

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ALIMENTOS
CURSO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

MATHEUS HERNANDES BERTAZZO

**PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS ATRAVÉS DA
REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO

Junho de 2017

MATHEUS HERNANDES BERTAZZO

**PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS ATRAVÉS DA
REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO**

Trabalho de conclusão de curso de graduação, apresentado ao Curso Superior de Engenharia de Alimentos do Departamento Acadêmico de Alimentos, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Câmpus Campo Mourão, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof^a. Dra. Stéphanie Caroline Beneti

CAMPO MOURÃO

Junho de 2017



TERMO DE APROVAÇÃO

PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS ATRAVÉS DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

POR

MATHEUS HERNANDES BERTAZZO

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado em 21 de junho de 2017 às 15h40min como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Prof^ª. Dr^ª. Stéphani Caroline Beneti
Orientador

Prof^ª. Dr^ª. Roberta de Souza Leone
Membro da banca

Prof. Dr. Bogdan Demczuk Junior
Membro da banca

Nota: O documento original e assinado pela Banca Examinadora encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia de Alimentos da UTFPR Câmpus Campo Mourão.

*Dedico este trabalho a minha mãe
Cleide Hernandes e ao meu irmão
Rafael Hernandes Bertazzo e toda
minha família, por sempre me
apoíarem e deram suporte para que
fosse possível chegar até aqui, pois
sem vocês nada disso teria sido
possível.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado essa oportunidade e ter me guiado durante toda essa caminhada até aqui, por sempre me amparar nos momentos difíceis e sempre escutar minhas orações.

A minha mãe Cleide Hernandes, que apesar de todas as dificuldades fez de tudo para que esse momento fosse possível, ao meu irmão Rafael Hernandes Bertazzo que também me apoiou sempre, e meu pai Laercio Bertazzo, obrigado por todo amor, incentivos e apoio que contribuíram diretamente para que meu caminho fosse mais fácil e prazeroso.

A minha família por todo o incentivo, torcida, confiança e carinho, mesmo distantes, sempre estiveram perto em pensamentos e orações. Em especial aos meus Avós Ofélia, Wilson, Antonia e Antonio.

A minha querida orientadora Prof^a Dr^a Stéphanie Caroline Beneti pela oportunidade, ensinamento, disponibilidade, por sempre estar me auxiliando nas dúvidas e ter tamanha paciência comigo, serei eternamente grato.

O Prof. Dr. Bogdan Demczuk Júnior e Prof^a Dr^a. Roberta de Souza Leone que gentilmente aceitaram participar da banca examinadora, pelas sugestões e correções feitas.

Aos meus amigos e companheiros de república, Danillo Malacoski, Rafael De Pauli, Rafael Perbeline, Thiago Hashimoto, pela amizade e companheirismo.

Aos meus amigos que fiz em Campo Mourão e se tornaram irmãos durante a graduação, Gabriela Tuzino, Larissa Venturini, Maria Elisa Previero, Taisa Negami e Caroline Orasmo que além de amiga acabou compartilhando seus pais comigo aos quais sou muito grato, muito obrigado por tudo, não poderia ter seguido sem vocês até aqui. A família do Ômega que fizeram da minha caminhada algo mais fácil e gratificante, Isadora Prado Tavares, Paula Rosa, Nathália Bertoto, Tamires Barlati, Luiza Pelinson Tridapalli, Luellen Gutierrez.

Aos meus amigos de Infância Debora Amadei, Guilherme Miotto, Larissa Senko, Maikon Paiva e Naty Rufato, agradeço por estarem sempre presente na minha vida, não sendo diferente durante essa etapa.

E por fim, a todos que participaram ou colaboraram direta ou indiretamente no desenvolvimento deste trabalho, muito obrigado.

RESUMO

BERTAZZO, M. H. **Produção de ésteres etílicos de ácidos graxos através da reação de esterificação.** 2017. 30 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento Acadêmico de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2017.

O Biodiesel é uma alternativa de energia renovável e menos tóxica, produzido principalmente pela transesterificação de óleos vegetais refinados, para reduzir custos de produção, com a matéria-prima, outras fontes de óleos estão sendo estudadas. A grande dificuldade na produção de biodiesel a partir dessas matérias-primas alternativas são as altas concentrações de ácidos graxos livres (AGL), que inviabiliza o uso de catalisadores alcalinos. Os catalisadores homogêneos alcalinos, que vem sendo amplamente utilizados nas reações para produção de biodiesel, são tóxicos, altamente inflamáveis e corrosivos, e na utilização de óleos de baixa qualidade, com alto teor de ácidos graxos, faz com que ocorra reação de saponificação, reduzindo o rendimento da reação. Assim, catalisadores heterogêneos podem ser utilizados para substituição dos catalisadores homogêneos, impedindo a formação de sabões, facilmente separados da reação por filtração, reduzindo danos ambientais. O objetivo desse trabalho foi a produção de ésteres etílicos de ácidos graxos (biodiesel), através da conversão dos ácidos graxos livres provenientes da destilação do óleo de soja, utilizando etanol para a reação de esterificação e Amberlyst® 15 como catalisador, um planejamento de experimentos completo 2^3 foi realizado. O experimento com conduzido a 90 °C, 1:1 de razão molar e 3 % de catalisador foi o que obteve a melhor conversão, de 24,94 % de conversão dos AGL, já o experimento conduzido a 90 °C, 1:5 e 3 % de catalisador apresentou 22,80 %, apresentando valores ligeiramente inferior ao experimento citado anteriormente em 2 h de reação. As variáveis, catalisador e temperatura, e a interação entre elas apresentaram influência significativa na reação de esterificação.

Palavras-chave: Biodiesel, Esterificação, Ácidos graxos livres, Etanol, Amberlyst® 15.

ABSTRACT

BERTAZZO, M. H. **Production of ethyl esters of fatty acids through the esterification reaction.** 2017. 30 p. Course Completion Work - Academic Department of Foods, Federal Technological University of Paraná. Campo Mourão, 2017.

Biodiesel is a renewable and less toxic alternative, produced mainly by the transesterification of refined vegetable oils, to reduce production costs with a raw material, other sources of oils are being studied. The great difficulty in producing biodiesel from alternative raw materials is like high concentrations of free fatty acids (FFA), which makes the use of alkaline catalysts unfeasible. Homogeneous alkaline catalysts, which are being widely used in the production of biodiesel, are toxic, highly flammable and corrosive, and in the use of low quality oils with high content of fatty acids, cause reaction saponification, reducing the yield of reaction. Thus, heterogeneous catalysts can be used to replace homogeneous catalysts, preventing the formation of soaps separated by filtration, reducing environmental damage. The aim of this work is the production of ethyl esters of fatty acids (biodiesel), through the conversion of the free fatty acids from the soybean oil distillation, using the ethanol for an esterification reaction and Amberlyst® 15 as a catalyst, a design of experiments completed 2³ was realized. The experiment at 90 °C, 1:1 molar ratio and 3% catalyst was the one that obtained a better conversion, of 24.94% conversion of the FFA, already experiment conducted at 90 °C, 1:5 e 3% of catalyst presented 22.80%, presenting values slightly lower than the experiment both in 2 h of reaction. The variables, catalyst and temperature, and an interaction between them showed significant influence on the esterification reaction.

Keywords: Biodiesel, Esterification, Free fatty acids, Ethanol, Amberlyst®15

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação de Esterificação de Ácido Graxos.	7
Figura 2. Comparativo dos experimentos 1 à 4 todos conduzidos na temperatura de 90 °C.....	14
Figura 3. Comparativo da temperatura de 60 °C.	15
Figura 4. Conversão dos ácidos graxos por tempo para a condição de ponto central realizado em triplicata na temperatura de 75 °C, 2 % de catalisador e razão molar de 1:3.....	16
Figura 5 Gráfico de Pareto para conversão dos ácidos graxos livres destilados do óleo de soja com os efeitos das variáveis 95% de confiança.	19
Figura 6. (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de Contorno para interação da razão molar e da temperatura na conversão dos ácidos graxos livres.	22
Figura 7. (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de Contorno para interação do catalisador e da temperatura na conversão dos ácidos graxos livres.....	23
Figura 8. (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de Contorno para interação do catalisador e da razão molar na conversão dos ácidos graxos livres.	24

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Planejamento experimental para a reação de esterificação.....	12
Tabela 2. Matriz do planejamento experimental completo, com variáveis reais e codificadas.....	12
Tabela 3. Matriz do planejamento completo com os resultados obtidos na conversão de ácidos graxos em ésteres etílicos em reator batelada com controle de temperatura e agitação.....	18
Tabela 4 Análise de variância ANOVA para conversão de ácidos graxos livres com 95% de significância.....	20
Tabela 5. Coeficientes de regressão para o modelo de conversão de ácidos graxos livres destilados de soja.....	20

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Objetivo Geral	3
2.2. Objetivos Específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Biodiesel	4
3.2 Ácido Graxo	5
3.3 Esterificação	6
3.4 Álcool.....	7
3.5 Catalisador.....	8
4 METODOLOGIA.....	9
4.1 Materiais	9
4.2 Produção de ésteres etílicos (biodiesel) de ácidos graxos do óleo de soja...9	
4.3 Análise da conversão dos ácidos graxos vegetais de óleo de soja em reator batelada	10
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	13
6 CONCLUSÃO.....	26
7 REFERÊNCIAS.....	27

1. INTRODUÇÃO

A redução de emissão de gases poluentes na atmosfera é uma necessidade, já que contribui para o efeito estufa e conseqüentemente, para o aquecimento global. O uso de energias limpas e renováveis para substituir o uso de combustíveis fósseis nos transportes e na indústria (as principais fontes antropogênicas de gases de efeito estufa), pode ser atraente, bem como resolver o problema de esgotamento de petróleo bruto no futuro. Biodiesel é uma alternativa atraente ao combustível fóssil, pois é compatível com motores diesel e são inúmeras as vantagens quando comparado com o combustível diesel, sendo estas a biodegradação, toxicidade reduzida e menor perfil de emissões de gases tóxicos (CARRERO et al., 2015).

