

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

CRISLAINE FABIANA BERTOLDI

**ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO OLEICO E ESTEÁRICO
EMPREGANDO CATÁLISE EM MEIO HOMOGÊNEO E
HETEROGÊNEO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2015

CRISLAINE FABIANA BERTOLDI

**ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DOS ÁCIDOS GRAXOS OLEICO
E ESTEÁRICO EMPREGANDO CATÁLISE EM MEIO HOMOGÊNEO E
HETEROGÊNEO**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

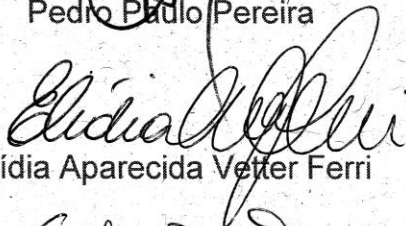
Orientador: Prof. Ms. Pedro Paulo Pereira.
Co-orientador: Prof. Dr. Leandro Zatta

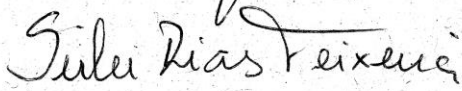
TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **Esterificação metílica dos ácidos graxos oleico e esteárico empregando catálise em meio homogêneo e heterogêneo** foi considerado **APROVADO** de acordo com a ata da banca examinadora N° 5.1.2015-B de 2015.

Fizeram parte da banca os professores.


Pedro Paulo Pereira


Elídia Aparecida Vetter Ferri


Sirlei Dias Teixeira

AGRADECIMENTOS

A meus pais, irmãs e a meu sobrinho, por me guiarem e acreditarem em mim. Tem uma parte de vocês aqui.

Ao meu orientador Pedro Paulo Pereira pela paciência, ensinamentos e conselhos dados para que este trabalho fosse realizado.

Ao meu co-orientador Leandro Zatta, agradeço por todos os ensinamentos, experiências passadas, o apoio e dedicação para a concretização deste trabalho.

Ao meu namorado Michel Fonseca, agradeço por estar sempre ao meu lado, por me dar conselhos e principalmente por me dar forças para continuar sempre em frente.

Aos meus queridos amigos Anne Caroline Belusso e Renato Vedana de Moura pela grande amizade construída e por me acompanharem durante esta etapa e ao longo da graduação.

A minha querida amiga e confidente Eliziani Frarão a qual convivi estes quatro anos e me ensinou inúmeras coisas as quais levarei sempre comigo.

Agradeço também ao Departamento de Química e a Roberta Roncatti, técnica responsável pelo LAQUA, por ceder o espaço físico e elementos necessários para que a conclusão deste trabalho fosse possível.

MEU MUITO OBRIGADA A TODOS!

RESUMO

BERTOLDI, Crislaine Fabiana. Esterificação Metílica do Ácido Oleico e Esteárico Empregando Catálise em Meio Homogêneo e Heterogêneo. 2015. 36 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2015.

O presente trabalho teve como objetivo obter monoésteres alquílicos (biodiesel) a partir do processo de esterificação metílica dos ácidos graxos oleico e esteárico aplicando catálise em meio homogêneo e heterogêneo. Para a catálise homogênea, as conversões obtidas demonstraram a influência da insaturação presente no ácido oleico. Assim, maiores conversões foram obtidas quando da utilização do ácido sulfúrico como catalisador, superando os teores obtidos nas mesmas condições para o ácido clorídrico no ácido oleico. Para as esterificações com o ácido esteárico, obteve-se conversões a ésteres muito próximas quando do emprego dos ácidos sulfúrico e clorídrico como catalisadores. A utilização do ácido fosfórico, em ambos os ácidos graxos, não alcançou valores expressivos na conversão. Para o teste da influência do grau de ionização, número de hidrogênios ionizáveis e a concentração do ácido (reagente analítico) utilizado como catalisador, evidenciou que, igualando as quantidades de íons H^+ dos diferentes ácidos, as conversões tornam-se semelhantes. Para a catálise em meio heterogêneo, as conversões obtidas para o ácido esteárico foram maiores àquelas obtidas para o ácido oleico. Além disso, foi possível observar um decréscimo na conversão quando comparadas as reações de esterificações do ácido oleico e esteárico, sugerindo a influência do impedimento estérico quando da interação da molécula do ácido oleico com a superfície do catalisador. A partir dos dados obtidos, vale destacar que os catalisadores baseados em argilominerais ativados têm grande potencial para serem utilizados em reações de esterificação na produção de ésteres metílicos sob condições reacionais brandas.

Palavras-chave: Argilomineral. Catálise. Ácidos Graxos.

ABSTRACT

Bertoldi, Crislaine Fabiana. *Esterification methylic of fatty acids oleic and stearic employing catalysis in homogeneous e heterogeneous medium*. 2015. 36 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2015.

The present work aimed to obtain monoesters alkyl esters (biodiesel) from the process of methyl esterification of fatty acids oleic and stearic acids with Catalysis in homogeneous and heterogeneous medium. For homogeneous catalysis, conversions obtained demonstrated the influence of the unsaturation present in oleic acid. Thus, higher conversions were obtained when using sulfuric acid as a catalyst, surpassing the levels obtained under the same conditions to the hydrochloric acid in oleic acid. To the esterifications with the stearic acid, esters conversions obtained very close when the employment of sulfuric and hydrochloric acids as catalysts. Use of phosphoric acid in both fatty acids did not reach significant values in the conversion. In the test of the influence of the degree of ionization, number of ionizable hydrogens and acid concentration (analytical reagent) used as catalyst, showed that equaling the amount of H⁺ ions of different acids to conversions become similar. For Catalysis in heterogeneous medium, conversions obtained for the stearic acid were greater to those obtained for oleic acid. In addition, it was possible to observe a decrease in conversion when compared the reactions of esterifications of oleic acid and stearic acid, suggesting the influence of steric hindrance when the interaction of oleic acid molecule with the surface of the catalyst. From the data obtained, it is worth noting that the clay-based catalysts activated have great potential to be used in esterification reactions in the production of methyl esters under mild reactional conditions.

Keywords: Clay. Catalysis. Fatty Acids.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Potencialidade brasileira para a produção de biodiesel.	14
Figura 2. Representação do processo de transesterificação.....	15
Figura 3. Reação de esterificação.....	17
Figura 4. Mecanismo de reação de esterificação de um ácido graxo com metanol. .	19
Figura 5. Estrutura do ácido graxo oleico cis.....	20
Figura 6. Estrutura do ácido graxo esteárico.....	21

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Índice de acidez dos ácidos graxos oleico e esteárico.	24
Tabela 2. Conversão do branco da reação para os ácidos graxos oleico e esteárico.	25
Tabela 3. Conversão dos catalisadores homogêneos para os ácidos graxos oleico e esteárico.	25
Tabela 4. Conversão da esterificação do ácido graxo oleico considerando a mesma concentração dos catalisadores.	26
Tabela 5. Resultados obtidos da esterificação do ácido graxo oleico com diferentes classes de catalisadores.	27
Tabela 6. Resultados obtidos da esterificação dos ácidos graxos oleico e esteárico, utilizando catalisadores da classe SWY.	28

