



Ministério da Educação

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

Campus Campo Mourão

DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ALIMENTOS



ISADORA PRADO TAVARES

**PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS
(BIODIESEL) DO ÓLEO DE SOJA EM REATOR BATELADA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO

Novembro/2015

ISADORA PRADO TAVARES

**PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS
(BIODIESEL) DO ÓLEO DE SOJA EM REATOR BATELADA**

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. Dr^a. Stéphani Caroline Beneti

CAMPO MOURÃO

2015



TERMO DE APROVAÇÃO

PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS (BIODIESEL) DO
ÓLEO DE SOJA EM REATOR BATELADA

POR

ISADORA PRADO TAVARES

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado em 25 de Novembro de 2015 as 14h40m, 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. Stéphanie Caroline Beneti
Orientador

Prof^a. Dr^a. Mirela Vanin dos Santos Lima
Membro da banca

Prof^o. Dr. Bogdan Demczuk Júnior
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 amada mãe Eloacy Maria Prado Tavares e ao meu pai Clodoaldo Tavares, por todo apoio, paciência, amor e incentivo. Sem vocês a caminhada até aqui não teria sido possível.

AGRADECIMENTOS

À Deus, a Nossa Senhora Aparecida e ao meu anjo da guarda, por todas as bênçãos e proteções concedidas durante toda a caminhada até aqui. Aos meus queridos Celso Yassaka e Sueli Teixeira, que deixaram uma imensa saudade e se tornaram anjos durante o trajeto.

Agradeço a minha querida mãe Eloacy Maria Prado Tavares, meu amado pai Clodoaldo Tavares e meu irmão, amigo e parceiro Lucas Prado Tavares, por todo amor e apoio recebido.

A minha família por todo o incentivo, torcida, confiança e carinho. Mesmo distantes, sempre estiveram perto em pensamentos e orações. Em especial minha avó Olga Tavares (*in memoriam*).

Aos meus amigos que fiz em Campo Mourão e se tornaram irmãos durante a graduação, Paula Rosa, Nathália Bertoto, Tamires Barlati, Giovani Schuroff, Gustavo Makimori, Lucas Soares, Sara Castro e Thiago Sadao, muito obrigada por tudo, não poderia ter seguido sem vocês até aqui. Aos amigos do Ômega que se tornaram uma família do coração, Matheus Hernandez, Danilo Malacoski, Thiago Hashimoto, Rafael Perbeline, Rafael de Pauli, Larissa Venturini, Maria Elisa e Guilherme Miotto.

A minhas amigas de Maringá Jéssica Gatez, Karen Gatez, Monique Teixeira, Aline Pessoa e Rebeca Mattos, agradeço por permanecerem em minha vida durante o período que me afastei de vocês.

A minha orientadora Professora Dr^a. Stéphanie Caroline Beneti, pelo carinho, paciência, profissionalismo, dedicação, e confiança em mim depositados, meus sinceros agradecimentos. Aos professores da Universidade Tecnológica Federal do Paraná *Campus* Campo Mourão, que contribuíram para minha formação acadêmica, obrigada pela paciência.

Por fim, agradeço a todos que de uma maneira ou de outra contribuíram para que minha caminhada fosse possível. Muito obrigada.

RESUMO

TAVARES, I. P. **Produção de ésteres etílicos de ácidos graxos (biodiesel) do óleo de soja em reator batelada.** 2015. 30f. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento Acadêmico de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2015.

O biocombustível é uma fonte de energia renovável e reduz a dependência em relação aos combustíveis fósseis. Alternativas para tornar o biocombustível mais atrativo e economicamente viável vêm se tornando de grande interesse por pesquisadores. Então a produção do biodiesel, que é um biocombustível obtido de um material graxo juntamente com um álcool de cadeia curta, vem sendo explorada. Alternativas para tornar a produção mais acessível em relação a custos e sustentável, levaram a utilização do ácido graxo livre (AGL) destilado do óleo de soja e o etanol como álcool, já que o Brasil é autossustentável em etanol, para a reação de obtenção do biodiesel, a esterificação. O objetivo do 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 bruto em reator batelada, utilizando etanol 96°GL para a reação de esterificação e resina Amberlyst® 15 como catalisador heterogêneo. As variáveis estudadas foram a temperatura, razão molar de AGL: etanol e concentração de catalisador. A condição que apresentou a melhor conversão foi 90 °C de temperatura, razão molar AGL:etanol 1:5 e 3% de catalisador, obtendo uma conversão de 28,92. Sendo assim, novas condições para as variáveis devem ser investigadas a fim de obter-se melhor conversão.

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

ABSTRACT

TAVARES, I. P. **Production of fatty acids ethyl esters (biodiesel) of soybean oil in batch reactor**. 2015. 30p. Course Completion Work - Academic Department of Foods, Federal Technological University of Paraná. Campo Mourão, 2015.

Biofuel is a renewable source of energy and reduce dependence on fossil fuels. Alternatives to make it more attractive and economically viable biofuels have become of great interest for researchers. Then biodiesel production, which is a biofuel obtained from a fatty materials (vegetable or animal source) together with a short chain alcohol, has been explored. Alternatives to make it more accessible production for cost and sustainable led to use of the free fatty acid (FFA), which has been distilled of soybean oil and ethanol as alcohol, since Brazil is self-sustaining in ethanol to the reaction for obtaining biodiesel by esterification. The aims of this work were the production of fatty acids ethyl esters (biodiesel) through the conversion of free fatty acids from distillation of soybean oil batch reactor, using ethanol 96 °GL for the esterification reaction, using Amberlyst[®] 15 resin as heterogeneous catalyst. The variables studied were temperature, molar ratio of FFA: ethanol and catalyst concentration. The condition that presented the best conversion was 90 ° C temperature, molar ratio FFA: ethanol 1: 5 and 3% catalyst, obtaining a conversion of 28.92%. Thus, new conditions involving the variables should be investigated in order to obtain a better conversion.

Keywords: Free Fatty Acids. Esterification. Amberlyst[®] 15. Biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama esquemático da produção de biodiesel pela reação de esterificação.....	6
Figura 2. Reação de Esterificação de Ácidos Graxos.....	6
Figura 3. Gráfico comparativo entre as cinéticas de conversão dos álcoois..	16
Figura 4. Gráfico de Pareto para conversão dos ácidos graxos livres destilados do óleo de soja com os efeitos das variáveis.....	18
Figura 5. (a)Superfície de resposta e (b) Curvas de Contorno para interação do catalisador e da razão molar na conversão dos ácidos graxos livres.	23
Figura 6. (a)Superfície de resposta e (b) Curvas de Contorno para interação do catalisador e da temperatura na conversão dos ácidos graxos livres	24
Figura 7. (a)Superfície de resposta e (b) Curvas de Contorno para interação da razão molar e da temperatura na conversão dos ácidos graxos livres.	25

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição dos ácidos graxos refinados, branqueados e desodorizados do óleo de soja.	8
Tabela 2. Planejamento experimental para a reação de esterificação.....	12
Tabela 3. Matriz do planejamento experimental completo com variáveis real e codificado.....	12
Tabela 4. 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.	17
Tabela 5. Análise de variância ANOVA para conversão de ácidos graxos livres com 90% de significância.	20
Tabela 6. Coeficientes de regressão para o modelo de conversão de ácidos graxos livres destilados de soja.	21

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 ESTERIFICAÇÃO.....	5
3.3 ÁLCOOL	7
3.4 CATALISADOR.....	7
3.5 ÁCIDO GRAXO	8
4. METODOLOGIA	10
4.1 MATERIAL	10
4.2 PRODUÇÃO DE ÉSTERES ETÍLICOS (BIODIESEL) DE ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE SOJA	10
4.3 CINÉTICA DE CONVERSÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS EM ÉSTERES ETÍLICOS	11
4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	11
4.5 ANÁLISE DA CONVERSÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS VEGETAIS DE ÓLEO DE SOJA EM REATOR BATELADA	13
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	15
6. CONCLUSÃO	27
7. REFERÊNCIAS	29

1. INTRODUÇÃO

Devido às incitações de aumento do preço e diminuição das reservas de petróleo, os combustíveis alternativos estão se tornando cada vez mais importante nos últimos anos. Além de minimizar as sérias consequências ambientais de gases emitidos por motores alimentados com diesel, o biodiesel aparece como uma alternativa para tais problemas, pois é um combustível biodegradável, não tóxico e ecologicamente correto (LIU et al., 2014; HASSAN et al., 2015).