O biodiesel tem recebido considerável atenção nos últimos anos por ser um produto não tóxico, biodegradável e renovável, substituto do diesel comercial. Esse tipo de combustível pode ser produzido através de fontes vegetais ou animais. O biodiesel é definido como ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa. Os ésteres de monoalquilo que são as principais espécies químicas de biodiesel têm propriedades semelhantes ao gasóleo, sendo utilizado em motores diesel modernos, na sua forma pura (B100), ou misturados com diesel de petróleo (CARRERO et al., 2015; PRADHAN; CHAKRABORTY; CHAKRABORTY, 2016).

Para a produção do biocombustível, uma das rotas é a reação de esterificação, que consiste na reação química entre um mol de ácido graxo livre (AGL) e um mol de álcool de cadeia curta, permitindo assim o uso de óleos brutos que apresentam grandes quantidades de ácidos graxos livres. Com a combinação de AGL, álcool de cadeia curta e um catalisador ácido para acelerar a reação, o biodiesel é obtido de uma maneira rápida, barata e eficiente (LIU et al., 2015).

A presença de catalisador aumenta a velocidade da reação, por consequência, o rendimento do produto também aumenta. Os catalisadores heterogêneos têm várias vantagens sobre o catalisador homogêneo tradicional de tal modo que eles podem ser facilmente recuperados e reutilizados para ciclos sucessivos (BASKAR, AISWARYA, 2016).

O presente trabalho almeja averiguar a reação de esterificação em reator batelada com o intuito de utilizar um óleo de baixo custo que seja viável para a produção do biodiesel, e com isso reduzindo os impactos causados pelo uso de combustíveis não renováveis, além de utilizar uma fonte que não compete com a cadeia produtiva de alimentos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral do trabalho tem em vista à produção de ésteres etílicos de ácidos graxos (biodiesel), através da conversão dos ácidos graxos livres provenientes da destilação do óleo de soja bruto, utilizando etanol 99,8 °GL para a reação de esterificação e Amberlyst® 15 como catalisador.

2.2. Objetivos Específicos

A partir do objetivo geral do trabalho, os seguintes objetivos específicos foram delineados:

- Acompanhar a cinética de esterificação em reator batelada encamisado, para maior controle de temperatura e com refluxo evitando a volatilização do etanol;
- Realizar um planejamento de experimentos avaliando a melhor condição da reação, objetivando a máxima conversão dos ácidos graxos livres através do estudo das seguintes variáveis: i) temperatura; ii) razão molar; e iii) concentração de catalisador);
- Encontrar a condição de máxima conversão de ácidos graxos livres.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 *Biodiesel*

O combustível fóssil é utilizado como fonte de energia primária mundialmente, sendo estes oriundos da natureza (ESCOBAR et al., 2009). Com os combustíveis fósseis, as reservas de petróleo estão diminuindo muito rapidamente e contribuem para a emissão de gases nocivos. Esses gases fazem com que haja efeitos negativos no nosso planeta como o recuo das geleiras, a perda de biodiversidade, as mudanças climáticas, o aumento do nível do mar, etc. A dependência por este combustível fóssil também está afetando as atividades econômicas globais, pois há aumento nos preços do petróleo bruto (AGRAWAL, 2007). Muitas fontes alternativas de energia já estão disponíveis incluindo os biocombustíveis.

Bioetanol, biodiesel e biogás, estão sendo vistos com grande importância no mundo em substituição aos combustíveis fósseis. O biodiesel, em especial, pois tem sua utilização em veículos pode ser produzido por reação de um material graxo com álcool. O material graxo utilizado neste processo pode ser obtido a partir de fontes sustentáveis. Geralmente o biodiesel oferece grandes vantagens, como natureza não tóxica, alta biodegradabilidade, excelente lubrificação, teor de enxofre, maior índice de cetano, alto ponto de inflamação e menor poluição em comparação com o diesel obtido a partir de fontes de petróleo (LIN; LIN; HUNG, 2006; YANG; XIE, 2007; MADDIKERI; GOGATE; PANDIT, 2014).

O biodiesel é um combustível biodegradável, é constituído por uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos, que podem ser produzidos a partir de várias matérias-primas, como óleos vegetais, gorduras animais, óleos de cozinha residuais, óleos residuais do refinamento de óleo vegetal e até mesmo esgoto sanitário. Pode ser produzido por meio de vários processos, tais como a hidrólise seguida de esterificação (hidroesterificação), esterificação seguida de transesterificação e outros (YOUNG, PESSOA; QUEIROZ, 2015a). As diferentes maneiras de produção podem basear-se em reações catalíticas homogêneas com

catalisadores ácidos ou alcalinos entre outros e (YOUNG, PESSOA; QUEIROZ, 2015 b; YOUNG; PESSOA; QUEIROZ, 2015 c) reações catalíticas heterogêneas com substâncias químicas (FAROOQ; RAMLI; SUBBARAO, 2013).

O uso de óleos comestíveis na produção de biodiesel tem um grande impacto nos recursos alimentares dos humanos, especialmente nos países em desenvolvimento (REFAAT, 2009). Como resultado, o uso de óleos não comestíveis na produção de biodiesel vem sendo amplamente investigado (MAHANTA; MISHRA; KUSHWAH, 2006). Óleos brutos, resíduos de óleos vegetais, óleos vegetais não comestíveis, podem ser excelentes para a produção do biodiesel.

3.2 Ácido Graxo

A desvantagem da produção do biocombustível se deve principalmente ao alto custo de fabricação. A maioria das matérias-primas para produção são os óleos vegetais, que competem com a indústria de alimentos e precisam de uma grande porcentagem da corrente de terra arável disponível, sendo assim, é necessário explorar novas fontes para a produção a fim de reduzir esses problemas e baratear a produção. A utilização de óleos que não competem com a alimentação humana, como óleos brutos ou ainda subprodutos oleosos das indústrias, possui uma elevada acidez, favorecendo a reação de esterificação, devido à alta quantidade de ácidos graxos livres (CARRERO et al., 2015).

Ácidos graxos livres (AGL) estão presentes em óleos ácidos (ou seja, os óleos usados ou óleos vegetais brutos, não refinados), e são considerados matérias-primas de baixo custo para a produção de biodiesel, em comparação com óleos vegetais refinados que são mais caros. No entanto, a produção de biodiesel a partir de óleos com elevada acidez é notadamente difícil devido à presença de umidade e a variação natural dos níveis de AGLs em tais óleos, dependendo da fonte. A conversão de tais matérias-primas tradicionais para o biodiesel é

conseguida através de um ácido-base em duas fases catalisadas, processo de esterificação-transesterificação à escala industrial (KONWAR et al., 2016).

Os ácidos graxos destilados do óleo de soja pode ser considerado uma opção, por serem economicamente viáveis, já que são considerados um subproduto da obtenção do óleo refinado e comercializado no mercado. Para que os óleos vegetais se tornem aptos para o consumo humano, o mesmo deve passar por diversos procedimentos, entre eles a desodorização. Esse processo consiste no aquecimento do óleo bruto e destilação a cerca de 260 °C, onde são retirados os compostos indesejáveis (odores desagradáveis, como aldeídos, cetonas, ácidos graxos oxidados, hidrocarbonetos, ácidos graxos livres, peróxidos e glicerídeos parciais, removendo também matéria insaponificável menos volátil como, esteróis e tocoferóis). O óleo proveniente da destilação é denominado como subproduto, correspondendo à 0,1 a 0,4 % do peso original do óleo, contendo entre 0,8 a 10 % de tocoferóis. Os ácidos graxos provenientes da destilação são utilizados para a obtenção do biodiesel, isso se dá devido o mesmo possuir alta carga ácida, que favorece a reação de esterificação. Devido os AGL ser um subproduto da destilação, faz com que a obtenção seja viável financeiramente (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015).

3.3 Esterificação

A reação de transesterificação é mais utilizada para produção do biocombustível, porém, para o uso de óleos brutos, um grande problema encontrado é a alta carga de ácidos graxos livres (AGL) presentes. Frequentemente se usam catalisadores alcalinos na reação por serem mais baratos, combinados aos AGL saponificam e reduzem o rendimento (CARRERO et al., 2015), tornando a reação de transesterificação inviável. Assim, a reação de esterificação catalisada por ácidos, vem ganhando espaço.

