

TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS: CARACTERIZAÇÃO POR CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA E DENSIDADE

Sandro Froehner* e Juliana Leithold

Departamento de Transportes, Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico, 81531-990 Curitiba - PR, Brasil

Luiz Fernando Lima Júnior

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico, 81531-990 Curitiba - PR, Brasil

Recebido em 20/9/06; aceito em 10/4/07; publicado na web em 25/10/07

TRANSESTERIFICATION OF VEGETABLE OILS: CHARACTERIZATION BY THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY AND DENSITY. We studied the transesterification of two vegetable oils: soybean and waste frying oil. The main problem of transesterification is related to the measurement of the ethyl ester content. In this work we used a quick analytical method for assessing the ethyl ester fraction of the purified fuel-grade transesterification products by applying a simple correlation with density. If the ester content is higher than 85% by weight the correlation allows the determination by a single density measurement. This method is suitable for control and determines the ethyl ester quickly and simply.

Keywords: ethyl esters; vegetable oils, biodiesel.

INTRODUÇÃO

Com exceção da energia hidroelétrica e nuclear, a maioria das fontes para produção de energia são provenientes de fontes não renováveis como petróleo, gás natural e carvão¹. Essas fontes são limitadas e seu esgotamento é certo e num futuro não muito distante^{1,2}. Este fato, além do aumento no consumo e apelos ambientais, gerou uma busca incessante por alternativas para substituição dos combustíveis fósseis por fontes renováveis e menos poluidoras.

Atualmente, o uso de óleos vegetais transformados (transesterificados) tem sido uma alternativa na substituição de combustíveis derivados de petróleo, além de ser uma fonte de grande impacto econômico e social. Rudolph Diesel, inventor do motor a diesel, já havia testado seu uso, todavia sem muito sucesso, possivelmente devido à alta viscosidade¹. A transesterificação mostra-se como uma opção para melhorar o desempenho dos óleos vegetais como combustíveis, sendo um processo simples, cujo produto denominado de biodiesel, terá características similares ao óleo diesel obtido do petróleo³. Assim, podemos definir o biodiesel como um mono-álquil éster de ácidos graxos, derivado de fontes renováveis, tais como óleos vegetais e gorduras animais⁴, obtido através de um processo de transesterificação, no qual ocorre a transformação de triglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos, segundo a reação mostrada na Figura 1. Os catalisadores mais comuns são hidróxido de sódio ou potássio, embora carbonato de potássio já tenha sido usado na tentativa de evitar uma reação paralela indesejada, a saponificação. A preparação do biodiesel também pode ser feita através de enzimas, em que as lipases são usadas como catalisadores, porém o rendimento da reação é, algumas vezes, menor^{3,5}.

Vários tipos de óleos vegetais já foram testados na preparação do biodiesel (canola, soja, milho, girassol, mamona, algodão etc.). O tipo de óleo a ser utilizado na produção do biodiesel depende de fatores geográficos, pois cada região produz um determinado tipo de óleo, segundo sua aptidão. Em alguns países da Europa, por exem-

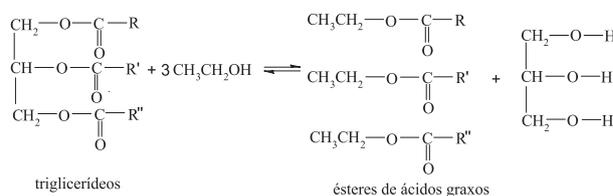


Figura 1. Reação de transesterificação de triglicerídeos. R, R' e R'' representam as cadeias longas de hidrocarbonetos

plo, é utilizado o óleo de colza, já no Brasil, dependendo da região, pode-se produzir a partir do óleo de soja, babaçu ou mamona². Destaca-se ainda o uso de óleos utilizados em frituras cuja finalidade mais nobre era até então a produção de sabão ou descartados em aterro sanitário⁶. Vários autores^{7,8} investigaram o uso de óleos usados em frituras na obtenção do biodiesel. As características físico-químicas e rendimentos foram semelhantes aos ésteres preparados a partir de óleos vegetais refinados surgindo não somente como um substituto para o óleo diesel, mas também como um novo benefício social.