Comparado a outros combustíveis de fontes finitas como o petróleo, o biocombustível apresenta vantagens consideráveis, como a emissão de gases menos prejudiciais ao meio ambiente e substituto eficiente do diesel (combustível derivado do petróleo) (LIU et al., 2014).

O biodiesel é obtido geralmente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gorduras animais mais um álcool de cadeia curta por uma reação química denominada transesterificação. A reação de transesterificação é a mais comum para a produção do biodiesel já que é realizada a partir dos triglicerídeos (geralmente óleos vegetais) com metanol (álcool de cadeia curta), obtendo-se os ésteres metílicos dos ácidos graxos (FAMES). Entretanto, para baratear custos e substituir óleos vegetais utilizados nas indústrias alimentícias, é necessário buscar alternativas viáveis que possuam a mesma eficiência na produção do combustível renovável (CARRERO et al., 2011).

Uma possível alternativa para produção do biocombustível é a reação química entre um mol de ácido graxo livre (AGL) e um mol de álcool de cadeia curta, caracterizada como esterificação. Os ácidos graxos livres estão presentes em óleos não comestíveis, gorduras animais e resíduos ou subprodutos de indústrias produtoras de óleos comestíveis. 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, eficiente e com uma matéria prima que não compete com produtos utilizados para alimentação humana (LIU et al., 2015).

Dessa forma, o presente trabalho pretende investigar a reação de esterificação em reator batelada com o intuito de encontrar uma alternativa barata, rápida e simples para a produção do biodiesel e com isso contribuir para esse avanço na utilização de combustíveis de fontes alternativas e reduzir os

impactos causados pelo uso de combustíveis não renováveis, além de utilizar uma fonte não competitiva com a cadeia produtiva de alimentos.

2. OBJETIVOS

2.1. *Objetivo Geral*

O objetivo geral do trabalho é a 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 96°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:

- Avaliar a cinética de reação de esterificação em reator batelada encamisado, a fim de determinar um tempo específico para realização do planejamento de experimentos;
- Realizar um comparativo cinético entre etanol 96 e etanol 99,5, para avaliar se a diferença na quantidade de água presente influencia na reação de esterificação;
- 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;
- Definir quais variáveis exercem influência sobre a reação de esterificação em reator batelada.
- Avaliar a significância das variáveis envolvidas na reação de esterificação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biodiesel

A fonte de energia global, atualmente, é oriunda dos combustíveis fósseis como, por exemplo, o petróleo, o carvão mineral e o gás GLP (Gás Liquefeito de Petróleo) e são obtidas de reservas finitas. O aumento no consumo de energia, a dependência de combustíveis para o funcionamento de motores e equipamentos e a crescente preocupação com questões ambientais criam a oportunidade de voltar à atenção a produção de biocombustíveis. O biocombustível é uma fonte de energia alternativa, produzidos a partir de material de origem biológica, não fóssil, que se transforma através de reações químicas, considerada limpa e renovável, além disso, aparece como uma possível solução para substituir o uso de combustíveis fósseis nos transportes e nas indústrias, bem como lidar com o problema de esgotamento dessas fontes no futuro (CARRERO et al., 2015; HASSAN et al., 2015).

No Brasil, as principais fontes que compõem a matriz energética, além das citadas, incluem também o gás natural, a energia elétrica, a energia eólica, o biodiesel e o etanol, derivado da cana-de-açúcar. A demanda por energia tem crescido e a busca por maneiras de gerar mais e racionalizar seu uso, tem sido destacadas (SILVEIRA, 2014).

O biodiesel é definido como ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos (FAME/FAEE), Para obtenção do mesmo, é necessário utilizar uma fonte oleaginosa mais um álcool de cadeia curta. A produção é uma opção atraente de energia, já que é compatível com motores a diesel e possui as seguintes características positivas: é uma fonte de energia renovável; a matéria-prima pode vir de uma grande variedade de oleaginosas; a armazenagem é mais segura, pois o biodiesel possui um alto ponto de fulgor (ponto de inflamação); é um ótimo lubrificante e pode aumentar a vida útil do motor; os motores funcionam normalmente, sem precisar de modificação; a produção é mais barata do que a do petróleo, levando em consideração, os gastos com desenvolvimento de tecnologia e perfuração de poços; é biodegradável; e possui menor toxicidade e reduzida emissão de gases nocivos ao meio ambiente (óxidos de carbono e óxidos de

enxofre) comparados ao diesel. No entanto, o biodiesel apresenta pontos negativos como: alto custo da matéria prima; a fonte para a produção são os óleos vegetais que competem com indústria de alimentos; e a necessidade de uma grande produção das fontes oleaginosas. Sendo assim, é necessário explorar novas fontes para a produção a fim de reduzir esses problemas e diminuir o custo da produção (LÓPEZ et al., 2015; CARRERO et al., 2015; SILVEIRA, 2014).

A reação que sintetiza o biodiesel necessita de um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), além do óleo/gordura. Desta forma, uma escolha viável é trocar os óleos vegetais que competem com a indústria de alimentos por óleos brutos e substituir a utilização do metanol, que é um álcool de cadeia curta (apenas um carbono), tóxico, com preço elevado no mercado interno, por etanol, que é um álcool que contém 2 carbonos, não tóxico, com um preço inferior (CARRERO et al., 2011) e disponível em âmbito nacional.

3.2 Esterificação

A reação mais comum para produção do biocombustível em destaque é a transesterificação que acontece entre os triglicerídeos (geralmente óleos) e metanol, no entanto, para as novas alternativas citadas um grande inconveniente é a alta carga de ácidos graxos livres (AGL) presentes neste óleo bruto, que, quando submetidas à reação de transesterificação deixa de ser uma alternativa viável, pois frequentemente se usam catalisadores alcalinos na reação por serem mais baratos, estes combinados aos AGL saponificam e reduzem o rendimento (CARRERO et al., 2011). Sendo assim, uma alternativa é utilizar a reação de esterificação catalisada por ácidos, representada no diagrama esquemático ilustrado na Figura 1.

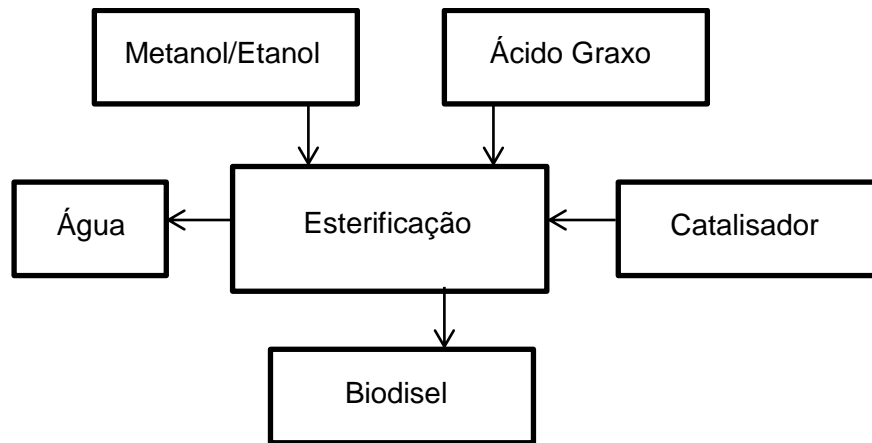


Figura 1. Diagrama esquemático da produção de biodiesel pela reação de esterificação.