A reação de esterificação, consiste na reação de um ácido carboxílico, que se encontra no final da cadeia do ácido graxo com um álcool de cadeia curta

(metanol ou etanol), é uma reação importante na produção de biodiesel a partir de matérias-primas que contém alta quantidade de ácidos graxos livres (WILSON; LEE, 2012).

A reação de esterificação, entre um ácido graxo e um álcool de cadeia curta, catalisada para acelerar a reação para produzir ésteres de ácidos graxos e água como subproduto, é mostrada na Figura 1. Esta reação é limitada pelo equilíbrio químico que determina a conversão dos reagentes em produtos, já que a reação é reversível. A água produzida pela reação deve ser removida continuamente de modo a permitir que o equilíbrio de reação seja conduzido em favor da reação direta. Geralmente, a taxa de esterificação e os rendimentos de ésteres são aumentados usando maiores proporções molares de álcool para ácidos graxos livres (BART; PALMERI; CAVALLARO, 2010).

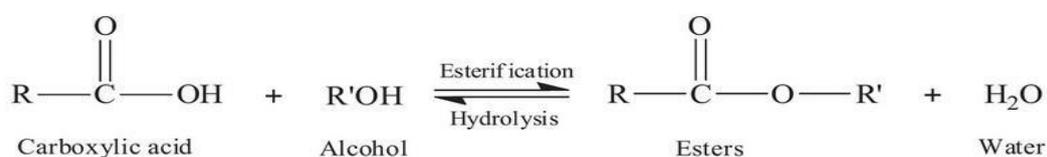


Figura 1. Reação de Esterificação de Ácido Graxos.

Fonte: Pereira et al., (2014).

3.4 *Álcool*

O metanol é o álcool utilizado com maior frequência na reação de esterificação dos ácidos graxos. Por ser um álcool de cadeia curta, com apenas 1C, ele é mais reativo, frente aos demais álcoois (LOURENZANI et al., 2014). Para a produção do biodiesel, o etanol é economicamente mais viável, podendo-se fazer o uso tanto do etanol 96°GL (96% etanol e 4% água) ou de etanol anidro. Vale levar em consideração que o etanol é disponível em âmbito nacional já que o Brasil é um grande produtor do mesmo e que seria menos tóxico que o metanol. De acordo com Rezende (2015), no ano de 2010 e 2011 o país foi o segundo maior produtor mundial de etanol.

3.5 *Catalisador*

A esterificação conta com a utilização de um catalisador para acelerar a reação, que pode ser homogêneo ou heterogêneo (BASKAR; AISWARYA, 2016).

Os catalisadores de maior preferência para a produção de biodiesel são catalisadores homogêneos alcalinos. São mais utilizados devido ao baixo custo e ao bom desempenho, porém requerem uma matéria prima refinada, apresentando dificuldade na separação, necessitando inúmeras lavagens, gerando grande quantidade de efluente a ser tratado e podem gerar problemas de corrosão nos equipamentos (YIN et al., 2015).

Os catalisadores heterogêneos têm várias vantagens sobre os catalisadores homogêneos tradicionais de tal modo que eles podem ser facilmente recuperados e reutilizados para ciclos sucessivos. Eles também são conhecidos por serem eficazes e convenientes para a produção comercial de biodiesel, pois apresentam uma melhor separação, reduzem os impactos ambientais, são menos tóxicos e também apresentam um bom desempenho. Além disso, são tolerantes com alta quantidade de ácidos graxos e teor de água e são facilmente separados e reutilizados. As principais desvantagens relatadas é que eles tendem a formar três fases com óleo e álcool, levando a limitações de transferência de massa com taxa decrescente de reação. Estas limitações podem ser resolvidas através da utilização de co-solvente tal como o n-hexano, tetrahidrofurano e etanol, o que aumenta a miscibilidade do óleo e do solvente. A utilização desse tipo de catalisador possui área de grande superfície com poros para a interação ativa do reagente e óleo (BASKAR; AISWARYA, 2016).

A resina Amberlyst® 15 é um catalisador heterogêneo, fortemente ácido que se destaca nas reações para produção de biodiesel. É macro reticular, presente sob a forma de esferas, que é preparado a partir de ligações cruzadas de estireno, divinilbenzeno e sulfonação com SO₃H em uma única ligação. Os sítios ativos do catalisador surgem a partir dos grupos sulfônicos (SO₃H) que exibem fortes prótons com propriedades doador-receptores (BOZ; DEGIRMENBASI; KALYON, 2015).

4 METODOLOGIA

4.1 *Materiais*

Foi utilizada uma mistura de ácidos graxos livres destilados do óleo de soja (código 500400), gentilmente doado pela empresa SGS de Ponta Grossa – PR, Amberlyst®15 (resina de troca iônica, fortemente ácida, com 5% de umidade, tamanho do poro de 600-850µm, referência 06423, Sigma- Aldrich), álcool etílico 99,8 °GL P.A (CH₃CH₂OH) da marca Neon Comercial Ltda, KOH, reator batelada encamisado confeccionado em borossilicato com volume de 50 mL, placa com aquecimento e agitação magnética.

4.2 *Produção de ésteres etílicos (biodiesel) de ácidos graxos do óleo de soja*

As técnicas que foram utilizadas para a realização do trabalho estão descritas nesta seção, as quais foram feitas para que ocorresse a reação de esterificação a partir dos ácidos graxos vegetais provenientes da destilação do óleo de soja bruto, utilizou-se o catalisador Amberlyst®15 (Marchetti; Hykkerud. 2016). A reação foi executada em um reator em batelada, encamisado e acoplado a um refluxo, utilizando um álcool de cadeia curta, o etanol 99,8 °GL.

Para calcular a razão molar entre ácido graxo e etanol de acordo com a estequiometria, a massa molar relativa média dos ácidos graxos foi relevante. Seguindo o estudo de Silveira (2014), utilizou-se então uma massa molar ponderada para a mistura de ácidos graxos vegetais de soja, sendo ela 275 g mol⁻¹.

Os componentes utilizados para a reação foram devidamente pesados em balanças analíticas (precisão ± 0,001g) e inseridos no reator batelada encamisado que foi aquecido por um banho termostático para melhor controle e uniformidade. As temperaturas utilizadas foram definidas pelo planejamento de experimentos. O reator em batelada foi acoplado a um condensador/refluxo para a condensação dos

vapores voláteis da reação. Quando a mistura de etanol e ácidos graxos atingiu a temperatura desejada para a reação, adicionou-se o catalisador e iniciou-se a agitação com barra magnética para favorecer as transferências de calor e massa na mistura, bem como melhorar a conversão do ácido graxo em ésteres etílicos de ácido graxo. Os experimentos foram conduzidos de forma cinética onde foi retirado amostras nos tempos (0, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 min) totalizando 2 h de reação, onde essas amostras foram submetidas ao método de titulação com KOH para determinação do índice de acidez. Através da equação 2 foi possível quantificar o percentual de conversão de ácidos graxos.

4.3 Análise da conversão dos ácidos graxos vegetais de óleo de soja em reator batelada

Para a análise da conversão dos ácidos graxos em biodiesel, foi realizado o procedimento de titulação com KOH, a fim de substituir o método de cromatografia gasosa que necessita de secagem para a remoção da água e evaporação do álcool residual. Vários autores comprovam a eficiência do método de titulação (GARCÍA-MORENO et al., 2014; MAGHAMI et al., 2015).

A metodologia empregada consistiu na determinação de acidez do meio, devido à presença dos ácidos graxos livres. Os ácidos presentes reagem com a solução de hidróxido de potássio e o resultado obtido é expresso em mg KOH g⁻¹ de amostra. Esta técnica foi realizada com a pesagem de uma alíquota de ± 0,2 g de amostra em um erlenmeyer de 250 mL. Em seguida adicionou-se 25 mL de uma solução 1:1 de etanol anidro: éter etílico, homogeneizado e à esta adicionou-se também 4 ou 5 gotas de indicador fenolftaleína 1% para verificar o ponto de viragem (alteração da cor) na titulação com KOH 0,01M. A amostra foi diretamente coletada do reator para ser submetida à análise. O índice de acidez foi determinado pela Equação 1.

$$A = \frac{56,1 \times V_{KOH} \times M_{KOH}}{m_{amostra}} \quad (1)$$

Onde:

- A : índice de acidez (mg KOH g⁻¹ amostra)
- 56,1: equivalente a massa molar do KOH (g mol⁻¹)
- V_{KOH} : volume de KOH gasto na titulação (mL)
- M_{KOH} : molaridade do KOH utilizado na titulação
- $m_{amostra}$: massa de amostra utilizada para titular (g)

Determinou-se a acidez inicial (antes de começar a reação) e a acidez final do óleo da mistura reacional (após transcorrido o tempo de reação), determinando o percentual de conversão de ácidos graxos, que está relacionada com o teor em ésteres (biodiesel) na mistura. O cálculo para esta conversão é mostrado na Equação 2.

$$x_{AGL} = \left(\frac{A_i - A_t}{A_i} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde:

- x_{AGL} : é a conversão de ácidos graxos livres (%)
- A_i : é o índice de acidez inicial
- A_t : é o índice de acidez final

A acidez no tempo t é pontualmente calculada com a amostra coletada e titulada na sequência, sem ficar armazenada, evitando perdas e reações indesejáveis.

