

Copyright 2005, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

BIODIESEL METÁLICO E ETÍLICO DE PALMA SOBRE ÁCIDO NIÓBICO

Rafael de S. Monteiro¹, Rafael Thomaz P. dos Santos¹, Nehemias Monteiro Jr.¹, Donato A. G. Aranda¹

¹ Escola de Química/UFRJ, GREENTEC- Laboratório de Química Verde e Bioenergia –,
LADEQ, Sala 215, Centro de Tecnologia. CEP:21949-900
rafaeldesmonteiro@yahoo.com.br

Resumo – Neste trabalho estudou-se a obtenção do biodiesel pela esterificação de ácido graxo de palma com metanol e etanol, utilizando catalisador heterogêneo à base de nióbio. A implementação da química quântica possibilitou uma análise conformacional e a distribuição de cargas das espécies envolvidas na reação, a fim de que se pudesse inferir na reatividade dos sistemas estudados neste trabalho. A atividade para esterificação metílica foi superior à etílica nas condições empregadas. A modelagem cinética utilizando o formalismo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson descreveu bem o comportamento da reação dos ácidos graxos com metanol. Já a reação com etanol foi bem ajustada apenas através de modelo homogêneo com ordem zero para o álcool e 1,3 para o ácido graxo.

Palavras-Chave: Biodiesel; esterificação; catalisadores de nióbio.

Abstract – The study of this paper was production of Biodiesel by esterification of palm oil fatty acids with methanol and ethanol using niobium based heterogeneous catalysts. The implement of quantum chemistry made possible the conformational analysis and charge distribution of reactional compounds in order to infer on reactivity of the systems studied in this work. Catalytic activity using methanol was better as compared to ethanol in the experimental conditions. Kinetics modeling using Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson models was successful applied in the methanol esterification. In the case of ethanol, just homogeneous model produced good adjustment with zero order to alcohol and 1.3 to the fatty acids.

Keywords: Biodiesel, esterification, Niobium catalysts.

1. Introdução

Após a primeira crise de petróleo (década de 70), o óleo diesel foi considerado “combustível social” sendo estabelecido para ele um menor preço por unidade de energia. O resultado foi uma migração de veículos pesados inteiramente para o ciclo diesel. Em decorrência disso, o consumo anual de óleo diesel no Brasil foi de aproximadamente 41 milhões de m³ (2004), e representa 38 % do barril de petróleo processado no Brasil. Cerca de 80 % do consumo correspondem ao setor de transportes, particularmente rodoviário, onde o diesel representa cerca de 94 % do consumo total, se considerado o setor de transporte rodoviário coletivo. O Brasil apresenta uma das maiores demandas relativas de diesel do mundo (ANP, 2004; Mattos, 2001).

Até 2003, o Brasil produzia 85 % do diesel consumido, sendo o restante importado, o que correspondia à cerca de seis bilhões de litros, sem considerar o óleo diesel proveniente do refino do petróleo importado (Mattos, 2001). Em 2003, enquanto o país sofria os efeitos da forte crise econômica ocorrida por ocasião das eleições do ano anterior, houve uma redução do consumo de óleo diesel de cerca de 3 %, que resultou em uma redução das quantidades importadas do combustível para o patamar de quatro bilhões de litros.

Paralelamente à demanda interna pelo diesel, novos mecanismos internacionais foram estabelecidos para o controle de emissões dos gases do efeito estufa a partir do protocolo de Kyoto. Ao contrário do monóxido de carbono, ou dos gases associados à chuva ácida, as emissões de CO₂ e de alguns outros gases (metano, por exemplo) não representam um sério problema de poluição local. Contudo o aumento na sua concentração pode criar uma série de problemas cuja dimensão e complexidade não estão ainda bem claras, mas requerem ações imediatas para evitar a

possibilidade de catástrofes futuras, sendo associados por grande parte da comunidade científica ao chamado efeito estufa.

