



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia de Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos

PAULO OTÁVIO FIOROTO

**PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE
POLPA DE MACAÚBA EM REATOR CONTÍNUO**

Maringá

2018

PAULO OTÁVIO FIOROTO

**PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE
POLPA DE MACAÚBA EM REATOR CONTÍNUO**

Paulo Otávio Fioroto

Engenheiro de Alimentos, UEM, 2015

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Andresa Carla Feihrmann

Dissertação de Mestrado submetida à
Universidade Estadual de Maringá, como
parte dos requisitos necessários à obtenção
do Grau de Mestre em Engenharia de
Alimentos, área de Engenharia de Processos
e Produtos na Indústria de Alimentos.

Maringá – PR – Brasil.

Março de 2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

F521p	<p>Fioroto, Paulo Otávio Produção de ésteres metílicos de ácidos graxos do óleo de polpa de macaúba em reator contínuo / Paulo Otávio Fioroto. -- Maringá, 2018. 69 f. : il. color., figs., tabs.</p> <p>Orientadora: Prof.^a Dr.^a Andresa Carla Feihrmann. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia de Alimentos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, 2018.</p> <p>1. Biodiesel - Óleo de macaúba. 2. Ácidos graxos livres. 3. Metanol. 4. Reator contínuo. I. Feihrmann, Andresa Carla, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia de Alimentos. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDD 21.ed. 662.669</p>
-------	--

Mariza Nogami
Bibliotecária CRB 9/1569

PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS DO ÓLEO DE
POLPA DE MACAÚBA EM REATOR CONTÍNUO

Paulo Otávio Fioroto

Dissertação de Mestrado submetida à Comissão Julgadora do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Banca Examinadora:

Prof.ª. Dr.ª. Andresa Carla Feihmann
Orientadora

Prof.ª. Dr.ª. Stéphanie Caroline Beneti
(UTFPR/PR)

Prof. Dr. Vladimir Ferreira Cabral
(UEM/PR)

*A Eliza e Vicente.
You're just too good to be true.*

Agradecimentos

Aos meus pais e heróis, Eliza e Vicente, por todo o apoio dado durante toda a minha vida, em especial durante o mestrado. Obrigado por serem meu porto seguro. Deus queira que todos tenham duas pessoas brilhantes como vocês em suas vidas.

À minha namorada, Caroline, por toda a reciprocidade, paciência, compreensão e auxílio durante esse período turbulento das nossas vidas. A você, todo o sucesso do mundo durante seu mestrado. Agora é minha vez de contribuir.

À minha orientadora, Andresa, por ter me recebido de braços abertos desde o início da pós-graduação e por toda a paciência, todas as correções, explicações e oportunidades de me envolver em outros estudos.

À Stéphanie, minha “orientadora simbólica”. Deixo registrado meu mais sincero agradecimento por todas as explicações e orientações que me fizeram trabalhar de uma maneira muito melhor.

À Beatriz, por todo o auxílio e esforço despendidos durante a segunda parte dos experimentos. Se este estudo obteve resultados, foi em grande parte por sua causa. Seu futuro como profissional será brilhante.

Às pessoas que me ajudaram em algum momento no decorrer dessa caminhada: Jéssica, pelo auxílio com a determinação dos tempos de residência, Alexandre, pela ajuda com as análises estatísticas, e Luiza, pelo auxílio com as referências na fase final da escrita da dissertação.

Aos amigos e membros da equipe de Tutoria da Unicesumar, por todo o apoio em momentos de maior tensão. Deus queira que eu possa retribuir quando vocês estiverem onde eu estou hoje.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, por disponibilizar os equipamentos necessários para a realização desses estudos.

É muito fácil apenas dizer obrigado. Então, a todos vocês, minha eterna lealdade.