Para avaliação da conversão de ácido graxo em ésteres etílicos em diferentes temperaturas, concentração de catalisador e razão molar, um planejamento de experimentos foi utilizado. A Tabela 1 apresenta os níveis das variáveis que foram estudadas no planejamento.

Tabela 1. Planejamento experimental para a reação de esterificação.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Catalisador (%)	1	2	3
Razão Molar (AGL/etanol)	1:1	1:3	1:5
Temperatura (°C)	60	75	90

Com os níveis definidos na Tabela 1, foi possível construir a matriz do planejamento completo 2^3 utilizado nos experimentos, com valores reais e codificados entre parênteses que podem ser observados na Tabela 2. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória e as amostras coletadas de forma cinética durante 2h de reação.

Tabela 2. Matriz do planejamento experimental completo, com variáveis reais e codificadas.

Exp.	Catalisador (%)	Razão molar (AGL/etanol)	Temperatura(°C)
1	3 (+1)	1:5 (+1)	90(+1)
2	1 (-1)	1:5 (+1)	90 (+1)
3	3 (+1)	1:1 (-1)	90 (+1)
4	1 (-1)	1:1 (-1)	90 (+1)
5	3 (+1)	1:5 (+1)	60 (-1)
6	1 (-1)	1:5 (+1)	60 (-1)
7	3 (+1)	1:1 (-1)	60 (-1)
8	1 (-1)	1:1 (-1)	60 (-1)
9*	2 (0)	1:3 (0)	75 (0)

*Condição de ponto central realizado em triplicata com experimentos independentes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho tinham a finalidade de observar a produção de ésteres etílicos de ácidos graxos provenientes da destilação do óleo de soja em reator batelada, usando Amberlyst®15 como catalisador da reação. De acordo com pesquisas e experimentos baseados neste contexto, a utilização de óleos/gorduras com alto teor de ácidos graxos livres para a produção de biodiesel através da reação esterificação é eficiente e uma opção viável, já que o valor comercial desses óleos/gorduras é inferior comparado a outros óleos e não competem com a alimentação humana.

O ácido graxo do óleo de soja disponível para o trabalho apresentou uma acidez média de 200,96 mg KOH g⁻¹, dado fornecido pelo laudo que acompanha a amostra cedida pela empresa. O resultado do laudo foi conferido com uma titulação realizada em laboratório, o qual apresentou uma média de 206,075 mg KOH g⁻¹, amostra sendo considerado satisfatório e assim comprovando a totalidade da amostra em AGL.

Segundo Alegria e Cuellar (2015), a reação de esterificação catalisada, possui uma alta taxa de reação. Por este motivo, os experimentos foram conduzidos de forma cinética durante todo tempo de operação.

Os experimentos propostos na Tabela 2 foram realizados de forma aleatória e com pontos coletados em tempos cinéticos por 2 horas de reação, com os resultados apresentados em figuras separadas por temperatura. A Figura 2 apresenta os experimentos de 1 a 4, todos coletados de forma cinética por 2 h de reação.

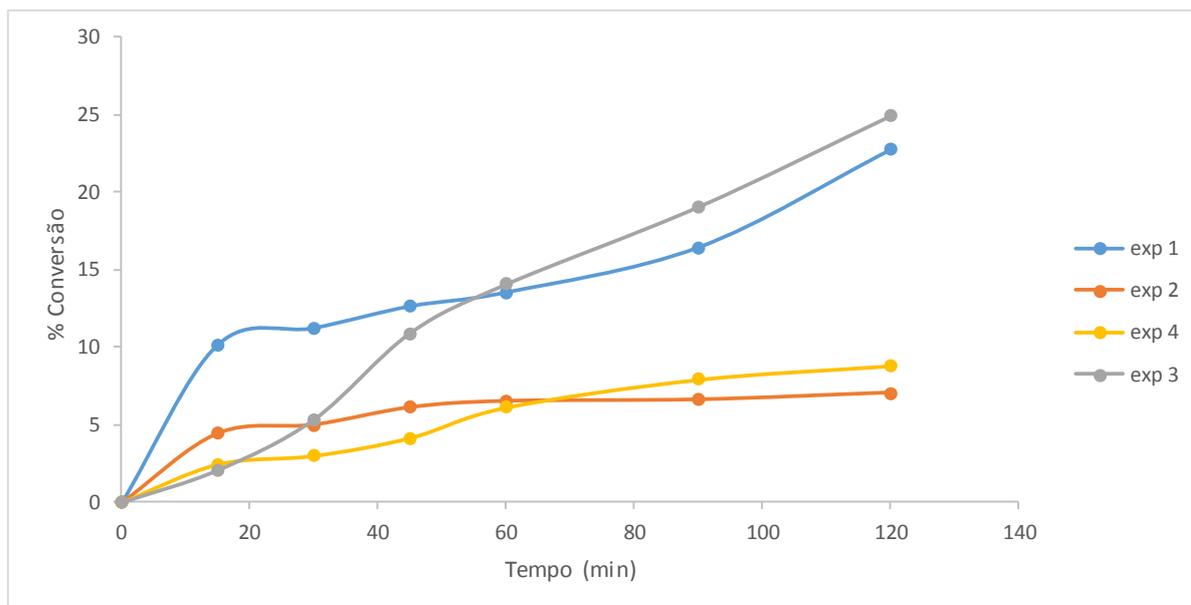


Figura 2. Comparativo dos experimentos 1 a 4 conduzidos na temperatura de 90 °C.

Na Figura 2 nota-se um aumento na conversão nos experimentos 1 e 3 (1:5 de razão molar e 3% de catalisador e 1:1 de razão molar e 3% de catalisador, respectivamente), que mesmo em 2 horas de reação permaneceu elevada. Já nos experimentos 2 e 4, após 45 min de experimentos não apresentam aumento na conversão dos ácidos graxos livres, mantendo-se constante até o final do experimentos, podendo a reação ser parada após os 45 min.

A Figura 3 apresenta o comparativo para a temperatura de 60°C, compreendendo os experimentos 5 a 8. Pode-se observar que as conversões nessas condições de temperatura não apresentam valores elevados. Apenas o experimento 7 (1:1 de razão molar e 3% de catalisador) apresentou um aumento de 30 min para 45 min, mas depois manteve-se praticamente estável. Assim, verificou-se que os experimentos conduzidos na temperatura de 60 e °C apresentaram um desempenho inferior que a temperatura de 90 °C.

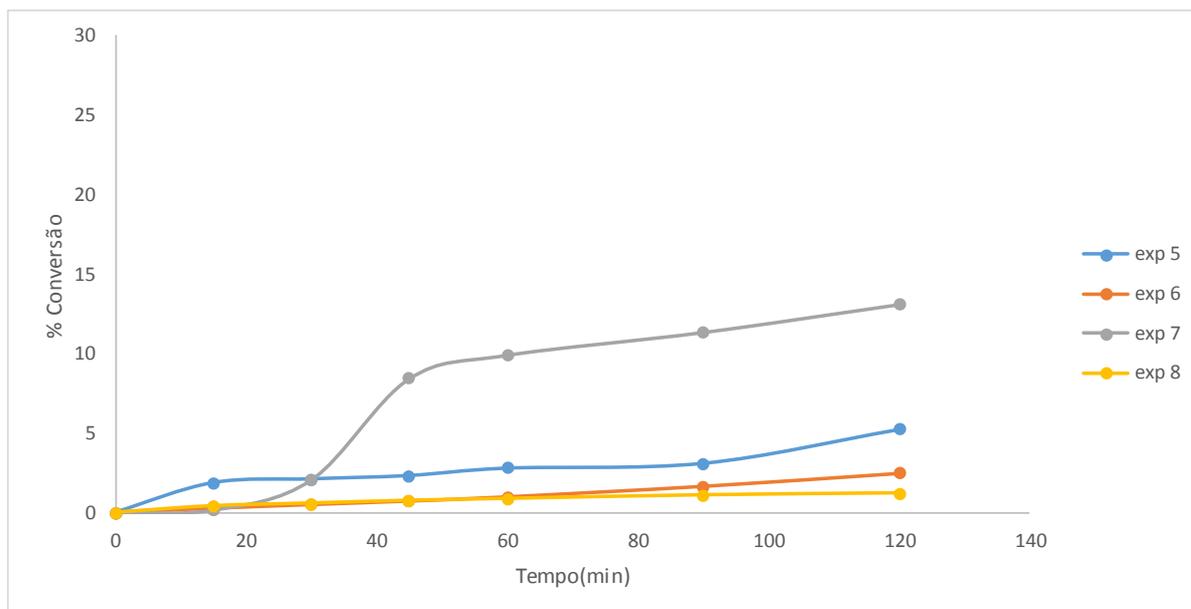


Figura 3. Comparativo dos experimentos conduzidos na temperatura de 60 °C.