Como pode ser visto a transesterificação de óleos vegetais, refinados ou usados, já é bastante conhecida, todavia o problema maior é a quantificação dos ésteres formados (etil éster ou metil éster, de acordo com o álcool). Dependendo do tempo da reação e das razões entre reagentes, além do éster, podemos ter também mono, di e triglicerídeos, os quais comprometem a qualidade do biodiesel e diminuem a pureza do éster obtido. Sem dúvida, a cromatografia é a técnica analítica mais utilizada para esta finalidade, contudo não é uma metodologia rápida e tampouco "popular". No entanto, misturas contendo o éster do ácido graxo, mono, di e triglicerídeos têm viscosidade e densidade mais altas que o éster puro, sendo que esta diferença é suficiente para quantificar o éster⁹.

O objetivo deste trabalho foi demonstrar que a densidade pode ser uma técnica rápida e eficiente na determinação da fração de ésteres etílicos obtidos a partir de óleos vegetais refinados e usados em frituras, e, ainda apresentar a metodologia como alternativa na caracterização do produto preparado em locais em que não se dispõe de métodos analíticos mais rigorosos.

*e-mail: froehner@ufpr.br

PARTE EXPERIMENTAL

O etanol utilizado foi da F. Maia 99,3%, hidróxido de potássio da Labsynth com teor mínimo de 85%, ácido clorídrico 37% da F. Maia, carbonato de potássio e sulfato de magnésio anidro da Labsynth com teor mínimo de 99%. A glicerina, usada na pré-purificação, foi da Labsynth cujo teor mínimo era de 99,5% de pureza. Éter etílico e éter de petróleo eram ambos da Vetec. Os padrões de ésteres etílicos foram da Nu-Chek utilizados para a análise cromatográfica e na CCD (cromatografia em camada delgada). O óleo vegetal refinado de soja foi comprado em supermercado local e sem tratamento prévio. O óleo vegetal usado em fritura foi coletado após uso doméstico, sendo filtrado e tratado com sulfato de magnésio. Tanto o óleo vegetal refinado como o usado foram analisados cromatograficamente. Os padrões de ácidos graxos utilizados foram da Nu-Chek, sendo que os ácidos graxos mais relevantes e abundantes são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Composição dos óleos refinado e usado em frituras utilizados na preparação do biodiesel

Ácidos graxos	Óleo refinado (soja)	Óleo usado (soja)
Palmítico	12,36	12,83
Esteárico	3,70	3,39
Oléico	27,00	26,02
Linoléico	50,25	46,64
Linolênico	10,61	8,53

Já a densidade média foi de 0,918 g/mL para o óleo refinado e 0,908 g/mL para o óleo usado.

Reação de transesterificação – obtenção dos ésteres etílicos

A reação de transesterificação foi realizada em um reator com capacidade de 2 L e com agitação mecânica (200 rpm). A este reator foram adicionados 90 g do óleo refinado ou 102,8 mmol, considerando a massa molar do óleo igual a 874,8 g/mol. O óleo foi aquecido à 50 °C, então, foram adicionados 40 mL de etanol e 1,8 g de hidróxido de potássio (equivalente a 2% da massa do óleo), mantendo-se uma razão estequiométrica óleo/álcool de 1:6. Para fins de controle este momento foi adotado como o tempo zero da reação. A mistura foi agitada por 2 h para garantir a completa esterificação do óleo. Foi possível observar o andamento da reação devido ao brusco escurecimento da mistura e, em seguida, retorno a uma coloração original, mais clara. É perceptível a mudança na viscosidade da mistura. A mistura reacional foi colocada em um decantador com capacidade para 2 L e adicionados 30 mL de glicerina para acelerar a separação das fases.

Após a decantação e separação, a fase inferior, contendo o éster, foi lavada com uma solução aquosa de HCl 0,5% para neutralizar o KOH remanescente e retirar eventuais traços de álcool ou glicerina. Após decantar novamente, a amostra foi levada ao evaporador rotatório a 70 °C e sob vácuo moderado a fim de eliminar traços de álcool que não reagiu e que não foi removido na etapa anterior; sendo em seguida tratada com sulfato de magnésio anidro e filtrada. Finalmente a amostra estava pronta para análise.

Quando o catalisador era o carbonato de potássio, este era adicionado em suspensão no próprio óleo, com concentração igual a 2% (equivalente à massa do óleo) seguindo o mesmo procedimento adotado para a preparação com o KOH.