Resumo

A preocupação com o meio ambiente tem crescido nas últimas décadas, e um dos grandes causadores dos problemas ambientais são os combustíveis a base de petróleo, que geram alguns dos principais gases responsáveis pela poluição da atmosfera. Entre possíveis substitutos para o petróleo, está o biodiesel, o qual pode ser produzido pelas reações de esterificação, transesterificação e hidroesterificação, utilizando-se como matéria-prima álcoois de cadeia curta, como metanol e etanol, e óleos vegetais, dentre os quais pode-se citar o óleo da polpa da macaúba, fruto comum em regiões centrais do Brasil, como os estados do Mato Grosso do Sul e Minas Gerais. Devido ao fato do óleo não fazer parte da alimentação humana e, por conta de sua alta acidez, ser considerado matéria-prima de baixa qualidade, seu preço se mostra muito acessível quando comparado com o de outros óleos, como a soja. O presente estudo avaliou produção de biodiesel a base de misturas de óleo de macaúba e metanol em diferentes proporções molares, sendo o experimento realizado em reator contínuo de leito fixo, utilizando como catalisador ácido heterogêneo a resina Amberlyst® 15 Dry e variando-se as condições de razão molar entre óleo e álcool de 1:10 a 1:20, vazão volumétrica entre $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e $1,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ temperatura de reação entre 100 e 120 °C, com amostras sendo coletadas do reator a cada 15 minutos a partir do tempo zero, durante o período de uma hora. Os resultados obtidos na conversão em biodiesel variaram entre 13,91% a 55,87% no teor de ésteres no produto final da reação, resultado que pode ser considerado satisfatório, levando-se em consideração o fato de que o óleo de macaúba não passou por processo de pré-tratamento antes da realização dos experimentos para que houvesse redução de sua acidez. Os parâmetros de vazão volumétrica e temperatura apresentaram efeito negativo sobre a conversão em ésteres, enquanto a razão molar foi proporcional à produção de biodiesel.

Palavras-chave: Biodiesel, ácidos graxos livres, óleo de macaúba, metanol, reator contínuo

Abstract

The concern about the environment has been growing during the last decades, and one of the main environmental problems causers are the petroleum based fuels, which generate some of the gases that deteriorate the atmosphere. Among the possible substitutes for petroleum there is biodiesel, which can be produced using by the reaction of esterification, transesterification or hydroesterification of short-chain alcohols, as methanol and ethanol, and vegetable oils, and one of these oils is the macaúba pulp oil, common fruit in the center regions of Brazil, as the states Mato Grosso do Sul and Minas Gerais. Due to the fact that this oil is not part of human feeding and, for its high acidity, being considered a low-quality feedstock, its price happens to be a lot more accessible than other oils, as soy oil. The present study has evaluated the biodiesel production using mixtures of macaúba oil and methanol in a fixed-bed continuous reactor, using the acid resin Amberlyst® 15 Dry as heterogeneous catalyst, and varying the temperature from 100 to 120 °C, pumping speed from 0,5 to 1,5 mL.min⁻¹ and the molar ratio between oil and alcohol from 1:10 to 1:20, with samples being collected every 15 minutes from time zero during one hour. The results obtained by the process had an ester content varying from 13,91% to 55,87% in the final reaction product, result that can be considered as satisfactory, considering that the macaúba oil has a high free fatty acids content and has not passed by pre-treatment stages before the experiment to reduce its acidity. The pumping speed and temperature parameters showed negative effect over the ester conversion, and the molar ratio had proportional values to the biodiesel production. The interactions between the factors also presented significant influence over the results.

Key-words: Biodiesel, free fatty acids, macaúba oil, continuous reactor, gas chromatography

Lista de Figuras

- Figura 1.** Matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil durante o período de janeiro a dezembro de 2017 (Fonte: adaptado de ANP, 2018). 20
- Figura 2.** Modelos de moléculas de ácidos graxos saturado e insaturado (Fonte: Voet e Voet (2006))..... 20
- Figura 3.** Molécula padrão de um triacilglicerol (Fonte: adaptado de European Patent Application). 21
- Figura 4.** Reação de transesterificação (Fonte: adaptada de ISSARIYAKUL & DALAI, 2014)..... 23
- Figura 5.** Gráfico indicando concentrações relativas de óleos vegetais, intermediários de reação e conteúdo de ésteres em função do tempo (Fonte: adaptado de Knothe et al., 2010)..... 24
- Figura 6.** Reação de hidrólise (adaptada de ALENEZI et al., 2009). 25
- Figura 7.** Reação de esterificação (adaptado de ENCARNAÇÃO, 2008). 26
- Figura 8.** Mapa destacando as regiões com maior ocorrência de palmeiras *Acrocomia aculeata* (Fonte: New World Fruits (2006), citado por Nucci (2007)). 28
- Figura 9.** Cachos de uma palmeira de macaúba (Fonte: CICONINI, 2012)..... 29
- Figura 10.** Camadas do fruto da macaúba (Fonte: Pachêco, 2016). 30
- Figura 11.** Diagrama esquemático do aparato experimental. (1) Solução contendo a mistura de óleo de macaúba e metanol; (2) Bomba peristáltica que controla a vazão de bombeamento da mistura para o reator; (3) Placa de aquecimento para o béquer contendo água; (4) Pré-aquecimento antes da entrada no reator; (5) No exterior, o forno de aquecimento com controle de temperatura; no interior, o reator contendo as esferas de vidro e o catalisador em leito empacotado; (6) Controlador de temperatura para o forno de aquecimento do reator; (7) Zona de resfriamento para a mistura que sai do reator com alta temperatura; (8) Coleta de amostra da mistura reagida no interior do reator pela presença do catalisador (Fonte: acervo próprio). 44
- Figura 12.** Imagem ilustrativa das peças que compõem o reator e o forno de aquecimento. (1) Forno de aquecimento acoplado ao reator; (2) Forno de