A Figura 4 apresenta os experimentos realizados em triplicata para o ponto central (75 °C, 1:3 de razão molar, 2% de catalisador), verificou-se uma boa reprodutibilidade das amostras, apresentando um desvio padrão inferior a 5% que é o máximo recomendado. Além disso, nota-se que houve um aumento na conversão em relação a temperatura de 60 °C, mas inferior aos experimentos conduzidos na temperatura de 90 °C.

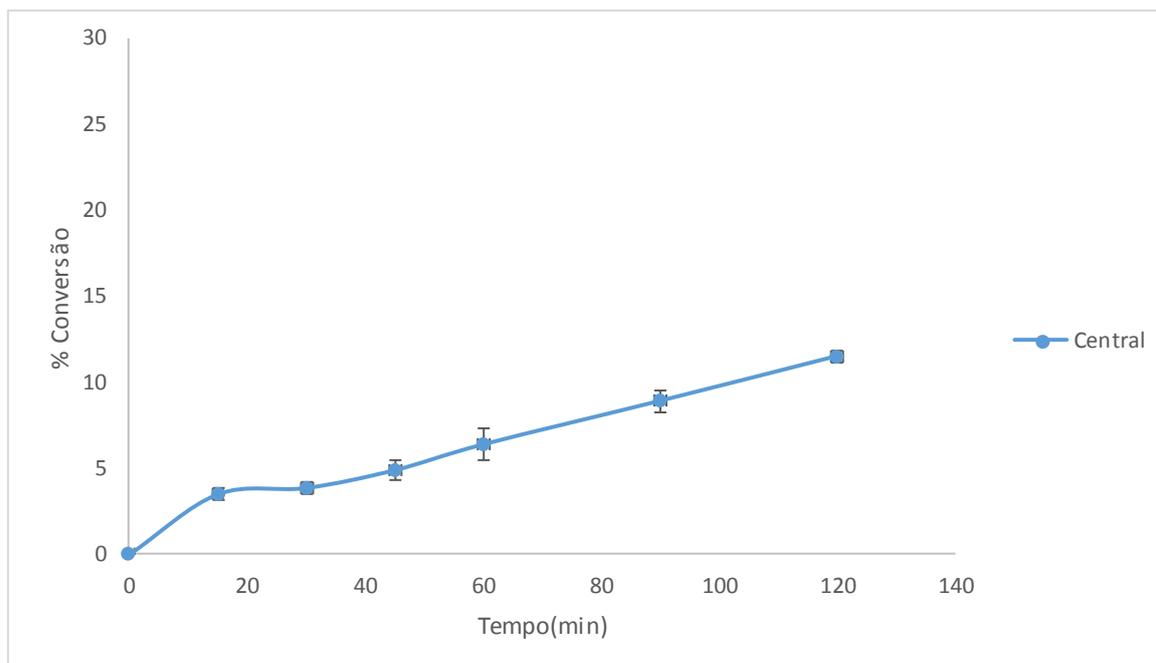


Figura 4. Conversão dos ácidos graxos por tempo para a condição de ponto central realizado em triplicata na temperatura de 75 °C, 2% de catalisador e razão molar de 1:3.

Observando somente as quantidades de catalisadores, foi possível ver que a maior quantidade de catalisador interfere de forma positiva na reação, podendo comparar-se no trabalho realizado por Liu (2015) e seu colaboradores, onde as maiores quantidades de catalisador ácido organofosfônico para esterificação de ácido graxo também proporcionaram resultados positivos na conversão do ácido graxo em biodiesel.

Boz e colaboradores (2015) estudaram sobre a reação de transesterificação e esterificação em um reator batelada de vidro, acoplado a um condensador de refluxo e com controle de temperatura e agitação, utilizando óleo de fritura como material graxo. A conversão em biodiesel foi de 62% e as condições de operação foram de 60 °C, 1:6 de razão molar de óleo:metanol, 3% de catalisador Amberlyst® 15 e 9 h de reação. É importante avaliar que a reação de transesterificação tem uma estequiometria de reação de 1:3 de óleo:metanol, sendo assim os autores utilizaram um excesso de álcool na reação, entretanto o tempo de operação (9h) torna-se inviável quando a busca é por alta produtividade.

Analisando os resultados do presente trabalho, pode-se observar em

uma proporção entre mols de álcool e mols de ácido graxo (1:1) maior conversão final, sendo de 24,94 %, mantendo-se na razão molar no mínimo sem necessitar de excesso.

De acordo com Boz e seus colaboradores (2015), a utilização do catalisador Amberlyst® 15, resulta em uma condição ótima para a reação. Os melhores resultados encontrados pelos autores aparecem na faixa de 1% a 3%, pois a quantidade de catalisador está associada ao aumento dos sítios ativos que reagem, o que pode ser comprovado com o presente estudo, onde as maiores conversões em ácidos graxos utilizam 3% de catalisador Amberlyst® 15.

Temos que o efeito da temperatura pode afetar a reação de conversão, em 90 °C a reação é mais rápida nos tempos iniciais do que nas outras duas temperaturas mais baixas. Estes resultados estão de acordo com os apresentados por Marchetti e Hykkerud (2016) eles comprovam que a temperatura elevada causa um aumento na velocidade de agitação das moléculas e aumenta a taxa de transferência de calor, sendo que as temperaturas utilizadas foram 45 °C, 60 °C e 75 °C. Para temperaturas menores houve queda na conversão, assim é possível observar que a temperatura mais alta analisada tem uma conversão melhor.

A partir dos dados cinéticos, pode ser observado que a grande maioria dos experimentos com 2 h de reação apresentavam a máxima conversão dos ácidos graxos livres, ou então, mantinha-se a máxima conversão obtida. Por este motivo, o tempo de 2 h foi escolhido para avaliação do planejamento experimental e investigação das variáveis que apresentaram influencia no planejamento. Para avaliação estatística das variáveis, a Tabela 3 apresenta a matriz do planejamento e a máxima conversão dos ácidos graxos livres após 2 h de reação.

Tabela 3. Matriz do planejamento completo com os resultados obtidos na conversão de ácidos graxos em ésteres etílicos em reator batelada com controle de temperatura e agitação.

Exp.	Catalisador (%)	Razão molar (AGL/etanol)	Temperatura (°C)	Conversão (%)
1	3 (+1)	1:5 (+1)	90(+1)	22,80
2	1 (-1)	1:5 (+1)	90 (+1)	7,09
3	3 (+1)	1:1 (-1)	90 (+1)	24,94
4	1 (-1)	1:1 (-1)	90 (+1)	8,83
5	3 (+1)	1:5 (+1)	60 (-1)	5,27
6	1 (-1)	1:5 (+1)	60 (-1)	2,51
7	3 (+1)	1:1 (-1)	60 (-1)	13,13
8	1 (-1)	1:1 (-1)	60 (-1)	1,21
9*	2 (0)	1:3 (0)	75 (0)	11,50

* Condição de ponto central em triplicata, apresentando a média dos experimentos independentes.

Através da Tabela 3, é possível observar que a maior conversão dos ácidos graxos livres obtidos para o planejamento, foi obtida pelo experimento de número 3, com conversão de 24,94%. Este experimento foi conduzido na maior temperatura do planejamento (90 °C), e nas condições dos níveis de 1:1 de razão molar e 3 % de catalisador. Em contrapartida, o experimento de número 8 apresentou a menor conversão em ácidos graxos, 1,21% de conversão. Esta condição experimental foi conduzida a mínima temperatura (60 °C), 1:1 de razão molar e 1% de catalisador Amberlyst® 15.

Com os dados do planejamento, os resultados foram tratados em programa estatístico (Statistica® 7.0), e um gráfico de efeitos foi construído para melhor ilustrar os efeitos das variáveis do planejamento, que pode ser observado na Figura 5, a variável de resposta foi obtida da conversão dos ácidos graxos livres após duas horas de reação, as variáveis que influenciaram na conversão dos ácidos graxos a 95% de confiança.

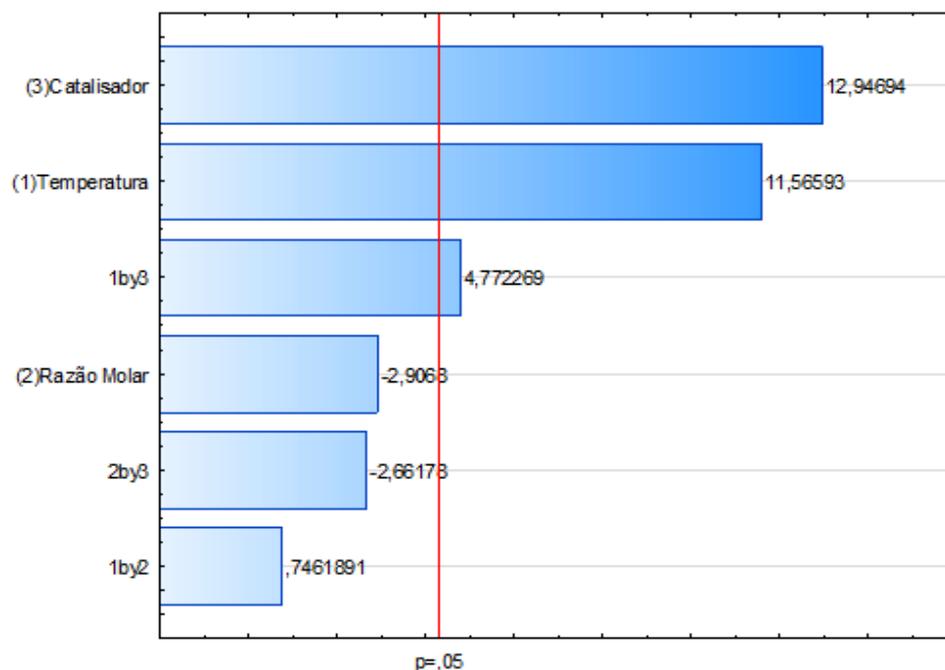


Figura 5 Gráfico de Pareto para conversão dos ácidos graxos livres destilados do óleo de soja com os efeitos das variáveis 95% de confiança. (1by3 – interação entre a variável temperatura x catalisador; 2by3 – interação entre a variável razão molar x catalisador; 1by2 – interação entre a variável temperatura e razão molar).