A reação de esterificação conta, além do AGL, com a utilização de um álcool de cadeia curta e um catalisador para aperfeiçoar o processo, que pode ser homogêneo ou heterogêneo. Através desta reação e com esses componentes, é possível obter o biodiesel. A reação depende de um mol de ácido carboxílico proveniente do AGL e um mol de álcool, produzindo, um mol de éster etílico (biodiesel) e um de água, a estequiometria de reação é de 1:1 (BOZ et al., 2015). A Figura 2 (PEREIRA et al., 2014) apresenta a reação de esterificação.

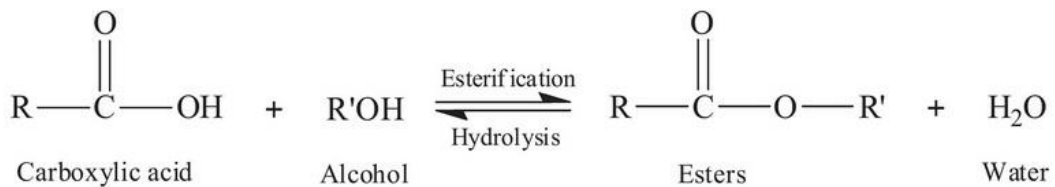


Figura 2. Reação de Esterificação de Ácidos Graxos.

Fonte: Pereira et al, 2014.

Para favorecer a reação de esterificação e a gradual conversão em biodiesel, um excesso de álcool pode ser utilizado, deslocando a reação para formação dos produtos (no caso, os ésteres de ácidos graxos). De acordo com a estequiometria, a reação requer uma razão de três moléculas de álcool para uma molécula de ácido graxo para favorecer o deslocamento da reação em direção ao produto (ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos). A remoção da água é aconselhável após a reação, dificultando a reação reversa (MYTHILI et al., 2014).

3.3 Álcool

O álcool mais comum utilizado na reação de esterificação dos ácidos graxos é o metanol, pelas suas vantagens químicas, como é um álcool de cadeia curta, com apenas um carbono, ele é mais reativo, frente aos demais álcoois (LOURENZANI et al., 2014). Para a reação ser economicamente viável, além de fontes alternativas de ácidos graxos, o etanol 96°GL (96% etanol e 4% água) pode ser utilizado na produção do biodiesel, pois a diferença de preço entre um etanol anidro, ou de maior graduação, é grande e ele quase não é utilizado nas indústrias para esse tipo de reação.

Além da diferença de preço, vale ressaltar que o etanol é facilmente disponível em âmbito nacional já que o Brasil é um grande produtor do mesmo. De acordo com Rezende (2015), no ano de 2010/2011 o país foi o segundo maior produtor mundial de etanol.

3.4 Catalisador

Os catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade de reação sem sofrer modificação da sua natureza química no processo. A reação de esterificação com a utilização de um catalisador, homogêneo ou heterogêneo.

Os catalisadores homogêneos são mais empregados devido ao baixo custo e ao bom desempenho, porém requer uma matéria prima refinada, apresenta 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 aparecem como uma melhor opção, pois são facilmente separados do produto final, reduzem os impactos ambientais, são menos tóxicos e pode ser reutilizados. Na reação de esterificação, eles demonstram atividade catalítica de alta eficiência (LIU et al., 2014).

Dentre os catalisadores heterogêneos, destaca-se a resina Amberlyst[®] 15, que é um catalisador fortemente ácido, 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 (SO_3H) que exibem fortes prótons com propriedades doador-receptores (BOZ et al., 2015).

3.5 *Ácido Graxo*

Países desenvolvidos, como Estados Unidos e Alemanha, adotaram recursos vegetais tais como o óleo de soja e canola para produção do biodiesel. Essa medida não pode ser aplicada em países em desenvolvimento, como o Brasil, devido as necessidade alimentares e o elevado custo desta matéria prima (FU et al., 2015). Sendo assim, a utilização de ácidos graxos torna a produção coerente em nosso contexto.

A obtenção do ácido graxo pode, por exemplo, provir das indústrias de pré-fritos que utilizam óleo em grande quantidade e necessitam renovar constantemente o mesmo, produzindo uma quantidade considerável de resíduos, devido ao processo de aquecimento que afeta as propriedades do óleo, fazendo com que as moléculas de triglicerídeos sofram uma reação que faz com que aumente o teor de ácidos graxos livres, sendo viável para o processo (CAMPANELLI et al., 2010).

Outra opção é o uso do ácido graxo proveniente da destilação do óleo de soja. A destilação do óleo de soja retira os ácidos graxos livres e esse subproduto da indústria produtora de óleo de soja, resulta em uma alta carga ácida (MANDARINO et al., 2001), que se encaixa também no perfil alternativo para a produção do combustível renovável, já que este é removido para que o óleo de soja comercializado atinja os padrões de qualidade de um óleo refinado.

Voltando o estudo para o ácido graxo proveniente da destilação do óleo de soja, pode-se considerar semelhante à composição entre os ácidos graxos do óleo de soja após o refino e dos ácidos graxos provenientes da destilação do mesmo. Um estudo realizado por Shinn et al. (2015) apresenta a composição dos ácidos graxos do óleo de soja após o refino, branqueamento e desodorização, apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Composição dos ácidos graxos refinados, branqueados e desodorizados do óleo de soja.

Ácido Graxo	g Ácido Graxo/ 100 g de óleo de soja
Palmítico (C16:0)	12,2
Palmitoléico (C16:1)	0,09
Estearico (C18:0)	4,12
Oléico (C18:1)	25,0
Linoléico (C18:2)	55,0
Linolênico (C18:3)	3,54

Fonte: SHINN et al., (2015).

4. METODOLOGIA

4.1 Materiais

Os materiais necessários para a condução dos experimentos foram ácido graxo livre destilado do óleo de soja, 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 96°GL INPM (CH₃CH₂OH) da marca Alpha Química Fina, álcool etílico 99,5°GL P.A/ACS (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

A produção de ésteres etílicos, a reação conta com a utilização do catalisador Amberlyst[®]15, que foi fundamentada no estudo realizado por Beneti (2012), que demonstra que o catalisador em questão é o mais apropriado para a reação de esterificação para a obtenção de biodiesel. O etanol 96°GL, pela biodisponibilidade do etanol, a produção em larga escala no Brasil, bem como a segurança para o manuseio, a menor toxicidade ao homem e ao meio ambiente, seu preço relativamente baixo quando comparado a outros e sua obtenção por uma fonte natural. E como material graxo, utilizou-se a mistura de ácidos graxos destilados do óleo de soja.

A amostra de ácido graxo não foi analisada em laboratório para determinar-se a composição dos mesmos, porém, um estudo realizado por Shinn et al. (2015) apresentou a composição dos ácidos graxos do óleo de soja após o refino, branqueamento e desodorização, demonstrados na seção anterior. Com base nesses dados, a amostra cedida pela Empresa SGS deve apresentar composição semelhante à obtida pelos autores.

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 estudos de Silveira (2014), utilizou-se então uma massa molar

ponderada para a mistura de ácidos graxos vegetais de soja, sendo ela 275 g/mol.

Os componentes utilizados para a reação foram devidamente pesados em balanças analíticas (precisão $\pm 0,001\text{g}$) e inseridos no reator batelada encamisado que foi imerso em banho de óleo com temperatura controlada por termômetro, definida pelo planejamento de experimentos. O reator em batelada foi acoplado a um condensador/refluxo para a condensação dos vapores voláteis da reação. Após a mistura de etanol e ácidos graxos atingirem a temperatura de acordo com o planejamento, 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.

4.3 Cinética de Conversão dos Ácidos Graxos em Ésteres Etílicos

Num primeiro momento, foi determinada a acidez inicial do ácido graxo, pelo método de titulação com KOH, para verificar se estava compatível com a análise realizada pela empresa de 200,96 mgKOH/g.