O biodiesel, composto de ésteres de ácidos graxos, é um combustível alternativo obtido a partir de fontes biológicas renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais. Em relação ao diesel proveniente do petróleo (petrodiesel), o biodiesel é um combustível ambientalmente limpo, pois reduz as emissões de poluentes atmosféricos e material particulado, além de ser biodegradável e atóxico. Por apresentar propriedades físico-químicas semelhantes ao petrodiesel, o biodiesel pode ser usado diretamente no motor sem maiores modificações mecânicas ou gastos em manutenção.

O biodiesel pode ser produzido a partir de uma série de plantas oleaginosas, como soja, girassol, canola, colza, mamona, amendoim, dendê e algodão. Existem quatro formas clássicas de obtenção de biodiesel a partir dos triglicerídeos (Ma, e Hannab, 1999): uso direto dos óleos vegetais, microemulsões, craqueamento térmico (pirólise) e transesterificação.

O processo mais utilizado para a obtenção do biodiesel é a transesterificação dos triglicerídios com um álcool, formando ésteres, que constituem o combustível, e glicerol.

Nesse processo são usados álcoois, especificamente metanol e etanol. O metanol é o mais utilizado devido a seu baixo custo e alta polaridade. Normalmente o álcool é utilizado em excesso a fim de deslocar o equilíbrio para um máximo rendimento de éster. A reação pode ser catalisada por bases (NaOH, KOH, carbonatos ou alcóxidos), ácidos (HCl, H_2SO_4 e ácidos sulfônicos) ou enzimas (lipases). A catálise básica homogênea é a mais empregada comercialmente.

Após a transesterificação, os produtos são uma mistura de ésteres, glicerol, álcool, catalisador e tri-, di- e monoglicerídios. O excesso de álcool é recuperado por destilação e o glicerol separado por decantação ou centrifugação. O éster é purificado por lavagem. O éster obtido resulta numa significativa redução da viscosidade, enquadrando-se dentro da especificação do óleo diesel, com elevados índices de cetano.

Kawahara e Ono (1978), destacaram a importância de uma etapa de pré-esterificação para remoção de resíduos de ácidos graxos livres e impurezas, como fosfolipídios e polipeptídios, dos óleos e gorduras. No processo proposto, os ácidos graxos livres são esterificados com um álcool, preferencialmente metanol, adicionado em quantidade superior a sua solubilidade no óleo, na presença de um catalisador ácido (H_2SO_4 ou ácido para-tolueno sulfônico), com temperatura entre 60 e 120°C. As impurezas ficam dissolvidas na camada alcoólica e assim podem ser facilmente removidas do óleo ou gordura. O óleo assim refinado é então submetido a uma transesterificação convencional, com catálise básica. A pré-esterificação reduz a quantidade de catalisador básico a ser usado e limita a saponificação, aumentando o rendimento de ésteres. Segundo Basu *et al.* (1996), a etapa de pré-esterificação pode ser eliminada, mesmo para cargas com alto teor de ácidos graxos livres, utilizando-se como catalisador uma mistura de acetato de bário e acetato de cálcio, que não provoca a formação de sabões. Nesse caso a transesterificação deve ser conduzida preferencialmente com metanol anidro, em temperatura entre 200 e 250°C por cerca de 3 h, seguido de resfriamento até cerca de 63°C. A mistura de ésteres obtida apresentou teor de acidez inferior a 0,8% em peso, mesmo com cargas com 50% de ácidos graxos livres.

O esforço de transformar ácidos graxos livres é justificado porque, a presença destes, está geralmente associado à matérias-primas graxas de baixo valor agregado, como borras provenientes dos refinamentos de óleos vegetais. Permite-se assim a geração de ésteres de ácidos graxos a um custo competitivo com o diesel de petróleo e outros insumos da indústria petroquímica. Adicionalmente, a utilização de catalisadores heterogêneos minimiza os custos de separação e purificação, trazendo ainda maior atratividade a esse processo.