Através da Figura 5, nota-se que para conversão dos ácidos graxos livres destilados do óleo de soja, a temperatura apresentou efeito positivo significativo com 95% de confiança, indicando que quanto maior a temperatura utilizada para conversão, maior será o rendimento. A quantidade de catalisador apresentou um efeito positivo, o que pode ser confirmado pelos resultados da Tabela 4, que apresenta um rendimento maior quando a quantidade de catalisador é maior, sendo assim, quanto maior a quantidade de catalisador, maior a conversão. A interação temperatura e catalisador (1by3) também apresentou efeito positivo, já a razão molar entre óleo e etanol não apresentou um efeito significativo, nem as interações razão molar e catalisador (2by3) e temperatura e razão molar (1by2).

Com a investigação das variáveis foi possível excluir as variáveis e as interações que não apresentaram efeito significativo com 95% de confiança. Então para validação do modelo, foi realizada a análise de variância (ANOVA) com 95% de confiança. A Tabela 4 apresenta os resultados do teste de

ANOVA. Na análise de variância se $F_{\text{calculado}}$ para a regressão for maior que o F_{tabelado} , é possível validar um modelo codificado para o planejamento. O modelo codificado foi considerado válido, com 95% de confiança e com o coeficiente de correlação (R^2) de 0,93.

Tabela 4 Análise de variância ANOVA para conversão de ácidos graxos livres com 95% de significância.

	SQ	GL	QM	Fcal.	Ftab.
Regressão	522,70	3	174,23	31,41	4,34
Resíduos	38,82	7	5,55	0,79	
Falta de ajuste	35,60	5	7,12	4,42	
Erro puro	3,22	2	1,61		
Total	561,52	10			

$$R^2 = 0,93$$

SQ= Soma dos Quadrados; GL=Graus de libertada; QM= Quadrados Médios; Fcal= F calculado e $F_{\text{tab}} = F_{\text{tabelado}}$

O resultado obtido da análise de variância comprova que o modelo é válido com 95% de confiança, sendo assim possível a obtenção da Tabela 5 com os coeficientes de regressão significativos para o modelo codificado.

Tabela 5. Coeficientes de regressão para o modelo de conversão de ácidos graxos livres destilados de soja.

	Coeficiente de regressão	Erro Padrão
Interação	10,77	0,38
Temperatura	5,19	0,45
Catalisador	5,81	0,45
Temp. x cat.	2,14	0,45

$$R^2 = 0,93$$

A partir dos dados obtidos dos coeficientes de regressão significativos, foi possível obter um modelo linear codificado para a conversão de ácido graxo em ésteres etílicos com as variáveis que influenciam significativamente a produção do biocombustível em reator batelada com controle de temperatura e

agitação. A Equação 3 apresenta o modelo linear codificado válido para a conversão dos ácidos graxos.

$$\text{Conv. AGL} = 10,77 + 5,19 * T + 5,81 * C + 2,14 * T * C \quad (3)$$

Onde:

- T (°C): Temperatura;
- C (%): Catalisador.

Com a validade do modelo, as curvas de contorno para as variáveis dependentes (temperatura, catalisador e razão molar) com a variável resposta (conversão de AGL) foram possível ser obtidas, a superfície de resposta só foi obtida para a interação entre catalisador e temperatura, já que houve uma interação significativa entre as variáveis. As curvas de contorno foram construídas interagindo as variáveis duas a duas pelos valores codificados, beneficiando uma melhor visualização das regiões que obtiveram uma maior conversão dos AGL e indicando para a região em que os experimentos apresentam as melhores conversões. Foi utilizado o modelo estatístico validado com 95 % de confiança.

A Figura 6 apresenta a curva de contorno para a interação da razão molar e temperatura na conversão dos AGL. Foi possível visualizar que o aumento da temperatura aumenta a conversão dos AGL, já a razão molar não apresenta efeito significativo, e em toda extensão da variação da razão molar não há efeito sobre a conversão dos AGL.

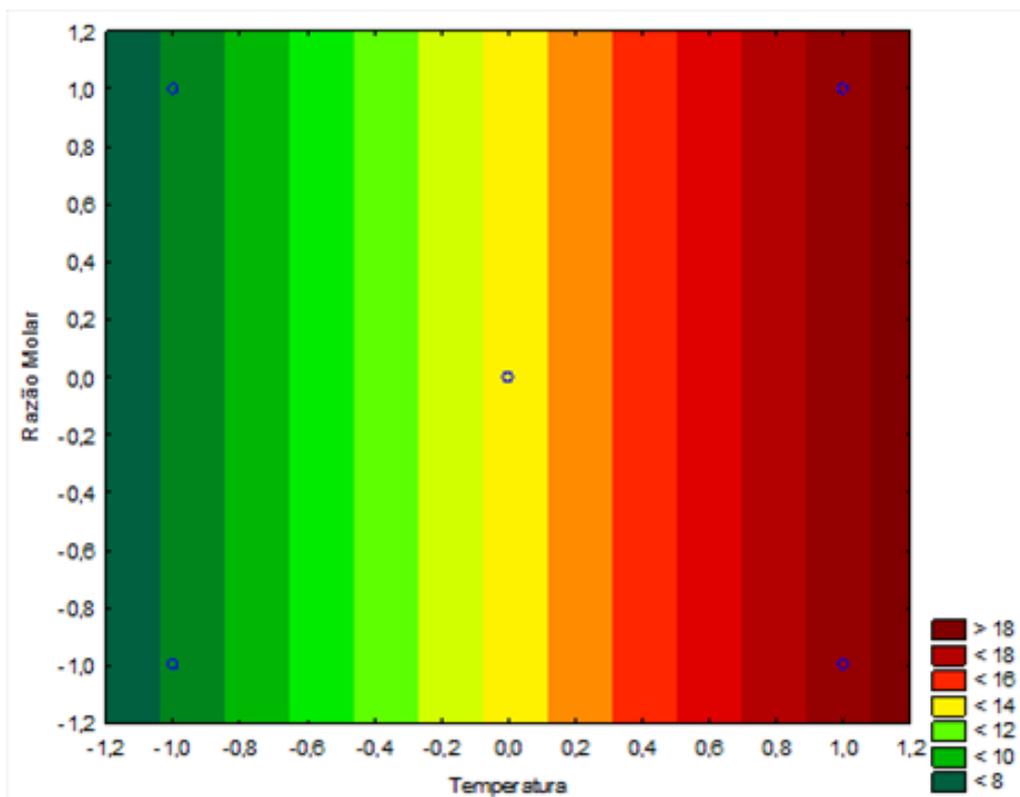
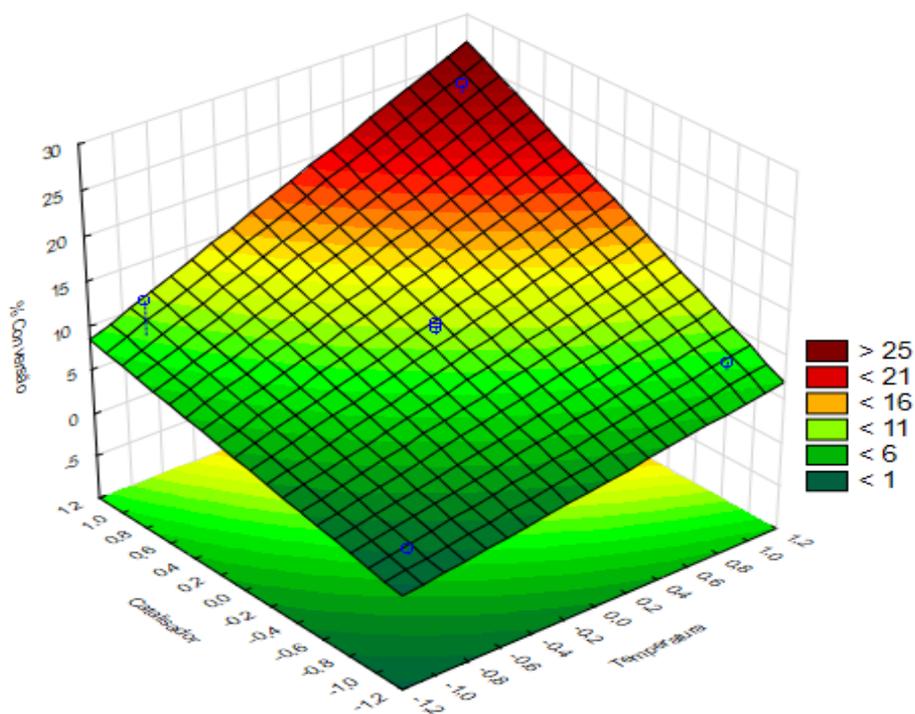
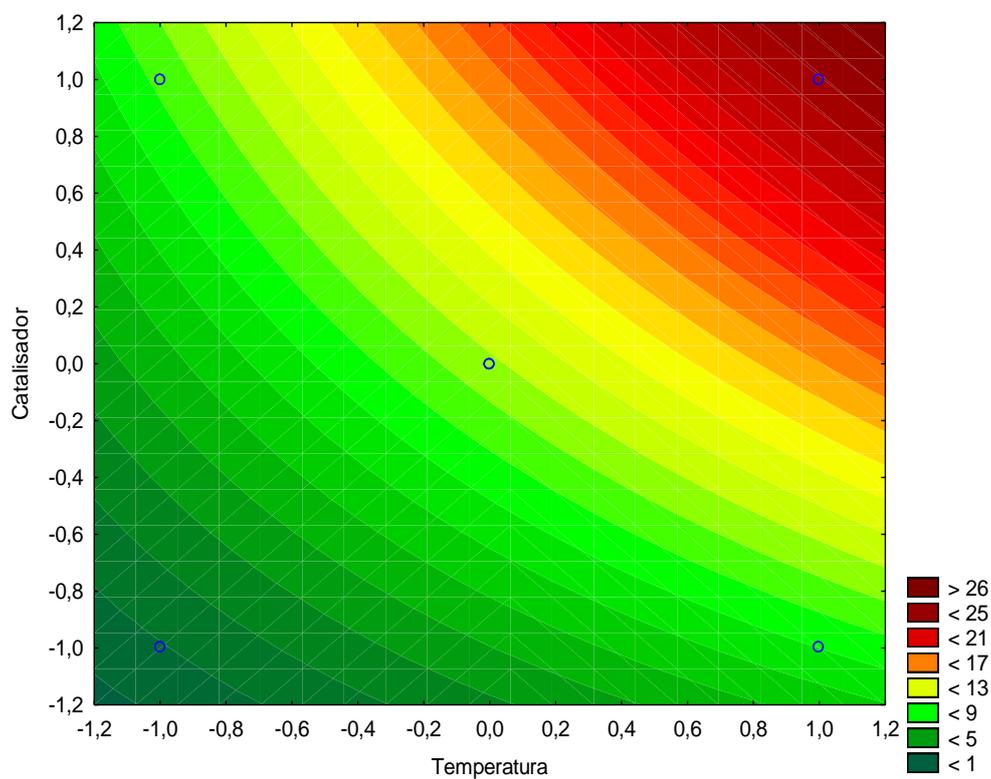