Posteriormente foi realizada uma cinética de conversão do ácido graxo livre para definir o tempo em que as amostras serão coletadas, pois a cinética de conversão dos ácidos graxos é rápida. A cinética foi realizada com o Álcool Etílico 96°GL e com o Álcool Etílico 99,5°GL, para verificar se o grau de pureza do álcool interferia significativamente na produção.

4.4 Planejamento experimental

Após estabelecer a cinética de conversão dos ácidos graxos, um planejamento experimental incluindo todas as variáveis escolhidas foi ajustado e realizado.

Para avaliação da conversão de ácido graxo em ésteres etílicos, em diferentes temperaturas, concentração de catalisador e razão molar, utilizou-se uma técnica de delineamento de experimentos e análise das superfícies de respostas, o planejamento fatorial delineado foi 2^3 , ou seja, variáveis em 2 (dois)

níveis e 3 (três) variáveis. A Tabela 2 apresenta os níveis das variáveis estudadas no planejamento.

Tabela 2. Planejamento experimental para a reação de esterificação.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Catalisador (%)	1	2	3
Razão Molar	1:1	1:3	1:5
Temperatura (°C)	90	100	110

Com os níveis definidos na Tabela 2, foi possível construir a matriz do planejamento completo utilizado nos experimentos, com valores reais e codificados entre parênteses que podem ser observados na Tabela 3.

Os experimentos foram realizados em ordem aleatória, e as amostras coletadas em 15 minutos de reação, tempo este definido pela análise cinética realizada anteriormente ao planejamento de experimentos.

Tabela 3. Matriz do planejamento experimental completo com variáveis reais e codificados.

Experimento	Catalisador (%)	Razão Molar (AGL/etanol)	Temperatura (°C)
1	3 (+1)	1:5 (+1)	110 (+1)
2	1 (-1)	1:5 (+1)	110 (+1)
3	3 (+1)	1:1 (-1)	110 (+1)
4	1 (-1)	1:1 (-1)	110 (+1)
5	3 (+1)	1:5 (+1)	90 (-1)
6	1 (-1)	1:5 (+1)	90 (-1)
7	3 (+1)	1:1 (-1)	90 (-1)
8	1 (-1)	1:1 (-1)	90 (-1)
9*	2 (0)	1:3 (0)	100 (0)

*Condição de ponto central realizado em triplicata, por experimentos independentes.

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

A metodologia empregada para a análise da conversão dos ácidos graxos em biodiesel consistiu na determinação de acidez do meio, devido à presença dos ácidos graxos livres. 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 para o álcool residual, foi utilizado. A eficiência do método empregado no trabalho foi comprovada por outros autores e pesquisadores (GARCÍA-MORENO et al., 2014; MAGHAMI et al., 2015).

Os ácidos presentes reagem com a solução de hidróxido de potássio e o resultado obtido é expresso em mg KOH/ g de amostra. Esta técnica foi realizada com a pesagem de uma alíquota de $\pm 0,2$ 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, 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 amostra);
- 56,1: equivalente a massa molar do KOH (g/mol);
- 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).

Determinando-se a acidez inicial (antes de começar a reação) e a acidez final (após transcorrido o tempo de reação) da reação, foi determinado 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 foi pontualmente calculada, a amostra foi coletada, e titulada na sequência, sem ficar armazenada, evitando assim perdas e reações indesejáveis.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos pela realização do trabalho buscaram a produção de ésteres etílicos de ácidos graxos do óleo de soja em reator batelada, usando Amberlyst®15 como catalisador da reação. De acordo com pesquisas e experimento fundamentados neste contexto, a utilização de óleos/gorduras com alto teor de ácidos graxos livres para a produção de biodiesel através da esterificação é eficiente e uma ótima opção, já que o valor comercial desses óleos/gorduras é inferior comparado a outros óleos.

No início da pesquisa, a proposta apresentava um reator em batelada aquecido por um banho de água com temperatura estabilizada por um controlador. O equipamento necessitou ser substituído por um banho de óleo que foi aquecido por uma chapa de aquecimento com agitação, e temperatura controlada por termômetro de mercúrio. Nestes aspectos, as temperaturas foram devidamente controladas, com uma variação de aproximadamente $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

O ácido graxo do óleo de soja fornecido pela Empresa SGS Agricultura e Indústria Ltda – Ponta Grossa (PR), possui uma acidez média de 200,96 mgKOH/g, dado este fornecido pelo laudo que acompanha a amostra cedida pela empresa. O resultado do laudo foi comparado a titulação realizada em laboratório, no qual apresentou uma média de 206,075 mgKOH/g amostra sendo considerado satisfatório e comprovando a totalidade da amostra em AGL.

Como já demonstrado por autores como Alegria e Cuellar (2015), a reação de esterificação catalisada tem uma alta taxa de reação, por este motivo, uma cinética de reação foi realizada para avaliar e definir um tempo de operação, máxima conversão de ácidos graxos em menor tempo de reação, dois álcoois foram testados, álcool etílico 96°GL INPM ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) da marca Alpha Química Fina, seguindo o apelo por um álcool mais barato e acessível e com o álcool etílico 99,5°GL P.A/ACS ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) da marca Neon Comercial Ltda, a fim de verificar se o grau de pureza pode interferir nos resultados posteriores. Essa etapa foi determinante para seguir com o planejamento de experimentos, podendo ser definido um tempo de operação para o planejamento. A Figura 3 compara a cinética entre os álcoois, mostrando que não há uma diferença considerável entre eles quando se trata da conversão à 90°C , com 3% de catalisador e com razão molar 1:3 (ácido graxo/álcool), as variáveis foram

dispostas nos três níveis (mínimo de 90 °C de temperatura, central com 1:3 de razão molar AGL: etanol, máxima concentração de catalisador, 3%).

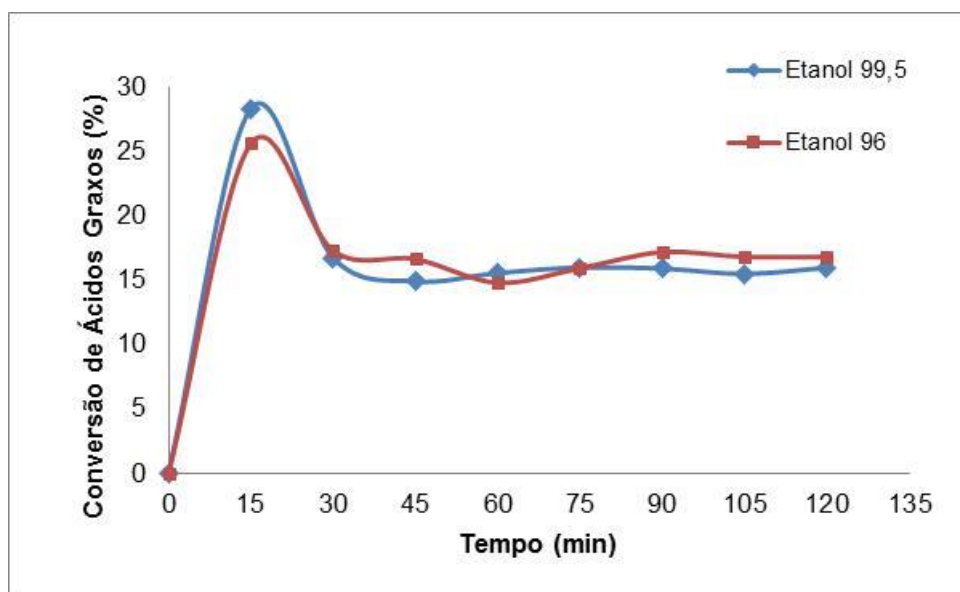


Figura 3. Gráfico comparativo entre as cinéticas de conversão dos álcoois.