O presente trabalho refere-se a um processo de catálise heterogênea para produção de biodiesel recentemente patenteado pela UFRJ e empregado pela empresa Agropalma S.A., em Belém-PA. Nesse processo, objetiva-se a transformação eficiente ácidos graxos presentes na borra da palma em ésteres metílicos ou etílicos. Um estudo cinético comparativo entre o metanol e o etanol é descrito em presença de um dos catalisadores comerciais utilizados na planta industrial (Aranda e Antunes, 2004a,b; Aranda *et al.*, 2003).

2. Experimental

2.1. Materiais

Para a produção do biodiesel foram utilizados ácidos graxos de palma (cedido pela Agropalma S.A.), metanol anidro e etanol anidro (Tedia). O catalisador heterogêneo comercial estudado foi o pentóxido de nióbio fornecido pela CBMM (HY-340) sob a forma de pó.

2.2. Reação de Esterificação

O óxido de nióbio foi previamente calcinado a 300°C por 2h para remoção de água e outras impurezas, de acordo com as instruções do fabricante.

O processo foi realizado em um reator tipo autoclave de aço inoxidável (Parr 4842) com 600 mL de capacidade e equipado com um agitador mecânico, um controlador indicador de temperatura e um indicador de pressão. Para as reações de esterificação foram adicionados ao reator 307g de ácido graxo e 149 mL de metanol. Antes do início do experimento, o catalisador (2%) era adicionado ao álcool. Essa mistura era, então, aquecida com o reator fechado, sob agitação de 500 rpm, até a temperatura de 130°C (cerca de 40 min até a sua estabilização). Experimentos preliminares mostraram que velocidades de agitação superiores a 300 rpm não produzem modificação nas curvas cinéticas. O tempo

de reação para todas as corridas foi de 60 minutos contados após a temperatura ter estabilizado. Foram retiradas alíquotas de 1,0 mL nos seguintes tempos de reação: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45 e 60 min.

Para as reações de esterificação com etanol foram adicionados ao reator 307g de ácido graxo e 215 mL de álcool. As demais etapas do procedimento foram idênticas às descritas acima.

A conversão foi acompanhada pela acidez do meio reacional, conforme a norma ASTM D664. Para a determinação da acidez, 0,5 g de cada alíquota foi dissolvida em 50 mL de etanol e titulada utilizando uma solução de 0,25 mol/L de NaOH e fenolftaleína como indicador, segundo prescrito pela norma americana ASTM D664.

2.3. Materiais

A estimação dos parâmetros cinéticos foi realizada utilizando-se o software Statistica (modelo de cinética heterogênea) e o pacote Estima (Pinto et al., 1993), desenvolvido em Fortran (modelo homogêneo).

A modelagem molecular dos ácidos graxos foi realizada utilizando-se o pacote Titan 1.0 fornecido pela Wavefunction Inc. Foram empregados métodos de funcional de densidade (BP) com base 6-31G**.

3. Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta as estruturas otimizadas do ácido palmítico (45%, p/p) e oléico (46%, p/p), alguns dos principais componentes do ácido graxo de palma protonados ou não.