Figura 6. Curva de Contorno para interação da razão molar e da temperatura na conversão dos ácidos graxos livres.

A Figura 7 apresenta a (a) superfície de resposta e (b) curva de contorno para interação do catalisador com a temperatura. As variáveis apresentam efeitos similares, pois o aumento da concentração do catalisador aumenta a conversão dos AGL, sendo assim quanto maior a temperatura, maior é conversão dos AGL. Isso indica que as condições nos níveis máximos do planejamento para temperatura e catalisador são desejáveis para a conversão em AGL.



(a)



(b)

Figura 7. (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de Contorno para interação do catalisador e da temperatura na conversão dos ácidos graxos livres.

Na Figura 8 é apresentada a curva de contorno para a interação da razão molar e catalisador, onde uma maior conversão foi obtida nas condições de maior concentração de catalisador. Já para a razão molar, como já apresentado pelo gráfico de efeitos, não foi verificado efeito significativo, comprovado quando são apresentadas as curvas de contorno e superfície de resposta interagindo com a razão molar, que não apresenta efeito significativo com 95% de confiança.

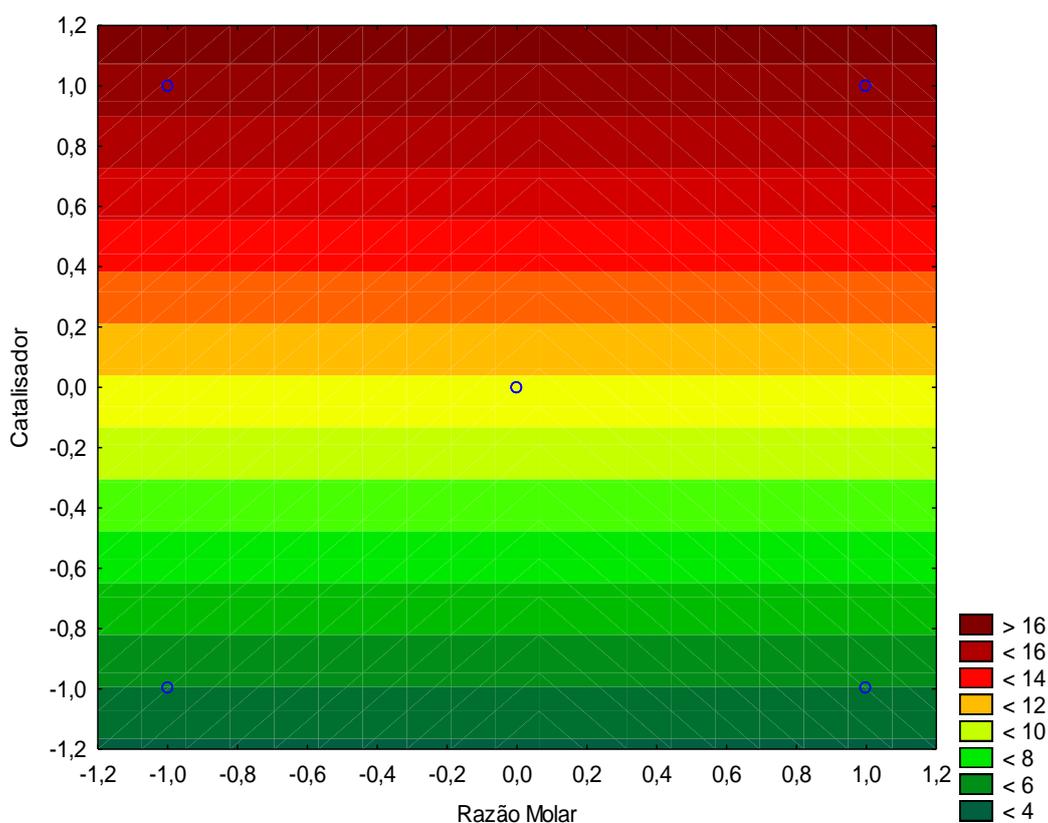


Figura 8. Curva de Contorno para interação do catalisador e da razão molar na conversão dos ácidos graxos livres.

O trabalho realizado utilizou diferentes variáveis operacionais para a avaliação da conversão dos ácidos graxos livres, provenientes da destilação do óleo de soja bruto, as reações foram conduzidas em reator batelada para a produção de ésteres etílicos de ácidos graxos (biodiesel). As variáveis testadas foram a concentração de catalisador, temperatura e razão molar. Foi possível observar que uma maior concentração de catalisador se obteve uma maior

conversão dos ácidos graxos. Já em relação a razão molar, os resultados obtidos sugeriram que a menor razão entre etanol e ácido graxo leva a uma maior taxa de reação, enquanto a maior concentração de álcool resultou em uma taxa de reação menor.

Com os dados obtidos a partir dos experimentos, foi possível observar que o experimento conduzido a 90°C, 1:1 de razão molar e 3% de catalisador obtiveram 24,94% de conversão dos AGL e o experimento conduzido a 90°C, 1:5 e 3% de catalisador apresentou 22,80%, ficando ligeiramente inferior ao experimento citado anteriormente em 2 h de reação. Devido ao excesso de etanol usado para a razão molar de 1:5, o experimento ficaria inviável, entretanto os valores de conversão obtidos no presente trabalho são bem inferiores aos desejados para que fossem considerados ésteres etílicos para serem utilizados como biocombustível, necessitando assim ser melhor estudado para que a conversão fosse aumentada de forma significativa.

6 CONCLUSÃO

A procura por meios que tornam o biodiesel mais viável e economicamente atraente para sua produção, não para de crescer. Algumas características são buscadas para a produção de biocombustível, entre elas: a utilização de um ácido graxo que não seja concorrente com a indústria de alimentos, um catalisador menos ofensivo, fácil de ser separado e que possa ser reutilizado e um álcool que seja menos tóxico, econômico e sustentável. Estas características levaram a utilização do ácido graxo livre destilado do óleo de soja e o etanol como álcool para a reação de esterificação, já que o Brasil é um grande produtor de etanol, sendo considerada uma fonte renovável e menos tóxica, e o catalisador utilizado foi a resina ácida Amberlyst® 15.