Analisando os resultados da Figura 3, pode-se observar que a maior taxa de conversão aparece aos 15 minutos de reação, com 25,52% de conversão para etanol 96°GL e 28,27% para etanol 99,5°GL, apresentando uma queda já aos 30 min e mantendo-se constante ao longo da cinética até 2 h de reação de esterificação. Assim, o tempo de operação para a realização do planejamento ficou definido como sendo de 15 min de reação para todos os pontos do planejamento. Já em relação à utilização dos dois etanóis, um com 96% e outro com 99,5% de pureza, o etanol com 99,5% de pureza apresentou uma conversão dos AGL, ligeiramente superior, com 2,75% a mais do que o etanol 96%, entretanto, em função dos preços de mercado entre ambos, não justificaria a utilização de um etanol 99,5%.

A partir dos dados da cinética de esterificação, e com o tempo de operação definido em 15 min para os experimentos do planejamento, deu-se início as reações de conversões de ácidos graxos livres, os experimentos foram realizados em ordem aleatória de execução e foram determinadas pela matriz do planejamento de experimentos, mostradas na Tabela 4, com variáveis reais e codificadas entre parênteses, bem como os resultados obtidos pelas reações de esterificação em um tempo de 15 min.

Tabela 4. 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.

Experimento	Catalisador (%)	Razão Molar (AGL/etanol)	Temperatura (°C)	Conversão (%)
1	3 (+1)	1:5 (+1)	110 (+1)	19,47
2	1 (-1)	1:5 (+1)	110 (+1)	16,68
3	3 (+1)	1:1 (-1)	110 (+1)	18,98
4	1 (-1)	1:1 (-1)	110 (+1)	16,91
5	3 (+1)	1:5 (+1)	90 (-1)	28,91
6	1 (-1)	1:5 (+1)	90 (-1)	26,39
7	3 (+1)	1:1 (-1)	90 (-1)	23,43
8	1 (-1)	1:1 (-1)	90 (-1)	21,68
9*	2 (0)	1:3 (0)	100 (0)	26,74

* Condição de ponto central em triplicata com experimentos independentes.

Através da Tabela 4, é possível observar que a maior conversão para ácidos graxos livres, foi obtida pelo experimento de número 5, 28,91% de conversão, este experimento foi conduzido na menor temperatura do planejamento (90 °C), e nas condições dos níveis superiores de 1:5 e 3 %, de razão molar e catalisador, respectivamente. Em contra partida, o experimento de número 2 apresentou a menor conversão em ácidos graxos, 16,68% de conversão, esta condição experimental foi conduzida a máxima temperatura (110 °C), 1:5 de razão molar e 1% de catalisador Amberlyst® 15.

A reação de esterificação possui uma baixa constante de equilíbrio, logo, a adição de um catalisador é capaz de fazer com que a reação apresente melhores rendimentos (LIU et al.,2015). Ainda segundo Liu e seus colaboradores (2015), que conseguiram uma conversão de 70,41% do ácido esteárico utilizando uma condição de 1,9% de catalisador ácido organofosfônico, uma razão molar de 1:2 de ácido graxo:etanol e 110 °C de temperatura com um tempo de 3 horas de reação, nota-se que o tempo de reação (3 h) é muito superior ao do trabalho que em apenas 15 min apresenta uma conversão de 28,91%, embora o resultado encontra-se abaixo do esperado, o tempo de reação e a temperatura de apenas

90 °C podem ser alternativas viáveis pelo baixo custo energético para conduzir a reação, bem como no tempo de operação.

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 4.

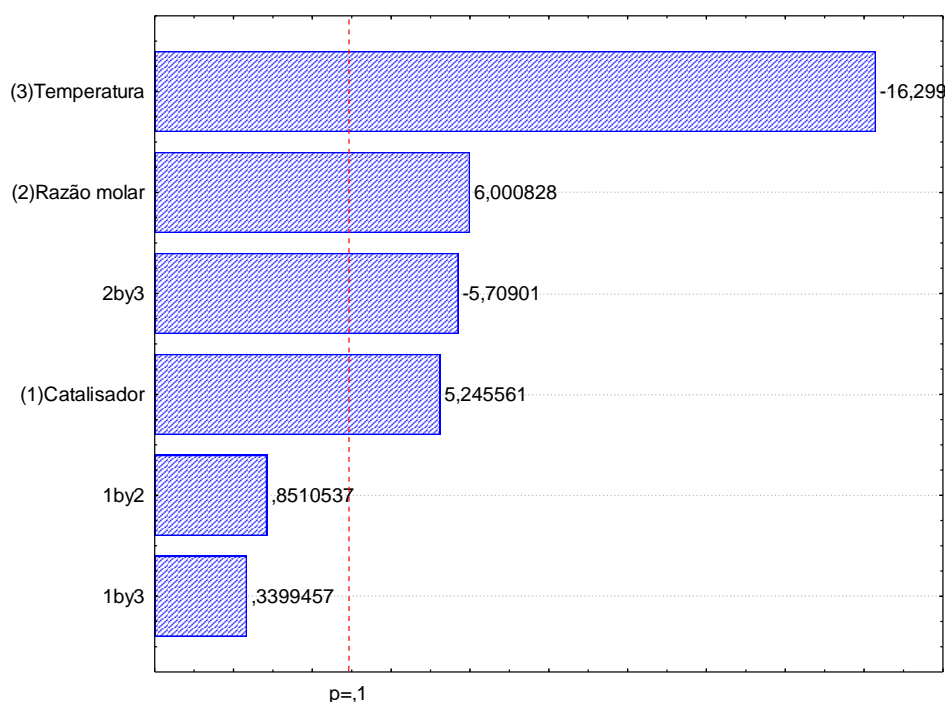


Figura 4. Gráfico de Pareto para conversão dos ácidos graxos livres destilados do óleo de soja com os efeitos das variáveis.

Através da Figura 4 que apresenta o efeito das variáveis do processo, nota-se que para conversão dos ácidos graxos livres destilados do óleo de soja, a temperatura apresentou efeito negativo significativo com 90% de confiança, indicando que quanto maior a temperatura utilizada para conversão, menor será o rendimento, já a razão molar e quantidade de catalisador apresenta um efeito positivo, o que pode ser confirmado pelos resultados da Tabela 4, que apresenta um maior rendimento quando um excesso de álcool é adicionado e quando a quantidade de catalisador é maior, sendo assim, quanto maior a razão molar e maior a quantidade de catalisador, maior a conversão. Entretanto a interação da razão molar (variável 2 do planejamento) com a temperatura (variável 3 do planejamento), apresentou influência significativa negativa.

Observando somente as quantidades de catalisadores, pode-se ver que a maior quantidade de catalisador interferiu positivamente 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, resultaram em uma conversão positiva do ácido graxo em biodiesel.

Boz e colaboradores (2015), investigaram 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, o rendimento em biodiesel foi de 62%, as condições de operação foram de 60 °C, 1:6 a razão molar de óleo:metanol, 3% de catalisador Amberlyst®15 e 9h 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, no trabalho proposto, em 15 min de reação já foi possível a obtenção de aproximadamente metade do rendimento.

Ainda 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 esta associada ao aumento dos sítios ativos que reagem. Sendo assim, pode-se afirmar que os resultados para quantidade de catalisador estão coerentes com a literatura.

Como já citado, a reação é reversível. Para favorecer a reação em direção ao produto, um excesso de álcool foi adicionado. Observando os resultados obtidos pelo planejamento, as reações que possuem razão molar 1:3 e 1:5 apresentam melhores rendimentos, resultados estes confirmados por Raita et al., (2015), López et al., (2015) e Liu et al., (2015) que concluíram a necessidade do excesso de álcool para que a reação permanecesse em equilíbrio. Dessa forma, as razões molares elevadas são necessárias durante a produção de ésteres etílicos de ácidos graxos, para assegurar maior rendimento e equilíbrio.