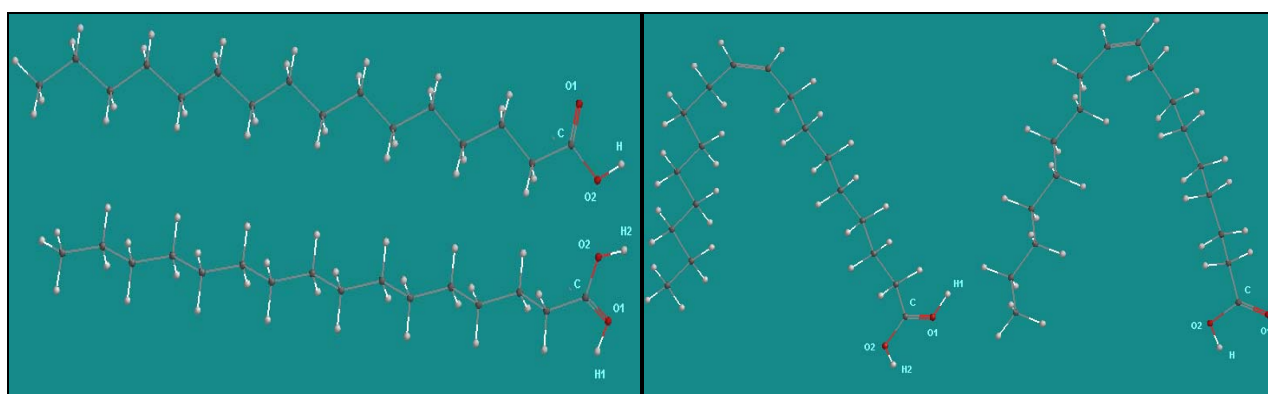


Figura 1. Ácido palmítico e a respectiva espécie protonada (esquerda); Ácido oleico e respectiva espécie protonada (direita).

A Tabela 1 apresenta a distribuição de cargas calculadas pelo método de Mulliken, implementado no pacote computacional Titan (módulo BP) para os ácidos palmítico e oleico.

Tabela 1. Cargas (em 100*carga do elétron):

Ácido Palmítico				Ácido Oleico			
Espécie Neutra		Espécie Protonada		Espécie Neutra		Espécie Protonada	
Átomo	Carga	Átomo	Carga	Átomo	Carga	Átomo	Carga
C	0,785	C	0,869	C	0,781	C	0,845
O1	-0,572	O1	-0,599	O1	-0,569	O1	-0,607
O2	-0,692	O2	-0,569	O2	-0,695	O2	-0,577
H	0,494	H1	0,554	H	0,494	H1	0,550
		H2	0,548			H2	0,544

A energia de protonação de cada espécie foi calculada de acordo com a seguinte expressão:

$$E_{\text{protonação}} = |E_{\text{espécie protonada}} - E_{\text{espécie neutra}}| \quad (1)$$

A Tabela 2 apresenta os valores de energia de protonação. Tanto os valores observados para as cargas atômicas quanto os valores calculados para as energias de protonação mostram que não há grandes diferenças de reatividade intrínseca para ambos ácidos graxos. Vale dizer que a análise conformacional apresentada pelo ácido oleico pode resultar em problemas de difusão no interior dos poros de catalisadores microporosos. Todavia, esse não é o caso dos catalisadores à base de ácido nióbio utilizados nesse estudo.

Tabela 2. Energias de protonação.	
Ácido	Energia de protonação
Ácido Oléico	215,6
Ácido Palmítico	212,2

O principal aspecto abordado neste trabalho tratou da influência do tipo de álcool utilizado na reação. Os resultados apresentados na Figura 2 foram obtidos usando metanol, também o mais utilizado na literatura. Entretanto, o Brasil é o maior produtor mundial de etanol, tendo ainda como vantagem o fato desse biocombustível ser 100% renovável. Surge o interesse em desenvolver processos de obtenção de biodiesel a partir do mesmo. A Figura 2 apresenta os resultados obtidos na presença e na ausência de 2% de catalisador de nióbio p/p para ambos os álcoois.

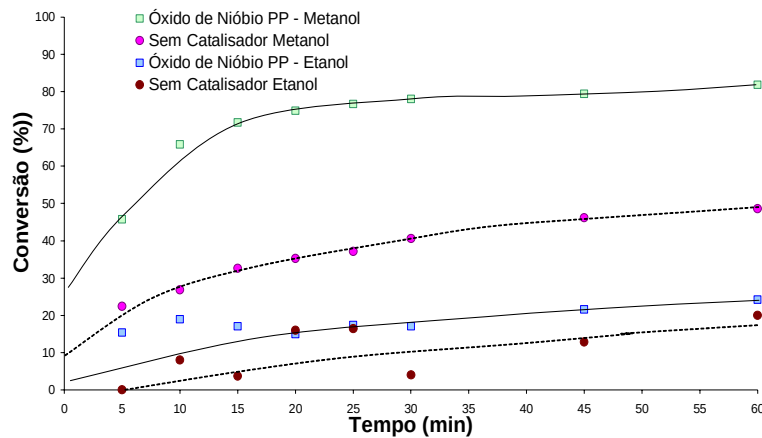


Figura 2. Efeito do Álcool.

