); KI-MCM-41^(7,5%), partindo dos ácidos graxos. A tabela 2 mostra os respectivos valores de índice de acidez e iodo, à medida que se aumenta a porcentagem de KI no suporte catalítico, percebe-se uma diminuição no índice de iodo, isso indica um decréscimo no número de duplas ligações que existem ao longo de sua cadeia carbônica dos compostos. Essa diminuição indica que estão sendo formado novos compostos saturados no meio reacional, o que faz com que o número de duplas diminua.

Ao realizar a hidrólise óleo, observa-se um aumento significativo na acidez. Com a hidrólise ocorre a concentração de todos os ácidos graxos presentes no meio reacional o que faz com esse índice aumente consideravelmente. Após a esterificação no ácido graxo é observado uma diminuição no índice de acidez que mostra uma eficácia na retirada dos ácidos graxos livres que tem duplas ligações e uma variação no índice de iodo indicando a diminuição de insaturações contidas nos compostos.

Tabela 2. Caracterizações realizadas nos materiais

Amostras	INDICE DE ACIDEZ	INDICE DE IODO
Óleo Bruto	1,39	42,43
Acidos Graxos	186,26	20,52
Reação 2,5%	125,14	31,7
Reação 7,5%	103,24	20,52

Como mostrado nos gráficos 5 (a e b) que são referentes a TG e DTG do ácido graxo hidrolisado e as reações com KI-MCM41 em diferentes proporções respectivamente, pode-se observar que os picos de ambos são muito próximos e que mostra que as reações com KI-MCM-41 não foram bem sucedidas já que deveriam ter temperatura de volatilização menor que a do ácido graxo. De forma geral, a medida que aumenta a % de KI aumenta a proximidade dos picos ao pico mais intenso do ácido graxo (próximo a 250° C) e aparecem novos picos em temperaturas maiores, indicando que ocorre a formação de compostos de maior massa molecular. As cadeias que se quebram formam radicais e voltam a se ligar dando origem a compostos com cadeias molares maiores e com menos saturações, o que aumenta a viscosidade do produto como observado visualmente. Estes resultados indicam que o catalisador impregnado com KI não é eficiente para reações de esterificação e sim para realizar a dimerização do ácido graxo, levando a compostos com cadeias moleculares maiores e menos saturadas como observado no gráfico 4(b), os picos existentes são próximos aos do ácido graxo e possuem praticamente a mesma temperatura de volatilização. O índice de iodo está diretamente relacionado com o total de insaturações de um material lipídico, ou seja, o índice de iodo aumenta com o aumento na proporção de insaturações (BOUAID et al., 2007). Essa análise confirma a presença de duplas ligações nos ácidos graxos presente no óleo de oiticica bruto, passando para os ácidos graxos com diminuição acentuada, porém, voltando a aumentar nas demais porcentagens Tabela 2.

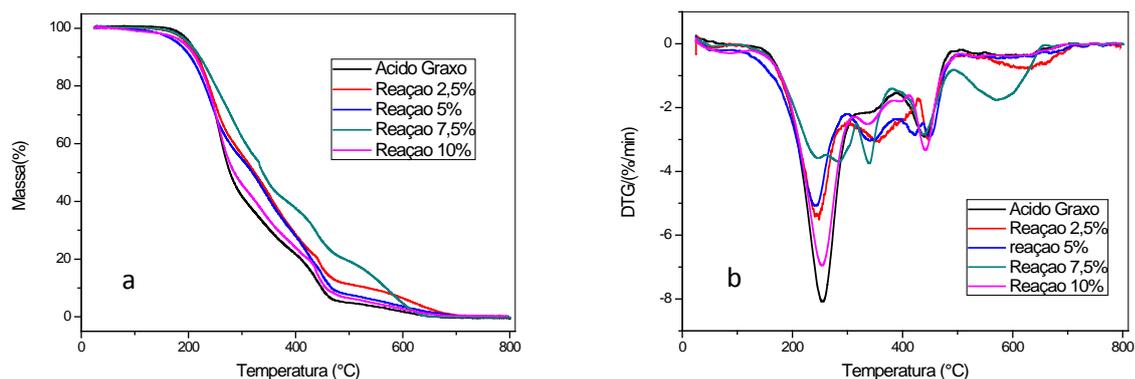


Gráfico 4 (a): TG de todas as reações

Gráfico 4 (b): DTG de todas as reações

4. CONCLUSÃO

As impregnações feitas com diferentes proporções KI (2,5%; 5%; 7,5% e 10%), modificou, mas não destruiu a estrutura mesoporosa do MCM-41. As propriedades físico-químicas do óleo da semente verde e madura são diferentes, sendo que as características das apresentas pelas verdes não são as ideais para serem transesterificadas. Ao hidrolisar o óleo da semente verde, boa parte dos materiais insaponificáveis e ácidos graxos livres foram eliminados conforme mostrou a análise térmica, que mostrou uma diminuição da temperatura de volatilização dos compostos.

Os catalisadores obtidos foram ineficientes para reações de esterificação, sendo observado que ocorre um aumento das cadeias moleculares e aparecimento de compostos com cadeias maiores que as do material inicial e que este fenômeno é fortemente influenciado pela concentração de KI. Desta forma concluiu-se que os catalisadores atuam quebrando as duplas cadeias e dimerizando os ácidos graxos, levando a um aumento de dos compostos envolvidos.