A temperatura da reação é um fator relevante nos resultados, que afeta diretamente a produção do biodiesel. Três temperaturas foram investigadas no trabalho, sendo elas 90 °C, 100 °C e 110 °C. A temperatura elevada causa um aumento na velocidade de agitação das moléculas e aumenta a taxa de

transferência de calor. Entretanto, para 110 °C houve queda na conversão. Essa temperatura encontra-se próxima da temperatura máxima de utilização do catalisador e recomendada pelo fabricante, de 120 °C.

Para validação do modelo, foi realizada a análise de variância (ANOVA) com 90% de confiança, assim na análise de variância se $F_{\text{calculado}}$ para a regressão for maior que o F_{tabelado} , o modelo é válido. A Tabela 5 apresenta os resultados para a ANOVA, sendo que o modelo é válido com 90% de confiança e com o coeficiente de correlação (R^2) de 0,72. Pelo modelo é possível avaliar que há diferenças significativas entre as variáveis para a conversão dos ácidos graxos em ésteres etílicos e $F_{\text{calculado}}$ é maior que F_{tabelado} comprovando assim, a validade do modelo estatístico codificado.

Tabela 5. Análise de variância ANOVA para conversão de ácidos graxos livres com 90% de significância.

	SQ	GL	QM	$F_{\text{cal.}}$	$F_{\text{tab.}}$
Regressão	137,09	4	34,27	3,87	3,18
Resíduos	53,16	6	8,86		
Falta de ajuste	52,40	4			
Erro puro	0,76	2			
Total	190,25	10			

R^2 : 0,72

Os resultados da análise de variância confirmam que o modelo é válido com 90% de confiança, sendo assim, foi possível a obtenção da Tabela 6 com os coeficientes de regressão significativos para o modelo codificado, todos os dados foram obtidos com o auxílio do programa Statistica® 7.0.

Tabela 6. Coeficientes de regressão para o modelo de conversão de ácidos graxos livres destilados de soja.

	Coeficientes de Regressão	Erro Padrão	T (2)	p
Interação	22,89	0,18	123,32	0,00007
(1) Catalisador	2,28	0,43	5,25	0,034
(2) Razão molar	2,61	0,43	6,00	0,027
(3) Temperatura	-7,09	0,43	-16,30	0,004
2 by 3	-2,48	0,43	-5,71	0,029
$R^2 = 0,72$				

A partir dos dados dos coeficientes de regressão significativos é 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 valido para a conversão dos ácidos graxos.

$$Conv. AGL = 22,89 + 2,28 * C + 2,61 * RM - 7,09 * T(^{\circ}C) - 2,48 * RM * T(^{\circ}C)$$

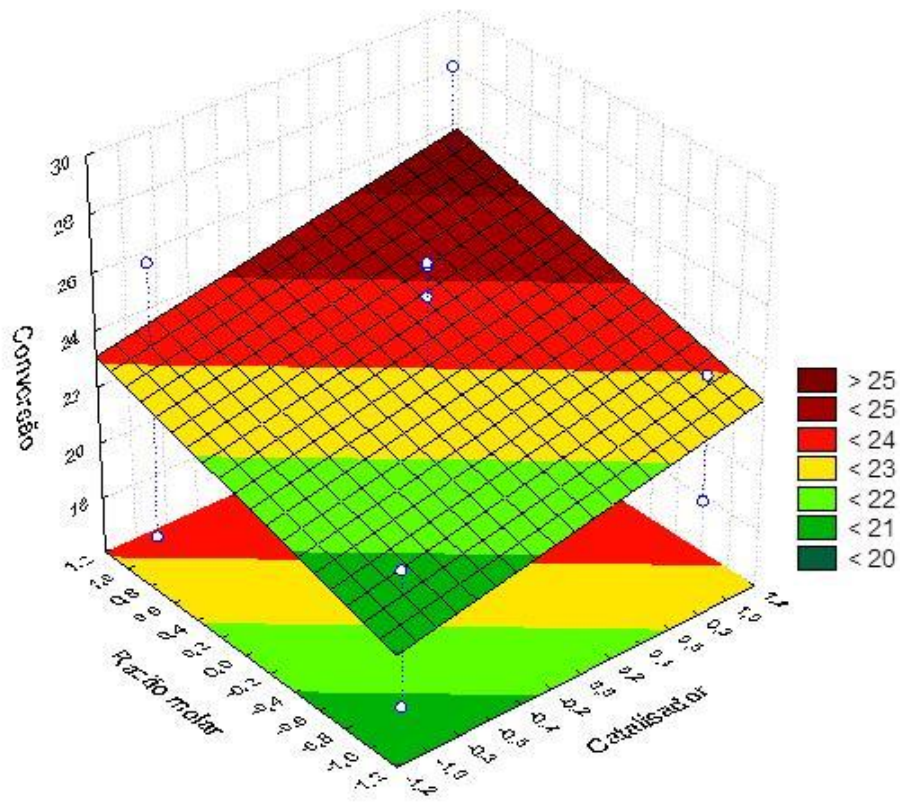
Onde:

- C: Catalisador;
- RM: Razão molar;
- T(°C): Temperatura.

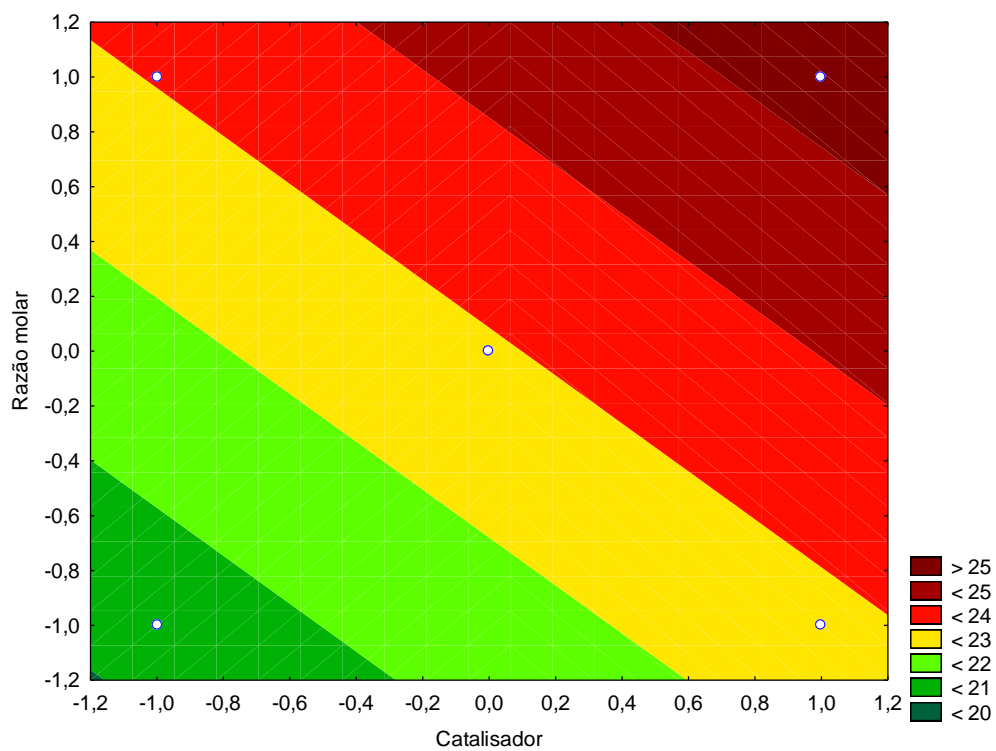
Como o modelo estatístico validado com 90 % de confiança, as superfícies de resposta e curvas de contorno foram construídas interagindo as variáveis duas a duas pelos valores codificados, favorecendo uma melhor visualização das regiões de maior conversão dos AGL e indicando para a região em que os experimentos apresentam as melhores conversões.