Segundo Ma e Hannab (1999), em geral, as reações com etanol possuem rendimentos mais baixos que as reações utilizando metanol e os resultados obtidos confirmaram esse aspecto para os catalisadores aqui estudados. Também se observa que essa queda é mais drástica ainda com catalisador à base de nióbio.

Assim, a atividade catalítica dos catalisadores heterogêneos é muito dependente do tipo do álcool: para cadeias lineares a atividade diminui com o aumento da cadeia, provavelmente relacionado à polaridade do álcool, o que reduz a produção de biodiesel (Mbaraka et al., 2003; Abeu et al., 2004).

De posse dos resultados apresentados na Figura 2, foi realizado um estudo cinético, a fim de se determinar quais constantes cinéticas sofrem influência do álcool utilizado, bem como da presença de catalisador.

A resolução do problema pelas equações de Hougen-Watson podem ter várias dificuldades: estas equações são geralmente não-lineares, e o número de constantes é grande. Por isso, utilizou-se o software Statistica versões 5.0 e 5.5 para a otimização e solução das equações.

Para o desenvolvimento do modelo cinético, a reação de esterificação de ácido graxo com metanol foi descrita da seguinte forma, onde A, B, R e S correspondem, respectivamente, ao ácido graxo, ao álcool, ao éster e a água:



$$(-r_A) = \frac{(\text{fator cinético}) (\text{fator motriz})}{(\text{termo de adsorção})^n} \quad (3)$$

Para a obtenção da expressão da taxa de reação em relação ao tempo, foi utilizada a equação 3. Os termos cinético, potencial e de adsorção foram obtidos das tabelas de grupos das equações cinéticas para reações sobre catalisadores sólidos, segundo Yang e Hougen (Yang e Hougen, 1950; Fogler, 1992). Considerando que não existem produtos no início da reação, ou seja, que $C_{R0} = C_{S0} = 0$, que não ocorre dissociação de A, e fazendo as devidas simplificações, foi obtida uma equação de taxa como função de conversão, com diferentes constantes k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , k_5 e k_6 . Esta equação foi rearranjada, ficando com a seguinte forma:

$$(-r_A) = \frac{k_1 + k_2 X_A + k_3 X_A^2}{k_4 + k_5 X_A + K_6 X_A^2} \Rightarrow \frac{dX_A}{dt} = \frac{k_1 + k_2 X_A + k_3 X_A^2}{k_4 + k_5 X_A + K_6 X_A^2} \Rightarrow dt = \frac{k_4 + k_5 X_A + K_6 X_A^2}{k_1 + k_2 X_A + k_3 X_A^2} dX_A \quad (4)$$

Integrando-se analiticamente a equação (4), utilizando-se o software Maple, foi encontrada a seguinte expressão, com outras constantes $K_1, K_2, K_3, K_4, K_5, K_6$ e K_7 :

$$t = K_1 X_A + K_2 \ln(K_3 + K_4 X_A + K_5 X_A^2) + \frac{K_6}{K_7} \arctan\left(\frac{k_4 + 2k_5 X_A}{k_7}\right) \quad (5)$$

Onde:

$$K_1 = (K_R + K_S - K_A - K_B) / (1 - 1/K) k K_A K_B$$

$$K_2 = (K_R + K_S - K_A - K_B) [1 + K_A C_{A0} + K_B C_{B0} + (C_{A0} + C_{B0})(K_R + K_S - K_A - K_B)/(2 - 2/K)] / (1 - 1/K) k K_A K_B C_{A0}$$

$$K_3 = k K_A K_B C_{A0} C_{B0}$$

$$K_4 = k K_A K_B C_{A0} (C_{A0} + C_{B0})$$

$$K_5 = (1 - 1/K) k K_A K_B C_{A0}^2$$

$$K_6 = 2 (1 + K_A C_{A0} + K_B C_{B0})^2 + 2 (C_{A0} + C_{B0}) (1 + K_A C_{A0} + K_B C_{B0})(K_R + K_S - K_A - K_B)/(1 - 1/K) -$$