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVO GERAL	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3 REFERENCIAL TEÓRICO	13
3.1 BIODIESEL	13
3.2 SETOR ECONÔMICO.....	14
3.3 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	15
3.3.1 Transesterificação	15
3.3.2 Esterificação.....	16
3.3.2.1 Esterificações catalisadas em meio homogêneo.....	17
3.3.2.2 Esterificações catalisadas em meio heterogêneo	18
3.3.2.3 Mecanismo envolvido na reação de esterificação	18
4.3 MATÉRIA PRIMA	19
4.3.1 Ácido oleico	19
4.3.2 Ácido esteárico.....	20
4.3.3 Argilominerais como catalisadores.....	21
4 MATERIAL E MÉTODO	22
4.1 REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO	22
4.1.1 Reação de esterificação metílica do ácido oleico e esteárico	23
4.1.2 Determinação do índice de acidez	23
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5.1 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ DO ÁCIDO OLEICO E ESTEÁRICO	24
5.2 REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO	24
5.2.1 Conversões térmicas das reações de esterificação dos ácidos graxos oleico e esteárico.....	24
5.2.2 Esterificações catalisadas em meio homogêneo do ácido oleico e esteárico ..	25
5.2.4 Estudo prévio para esterificação com argilominerais	27
5.2.5 Esterificação em meio heterogêneo utilizando catalisador da classe swy para o ácido oleico e esteárico.....	28
5.2.6 Reuso de catalisadores com maior desempenho.....	29
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	31
REFERÊNCIAS	32

1 INTRODUÇÃO

O acréscimo dos preços dos combustíveis, o esgotamento das reservas fósseis, as crescentes mudanças climáticas e o aumento da demanda energética mundial são os principais fatores que impulsionaram as pesquisas sobre a produção dos biocombustíveis (ATADASHI et al 2013).

Um dos grandes destaques na discussão sobre biocombustíveis é a utilização de matérias-primas lignocelulósicas para produzir etanol ou o emprego de material graxo para a produção do biodiesel (DABDOUB, BRONZEL e RAMPIN, 2009).

Para ser considerado biodiesel, o combustível deve seguir alguns parâmetros de qualidade, os quais são determinados na Europa pela EN 14214 (*European Standards*), nos Estados Unidos da América são regulamentados pela ASTM 6751 D (*American Society for Testing and Materials*) e no Brasil, o órgão responsável é a ANP 07/2008 (Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis) (RUTZ e JANSSEN, 2006).

Legalmente, o biodiesel é definido no Brasil pela ANP como "combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e ou esterificação de matérias graxas" (BRASIL, 2012).

Além de ser considerado uma fonte alternativa de produção de energia, o biodiesel pode ser produzido a partir de óleos vegetais e gorduras de origem animal. As principais vantagens do combustível é sua biodegradabilidade, não toxicidade e baixa emissão de gases prejudiciais ao meio ambiente, ou seja, é ambientalmente correto, atuando como substituto direto ao diesel derivado do petróleo, podendo ser utilizado inteiramente no motor de ignição sem apresentar danos a longo prazo (MAA e HANNAB, 1999).

Atualmente são empregados diferentes métodos para a produção do biodiesel, dentre eles destacam-se a transesterificação, esterificação, craqueamento, hidrotreamento e transesterificação *in situ* (KHALIL, 2007), sendo a transesterificação o método mais utilizado (GARCIA, 2006). Contudo, ao passo que o substrato possui elevado teor de ácidos graxos livres, a transesterificação é dificultada, fazendo-se necessário um pré-tratamento do produto, a esterificação, o qual esterifica os ácidos graxos livres, diminuindo o índice de acidez na matriz graxa,

responsável pela reação de saponificação no meio reacional (VARGAS, SCHUCHARDTA e SERCHELIA, 1998).

Inúmeros são os estudos desenvolvidos a fim de aperfeiçoar a síntese do biodiesel seja buscando aprimorar suas propriedades físico-químicas ou rendimento reacional, explorando as variáveis que interferem no processo. Dentro do contexto de bioenergia, este trabalho tem como objetivo a produção de monoésteres alquílicos a partir da reação de esterificação metílica do ácido oleico e esteárico catalisada em meio homogêneo e heterogêneo, levantando dentro das condições utilizadas a influência da insaturação presente na matriz graxa, a diferença do índice de acidez dos ácidos graxos pré e pós catálise calculando as conversões obtidas.

Os ácidos oleico e esteárico foram escolhidos, uma vez que a partir de suas esterificações com o metanol é possível obter oleato de metila e estearato de metila, respectivamente, ambos comumente encontrados no biodiesel. A esterificação com metanol foi escolhida, pois, apesar de apresentar alta toxicidade, a reação com os ácidos graxos é assegurada e há uma maior facilidade na separação dos produtos formados.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir monoésteres alquílicos a partir do processo de esterificação dos ácidos graxos oleico e esteárico, aplicando catálise em meio homogêneo e heterogêneo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar o índice de acidez do ácido graxo (oleico e esteárico) antes e após o processo de esterificação, o que reflete na conversão à ésteres alquílicos;
- Verificar a influência da insaturação presente no ácido graxo;
- Realizar esterificações metílicas utilizando catálise em meio homogêneo;
- Verificar o potencial de esterificação dos ácidos graxos em catálise heterogênea, empregando catalisadores baseados em argilominerais.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 BIODIESEL

A primeira alusão sobre a substituição do óleo diesel em motor de ignição por óleo vegetal deu-se por volta de 1900, com Rudolf Diesel na exposição de Paris. Observou-se que a injeção direta do óleo no motor ou mesmo com a mistura óleo diesel/óleo vegetal possuía o inconveniente de não ocorrer a queima completa e de existir a formação de depósitos no motor, além do odor desagradável causado pela formação da acroleína (MARQUES, 2007), substância nociva à saúde (DANTAS, 2010).

Na exposição de Paris de 1900, a companhia Otto apresentou um motor movido a diesel que no momento foi operado com óleo de amendoim (KNOTHE, 2010). A principal ideia para a utilização do óleo partiu do governo francês, que possuía em estoque grande quantidade da oleaginosa, oriunda de colônias africanas. O desenvolvimento do motor Diesel deu-se por razões termodinâmicas com o objetivo de obter um maior potencial de conversão de calor gerado nas reações químicas durante a combustão, transformando em trabalho (RAMOS et al., 2011; KNOTHE et al., 2006).

A *ASTM D 6751* define biodiesel como “um combustível composto de ésteres mono-alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivado de óleos vegetais ou gorduras animais, designado B100 e que cumpra os requisitos da norma *ASTM 6751*” (BIODIESEL AMERICA’S ADVANCED BIOFUEL, 2014).

A partir do processo de transesterificação, a produção de biodiesel tornou-se viável e produtiva, pois o rendimento da reação mostrou-se elevado e neste processo não seria necessário a utilização de equipamentos avançados com custos onerosos, tornando o método mais simples, conseqüentemente com maior rentabilidade, podendo este ser utilizado diretamente no motor de ciclo diesel sem danos posteriores (DANTAS, 2010).

O Brasil possui uma grande diversidade de matérias-primas para a produção de biodiesel dentre elas a palma, babaçu, soja, girassol, amendoim e mamona

(BIODIESEL BRASIL, 2014). A Figura 1, apresenta um mapa contendo as regiões de produção destas espécies.