A Figura 5 apresenta a (a) superfície de resposta e (b) curva de contorno para a interação da razão molar e catalisador na conversão dos AGL. É possível

visualizar que o aumento de ambas as variáveis aumenta a conversão dos AGL, como já discutido anteriormente. A Figura 6 apresenta a (a) superfície de resposta e (b) curva de contorno para interação do catalisador com temperatura, as variáveis apresentam efeitos opostos, enquanto o aumento da concentração do catalisador aumenta a conversão dos AGL, o aumento da temperatura apresenta o efeito contrário, quanto maior a temperatura, menor é conversão dos AGL. O mesmo efeito pode ser observado na Figura 7 que apresenta a interação da razão molar e da temperatura, no nível de mínimo do planejamento podem ser encontradas as maiores conversões, já para a razão molar, a condição de máximo permite as maiores conversões.

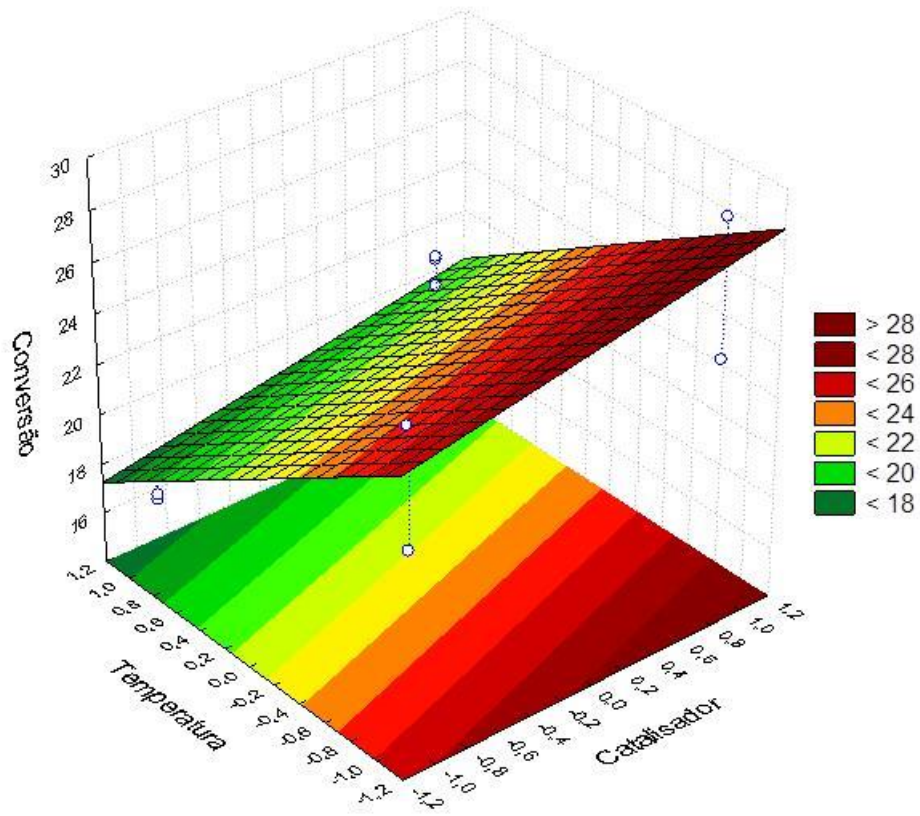


(a)

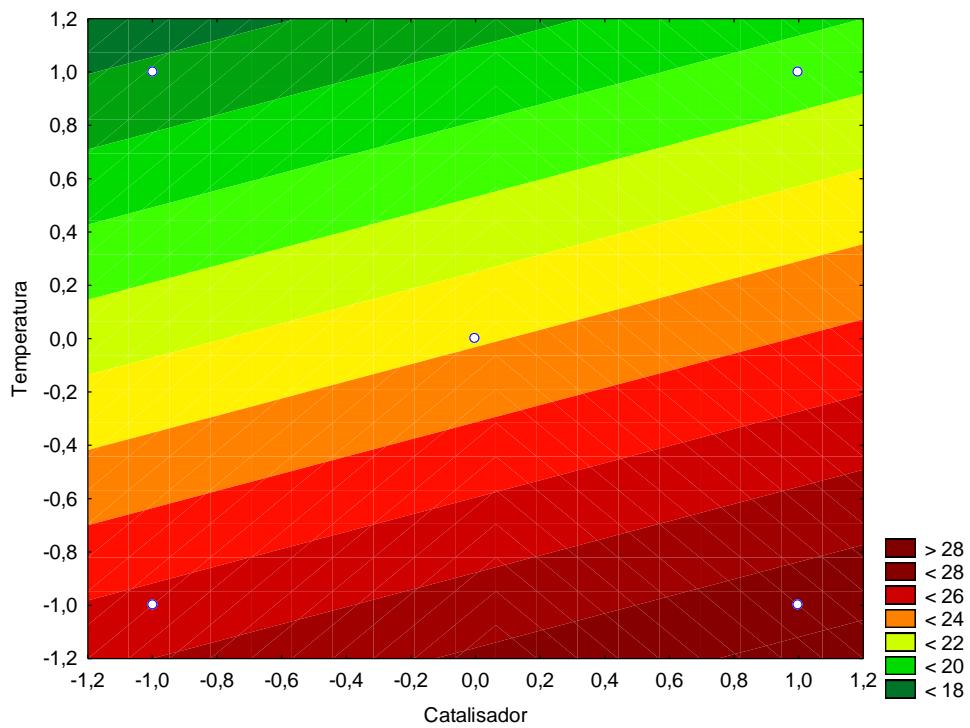


(b)

Figura 5. (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de Contorno para interação do catalisador e da razão molar na conversão dos ácidos graxos livres.

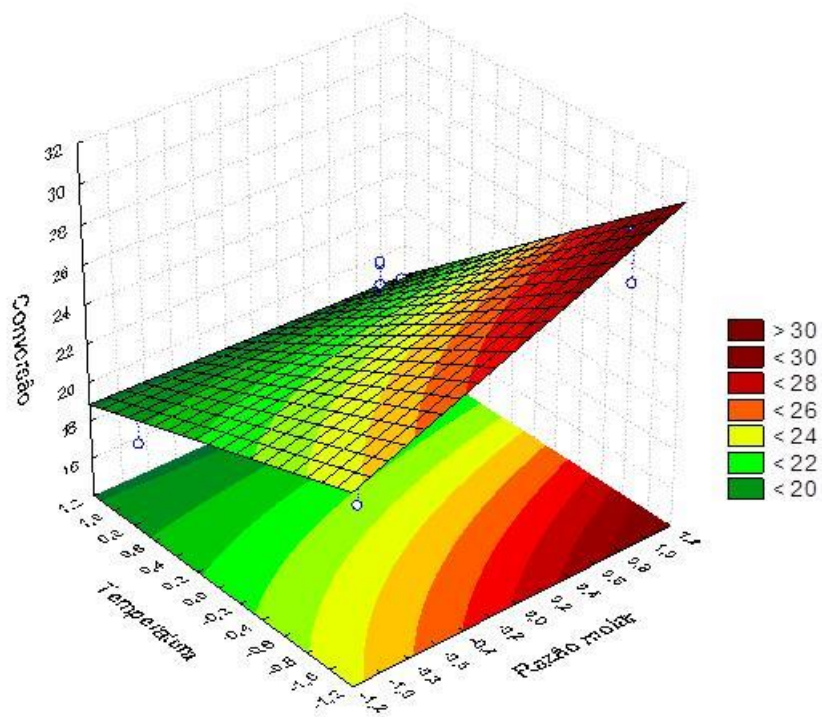


(a)