aquecimento; (3) Reator utilizado para reações de transesterificação e esterificação; (4) Visão interna do reator, sendo preenchido por esferas de vidro nas partes superior e inferior e por catalisador Amberlyst® 15 na parte central, sendo cada camada separada por peneiras de inox, compreendendo leito fixo (Fonte: BENETI, 2012). . 45

Figura 13. Gráfico de pareto indicando a influência dos parâmetros de razão molar, vazão volumétrica e temperatura, de forma individual e de forma combinada, sobre a conversão em ésteres..... 50

Figura 14. Superfície de resposta do efeito interação entre vazão e razão molar sobre a conversão em ésteres..... 54

Figura 15. Superfície de resposta do efeito interação entre temperatura e razão molar sobre a conversão em ésteres..... 55

Figura 16. Superfície de resposta do efeito interação entre vazão e temperatura sobre a conversão em ésteres..... 56

Lista de Tabelas

Tabela 1. Características físico-químicas do óleo de macaúba.	31
Tabela 2. Níveis para o planejamento experimental para a realização das reações de conversão de óleo de polpa de macaúba e metanol em biodiesel.	46
Tabela 3. Matriz do planejamento experimental completo, com variáveis reais e codificadas.	46
Tabela 4. Percentual de conversão em ésteres para os parâmetros de razão molar, vazão volumétrica e temperatura.	49
Tabela 5. Resultados da análise de variância a nível de 95% de confiança para a influência dos fatores sobre a conversão em ésteres.	53

Lista de Símbolos, Siglas, Abreviações e Unidades

TAG	Triacilgliceróis
AG	Ácidos graxos
MetOH	Metanol
EtOH	Etanol
FAME	Fatty Acid Methyl Esters (Ésteres metílicos de ácidos graxos)
FAEE	Fatty Acid Ethyl Esters (Ésteres etílicos de ácidos graxos)

Sumário

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS.....	17
2.1 Objetivos gerais	17
2.2 Objetivo específico	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1 Biodiesel	18
3.1.1 Biocombustíveis no Brasil	18
3.1.2 Reações químicas	21
3.2 Macaúba (<i>Acrocomia aculeata</i>) e a produção de óleo	29
3.3 Catalisadores	35
3.4 Reatores contínuos e em batelada	37
3.5 Pesquisas recentes	38
4. MATERIAL E MÉTODOS	44
4.1 Materiais utilizados	44
4.2 Planejamento	46
4.3 Cromatografia gasosa	48
4.4 Análise Estatística	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	58
6.1 Conclusões	58
6.2 Sugestões para trabalhos futuros	58
7. REFERÊNCIAS.....	60

1. INTRODUÇÃO

Devido a fatores como o preço instável do petróleo, emissão de gases, a qual tem aumentado de forma exponencial pelo crescente número de veículos utilizados pela população e pelo aumento do número de indústrias, a preocupação com o meio ambiente tem crescido nas últimas décadas, o que tem sido motivação para a criação de demandas governamentais, as quais visam a diminuição da emissão de gases por parte de indústrias e automóveis, para uma possível redução do efeito estufa. O petróleo e seus derivados se mostraram alguns dos principais responsáveis pelos problemas citados (GOLDEMBERG et al., 2007).

Deffeyes (2008) estimou que a produção mundial de petróleo terá seu auge durante as primeiras décadas do século XXI, por conta da grande quantidade de tecnologia e esforços aplicados à busca por bacias petrolíferas, e, em seguida, tenderá a reduzir e nunca mais aumentar. Isto ocorrerá devido ao fato do petróleo não ser uma matéria-prima renovável. Mesmo que novas reservas de petróleo sejam encontradas, o acesso a elas deverá ser extremamente limitado e a perfuração exigirá grandes gastos (GOLDEMBERG et al., 2007).