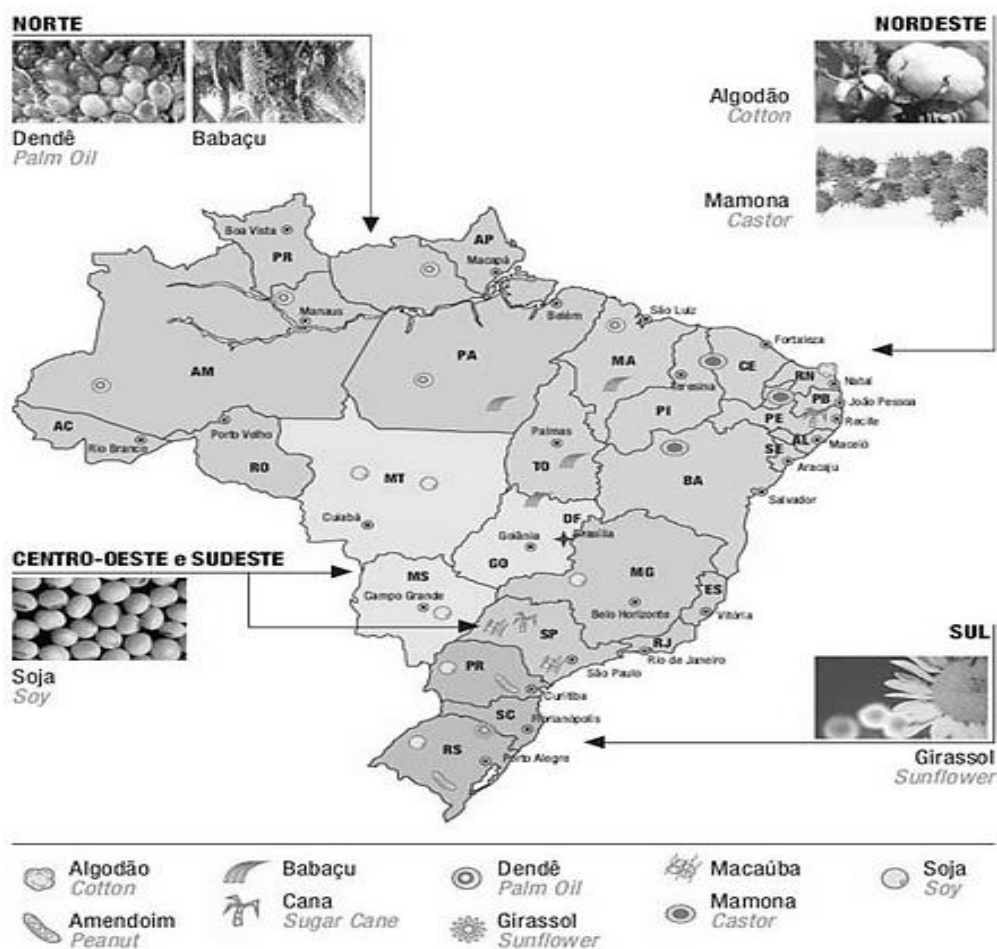


Figura 1. Potencialidade brasileira para a produção de biodiesel.
Fonte: BiodieselBrasil.

3.2 SETOR ECONÔMICO

Estudos apontam que o biodiesel será apresentado como uma estratégia de reduzir a dependência de óleos importados em diversas regiões, por melhorar as condições ambientais, ampliar a oferta de emprego no setor de manufaturamento e ser uma saída para produtos agrícolas com alto valor agregado. Neste ramo, a indústria passa por uma reformulação na qual novas tecnologias são testadas e

otimizadas para melhorar e aproveitar os benefícios que o biodiesel representa. Assim, a utilização do biodiesel, trata-se apenas de saber quanto o mercado irá crescer e quanto tempo levará para atingir tal crescimento (KNOTHE, et al., 2006).

3.3 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

3.3.1 Transesterificação

A transesterificação é o método mais utilizado para produzir biodiesel. Segundo Ghesti et al., (2012) “na transesterificação, as moléculas de triacilgliceróis encontradas no óleo, gordura animal ou vegetal, reagem com um álcool na presença de um catalisador para fornecer ésteres e glicerol”, reação representada na figura 2 (GHESTI et al., 2012).

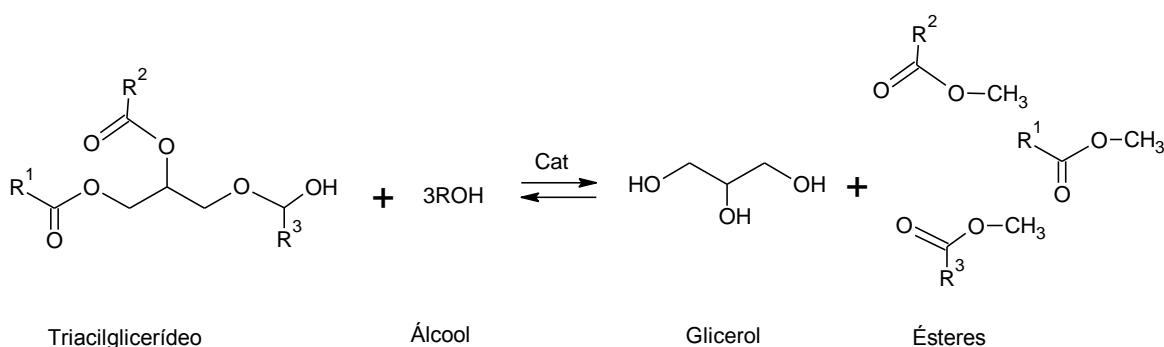


Figura 2. Representação do processo de transesterificação.
Fonte: Autoria própria.

O etanol no Brasil é o álcool mais utilizado na produção de biodiesel por possuir maior disponibilidade, sendo produzido através do processamento da biomassa da cana-de-açúcar, além de preços mais acessíveis. Logo, com a utilização do etanol o biodiesel produzido pode ser considerado inteiramente renovável (GHESTI et al., 2012), contudo, para o mercado exterior o uso do metanol torna-se mais vantajoso, pois apresenta menor custo e possui algumas propriedades

químicas que favorecem o processo, como maior velocidade de reação, maior facilidade na separação dos produtos formados, monoésteres alquílicos (biodiesel) e glicerina, e reduz o risco da formação de emulsões no meio reacional, entretanto apresenta elevado grau de toxicidade (ZATTA, 2013).

Usualmente na produção de biodiesel são utilizados hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de sódio (NaOH) como catalisadores em meio homogêneo. Estas espécies produzem o íon alcóxido *in situ*, o qual induz o ataque nucleofílico à carbonila do triglicerídeo. As quantidades frequentemente utilizadas destes catalisadores em processos industriais oscilam entre 0,4 e 1% do reagente (CORDEIRO, 2008).

A utilização de metais alcalinos em meio homogêneo se mostra satisfatório quando o óleo possui índice de acidez máximo de 1%, pois acima desta proporção a reação é afetada devido a formação de sabão no processo (BENEVIDES, 2011).

O emprego de ácidos como catalisadores na catálise em meio homogêneo apresenta algumas vantagens quando comparada a catálise em meio básico, pois o catalisador não é afetado pela presença de ácidos graxos livres e por consequência, a reação de saponificação não é beneficiada (ZATTA, 2013).

3.3.2 Esterificação

A produção de biodiesel é comumente realizada através da reação de transesterificação, entretanto para matérias-primas graxas com teores de ácidos graxos livres maiores de 1% esta reação se torna inviável por consumir grandes quantidades de catalisadores e por diminuir a conversão do produto em biodiesel devido a reação de saponificação a qual dificulta a separação das fases ao final do processo (GAN et al., 2010).