Para se verificar a conversão do óleo foi utilizada a CCD. O éster obtido foi dissolvido em éter de petróleo e aplicado sobre uma placa contendo sílica como fase estacionária. Uma mistura

de éter de petróleo, éter etílico e ácido acético na proporção de 80:20:1, respectivamente, foi utilizada como fase móvel². Os padrões empregados de ésteres de ácidos graxos, ácidos graxos e mono, di e triglicerídios foram dissolvidos em éter de petróleo. A placa cromatográfica foi revelada com vapor de iodo e o Rf das manchas obtido e determinado.

Preparação das amostras com diferentes misturas do éster, mono, di e triglicerídeos

Foram preparadas amostras com diferentes graus de pureza, ou seja, com diferentes percentagens do éster. Estas amostras, contendo o éster e mono, di e triglicerídeos foram preparadas para se obter uma curva padrão que relacionasse o grau de pureza, ou seja, o percentual do éster com a densidade da amostra. A preparação destas misturas (éster, mono, di e triglicerídios) foi realizada seguindo o procedimento descrito acima para a preparação do biodiesel. No entanto, para se obter diferentes concentrações do éster com misturas dos glicerídios, foram utilizadas diferentes razões molares entre o óleo/etanol/KOH com tempos de reações distintos, dependendo do percentual do éster etílico desejado⁹. As razões molares entre reagentes, o tempo de reação e os produtos obtidos estão na Tabela 2. Nestas misturas, caracterizadas por CG, também foram medidas as respectivas densidades. As medidas de densidades a 20 °C foram realizadas com um picnômetro e uma balança analítica com quatro casas decimais. Os produtos foram caracterizados por CG e então determinados os valores de densidade.

Tabela 2. Condições das reações e percentual dos produtos obtidos

Razão molar (óleo/Etanol/KOH)	Tempo da reação (min)	Composição (%)		
		Etil Éster	(MG+DG +TG)	Densidade (ρ)
1:6:0,2	120	98,48	1,52	0,8852
1:5:0,10	60	91,20	8,80	0,8935
1:5:0,05	20	84,35	15,65	0,9087
1:3:0,05	50	74,28	25,72	0,9205
1:1,5:0,05	60	50,12	49,88	0,9293
1:1:0,03	50	45,81	54,19	0,9275

MG-Monoglicerídeo; DG-Diglicerídeo e TG-Triglicerídeo.

Análises químicas e físicas.

A pureza dos ésteres obtidos foi verificada por alguns testes segundo metodologias recomendadas pela ANP¹⁰ (Agência Nacional do Petróleo – Resolução 42) para caracterização do biodiesel, como densidade (ISO 3675); índice de iodo, método EN 14214; enxofre, método ASTM D 4294. As análises cromatográficas foram feitas utilizando um cromatógrafo Perkin Elmer Sigma 3B equipado com detector FID e coluna DB-WAX 52 Supelco. Temperaturas do injetor e detector 225 °C, temperatura da coluna 175 °C, sendo hélio (99,99%) o gás de arraste com fluxo de 8,5 mL/min. A identificação dos picos foi realizada através da comparação com o tempo de retenção de padrões. Uma curva padrão foi preparada para a quantificação do biodiesel.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A conversão completa do óleo vegetal, refinado ou usado, depende do tipo de catalisador adotado para a reação de transesterificação. A catálise básica é comprovadamente a que oferece um melhor rendimento, razão pela qual foi adotada nestes experimentos, além do menor tempo de reação e baixa temperatura requerida para a conversão, ao contrário da catálise ácida². Em to-

das as reações para conversão havia um excesso de etanol anidro para garantir a completa reação de transesterificação¹¹. O excesso desloca o equilíbrio da reação para a direita, formando os ésteres conforme mostrado na Figura 1.

A conversão do óleo vegetal em ésteres etílicos pôde ser acompanhada qualitativamente através da CCD, sendo uma técnica muito simples e bastante eficaz na comprovação, durante a reação, da conversão do óleo vegetal. Como pode ser observado na Tabela 3 onde são apresentados os valores médios de Rfs segundo os produtos obtidos.

Tabela 3. Valores de Rfs das amostras de óleo biodiesel obtido a partir da transesterificação de óleo vegetal virgem e usado

Compostos	Rfs	
	Óleo usado	Óleo virgem (soja, canola)
Ésteres de ácidos graxos	0,82	0,83
Triglicerídeos	0,53	0,56
Ácidos graxos	0,40	0,40

Como observado na Tabela 3 os valores de Rfs são muito próximos, independentemente do tipo de óleo utilizado na preparação do biodiesel. Os valores para os diversos compostos estão dentro da mesma faixa, valores estes muito semelhantes aos obtidos por autores², confirmando a conversão dos ácidos graxos em ésteres etílicos, embora pequenas discrepâncias possam ser atribuídas à composição da fase móvel ou ao grau de pureza dos solventes utilizados na fase móvel. Porém ressalta-se a simplicidade da técnica, bastante eficaz na avaliação qualitativa do produto obtido.