Considerando as características poluentes dos combustíveis a base de petróleo e sua possível extinção durante os próximos anos, a busca por fontes renováveis de energia que possam substituir os combustíveis fósseis com um rendimento igual ou até superior acabou atraindo muitos pesquisadores para este ramo de pesquisa (ARAÚJO et al., 2013).

Dentre as principais fontes renováveis que se demonstraram eficientes, pode-se dar destaque para o etanol, produzido utilizando-se cana de açúcar, muito popular no Brasil, e o biodiesel, o qual tem como suas principais matérias-primas óleos e gorduras, os quais podem ser obtidos através de diversos frutos, sendo que os mesmos podem ser comestíveis ou não, e também dos tecidos adiposos de animais (GOLDEMBERG et al., 2004; ATADASHI et al., 2012). O biodiesel, além de ser renovável, também apresenta consequências menos prejudiciais ao meio ambiente quando comparado ao diesel de petróleo, tornando-o uma opção interessante ao considerar as atuais normas ambientais (CORRO et al., 2012).

Diversos estudos comprovam que o biodiesel é muito menos prejudicial para o meio ambiente do que combustíveis a base de petróleo, como a pesquisa realizada

por Barnwal e Sharma (2005), que analisaram a emissão de gases poluentes comparando a combustão do biodiesel e do óleo diesel de petróleo. Essas pesquisas concluíram que, ao utilizar a primeira opção, a quantidade de fuligem é reduzida em até 60%, a emissão de monóxido de carbono e de hidrocarbonetos é reduzida em 50% e toda a produção de dióxido de enxofre, um perigoso poluente de ar, é eliminada. Além disso, de acordo com Peterson et al. (2002), o biodiesel apresenta caráter não tóxico e é biodegradável, tornando-o menos prejudicial para a saúde de seres vivos, e possui maior lubrificidade, aspecto considerado menos prejudicial para os automóveis de modo geral (SILVA et al., 2013). Tais fatos, somados ao fato de ser proveniente de fontes renováveis, o conceituaram como uma excelente fonte de energia.

O biodiesel deve seguir diversos padrões, os quais são definidos para cada país ou região por diferentes órgãos, para que sua qualidade seja garantida. Enquanto alguns destes padrões são relacionados às condições de reação para produção do biocombustível, outros são dependentes das matérias-primas utilizadas, de forma que a composição dos óleos utilizados para produção influencia de forma significativa no produto final da reação (KNOTHE, 2008). Os óleos comumente são obtidos de fontes vegetais e, considerando o fato de que vários frutos são mais comuns em certas regiões do que em outras, nem sempre uma determinada matéria-prima utilizada em grande escala num país estará disponível ou poderá ser obtida por valores acessíveis em outros países. Enquanto a principal matéria-prima para o biodiesel no Brasil é a soja (SÁNCHEZ et al., 2018), os óleos de girassol e de canola são os mais utilizados no continente europeu (SILVA et al., 2008).

A busca por matérias-primas que sejam economicamente viáveis e que possuam alto rendimento de óleo tem sido muito discutida nos meios acadêmico e industrial durante as últimas décadas. Entre os possíveis frutos que podem ser utilizados para a produção de biodiesel, encontra-se a macaúba, fruto comum em algumas regiões do Brasil, o qual apresenta alto rendimento de óleo por hectare de plantação e cuja palmeira pode permanecer frutífera por mais de um século em condições ideais. Seu óleo apresenta características interessantes para biocombustíveis, por conta das características de seus ácidos graxos. Além disso, por não ser frequentemente utilizada como alimentação, o fruto poderia obter um papel significativo na economia nacional como fonte de óleo, o que colaboraria com o

desenvolvimento das regiões em que há alta produção de macaúba (SANTIN et al., 2017). Considerando que produção e distribuição ainda ocorrem de forma rudimentar, isso seria de grande interesse para os estados com alta presença da palmeira (SILVA & ANDRADE, 2014).