Buscando solucionar este problema, a esterificação torna-se uma alternativa eficaz, pois a reação consiste em converter os ácidos graxos livres, presentes na matriz graxa utilizando catalisador ácido, em ésteres e água (OLIVEIRA, SUAREZ e SANTOS, 2008), reação representada na figura 3 e em seguida a etapa de transesterificação pode ser realizada produzindo ésteres alquílicos por intermédio dos triglicerídeos remanescentes na matriz graxa (GERPEN, 2005).

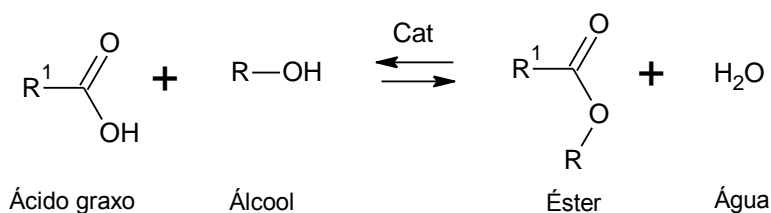


Figura 3. Reação de esterificação.
Fonte: Autoria própria.

Os catalisadores homogêneos de ácidos fortes utilizados na esterificação normalmente resultam em excelentes resultados, porém apresentam resíduos ao final do processo, provocando danos como corrosão às peças e dificuldade na separação das fases do biodiesel. Deste modo, a utilização de catalisadores heterogêneos apresentam maiores vantagens para tal finalidade (VIEIRA, 2011).

Na prática, os catalisadores ácidos sólidos se destacam principalmente por possuírem menor índice de corrosão, menor toxicidade, conseqüentemente diminuição nos problemas ambientais por eles gerados. Todavia, sua utilização requer condições de trabalho mais críticas quando comparadas a catálise homogênea, como aumento na temperatura e pressão (ZHANG et al., 2010).

A característica ácida do catalisador heterogêneo está diretamente relacionada ao número de sítios ácidos que o compõe, sendo esta particularidade responsável pela sua utilização em atividades catalíticas. Em relação a natureza dos sítios ácidos, há dois tipos: sítios de Brønsted e sítios de Lewis (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

3.3.2.1 Esterificações catalisadas em meio homogêneo.

Reações de esterificações podem ser realizadas sem a presença de um catalisador, porém a cinética da reação será extremamente lenta, o que torna necessário o uso de catalisadores ácidos o qual atuam como doadores de prótons para o ácido carboxílico. Alguns dos catalisadores homogêneos mais utilizados são ácidos minerais, como: ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido clorídrico (HCl), entre outros. A desvantagem deste processo é a miscibilidade com o meio reacional provocando

futuros problemas na separação das fases, além de ácidos fortes causarem danos aos equipamentos utilizados (Peng-Lim et al, 2013).

3.3.2.2 Esterificações catalisadas em meio heterogêneo

Catálise em meio heterogêneo vem ganhando destaque na produção de biodiesel devido a algumas vantagens significantes frente a catálises em meio homogêneo, principalmente pelo fato do catalisador ser separado facilmente do meio reacional através de centrifugação ou filtração, menor toxicidade e maior facilidade durante a manipulação do experimento (LILJA et al., 2002).

Muitos são os catalisadores sólidos utilizados na produção do biodiesel, como resinas de troca iônica (BOZ, DEGIRMENBASI E KALYON, 2015), aluminossilicato (argilominerais), zeólitas e óxidos mistos (CARMO et al, 2009). A principal característica destes materiais é a presença de sítios de Lewis e/ou de Brønsted que são responsáveis pela reação de esterificação (BRUM et al., 2011).

3.3.2.3 Mecanismo envolvido na reação de esterificação

Primeiramente o ácido graxo recebe um próton proveniente do catalisador ocorrendo na etapa 1. Na etapa 2, ocorre a formação de um composto tetraédrico intermediário originado do ataque do álcool ao grupo carbonila protonado, o que leva à perda de uma molécula de água e transferência de um próton ocasionando a formação de um éster, referente a etapa 3 demonstrada na figura 2 (STOFFEL et al., 1959).

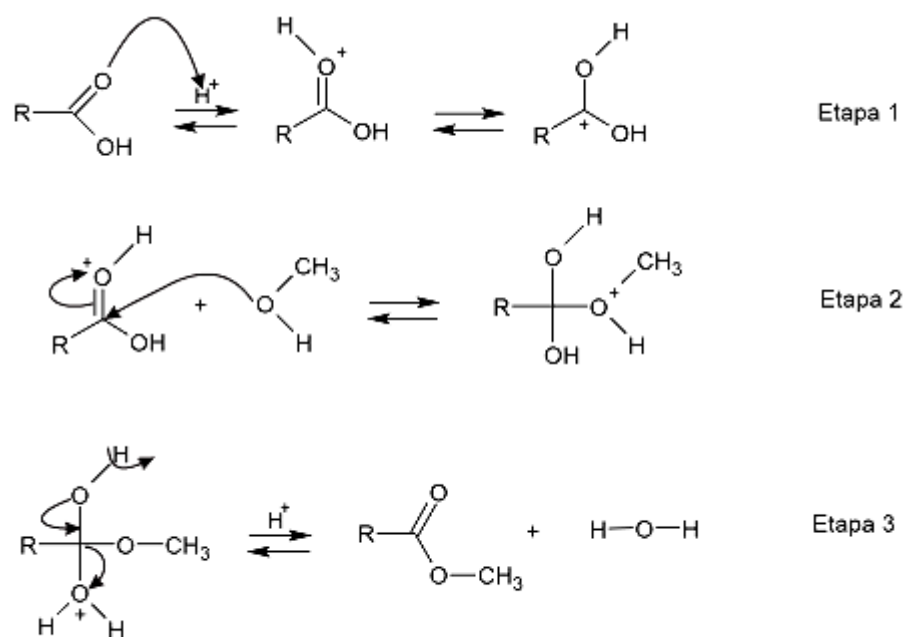


Figura 4. Mecanismo de reação de esterificação de um ácido graxo com metanol.
 Fonte: Autoria própria.

No processo, o excesso de álcool é de grande importância, pois na presença de água a formação do intermediário na etapa dois é desfavorecida pela grande capacidade da água de doar elétrons, logo, a reação de esterificação é prejudicada. Por isso o fato de diminuir ao máximo a quantidade de água no meio reacional (STOFFEL et al., 1959).

4.3 MATÉRIA PRIMA

4.3.1 Ácido oleico

O ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$), demonstrado na figura 5, é um dos principais componentes de muitos óleos vegetais (ARAUJO, 2006), composto da classe dos ácidos graxos insaturados e mais abundante entre eles. Sua insaturação está

localizada entre os carbonos 9 e 10, responsável por sua forma líquida em condições ambientes.

O ácido oleico pode ser encontrado em grandes proporções no óleo de oliva, excedendo valores de até 70%. Está presente também, em grandes concentrações, nos óleos vegetais de canola, gergelim, girassol, soja e de palma e em animais marinhos como bacalhau e tubarão (MERG, 2010).