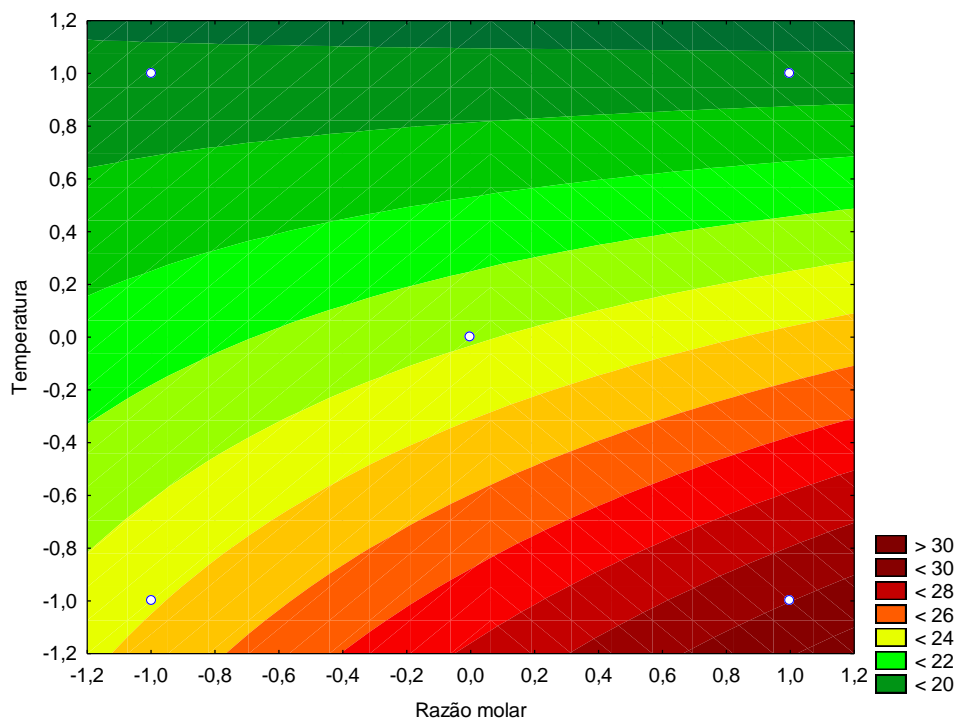


(b)

Figura 6. (a)Superfície de resposta e (b) Curvas de Contorno para interação do catalisador e da temperatura na conversão dos ácidos graxos livres



(a)



(b)

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

De acordo com os resultados obtidos, a temperatura que apresentou efeito negativo, poderia ter como o nível máximo 90 °C. Já a razão molar e catalisador, poderiam ter seus mínimos aumentados, a fim de aumentar a conversão dos AGL, já que tiveram efeitos positivos, sendo assim, concentrações superiores a 3% de catalisador deveriam ser testada, bem como uma razão molar acima de 1:5 AGL:etanol.

6. CONCLUSÃO

A busca incessante por meios que tornam o biodiesel mais atrativo e economicamente interessante para o mercado, não para de crescer. A utilização de um material graxo que não seja competitivo com a indústria de alimentos, um catalisador menos ofensivo e de fácil separação e um álcool que se enquadra no apelo econômico e sustentável, entram em comum acordo para a produção do biocombustível. 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 tem grande disponibilidade em etanol, e o catalisador utilizado foi a resina ácida Amberlyst[®] 15.

Para a reação cinética de esterificação realizada a partir dos AGL com etanol, pode-se observar que, em comparação com dois diferentes álcoois etílicos, um deles com 99,5% de pureza e outro inferior com apenas 96% de pureza, a diferença entre eles foi de apenas 2,75% na conversão, o que não justifica o uso de um etanol com valor estimado em mais de 4 vezes o valor de mercado. A taxa de reação da esterificação também é rápida, em apenas 15 min de reação. Já é possível obter a máxima conversão para a condição experimental, depois de transcorrido os 15 min, a tendência da reação é de ligeira queda da conversão e manutenção da mesma até 2 h de operação. Com os dados obtidos pela cinética da reação, tempo fixado em 15 minutos de reação, um planejamento fatorial de experimentos foi realizado em reator batelada.

As variáveis, temperatura, catalisador e razão molar foram investigadas no planejamento. A temperatura apresentou efeito negativo significativo a 90% de confiança, já a razão molar e a concentração de catalisador apresentaram efeito positivo a 90% de confiança, assim, foi possível validar um modelo codificado para a conversão de ácidos graxos livres.

A maior conversão de ácidos graxos livres, obtido pelo planejamento, foi de 28,91% de conversão, para a condição de 90 °C de temperatura, 1:5 razão molar de AGL: etanol e 3% de catalisador Amberlyst[®]15. Com os resultados obtidos pelo planejamento, o recomendado seria deslocar as variáveis do planejamento, no caso da temperatura que apresentou efeito negativo e uma temperatura inferior deveria ser melhor investigada. Já para a razão molar e catalisador, ambos com efeitos positivos devem ter seus mínimos aumentados, a fim de

aumentar a conversão dos AGL, sendo assim, concentrações acima de 3 % de catalisador deveria ser testado, bem como uma razão mola acima de 1:5 AGL:etanol.

Assim, novas condições de experimentos podem obter melhores resultados para a conversão, apresentando resultados promissores para a economia mundial e para o futuro dos biocombustíveis.

7. REFERÊNCIAS

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.

BENETI, S. C. **Esterificação de Ácidos Graxos do Óleo de Soja e Medidas de Equilíbrio Líquido-Líquido via Infravermelho Próximo.** Tese de Doutorado. Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI. Erechim – RS, 2012.

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. n.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 n.97, p. 119-124, 2015.

CARRERO, A.; VICENTE, G.; RODRIGUEZ, R.; LINARES, M.; DEL PESO, G.L.. **Hierarchical zeolites as catalysts for biodiesel production from *Nannochloropsis* microalga oil.** Catal Today n.167, p. 148–153, 2011.

CAMPANELLI, P.; BANCHERO, M.; MANNA, L. **Synthesis of biodiesel from edible, non-edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification.** Fuel. n.89, p. 3675-3682, 2010.

FU, J.; CHEN, L.; LV, P.; YANG, L.; YUA, Z. **Free Fatty Acids Esterification for Biodiesel Production using Self-synthesized Macroporous Cation Exchange Resin as Solid Acid Catalyst.** Fuel n.154, p. 1-8, 2015.

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

HASSAN, N. M. S.; RASUL, M. G.; HARCH, C. A. **Modelling and Experimental Investigation of Engine Performance and Emissions Fuelled with Biodiesel Produced from Australian Beauty Leaf Tree.** Fuel n.150, p. 625-635, 2015.

LIU, W.; YIN, P.; LIU, X.; ZHANG, S.; QU, R. **Biodiesel Production from the Esterification of Fatty Acid over Organophosphonic Acid.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry n.21, p.893–899, 2015.

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, 2014.

LÓPEZ, B. C.; CERDÁN, L. E.; MEDINA, A. R.; LÓPEZ, E. N.; VALVERDE, L. M.; PEÑA, E. H.; MORENO, P. A. G.; GRIMA, E. M. **Production of Biodiesel from Vegetable Oil and Microalgae by Fatty Acid Extraction and Enzymatic Esterification.** Journal of Bioscience and Bioengineering n.6, p.706-711, 2015.

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 n.44, 2014.

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

MANDARINO, J. M. G; ROESSING, A.C. **Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos - Londrina: Embrapa Soja n.171, p.40, 2001.**

MYTHILI, R.; VENKATACHALAM, P.; SUBRAMANIA, P.; UMA, D. **Recovery of Side Streams in Biodiesel Production Process**. Fuel n.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.

RAITA, M.; KIATKITTIPONG, W.; LAOSIRIPOJANA, N.; CHAMPREDA, V. **Kinetic Study on Esterification of Palmitic Acid Catalyzed by Glycine-based Crosslinked Protein Coated Microcrystalline Lipase**. Chemical Engineering Journal n278, p, 19-23, 2015.

REZENDE, M. L; RICHARDSON, J. W. **Economic Feasibility of Sugar and Ethanol Production in Brazil under Alternative Future Prices Outlook**. Agricultural Systems n138, p. 77-87, 2015.

SILVEIRA, S. D. **Produção de biodiesel de óleo de macaúba (acrocomia aculeata) via esterificação seguida de transesterificação metílica 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.

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 n.63, p. 2506-2513, 2015.

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