Para o ramo industrial, a utilização de reatores contínuos para a produção de biocombustíveis é uma possibilidade de grande interesse, devido ao potencial retorno financeiro de forma mais rápida do que com reatores em batelada, além da menor necessidade de mão-de-obra para realização das operações. A combinação da utilização da macaúba para produção contínua de biodiesel pode gerar uma opção muito viável para empresas do ramo desenvolverem combustíveis renováveis a um baixo custo (CHOEDKIATSAKUL et al., 2015; SANTIN et al., 2017).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo específico deste estudo é a produção de ésteres metílicos de ácidos graxos em reator contínuo, tendo óleo de polpa de macaúba e metanol como matérias-primas, através de reações de esterificação e transesterificação utilizando o catalisador Amberlyst® 15.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar o teor de ésteres metílicos produzidos através das reações de esterificação e transesterificação.
- Verificar o potencial da mistura de óleo de macaúba e metanol como matérias-primas para a produção de biodiesel;
- Análise da influência de diferentes parâmetros tais como temperatura, vazão, e razão molar entre óleo e álcool sobre a conversão do óleo de macaúba em ésteres metílicos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção serão discutidos tópicos relacionados à produção de biocombustíveis em território brasileiro, características químicas do biodiesel, o desenvolvimento da cadeia de produção da macaúba (*Acrocomia aculeata*) e a utilização de diferentes catalisadores e reatores durante o processo. Também serão apresentados resultados obtidos por outros estudos na área de produção de biocombustíveis, visando indicar os parâmetros que possam ser considerados ideais para que o procedimento ocorra com maior eficiência.

3.1 Biodiesel

3.1.1 Biocombustíveis no Brasil

Recentemente, o biodiesel tem ganhado destaque como substituto para os combustíveis fósseis. Segundo Sani et al. (2013), entre as várias alternativas de energia renovável, como eólica, hidráulica e solar, o biodiesel mostrou-se a mais promissora, devido às suas propriedades químicas semelhantes às do diesel produzido utilizando-se de petróleo como matéria-prima.

Conforme afirmam Huang et al. (2012), a produção de biodiesel de muitos países tem sido motivada pelas metas de redução das mudanças climáticas causadas pela interferência humana, visto que a mesma foi a causa do efeito estufa, que resultou no aumento da temperatura do planeta. O biodiesel tem potencial para não prejudicar o clima, pois sua combustão produz taxas mínimas e não prejudiciais de dióxido de carbono, principal causador do efeito estufa.

O Brasil tem se mostrado como um dos pioneiros nas pesquisas relacionadas a potenciais substitutos para combustíveis derivados do petróleo, segundo Oliveira e Coelho (2017). Durante os últimos anos, houve um aumento significativo no volume de biodiesel produzido pelo país, sendo que em 2005 eram produzidos 736 mil m³, enquanto em 2011 houve um salto para 2,39 milhões m³ (PADULA et al., 2012) e em 2015 ultrapassou-se a marca de 4 milhões de m³, tornando o Brasil o segundo maior produtor de biodiesel do mundo, atrás apenas dos Estados Unidos (REN21, 2015).

Tal aumento ocorreu em decorrência do PROALCOOL, programa criado em 1975 que visou a substituição da gasolina por etanol, devido à crise do petróleo

ocorrida no durante a década de 1970, consequência de conflitos entre Israel, Egito e Síria, a qual elevou as despesas governamentais com a importação de petróleo da casa de US\$ 600 milhões em 1973 para US\$ 2,5 bilhões em 1974. O programa tinha como principal objetivo estimular a produção de etanol em terras brasileiras e transformar o álcool no principal combustível usado no país. (BNDES & CGEE, 2008).

O PROALCOOL obteve grande sucesso durante a primeira metade da década de 1980, principalmente por conta dos diversos benefícios aos produtores e pelo fato do preço do etanol ser fixado pelo Governo e sempre estar abaixo do valor da gasolina. Entretanto, havia dependência total da cana-de-açúcar e não existia mercado externo para o etanol, além da rejeição por parte da população brasileira devido à tecnologia incipiente dos motores movidos a álcool. Além disso, em 1985, o Governo Brasileiro revisou e reduziu os estímulos oferecidos pelo programa, o que fez com que os produtores de cana-de-açúcar voltassem seu foco não mais para a produção de etanol, mas para a exportação de açúcar, o que gerou redução da quantidade de álcool disponibilizada. Consequentemente, em certos períodos do final da década de 80 chegou a haver falta de etanol nos postos de gasolina, fato que acabou por reduzir a quantidade de carros movidos a etanol no Brasil (BNDES & CGEE, 2008). A maior evidência disso foi a queda de vendas de carros movidos a álcool, já que, em 1985, 85% dos carros vendidos no Brasil eram movidos a etanol, porcentagem reduzida a apenas 11,4% em 1989 (SCANDIFFIO, 2005).