Além de ser utilizado na esterificação com metanol produzindo oleato de metila, o qual é um componente existente no biodiesel (VIEIRA, 2011), o ácido oleico ainda é utilizado na dieta humana e é conhecido como ômega 9, considerado um ácido graxo essencial, já que o organismo não é capaz de sintetizá-lo e é crucial para o bom funcionamento do corpo humano (CAVAZANA et al., 2009).

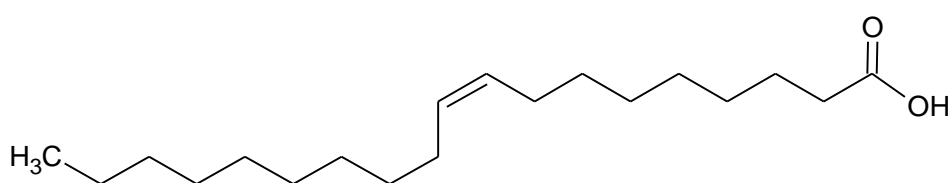


Figura 5. Estrutura do ácido graxo oleico cis.
Fonte: Autoria própria.

4.3.2 Ácido esteárico

O ácido esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$), conforme figura 6, é um ácido graxo saturado encontrado em diversos óleos vegetais, apresentando grande interesse comercial. Pode ser encontrado na cera da macaúba, nos óleos de palma, milho, soja, amendoim, entre outros (MARKLEY, 1960). O ácido é obtido através da hidrólise dos triglicerídeos ou hidrogenação de óleos vegetais (TECPAR, 2008).

Estudos recentes citam a utilização do ácido esteárico em esterificação metílica e etílica, tanto em meio heterogêneo ou homogêneo, para obtenção de ésteres os quais possuem características que se enquadram na resolução do biodiesel (SCROCCARO, 2014).

O ácido esteárico por ser saturado possui uma conformação linear, flexível no seu estado de menor energia, comparando com o ácido oleico que apresenta

dobramentos em sua estrutura pela presença das insaturações, assim lhe permite um ponto de fusão elevado pela maior interação entre as moléculas de ácidos graxos saturados (AGS), ao contrário do ácido oleico, que por possuir ligações duplas enfraquece as interações intermoleculares (CURI et al., 2002).

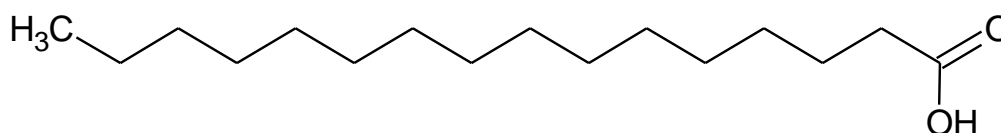


Figura 6. Estrutura do ácido graxo esteárico.
Fonte: Autoria própria.

4.3.3 Argilominerais como catalisadores

A utilização de argilominerais como catalisadores teve seu impulso com a crise mundial do petróleo em 1973, com o objetivo de diminuir a produção de resíduos gerados nas reações que utilizavam catalisadores ácidos. A aplicação dos argilominerais no Brasil se deu pela sua ampla disponibilidade e baixo custo, substituindo assim, materiais importados (SOUZA, 2012).

Argilominerais possuem ampla aplicação em inúmeros processos industriais, devido às propriedades que este material possui como elevada atividade catalítica, baixo custo, facilidade no manejo e estabilidade térmica em altas temperaturas (HART e BROWN, 2004).

Devido ao estudo da caulinita e haloisita, foi possível empregar estas espécies em esterificação de ácidos graxos, podendo ser aplicadas tanto *in natura* ou ativadas com ácido (ZATTA, 2010).

4 MATERIAL E MÉTODO

4.1 REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO

Para as reações foram utilizados como substratos: ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$ – SYNTH, 95%), esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$ – VETEC) e metanol (ALPHATEC 99,8%). Como catalisadores heterogêneos foram utilizados argilominerais modificados e caracterizados em trabalhos prévios, os quais foram baseados nos padrões fornecidos pela *American Clay Society* (ZATTA et al., 2012). Os catalisadores homogêneos utilizados na reação de esterificação foram o ácido sulfúrico (H_2SO_4 - EXÔDO, 96%), clorídrico (HCl – EXÔDO, 33%) e fosfórico (H_3PO_4 – NEON, 85%).

Os catalisadores heterogêneos, argilominerais BEI, STX, MMT e SWY ativados e tratados termicamente, foram previamente testados na esterificação do ácido oleico com o objetivo de apontar a classe que converteria maiores teores a ésteres metílicos para conseqüentemente, aprofundar o estudo e aplicar o material, na esterificação dos ácidos graxos oleico e esteárico.

As reações de esterificações foram conduzidas em balão de fundo chato, onde se conectou o balão a um condensador e o sistema foi colocado sobre chapa de aquecimento com agitador magnético. A reação ocorreu durante 2h em temperatura de refluxo do metanol. Após a reação, removeu-se o catalisador heterogêneo do meio por centrifugação e o catalisador homogêneo utilizando lavagens sucessivas com alíquotas de água destilada até atingir a neutralização da água de lavagem, e em seguida utilizou-se rotaevaporação com o objetivo de eliminar o metanol e a água remanescentes dos processos envolvidos. O catalisador heterogêneo foi lavado com um determinado volume de éter etílico e hexano até a total eliminação do óleo em sua superfície, logo após o material sólido foi encaminhado para estufa em temperatura de 150°C por 24h. Conseqüentemente, determinou-se o índice de acidez final de cada reação de esterificação e calculou-se as conversões alcançadas

4.1.1 Reação de esterificação metílica do ácido oleico e esteárico

A esterificação metílica dos ácidos oleico e esteárico utilizando álcool metílico foi direcionada na razão molar 1:12 (óleo:álcool), empregando 10% do catalisador heterogêneo e 5% para homogêneo referente a massa do óleo.

4.1.2 Determinação do índice de acidez

A conversão obtida das reações de esterificação do ácido oleico e esteárico foi determinada por titulação, obtendo o índice de acidez (I.A.) o qual é definido como a quantidade de hidróxido de potássio (mg) que será necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em cada grama da amostra (MORETTO e FETT, 1989).

O procedimento para determinar o índice de acidez dos ácidos graxos (oleico e esteárico) pré e pós esterificação resume-se em adicionar determinado volume de etanol na massa de ácido pesado até que o material esteja completamente solubilizado e em seguida adicionar 2 a 3 gotas do indicador fenolftaleína. Titular a solução com hidróxido de potássio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) padronizado até a mudança da coloração e anotar o volume. O cálculo para obter o índice de acidez é realizado a partir da equação 1.

$$\text{Valor da acidez} = \frac{M \times A \times F \times C}{S} \quad \text{Equação 1.}$$

Onde M indica a massa molar do KOH (g mol^{-1}), A o volume utilizado de solução padronizada na titulação, F o fator de correção KOH, C a concentração molar da solução padrão e S a massa da amostra (ZATTA, 2013).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ DO ÁCIDO OLEICO E ESTEÁRICO

Os índices de acidez dos ácidos antes das reações de esterificação foram obtidos por titulação em triplicata, realizando a média dos valores encontrados, demonstrados na tabela 1. Os valores obtidos foram necessários para determinar as conversões a ésteres nos processos catalisados que serão discutidos.

Tabela 1. Índice de acidez dos ácidos graxos oleico e esteárico.