Abstract: Application of the KI-MCM-41 catalyst in the esterification reaction of myrtle oil (*Licania rigid benth*).

The Oiticica is a typical species of riparian forests of true savanna. Its kernel is about 70% fruit and contains 60 to 63% of oil in its chemical composition, has mainly the licanic fatty acids (70 to 80%) and linolenic (10 to 12%). The objective of this study was to analyze the production of biodiesel by hydrolysis and esterification oil fatty acid respectively, with the oxides in order to incorporate catalyst supports in this way is used with different catalysts percentages KI (potassium iodide) as basic catalyst which has higher conversion rates at different percentages impregnated MCM-41. The study analyzed physic-chemical properties of extracted oiticica oil seed green comparing them with the mature seed. It was used as catalyst, the MCM-41 mesoporous materials when impregnated with potassium iodide (KI), the same was observed with some disruption in structure, but the typical peaks of MCM-41 were not destroyed, which would render propitious for the reactions. In order to obtain a more pure material was conducted in oil with hydrolysis time of 3h, with all the results it was observed that it is possible to hydrolyze remove unsaponifiable materials and existing free fatty acids in crude oil, leaving the most suitable material and cleaner for future conversion to biodiesel. later the hydrolysis followed by esterification of the fatty acid in 6h time. With all materials hydrolyzed and esterified characterizations were performed in biodiesel acid value and iodine value in the following materials: crude oil, post-hydrolyzed fatty acid and KI-MCM-41 (2.5%; 7.5%). With the impregnation of MCM-41 KI was not observed that the esterification It occurs satisfactorily and that the chains of the fatty acids increase, ie, dimerization occurs, KI effect depends on the concentration of the catalyst and increases with increasing this.

Keywords: Oiticica, green seed, biodiesel, heterogeneous catalysis, MCM-41

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, José Antônio Barros Leal Reis, Síntese e caracterização da peneira molecular MCM-41 contendo terras raras na dessulfurização, utilizando tiofeno como molécula sonda **Dissertação de Mestrado**, Natal/RN, 2010.

CANTRELL D.G.; et al., Structure reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis, **Appl. Catal. A: Gen.** v.287, p.183–190, 2005

CORDEIRO C. S. et al. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel) **Quim. Nova**, V. 34, No. 3, p. 477-486, Paraná, 2011.

GALLO, J. M. R. Síntese e caracterização de [Nb]-MCM-41 e $Nb_xO_y(OH)_z$ -Montmorilonita e aplicações em catalise redox e ácida. **Dissertação de mestrado**, UNICAMP, São Paulo 2005

GALVÃO, L. P. F. C. et al. Iodeto de potássio suportado em peneiras moleculares mesoporosas (SBA-15 e MCM-41) como catalisador básico para síntese de biodiesel **Quim. Nova**, V. 35, No. 1, p.41-44, 2012.

GHESTI, G. F. et al. Produção de biodiesel via transesterificação etílica com zeólitas básicas **Quim. Nova**, V. 35, No. 1, p.119-123, 2012.

HELWANI Z. et al. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with **Applied Catalysis A: General** v.363 p.1–10 2009.

MONTEIRO, J. M. G.; Plantio de Oleaginosas por Agricultores Familiares do Semiárido Nordeste para Produção de Biodiesel como uma Estratégia de Mitigação e Adaptação às Mudanças Climáticas. **Tese (Doutorado)**, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

OLIVEIRA, F. A. G. et al. Síntese, caracterização e avaliação de biodiesel de óleo de oiticica (*Licania rigida benth*) e isolamento do éster metílico do ácido licânico **Química: ciência, tecnologia e sociedade** V. 1, No. 1 Mossoró-RN 2012.

PAULILLO, L. F.; VIAN C. E. de F.; SHIKIDA, P. F. A.; MELLO, F. T. Álcool combustível e biodiesel no Brasil: *quo vadis?* Rev. **Econ. Sociol. Rural** v.45 no.3 Brasília July/Sept. 2007

PETERSON, C. L.; HUSTRULID, T.; **Biomass and Bioenergy** 1998, 14, 91

PINTO, G. P. - Características físico-químicas e outras informações sobre as principais oleaginosas do Brasil. Recife: **Instituto de Pesquisa e Experimentação Agropecuárias do Nordeste**. 1963. 83 p. (Boletim Técnico, 18)

RAMALINGA K.; VIJAYALAKSHMI P.; KAIMAL T. N. B. A mild and efficient method for esterification and transesterification catalyzed by iodine. **Tetrahedronletters**. v. 43, no5, p.879-882, 2002.

SOLDI R.A. *et al.* Soybean oil and beef tallow alcoholysis by acid heterogeneous catalysis/**Applied Catalysis A: General** v.361 p.42–48 2009.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D.; Bioresour. Technol. 2003, 89, 1. 3. (**Quim. Nova**, V. 34, No. 3, p.477-486, 2011 Revisão

WANG, Y. M.; WU, Z. Y.; WEI, Y. L.; ZHU, J. H.; **Microporous Mesoporous Mater.**, v.84, p.127 2005.