A partir de 2003, com o desenvolvimento da tecnologia de motores que poderiam ser movidos tanto a gasolina quanto a álcool, os chamados motores flex, o consumo de etanol como combustível voltou a crescer. Entretanto, mesmo durante a década de 1990, quando o Governo pouco se pronunciava sobre qual caminho seguir em relação à utilização de biocombustíveis, diversas pesquisas focadas em etanol e biodiesel continuaram em desenvolvimento, as quais concluíram que o programa deveria ser mantido e propuseram realinhamentos relacionados ao crescimento e desenvolvimento da produção do etanol. Tais estudos visavam não apenas benefícios ambientais, como também ganhos por parte das empresas (SCANDIFFIO, 2005).

Em paralelo ao PROALCOOL, foi desenvolvido no final da década de 1970 também o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (PROÓLEO), o qual tinha como meta promover a substituição de 30% do óleo diesel por óleos vegetais de soja, amendoim, colza e girassol. Porém, devido ao sucesso do

PROALCOOL e à posterior estabilização dos preços do petróleo ao final da década de 1980, o PROÓLEO não se popularizou, e o biodiesel só foi retornar ao foco do Governo a partir do início dos anos 2000 (PINHO & SUAREZ, 2017).

Em 2005 foi então criado pelo Ministério da Ciência e Tecnologia o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), com a finalidade de produzir combustíveis utilizando como matéria-prima fontes renováveis, sendo decretada a lei nº 11.097/2005 (BNDES & CGEE, 2008), a qual tornou obrigatório desde 2008 que um determinado percentual de biodiesel seja adicionado ao óleo diesel derivado do petróleo, tendo início com o valor de 2%, criando assim o diesel do tipo B2, percentual que saltou para 5% a partir de 2013. Desde março de 2017, de acordo com a lei nº 13.263/2016 (BRASIL, 2016), a exigência é de que 8% do diesel comum comercializado em território brasileiro seja composto por biodiesel, com aumento previsto para 9% a partir de março de 2018, chegando então o diesel tipo B9.

Deve-se apontar que, apesar de tanto o etanol quanto o biodiesel serem utilizados como combustíveis, ambos não têm se apresentado como concorrentes diretos no mercado em questão. Enquanto o etanol pode atuar como um substituto para a gasolina utilizada por carros e motocicletas, o que já vem sendo praticando no Brasil desde a década de 1980, o biodiesel tem se apresentado como substituto para o óleo diesel, o qual é usado principalmente em caminhões e ônibus, e cuja substituição vem ocorrendo aos poucos, conforme anteriormente citado. Entretanto, etanol e biodiesel também podem ser adicionados tanto à gasolina quanto ao diesel fóssil, propriedade a qual vem sendo aproveitada pela legislação, sendo que o percentual de biocombustível obrigatoriamente adicionado ao diesel vem aumentando em apenas 1% ao ano até 2019, de forma que as indústrias responsáveis pela produção tenham tempo para adequarem suas estruturas à demanda em maior escala (BNDES & CGEE, 2008; JUNIOR, 2013; BRASIL, 2016).

Atualmente, a matéria-prima mais utilizada para a produção de biodiesel no Brasil é a soja, que, no período entre janeiro e dezembro de 2017, correspondeu a 69,98% da produção, seguido pela gordura bovina, com 13,75% do mercado (ANP, 2018). Os dados referentes às maiores fontes de óleos e gorduras para produção de biocombustíveis podem ser vistas de forma detalhada na Figura 1.