Como mencionado anteriormente, as reações de transesterificação em meio alcalino são rápidas. Tal fato pode ser observado durante as reações, pois foi observada uma brusca mudança de coloração da reação indicando a rápida formação dos ésteres. Este fato também pôde ser comprovado através da CCD, que mostrou o aumento da concentração dos ésteres etílicos ao longo da reação. Através do balanço de massa do processo, obteve-se como rendimento médio da reação $55,1 \pm 3,4\%$ (% m/m) quando utilizado o óleo refinado. O rendimento médio para a reação com o óleo usado em frituras, foi de $48,3 \pm 3,5\%$. Considerando somente a quantidade de óleo que entra na reação, a taxa de conversão média foi $95,2 \pm 1,2\%$ e $88,5 \pm 2,4\%$ para o óleo refinado e óleo usado, respectivamente. Em todos os casos o catalisador foi o carbonato de potássio, como será discutido posteriormente, no entanto, destaca-se a alta conversão dos óleos mesmo para o óleo usado. Como subproduto da reação houve a formação de glicerina, $11,5\% \pm 2,7$ para o óleo refinado e $10,0\% \pm 2,3$. Segundo a ANP¹⁰ o biodiesel não deve conter mais que 0,02% de glicerina; torna-se, portanto, imprescindível a remoção quase que completa da glicerina. A concentração da glicerina nos produtos finais obtidos (biodiesel) está abaixo do máximo permitido pela legislação. Apesar de a glicerina ser um produto indesejável na reação de transesterificação pode ser um produto de alto valor comercial, dada sua ampla aplicação industrial (especialmente na indústria de cosméticos), assim tem-se além do biodiesel a glicerina como produto comercial.

A caracterização dos óleos obtidos está relacionada na Tabela 4, onde são comparados com alguns parâmetros especificados pela ANP¹⁰. A qualidade dos produtos obtidos pode ser comprovada com base no atendimento a alguns parâmetros de qualidade estabelecidos pela Resolução 42 da ANP.

Claramente podemos observar que os resultados são muito semelhantes quando se trata de biodiesel obtido a partir de óleo refinado e óleo usado. Pequenas diferenças são encontradas, possivelmente devido ao processo de aquecimento do óleo quando nos processos de

Tabela 4. Análises dos ésteres etílicos de óleo refinado e usado em frituras de acordo com alguns dos parâmetros da Resolução 42 de 24/11/2004 da ANP

Propriedades	Especificação ANP	Biodiesel preparado	
		Óleo refinado	Óleo usado
Aspecto	Anotar	Límpido	Límpido
Massa específica a 20 °C (Kg/m ³)	Anotar	880	880
Acidez mg KOH/g	0,80	0,5	0,5
Glicerina livre (%)	<0,02% em massa	0,015	0,016
Índice de iodo g I ₂ /100 g	Anotar	106,21	105,85
Enxofre (% m/m)	Anotar	0,07	0,07
Monoglicerídeos (% m/m, máx)	Anotar	<1,5	<1,5
Diglicerídeos (% m/m, máx)	Anotar	<0,4	<0,5
Triglicerídeos (% m/m, máx)	Anotar	<0,2	<0,2

frituras, e como bem documentado por outros autores a composição dos óleos usados é alterada por processos de oxidação e até mesmo polimerização de triglicerídeos^{4,7}. Os resultados demonstram que os produtos obtidos não diferem em sua qualidade como poderia ser esperado já que se trata de óleo vegetal usado e, portanto, pelo aquecimento nos processos de fritura houve modificações, embora pequenas, na sua composição. Um parâmetro importante é o enxofre total, devido ao seu alto potencial de poluição responsável pela formação de SO_x. O teor de enxofre nas amostras de biodiesel ficou abaixo dos 0,07% (%m/m) para ambos os óleos. Ambientalmente é o que se espera de um combustível com apelo ecológico. Fica evidente, assim como já evidenciado por outros autores^{1,2,5,12}, que a qualidade do biodiesel independe do tipo de óleo utilizado.