$$C_{A0} C_{B0} (C_{A0} + C_{B0})^2 (K_R + K_S - K_A - K_B)^2 / (1 - 1/K)^2$$

$$K_7 = k K_A K_B C_{A0} [4 C_{A0} C_{B0} (1 - 1/K) - (C_{A0} + C_{B0})^2]^{1/2}$$

Os parâmetros K_1 a K_7 foram estimados e seus valores estão na Tabela 3. Os ajustes considerando a reação superficial com etapa controladora foram sempre melhores do que a adsorção ou dessorção. Portanto, os dados da Tabela 3 consideram a reação superficial como etapa controladora do processo.

Na Figura 3, estão mostrados os gráficos nos quais é feita uma comparação entre os valores preditos (estimados) e os observados (medidos). Em cada gráfico, também está plotada a reta $y = x$. Quanto mais próximo da reta estiverem os pontos, melhor o ajuste dos dados ao modelo.

Tabela 3. Parâmetros Estimados

	Metanol	Etanol
K1	10,624	42,025
K2	-253,55	-501,243
K3	0,0304	1,3313
K4	1,9549	-0,0976
K5	0,1491	0,0165
K6	4,6394	35,7885
K7	0,0082	-0,1466

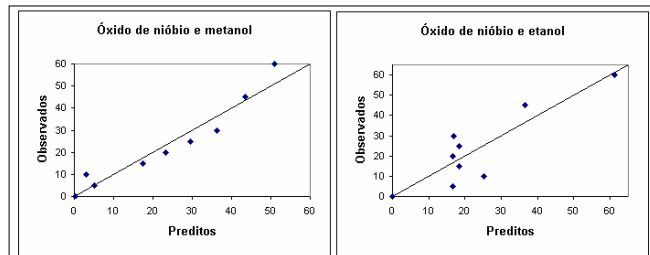


Figura 3. Comparação entre valores medidos e estimados para os álcoois

A partir desta figura, pode-se observar bons ajustes no caso em que foi utilizado metanol, e ajustes menos satisfatórios no caso do etanol.

Para este último, lançou-se mão de um modelo homogêneo, utilizando-se a seguinte equação:

$$(-r_A) = k C_A^\alpha C_B^\beta = C_{A0} \frac{dX_A}{dt} \quad (6)$$

Com as curvas cinéticas, calcula-se o valor das derivadas temporais da conversão para cada ponto.

Foi desenvolvida, em linguagem FORTRAN, uma rotina (ESTIMA) para a obtenção simultânea dos parâmetros cinéticos k , α e β (Pinto et al., 1993). Entrando com os valores de C_A , C_B e $(-r_A)$, os dados de saída são os parâmetros que desejamos estimar.

O ESTIMA também fornece, junto com os valores dos parâmetros cinéticos, a matriz dos coeficientes de correlação. Os valores dos termos obtidos nesta matriz foram, em geral, superiores a 0,97, indicando uma boa proximidade entre o modelo e os dados experimentais.

Na Tabela 4, temos apresentados os valores estimados dos parâmetros cinéticos.

Tabela 4. Parâmetros Estimados – Modelo Homogêneo.

Álcool	K	a	B
Etanol	0,792	1,315	0,00012

Observa-se ordem praticamente zero para o metanol, e ordem aproximadamente 1,3 para o ácido graxo. A reação de esterificação entre os ácidos graxos de palma e o etanol ocorre praticamente apenas na fase homogênea e não na superfície do ácido nióbio. Esse resultado explica o mau desempenho da reação etílica sobre esse tipo de catalisador. A reação com metanol, pelo contrário, apresentou um bom ajuste na modelagem de cinética heterogênea. Como a reação ocorre com o metanol, o problema não pode ser atribuído aos ácidos graxos. Uma possível explicação seria a maior interação com a água apresentada pelo etanol, interação essa capaz de formar um azeótropo, o que não ocorre entre o metanol e a água. Os sítios ativos do ácido nióbio na verdade são oriundos de moléculas de água que geram hidroxilas e íons H^+ na superfície. Esses sítios parecem ser atacados e removidos pelo etanol, perdendo sua força inerente ao balanço de cargas na superfície do óxido de nióbio.