Ácido Graxo	Índice de acidez (mg KOH g ⁻¹)
Oleico	219,25
Esteárico	238,29

Os valores para os índices de acidez dos ácidos estabelecidos na literatura são 196,92 e 195 mg KOH g⁻¹, para o ácido oleico e esteárico, respectivamente. É reportado ainda que os reagentes analíticos comercializados não apresentam pureza descrita no rótulo em relação ao ácido graxo citado, mas o frasco dos reagentes contém uma mistura de ácidos graxos com cadeia carbônica de tamanhos aproximados (CORDEIRO, 2008). Portanto, tal comportamento possivelmente justifica os valores de acidez dos ácidos graxos utilizados neste trabalho, os quais se apresentaram diferentes aos deparados na literatura.

5.2 REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

5.2.1 Conversões térmicas das reações de esterificação dos ácidos graxos oleico e esteárico.

A tabela 2 apresenta a conversão térmica obtida na esterificação dos ácidos oleico e esteárico sem a presença do catalisador (branco de reação).

Tabela 2. Conversão do branco da reação para os ácidos graxos oleico e esteárico.

Ácido Graxo	Conversão (%)
Oleico	13,88
Esteárico	11,82

Observando os dados da tabela 2, pode-se considerar que a diferença encontrada na conversão dos ácidos graxos oleico e esteárico na conversão térmica se deve a presença da ligação dupla na cadeia do ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$), respeitando o comportamento mencionado na literatura, o que confere maior polaridade à molécula por meio do efeito indutivo (JOELIANINGSIHA, TAMBUNANB E NABETANIC, 2014).

5.2.2 Esterificações catalisadas em meio homogêneo do ácido oleico e esteárico

Os resultados obtidos na esterificação em meio homogêneo utilizando ácido clorídrico, sulfúrico e fosfórico são mostrados na tabela 3.

Tabela 3. Conversão dos catalisadores homogêneos para os ácidos graxos oleico e esteárico.

Experimentos	Ácido Oleico	Ácido Esteárico
Catalisador	Conversão (%)	Conversão (%)
H ₂ SO ₄	94,95	95,81
HCl	86,27	95,42
H ₃ PO ₄	37,64	38,15

Em casa mol consumido na reação, 92% dos átomos de hidrogênio do ácido clorídrico são ionizáveis, enquanto que no ácido sulfúrico apenas 61% se ionizam. Os ácidos utilizados neste estudo se encontram em concentrações de 33% e 98% respectivamente. Estes parâmetros influenciaram nos resultados obtidos na esterificação dos ácidos graxos oleico e esteárico, pois empregando o ácido

sulfúrico como catalisador na reação de esterificação do ácido oleico, obteve-se uma maior conversão a ésteres metílicos, quando comparado com as conversões utilizando os ácidos clorídrico e fosfórico, sendo esta diferença possivelmente explicada pela concentração do reagente analítico utilizado, pelo grau de ionização e pelo número de átomos de hidrogênios ionizáveis presentes em cada mol de molécula do ácido.

A diferença da conversão quando foram empregados os ácidos clorídrico e sulfúrico como catalisadores, na esterificação do ácido oleico, também pode estar relacionada com a presença da ligação dupla entre os átomos de carbono 9 e 10 da molécula deste ácido graxo, conforme a figura 5, já que desta maneira o emprego do ácido clorídrico na concentração de reagente analítico provavelmente estimula a competição entre a reação de esterificação e o ataque da insaturação pelo catalisador, diminuindo a conversão de ésteres ao final da reação. Entretanto, o mesmo fato não pôde ser visualizado na esterificação do ácido esteárico, o qual é saturado e não há consumo do catalisador ocasionado pela dupla ligação contrapondo a maximização da conversão.

Na utilização do ácido fosfórico, considerado um ácido moderado, as conversões mostraram-se inferiores às obtidas para os ácidos sulfúrico e clorídrico, pois o ácido fosfórico possui menor grau de ionização de modo que apenas parte dos três átomos de hidrogênios ionizáveis participam efetivamente da reação, conduzindo a menores conversões a ésteres metílicos em ambos os ácidos graxos nas condições experimentais empregadas neste trabalho.

Com o objetivo de confirmar a influência da concentração efetiva do ácido mineral empregado como catalisador, realizou-se experimentos em que as quantidades do ácido clorídrico e sulfúrico (catalisador) foram ajustadas de maneira a se obter a mesma concentração de íons H^+ . Os resultados para a esterificação do ácido oleico são mostrados na tabela 4.

Tabela 4. Conversão da esterificação do ácido graxo oleico considerando a mesma concentração dos catalisadores.

Catalisador	Conversão (%)
H ₂ SO ₄	97,61
HCl	97,56

Observando-se as conversões obtidas em ambos os ácidos utilizados, é possível comprovar a influência dos parâmetros acima descritos, pois uma vez igualados, ambos os ácidos apresentaram teores muito próximos de conversão do ácido oleico a ésteres de metila.

5.2.4 Estudo prévio para esterificação com argilominerais

Foram realizadas esterificações com materiais baseados em argilominerais como catalisadores, os quais foram tratados previamente com ácido fosfórico e ácido clorídrico, de modo a aumentar a quantidade de sítios ácidos do material, variando a concentração e o tempo de tratamento térmico. Estes materiais foram reportados na literatura e seu emprego como catalisadores em reações de esterificação já é conhecido, porém as condições empregadas se constituem de alta temperatura e pressão (ZATTA, 2013). Os experimentos realizados neste trabalho foram realizados em condições brandas, sendo temperatura equivalente à temperatura de ebulição do metanol e pressão ambiente. A tabela 5 demonstra os resultados obtidos das esterificações do ácido oleico utilizando os argilominerais como catalisadores.

Tabela 5. Resultados obtidos da esterificação do ácido graxo oleico com diferentes classes de catalisadores.

Experimento	Catalisador	Conversão (%)	Ganho de conversão
1	SWY-PO4	18,93	5,05
2	STX-HCL	14,98	1,10
3	SWY-2	16,95	3,07
4	MMT-PO4	14,62	0,74
5	SWY-PO4-2	17,36	3,48
6	BEI-PO4	11,00	-2,88

Analisando-se o ganho de conversão de cada catalisador, dados da tabela 5, o qual foi obtido da diferença entre a conversão da reação térmica e da conversão alcançada com o catalisador, pode-se verificar que todos os catalisadores testados apresentaram atividade catalítica, exceto o material BEI-PO4. Com este material, se obteve conversão inferior à reação térmica, o que pode ser explicado pela presença

de menor número de sítios ácidos ativos quando comparado com as outras classes de catalisadores. Outra possível explicação se deve a inércia do material frente a reação de esterificação nas condições aplicadas.

Observa-se que os catalisadores da classe SWY foram os que obtiveram maiores teores de conversão a ésteres metílico devido, provavelmente, a fatores como a composição do argilomineral, sendo que este é um padrão comercializado pela *American Clay Society*, condições de tratamento do material o que influencia diretamente na quantidade de sítios ácidos. Outro fator a ser considerado é o tamanho de partícula e porosidade, o que influencia no processo da sorção do substrato no catalisador durante a reação. Tais propriedades dos materiais não foram avaliadas neste trabalho.

A partir dos resultados obtidos, novas reações foram realizadas utilizando catalisadores baseados na montmorilonita SWY tratados em diferentes condições, a fim de testar sua atividade catalítica em reações de esterificação do ácido oleico e esteárico.