Pela análise cromatográfica da composição média em ácidos graxos, observou-se a predominância de ácidos como o linoléico, 48,4% no éster obtido do óleo refinado e 44,5% no biodiesel de óleo usado. O ácido oléico foi o segundo mais abundante para os dois casos, 18,2% para o biodiesel de óleo refinado e 16,5% para o de óleo usado. A contribuição do ácido palmítico foi de 10,0% para o biodiesel preparado a partir de óleo refinado, valor próximo do encontrado no biodiesel de óleo usado, 9,2%. Justifica-se a presença menor de ácidos insaturados no biodiesel obtido a partir de óleo usado devido às reações de oxidação, especialmente em altas temperaturas^{2,4}. Embora os dois produtos sejam de alta qualidade como pode ser comprovado pelos resultados mostrados na Tabela 4.

Correlação entre densidade e grau de pureza do biodiesel preparado

A viscosidade e a densidade são parâmetros importantes na qualidade do biodiesel e podem ser diretamente relacionadas com a pureza do produto obtido, assumindo que não ocorram possíveis interações entre o éster etílico e os glicerídeos⁹. Fatores como reação incompleta, a presença de mono, di e triglicerídeos ou a presença de glicerina, devido à purificação ineficiente, promovem mudanças na viscosidade e na densidade. Desta forma, podemos associar uma destas propriedades físicas com o grau de pureza do óleo biodiesel preparado. Sendo um método analítico eficiente, rápido e de baixo custo para a determinação da qualidade e pureza do biodiesel. A quantidade de éster etílico pode ser relacionada com a densidade conforme a Equação:

$$EE = a \cdot \rho + b \quad (1)$$

onde EE representa a fração do éster etílico, ρ a densidade em g/mL e a e b são constantes e dependentes da temperatura.

Para o óleo refinado, a partir das misturas de éster etílico e glicerídios (Tabela 2) foi obtida uma correlação entre a fração de éster etílico (determinada cromatograficamente) e a respectiva densidade das misturas, obtendo-se a Equação:

$$EE = -1531,64 \rho + 1456,4 \quad (2)$$

O coeficiente de correlação foi de 0,995. Esta equação foi utilizada para determinar o grau de pureza, ou seja, a fração de éster etílico a partir da densidade em amostras preparadas em bateladas. A Tabela 5 mostra os resultados, onde são comparados com os valores obtidos através de análises cromatográficas. As amostras 1, 2 e 3 foram preparadas a partir de óleo refinado enquanto que as demais foram obtidas a partir de óleo usado. Os valores obtidos por cromatografia gasosa, para todos os experimentos, são muito próximos aos respectivos valores obtidos por densidade através da Equação 2. A correlação entre densidade ou viscosidade com a fração de éster depende não somente da temperatura, mas também do tipo de óleo utilizado para a preparação do biodiesel. Esperava-se que para as amostras 3, 4 e 5 a diferença entre os valores obtidos por cromatografia e por densidade fosse maior, pois a equação foi obtida com misturas de éster e glicerídeos de reações em que o óleo vegetal foi o refinado. No entanto, os resultados mostram que os valores estão muito próximos daqueles obtidos por cromatografia.

Correia e colaboradores⁷ já usaram deste método para a determinação do grau de pureza, embora a viscosidade é que serviu como propriedade física. Fica evidente que o método pode ser útil na determinação do grau de pureza, tanto a viscosidade como a densidade podem ser os parâmetros físicos para tal metodologia.

É importante destacar que a correlação entre densidade e fração do éster, para a determinação da pureza, é válida somente nos casos em que a fração de éster for maior que 85%, pois em concentrações menores, possíveis interações entre os glicerídios, éster e glicerina podem ocorrer. Não obstante, os resultados demonstram que a metodologia para se determinar a fração do éster é bastante confiável, já que nestes casos em que se quer a preparação de biodiesel para utilização como combustível a fração do éster sempre será maior que 85% no produto final purificado.