4. Conclusões

Apesar das significativas diferenças conformacionais entre o ácido palmítico e o ácido oléico, principais componentes dos materiais graxos da palma, não se observou alteração significativa na cinética de esterificação devido a essas espécies nas condições empregadas.

O tipo de álcool usado no processo se mostrou determinante para se alcançar bons rendimentos. Nas mesmas condições operacionais, a produção de ésteres etílicos é inferior à produção de ésteres metílicos. A modelagem cinética mostra um comportamento compatível com o formalismo de Hougen-Watson-Langmuir-Hinshelwood para a esterificação metílica sobre catalisador à base de nióbio. Já a reação com etanol foi modelada apenas por um mecanismo homogêneo. Possivelmente, os sítios ácidos ativos presentes na superfície da nióbia são removidos pelo etanol, sob a força motriz da formação do azeótropo etanol-água.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a CBMM pela doação dos catalisadores utilizados neste estudo e ao aluno de mestrado Rafael Thomaz Pergentino dos Santos pelo apoio nesse trabalho.

6. Referências

- ANP- Anuário Estatístico Brasileiro de Petróleo e Gás Natural. Rio de Janeiro. http://www.anp.gov.br/conheca/anuario_estat.asp, 2002.
- MATTOS, L. B. R. Gás Natural Veicular. Transporte Sustentável: Alternativas para Ônibus Urbanos, COPPE - UFRJ, 2001.
- MA, F., HANNA, M. Bior. Tech., v. 70, p. 1-15, 1999.
- KAWAHARA, Y., ONO, T. Chem. Abstr., 554, 167, 1978.
- BASU, H., NORRIS, M. Chem. Abstr., 554, 167, 1996.
- ARANDA, D. A. G., ANTUNES, O. A. C. PI0301103-8, 2004(a)
- ARANDA, D. A. G., ANTUNES, O. A. C. WO2004096962, 2004(b)
- ARANDA, D. A. G., ROSA, L. P., OLIVEIRA, L. B., COSTA, A. O., PIMENTIERA C. A. P., MATTOS L. B. R., HENRIQUES, R. M., MOREIRA, J. R. Geração de Energia a partir de Resíduos do Lixo e Óleos Vegetais: Fontes Renováveis de Energia no Brasil. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2003.
- ARANDA, D. A. G., MONTEIRO, N. Jr., VIEIRA, E. C., OLIVEIRA, L. B., ROSA L. P., LIBARDI, F. S., FAGUNDES, M. V. M. Biodiesel from Domestic Sewage Free Fatty Acids. In: II International Symposium Green Chemistry, Poitiers, França, maio, 2003.
- PINTO J. C., MONTEIRO, J. L., LOBÃO, M. W., NORONHA, F. B., SANTOS, T. J. ESTIMA: Um pacote computacional para estimação de parâmetros e planejamento de experimentos. Relatório Técnico, COPPE/UFRJ, 1993.
- MBARAKA, I. K., RADU, D. R., LIN, V. S. Organosulfonic Acid Functionalized Mesoporous Silicas for the Esterification of Fatty Acid. J. Catal., v. 219, p. 329-336, 2003.
- ABREU, F. R., LIMA, D. G., HAMÚ, E. H. Utilization of Metal Complexes as Catalysts in the Transesterification of Brazilian Vegetable Oils with Different Alcohols. J. Molec. Catal. A, v. 209, p.29-33, 2004.
- YANG, K. H., HOUGEN, O. A. Chem. Eng. Prog., v. 46, p. 146, 1950.
- FOGLER, H. S. Elements of Chemical Reaction Engineering, 2ª Ed., 1992.
- Norma ASTM D664. Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. Designation 177/96.