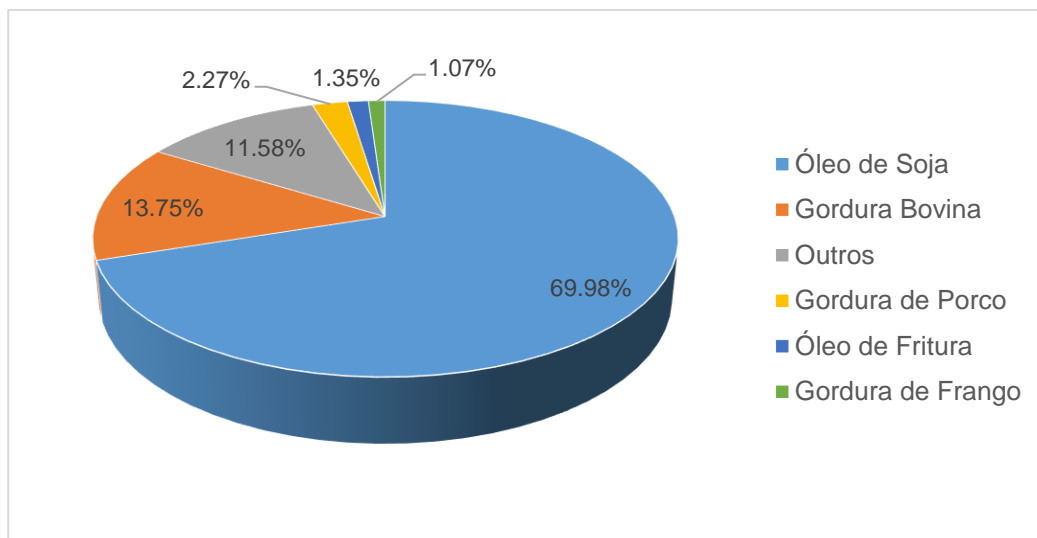


Figura 1. Matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil durante o período de janeiro a dezembro de 2017 (Fonte: adaptado de ANP, 2018).

Através dos dados apresentados, é notável que o óleo de soja ainda domina o mercado de produção de biodiesel em território brasileiro por uma margem percentual muito grande (ANP, 2018).

3.1.2 Reações químicas

Em termos químicos, o biodiesel é composto por ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, os quais são produzidos principalmente pelos processos de hidroesterificação, esterificação e transesterificação de ácidos graxos (AG), sejam eles saturados ou insaturados (Figura 2), derivados de óleos vegetais e gorduras animais (ATADASHI et al., 2010).



Figura 2. Modelos de moléculas de ácidos graxos saturado e insaturado (Fonte: Voet e Voet (2006)).

De acordo com Knothe et al. (2010), os componentes majoritários dos óleos vegetais são os triacilgliceróis (TAG) (Figura 3) os quais, em termos químicos, são triésteres de AG unidos a uma molécula de glicerol. Os TAG dos óleos vegetais comumente contêm AG de vários tipos, já que há três cadeias carbônicas ligadas ao glicerol, podendo elas serem iguais ou não, ou seja, o perfil de um determinado TAG é definido pelos AG que estão em sua composição.

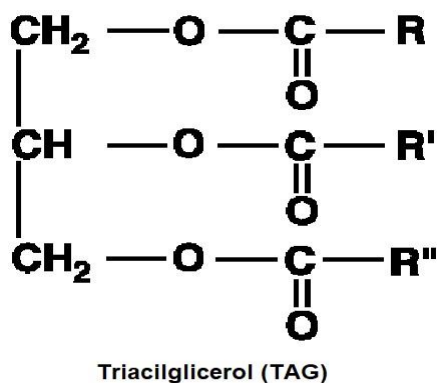


Figura 3. Molécula padrão de um triacilglicerol (Fonte: adaptado de European Patent Application).

Segundo César (2009), no Brasil há diversas espécies vegetais cujos óleos são utilizados como matéria-prima para obtenção de AG, como, por exemplo, palma (*Elaeis spp.*), girassol (*Heliantus annus*), babaçu (*Orbignya phalerata*), pequi (*Brasilia caryocar*), soja (*Glycine max*) e a macaúba (*Acrocomia aculeata*).

As gorduras animais têm sido estudadas em menor escala do que os óleos vegetais nos estudos que focam a produção de biodiesel. Isso ocorre devido ao fato das propriedades naturais de ambos serem diferentes, o que faz com que os métodos aplicados em óleos nem sempre sejam válidos para as gorduras (MA & HANNA, 1999). As principais diferenças entre óleos e gorduras residem no estado físico de ambos a temperatura de 25 °C, o qual depende do grau de insaturação entre os carbonos presentes nos AG e do tamanho de suas cadeias carbônicas (MOURA, 2010). No caso, enquanto óleos se apresentam em estado líquido a temperatura apontada, as gorduras se encontram em estado sólido ou pastoso.

O ponto de fusão, a estabilidade oxidativa e a viscosidade do óleo utilizado como matéria-prima são propriedades físicas de extrema importância para o biodiesel. O ponto de fusão, para os quais deseja-se valores baixos na produção de

biocombustíveis, se relaciona com o peso molecular e com o número de ligações insaturadas entre carbonos, além do comprimento da cadeia carbônica (KNOTHE & DUNN, 2009). A estabilidade oxidativa é associada à tendência do biodiesel de passar por auto-oxidação e é inversamente proporcional ao grau de insaturação dos ésteres (KNOTHE et al., 2010), sendo que o fator que mais influencia na resistência de um éster à oxidação é o grau de saturação do óleo utilizado para sua produção, visto que, quanto mais saturada a cadeia carbônica, maior sua estabilidade oxidativa. Na produção de combustíveis, tem-se preferência por substâncias com alto valor atribuído a esta propriedade.