Catalisador KOH e K_2CO_3

O tipo de catalisador é um fator determinante na velocidade da reação bem como na taxa de conversão e também pela possível reação entre o catalisador (hidróxido) e ácidos graxos. Alguns autores⁷ sugerem a concentração de 1% de NaOH como catalisador¹³ ou 1% de KOH¹⁴. Neste trabalho utilizamos dois catalisadores, o KOH e um segundo na tentativa de evitar reações de hidrólise e saponificação, o carbonato de potássio. Já o catalisador carbonato de potássio demonstrou menos reatividade nas reações de transesterificação. A mais importante diferença entre os dois catalisadores é com a eventual formação de sabões. Enquanto que o rendimento da reação com o catalisador KOH ficou em $55,1 \pm 3,4\%$ para o óleo refinado, com o catalisador carbonato de potássio o rendimento da reação foi bem menor $13,1 \pm 4,1\%$. Bajwa¹⁵ obteve rendimentos maiores nas reações de conversão de óleos vegetais com carbonato de sódio como catalisador, todavia, a temperatura foi maior, aproximadamente 180 °C. A baixa solubilidade do K_2CO_3 também é um ponto negativo, já que este catalisador precisa ser adicionado como uma suspensão e a reação ocorre em meio heterogêneo convertendo-se para uma solução homogênea no final.

Tabela 5. Comparação do grau de pureza de amostras de biodiesel obtidas por CG e pela densidade a 20 °C

Amostra	ρ (g/mL)	Fração de Ésteres (%)		
		por cromatografia	por densidade	Erro (%)
1	0,8870	98,21	97,83	-0,39
2	0,8878	96,32	96,61	0,31
3	0,8883	94,65	95,84	1,19
4*	0,8925	90,12	89,41	-0,79
5*	0,8921	90,78	90,02	-0,84
6*	0,8892	94,21	94,46	0,26

*Biodiesel de óleo usado.

CONCLUSÕES

O processo de obtenção do biodiesel a partir do óleos vegetais mostrou uma taxa de conversão do óleo acima de $95,2 \pm 1,2\%$ para o óleo refinado e $88,5 \pm 2,4\%$ para o óleo usado. Os parâmetros analisados para ambos os produtos mostram claramente que estão dentro dos padrões exigidos pela ANP, sendo produtos de alta qualidade. Dentre os catalisadores usados, sem dúvida o que mostrou melhor rendimento foi o hidróxido de potássio, porém catalisadores à base de carbonato tem potencial para a conversão de óleos vegetais sendo, portanto, necessários alguns ajustes. Finalmente, os resultados obtidos comprovam a viabilidade técnica do uso de propriedades físicas, como a densidade, para determinar o grau de pureza do biodiesel preparado, adequado para pequenas unidades de produção de biodiesel. A metodologia destaca-se pela simplicidade e também pela precisão. Considerando que na preparação do biodiesel a fração de éster é maior que 90%, esta metodologia pode ser aplicada para a análise rápida do produto obtido.

AGRADECIMENTOS

À UFPR/TN pela bolsa IC de J. Leithold.

REFERÊNCIAS

- Khan, A. K.; *Tese de Doutorado*, Universidade de Queensland, Austrália, 2002.
- Ferrari, R. A.; Oliveira, V. da S.; Scabio, A.; *Quim. Nova* **2005**, 28, 19.
- Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N.; *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2004**, 20, 1.
- Ramos, L. P.; Costa Neto, P. R.; Rossi, L. F. S.; Zagonel, G. F.; *Quim. Nova* **2000**, 23, 531.
- Freitas, L.; Mendes, A. A.; Castro, H. F.; *Anais da ABQ* **2005**, 52, 124.
- Zaher, F.; *Energy Sources* **2003**, 25, 819.
- Felizardo, P.; Correia, M. J. N.; Raposo, I.; Mendes, J. F.; Berkemeier, R.; Bordado, J. M.; *Waste Management* **2006**, 26, 487.
- Dmytryshyn, S. L.; Dalai, A. K.; Chaudhari, S. T.; Mishra, H. K.; Reaney, M. J.; *Bioresour. Technol.* **2004**, 92, 55.
- De Filippis, P.; Giavarini, C.; Scarsella, M.; Sorrentino, M.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1995**, 72, 1399.
- http://www.anp.gov.br/petro/legis_biodiesel.asp, acessada em Fevereiro 2006.
- Dorado, M. P.; Ballesteros, E.; Arnal, J. M.; Gomez, J.; Lopez, F. J.; *Fuel* **2003**, 82, 1311.
- Dunn, D. O.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2002**, 79, 915.
- Freedman, B.; Pryde, E. H.; Mounts, T. L.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, 61, 1638.
- Tomasevic, A. V.; Siler-Marinkovic, S. S.; *Fuel Process. Technol.* **2003**, 81, 1.
- Bajwa, U.; Bains, G. S.; *J. Food Sci. Technol.* **1987**, 24, 81.