5.2.5 Esterificação em meio heterogêneo utilizando catalisador da classe SWY para o ácido oleico e esteárico

Foram realizados experimentos utilizando catalisadores da classe SWY, estudados previamente tratados com ácido fosfórico em concentrações que variam de 0,5; 1,0; e 2 mol L⁻¹ e período de tratamento térmico de 1 e 2h. Os resultados das esterificações encontram-se na tabela 6.

Tabela 6. Resultados obtidos da esterificação dos ácidos graxos oleico e esteárico, utilizando catalisadores da classe SWY.

Experimentos	Ácido Oleico		Ácido Esteárico	
	Conversão (%)	Ganho de conversão	Conversão (%)	Ganho de conversão
Catalisador SWYPO4				
0,5 mol L ⁻¹ /1h	6,63	-7,25	12,95	1,13
0,5 mol L ⁻¹ /2h	17,36	3,48	15,81	3,99
1,0 mol L ⁻¹ /1h	18,93	5,05	12,60	0,72
1,0 mol L ⁻¹ /2h	4,26	-9,92	19,01	7,19
2,0 mol L ⁻¹ /1h	8,89	-4,99	15,08	3,26
2,0 mol L ⁻¹ /2h	4,0	-9,88	11,03	-0,79

De forma geral, as conversões obtidas nas reações de esterificação metílica do ácido esteárico foram maiores àquelas obtidas na esterificação do ácido oleico (tabela 6.), contrariando o comportamento reportado na literatura em que as conversões do ácido oleico são maiores, devido a maior reatividade relacionada à presença de uma dupla ligação, a qual confere maior polaridade à molécula por efeito indutivo (JOELIANINGSIHA, TAMBUNANB E NABETANIC, 2014).

É possível observar um decréscimo na conversão quando comparadas às reações do ácido oleico e esteárico, sugerindo que tal comportamento seja explicado pela influência do impedimento estérico quando da interação da molécula com a superfície do catalisador. Dado que, conforme figura 5, a estrutura do ácido oleico possui um ângulo de torção, ocasionado pela presença da insaturação, a qual possivelmente impede a total participação do catalisador heterogêneo na reação, enquanto a molécula do ácido esteárico, figura 6, possui cadeia linear, facilitando ao evento de sorção do substrato nos sítios ativos do argilomineral, fazendo com que haja maiores conversões deste ácido a ésteres metílicos na mesma fração de tempo.

Dentre os catalisadores com maiores conversões, destacam-se SWYPO4 1,0 mol L⁻¹/1h e 0,5 mol L⁻¹/2h para o ácido oleico e SWYPO4 1,0 mol L⁻¹/2h para o ácido esteárico, os quais foram submetidos novamente à esterificação com a finalidade de identificar sua atividade catalítica após reuso.

5.2.6 Reuso de catalisadores com maior desempenho

Na reutilização dos catalisadores que promoveram maiores conversões dos ácidos graxos a ésteres, estes apresentaram decréscimo na conversão. Para o ácido oleico, os catalisadores que apresentaram maiores rendimentos foram: SWYPO4 1,0 mol L⁻¹/1h e 0,5 mol L⁻¹/2h e no reuso dos materiais os mesmos demonstraram pouca eficiência convertendo valores menores que a reação térmica, fato idêntico ao que ocorreu com o catalisador que apresentou maior eficiência na esterificação do ácido esteárico, o catalisador SWYPO4 1,0 mol L⁻¹/2h. Estas

circunstâncias podem ser esclarecidas pelo fato da ocorrência da lixiviação do catalisador utilizado, reduzindo a quantidade de sítios ácidos ativos, da contaminação do catalisador após o uso e modificações estruturais. Até o presente momento, não foram realizados estudos sobre a estrutura do material após o uso nas reações.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho foi possível verificar a influência da catálise homogênea e heterogênea frente a ácidos graxos saturados e insaturados. Na catálise homogênea a pesquisa demonstrou que a concentração do catalisador comercial utilizado interfere na conversão final a ésteres, uma vez que o ácido oleico sendo insaturado provoca competição entre a dupla ligação presente em sua cadeia e o catalisador utilizado. Porém, além disso, os catalisadores homogêneos, ácido sulfúrico e clorídrico, obtiveram excelentes conversões sendo eles usualmente utilizados em catálise para a obtenção de biodiesel. Diferente do que foi verificado com a aplicação do ácido fosfórico para catálise, convertendo valores inferiores comparados a ácidos fortes utilizados.

Na catálise heterogênea, os resultados demonstraram que argilominerais utilizados como catalisadores possui grande potencial para serem utilizados em reações de esterificação na produção de ésteres metílicos sob condições reacionais brandas, evidenciando ainda o efeito do impedimento estérico quando da interação da molécula do ácido graxo com a superfície do catalisador. Além disso, o estudo evidenciou que o aumento do grau de insaturação dos ácidos graxos diminuiu a conversão a ésteres metílicos e que o reuso do catalisador corroborou para provar que a atividade catalítica do material reduzia quando realizado uma nova reação. Por conseguinte, vale ressaltar que estudos nesta área são de grande valia, pois o Brasil possui grande diversidade destes materiais, considerados ambientalmente amigáveis e que possuem valor agregado inferior quando comparados a outros catalisadores comerciais utilizados.

REFERÊNCIAS

ARAUJO L. R. R. de. $H_3PO_3 / Al_2 O_3$. Catalysts: Characterization and Catalytic Evaluation of Oleic Acid Conversion to Biofuels and Biolubricant. **Materials Research**, Vol. 9, No. 2, 181-184, 2006.

ATADASHI, I. M., AROUA, M. K., ABDUL AZIZ, A. R., SULAIMAN, N. M. N. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Vol. 19, p.14-26, 2013.

BENEVIDES, M. S. L. **Estudo sobre a produção de biodiesel a partir de oleaginosas e análise de modelos cinéticos do processo de transesterificação via catálise homogênea**. 2011. 75 f. Monografia (Bacharelado em Ciência e Tecnologia). Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Angicos, 2011.

BRASIL. RESOLUÇÃO ANP nº 14, de 11 de maio de 2012. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. DOU 18.5.2012. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0)>. Acesso em 18 de janeiro de 2015.

BIODIESEL BRASIL. Disponível em: <<http://www.biodieselbrasil.com.br/faq.asp>>. Acesso em setembro de 2014.

BIODIESEL BRASIL. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/i/biodiesel/biodiesel-brasil-potencial.jpg>>. Acesso em setembro de 2014.

BIODIESEL AMERICA'S ADVANCED BIOFUEL. **Basics biodiesel**. Disponível em: <<http://www.biodiesel.org/what-is-biodiesel/biodiesel-basics>>. Acesso em: 24 de junho de 2014.

BOZ N.; DEGIRMENBASI, N.; KALYON, D. Esterification and Transesterification of Waste Cooking Oil over Amberlyst-15 and Modified Amberlyst-15 Catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, 165, p. 723-730, 2015.

BRUM, S. S.; SANTOS, V. C. dos.; DESTRO, P.; GUERREIRO, M. C. Esterificação de ácidos graxos utilizando zircônia sulfatada e compostos carvão ativado/zircônia sulfatada como catalisadores. **Quim. Nova**, Vol. 34, No. 9, p. 1511-1516, 2011.