Analisando o efeito das variáveis do processo, notou-se que para conversão dos ácidos graxos livres destilados do óleo de soja, a temperatura apresentou efeito positivo significativo com 95% de confiança, indicando que quanto maior a temperatura utilizada para conversão, maior será o rendimento. A quantidade de catalisador apresentou um efeito positivo, com um rendimento maior quando a quantidade de catalisador é maior, sendo assim, quanto maior a quantidade de catalisador, maior a conversão. A interação temperatura e catalisador também apresentou efeito positivo, já a razão molar entre óleo e etanol não apresentou um efeito significativo.

Com as análises feitas foi possível ver que o experimento com as seguintes variáveis: 90 °C, 1:1 de razão molar e 3% de catalisador, foi o que obteve a melhor conversão de 24,94% de conversão dos AGL. Já o experimento conduzido a 90 °C, 1:5 e 3% de catalisador apresentou 22,80%, ficando ligeiramente inferior ao experimento citado anteriormente em 2h de reação, devido ao excesso de etanol usado para a razão molar de 1:5. Com isso, o experimento ficaria inviável, entretanto os valores de conversão obtidos no presente trabalho são bem inferiores aos desejados para que fossem considerados ésteres etílicos e serem utilizados como biocombustível, necessitando assim, ser melhor estudado para que a conversão fosse aumentada de forma significativa.

7 REFERÊNCIAS

AGRAWAL, A.K. **Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines** *Prog Energy Combust. Sci*, v. 33, p. 71-233, 2007.

ALEGRIA, A.; CUELLAR, J. **Esterification of oleic acid for biodiesel production catalyzed by 4-dodecylbenzenesulfonic acid.** *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 179, p. 530-541, 2015.

BART, J.C.J.; PALMERI, N.; CAVALLARO, S. **Biodiesel Science and Technology: From Soil to Oil**, Boca Raton: CRC Press, 2010.

BASKAR,G.; AISWARYA,R. **Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 57, p.496–504, 2016.

BENESSERE, V.; CUCCIOLITO, M.E.; ESPOSITO, R.; LEGA, M.; TURCO, R.; RUFFO, F.; SERIO, M.D.; **A novel and robust homogeneous supported catalyst for biodiesel production.** *Fuel*. v. 171, p. 1–4, 2016.

BOZ, N.; DEGIRMENBASI, N.; KALYON, D.M. **Esterification and transesterification of waste cooking oil over Amberlyst 15 and modified Amberlyst 15 catalysts.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 165, p. 723-730, 2015.

CARRERO, A.; VICENTE, G.; RODRIGUEZ, R.; DEL PESO, G.L.; SANTOS, C. **Synthesis of Fatty Acids Methyl Esters (FAMEs) from Nannochloropsis Gaditana Microalga using Heterogeneous Acid Catalysts.** *Biochemical Engineering Journal* 97, p. 119-124, 2015.

ESCOBAR, J.C.; LORA, E.S.; VENTURINI, O.J.; YANEZ, E.E.; CASTILLO, E.F.; ALMAZAN.O. **Biofuels: environment, technology and food security.** *Renew Sustain Energy Rev*, v.13, p.87-1275, 2009.

FAROOQ, M.; RAMLI, A.; SUBBARAO, D. **Biodiesel production from waste cooking oil using bifunctional heterogeneous solid catalysts**. J. Clean. Prod., v. 59, p. 131–140, 2013.

GARCÍA-MORENO, P. J.; KHANUM, M.; GUADIX, A.; GUADIZ, E. M. **Optimization of Biodiesel Production from Waste Fish Oil**. Renewable Energy 68, p. 618-624, 2014.

KONWAR, L.J.; WARNA, J.; MAKI-ARVELA, P.; KUMAR, N.; MIKKOLA, J. **Reaction kinetics with catalyst deactivation in simultaneous esterification and transesterification of acid oils to biodiesel (FAME) over a mesoporous sulphonated carbon catalyst**. Fuel, v. 166, p. 1–111, 2016.

LIU, W.; YIN, P.; ZHANG, J.; TANG, Q.; QU, R. **Biodiesel Production from Esterification of Free Fatty Acid over PA/NaY Solid Catalyst**. Energy Conversion and Management n.82, p. 83–91, 2015.

LIN, C.Y.; LIN, H.A; HUNG. L.B. **Fuel structure and properties of biodiesel produced by the peroxidation process**. Fuel., v.85, p.1743–1749, 2006.

LOURENZANI, W. L.; CALDAS, M.M. **Land use change from the sugar cane expansion in the western region of São Paulo state, Brazil**. Ciência Rural. v. 44, 2014.

MADDIKERI, G.L.; GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. **Intensified synthesis of biodiesel using hydrodynamic cavitation reactors based on the interesterification of waste cooking oil**. Fuel., v.137, p. 285–292, 2014

MAGHAMI, M.; SADRAMELI, S. M.; GHODABIAN, B. **Production of Biodiesel from Fishmeal Plant Waste Oil using Ultrasonic and Conventional Methods**. Applied Thermal Engineering 75, p. 575-579, 2015.

MAHANTA, P.; MISHRA, S.C.; KUSHWAH, Y.S. **An experimental study of *Pongamia pinnata* L. oil as a diesel substitute**. Proc. Inst. Mech. Eng. J. Power Eng., v.220, p. 803-808, 2006.

MANDARINO, J. M. G.; HIRAKURI, M. H.; ROESSING, A. C. **Tecnologia para Produção de Óleo de Soja: Descrição das Etapas, Equipamentos, Produtos e Subprodutos**. Embrapa, Londrina, PR, p. 100, 2^a. Edição, 2015.

MARCHETTI, J.M; HYKKERUD, A. **Esterification of oleic acid with ethanol in the presence of Amberlyst 15**. Biomass and Bioenergy. v. 95, p. 340-343, 2016.

MYTHILI, R.; VENKATACHALAM, P.; SUBRAMANIA, P.; UMA, D. **Recovery of Side Streams in Biodiesel Production Process**. Fuel. v.117, p. 103-108, 2014.

PEREIRA, C. O.; PORTILHO, M.F.; HENRIQUES, C.A.; ZOTIN, F. M. Z. **SnSO₄ as Catalyst for Simultaneous Transesterification and Esterification of Acid Soybean Oil**. Journal of the Brazilian Chemical Society n.25, 2014.

PRADHAN, P.; CHAKRABORTY, S.; CHAKRABORTY, R. **Optimization of infrared radiated fast and energy-efficient biodiesel production from waste mustard oil catalyzed by Amberlyst 15: Engine performance and emission quality assessments**. Department of Chemical Engineering, Jadavpur University, Kolkata 700032, India. Fuel , v. 173, p. 60–68, 2016.

REFAAT, A.A. **Correlation between the chemical structure of biodiesel and its physical properties**. Int. J. Environ. Sci. Technol., v. 6, p. 677–694, 2009.

REZENDE, M. L; RICHARDSON, J. W. **Economic Feasibility of Sugar and Ethanol Production in Brazil under Alternative Future Prices Outlook**. Agricultural Systems. v. 138, p. 77-87, 2015.

SHINN, E. S.; GILLEY, A. D.; PROCTOR, A.; ANTHONY, N. B. **Effect of trans, trans CLA Egg Enrichment from CLA-Rich Soy Oil on Yolk Fatty Acid Composition, Viscosity and Physical Properties**. Journal Of Agricultural and Food Chemistry. v. 63, p. 2506-2513, 2015.

SILVEIRA, S. D. **Produção de biodiesel de óleo de macaúba (acrocomia aculeata) via esterificação seguida de transesterificação metálica com catalisador básico**. Dissertação de Mestrado em Ciências-Engenharia de

Biocombustíveis e Petroquímica. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro - RJ, 2014.

TAVARES, Isadora Prado Tavares. **Produção de ésteres etílicos de ácidos graxos (biodiesel) do óleo de soja em reator batelada**. 2015. 29 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento Acadêmico de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2015.

WILSON, K; LEE, A. F. **Rational design of heterogeneous catalysts for biodiesel synthesis**. Catal. Sci. Technol., v.2, p. 884–897, 2012.

YANG, Z.; XIE W. **Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals**. Fuel Process. Technol., v.88, p. 631–638, 2007.

YIN, W. L.P.; XIGUANG, L.; SHAOHUA, Z. **Biodiesel Production from the Esterification of Fatty over Organophosphonic Acid**. Journal of industrial and Engineering Chemistry. v. 21, p. 893-899, 2015.

YOUNG, A.F.; PESSOA, F.L.P.; QUEIROZ, E.M. (a). **Biodiesel Production Technologies: Production in Supercritical and Enzymatic Environments**. Novas Edições Acadêmicas (2015).

YOUNG, A.F.; PESSOA, F.L.P.; QUEIROZ, E.M. (b). **Comparison between biodiesel production from soybean oil and palm oil with ethanol: design and economic evaluation**. Chem. Eng. Trans., v. 43, p. 325–330, 2015.

YOUNG, A.F.; PESSOA, A F.L.P.; QUEIROZ, E.M. (c). **Design and economic evaluation of alternatives to effluents treatment on biodiesel production from soybean oil and palm oil**. Comput. Aided Chem. Eng., v. 37, p. 1067–1072, 2015.