CARMO, A. C. JR.; SOUZA, L. K. C.; COSTA, C. E. F. da.; LONGO, E.; ZAMIAN, J. R.; FILHO, G. N. R. da.. Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41. **Fuel**, Vol. 88, p.461-468, 2009.

CAVAZANA, W. C.; SIMÕES, M. L. P. B.; YOSHII, S. O.; AMADO, C. A. B.; CUMAN, R. K. N. Açúcar (sacarose) e triglicerídeos de cadeia média com ácidos graxos essenciais no tratamento de feridas cutâneas: estudo experimental em ratos. **An. Bras. Dermatol.** No.84 no. 3 Rio de Janeiro, 2009.

Chemspider. **Stearic Acid**. Disponível em: < <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.5091.html>>. Acesso em 20 de janeiro de 2015.

CORDEIRO C. S. **Compostos lamelares como catalisadores heterogeneos em relação de (trans)esterificação (m)etílica**. 2008. 189 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

CURI, R.; Pompéia, C.; Miyasaka, C. K.; Procopio, J.. **Entendendo a gordura: Os ácidos graxos**. Barueri-SP: Editora Manole, 2002.

DABDOUB M. J.; BRONZEL J. L.; RAMPIN M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Quim. Nova**, Vol. 32, No. 3, p. 776-792, 2009.

DANTAS, M. B. **Blendas de Biodiesel: Propriedades de Fluxo, Estabilidade Térmica e Oxidativa e Monitoramento Durante Armazenamento**. 2010. 118 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

GAN S.; NG, H. K.; OOI, C. W.; MOTALA, N. O.; ISMAIL, M. A. F. Ferric Sulphate catalysed esterification of free fatty acids in waste cooking oil. *Bioresource Technology*. **Essex**, Vol. 101, No. 10, p. 7338-7343, 2010.

GHESTI, G. F.; MACEDO, J. L. de; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L. Produção de biodiesel via transesterificação etílica com zeólitas básicas. **Quím. Nova**, Vol.35, No.1, p. 119-123, 2012.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. Campinas, 2006.

GERPEN, Jon V. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, No 86, p. 1097-1107, 2005

HART, M. P.; BROWN, D. R. Surface acidities and catalytic activities of acidactivated clays. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Vol. 212, p. 315-321, 2004.

JOELIANINGSIHA; TAMBUNANB, A. H.; NABETANIC, H. Reactivity of Palm Fatty Acids for the Non-catalytic Esterification in a Bubble Column Reactor at Atmospheric Pressure. **Procedia Chemistry**, p. 182-193, 2014.

KHALIL C. N. **Tecnologias para produção de biodiesel. Simpósio estadual de agroenergias. 1ª Reunião Técnica anual de Agroenergias.** Centro de Pesquisas da Petrobras, novembro, 2007.

KNOTHE G. Vegetable Oil-Based Diesel Fuels. **Air & Waste Management Association**, 2010.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL J.; RAMOS, L. P. **Manual do biodiesel.** Edgard Blucher, São Paulo-SP, 2006.

LILJA, J.; AUMO, J.; SALMI, T.; MURZIN, D. YU.; MÄKI-ARVELA, P.; SULDELL, M. EKMAN, K. PELTONEN, R.; VAINIO, H. Kinetics of esterification of propanoic acid with methanol over a fibrous polymer-supported sulphonic acid catalyst. **Applied Catalysis. General**, Vol. 228, p.253-267, 2002.

MAA F.; HANNAB M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology** No. 70, p. 1-15, 1999.

MARKLEY, K. S. Fatty Acids. Part I. **New York: Interscience Publishers**, 1960.

MARQUES, G. **Biodiesel não é óleo vegetal.** Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/biodiesel-nao-oleo-vegetal-03-04-07.htm>>. Acesso em 10 de novembro de 2014.

MERG, J. C. **Aproveitamento do glicerol paraa produção de gliceril oleato utilizando catalisadores heterogêneos em sistema livre de solvente.** 2010. 73 f. Tese (Mestrado) – Universidade Regional Integrada-Campus de Erechim, 2010.

MORETTO Eliane; FETT Roseane. **Óleos e gorduras vegetais: Processamento e análise.** Santa Catarina, UFSC, 2. ed., 1989.

MORENO, Esteban L.; RAJAGOPAL Krishnaswamy. **Desafios da acidez na catálise em estado sólido**. Quim. Nova, Vol. 32, No. 2, p. 538-542, 2009.

OLIVEIRA F. C. da; SUAREZ P. A. Z.; SANTOS W. PEREIRA L. dos. Biodiesel: Possibilidades e Desafios. **Química Nova na Escola**, No. 28, maio 2008.

PENG-LIM, B.; GANESAN, S; MANIAM, G. P.; KRAIRUDDEAN, M.; EFENDI, J. A new heterogeneous acid catalyst for esterification: Optimization using response surface methodology. **Energy Conversion and Management**, Vol. 65, p.392-396, 2013.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R, da.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista virtual da Química**, Vol 3, No. 5, p. 385-405, 2011.

RUTZ D; JANSSEN R. Overview and Recommendations on Biofuel Standards for Transport in the EU. **WIP Renewable Energies Sylvensteinstraße**, Vol 2, München Germany, 2006.

SCROCCARO K. I.; TANOBE, V. O. A. de.; OLIVEIRA, A. A. de.; WYPYCH, F.; YAMAMOTO, C. I. Impregnação do ácido 12-tungstofosfórico em sílica – parte II: efeito de diferentes solventes na impregnação e atividade catalítica na esterificação metílica de ácido esteárico. **Quim. Nova**, Vol. 37, No. 2, p. 232-237, 2014.

STOFFEL, W.; CHU, F.; AHRENS, E. H. Analysis of long-chain fatty acids by gas-liquid chromatography - micromethod for preparation of methyl esters. **Analytical Chemistry**, Vol 31, 1959, p. 307-308.

SOUZA, S. P. L. D., MARQUES, M. R. D. C., MATTOS, M. C. S. D., Desenvolvimento sustentável e pensamento complexo: estudo de caso: o uso de argilas como catalisadores. **Química Nova**, Vol. 35, p.1891-1894, 2012.

TECPAR. **Instituto de Tecnologia do Paraná**. Disponível em: <<http://www.tecpar.br/>>. Acesso em 10 de abril de 2008.

Vargas R. M; Schuchardt U.; Serchelia R. Transesterification of vegetable oils: a review. J. **Braz. Chem. Soc.** Vol 9, 1998.

VIEIRA, S. S. **Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos.** 2011. 118 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras-MG, 2011.

ZATTA, L. **Argilominerais modificados como catalisadores para reações de esterificação de ácidos graxos.** 2013. 175 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná-UFPR, Tese de Doutorado, 2013.

ZATTA, L.; NEPEL, A.; BARISON, A.; WYPYCH, F. Montmorilonita modificada como catalisador heterogêneo em reações de esterificação (m)etílica de ácido láurico. **Quim. Nova.**, Vol. 35, No. 9, p.1711-1718, 2012.

ZATTA, L. **Caulinita e haloisita “in-natura” e ativadas com ácidos minerais como catalisadores heterogêneos para esterificação (m)etílica de ácidos graxos.** 2010. 99 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná-UFPR, 2010.

ZHANG, J.; CHEN, S.; YANG, R.; YAN, Y. Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst. **Fuel**, p. 2939–2944, 2010.