Segundo Knothe e Steidley (2007), em se tratando da viscosidade, a qual corresponde à resistência de um líquido ao fluxo induzido pelo cisalhamento, é preferencial que a mesma tenha valores baixos. Esse favoritismo por baixa viscosidade se dá para evitar possíveis problemas em motores, já que um valor alto pode gerar obstruções e acúmulo de combustível na parte interna dos equipamentos. Tal propriedade é reduzida quando ocorrem cadeias de comprimentos menores e a presença de ligações duplas cis, sendo que um grupo hidroxila na molécula aumenta a viscosidade consideravelmente. Segundo Knothe et al. (2010), o parâmetro também é reduzido quando se utilizam ésteres metílicos no lugar de ésteres etílicos.

Para que seja obtido biodiesel, o óleo vegetal pode ser submetido à reação química de transesterificação, cujo mecanismo está exemplificado na Figura 4. Em cada etapa da reação, uma molécula de álcool reage com uma cadeia carbônica do TAG, de forma que cada molécula de TAG reage com 3 moléculas de álcool durante todo o decorrer do processo, gerando ao final 3 moléculas de ésteres e uma de glicerol (ISSARIYAKUL & DALAI, 2014).

Para esta reação, a qual pode ou não contar com a presença de um catalisador, é comum que sejam utilizados álcoois de baixo peso molecular, como metanol (MetOH), o qual é internacionalmente usado com mais frequência devido ao seu baixo custo (ANDRADE et al., 2012), e etanol (EtOH) (JIMÉNEZ-MOLARES et al., 2012), o qual é preferido no Brasil, devido à facilidade de obtenção através da cana-de-açúcar e um conseqüente custo reduzido, diferente do que ocorre em outros países.

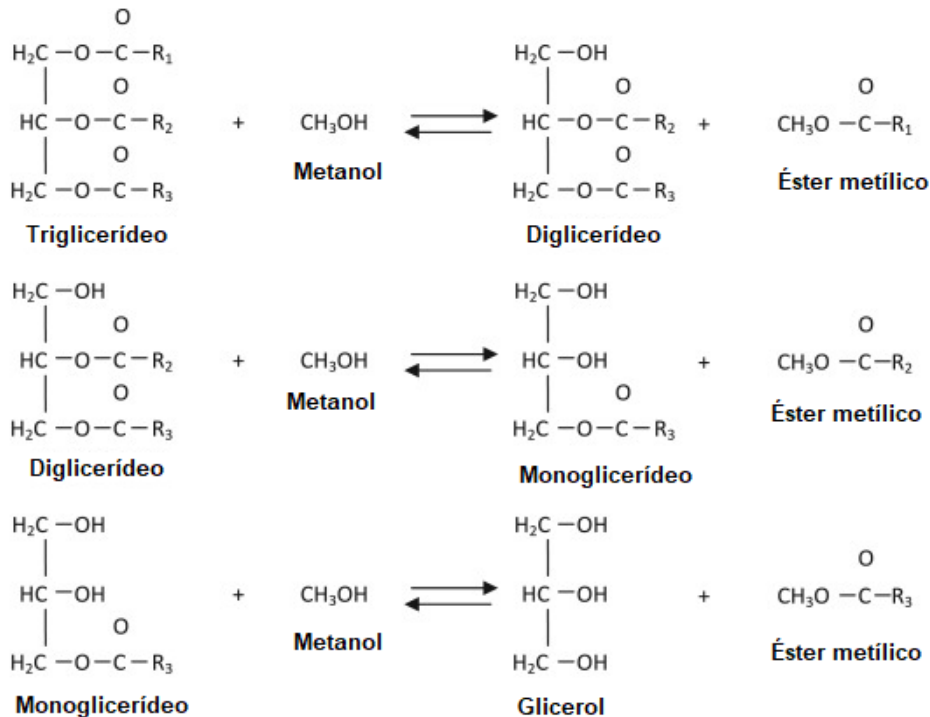


Figura 4. Reação de transesterificação (Fonte: adaptada de ISSARIYAKUL & DALAI, 2014).

Através desta via química, obtêm-se os ésteres metílicos ou etílicos, dependendo do álcool utilizado, os quais compõem o combustível. Geralmente, os produtos destas reações, quando se utiliza MetOH, são chamados de ésteres metílicos de ácidos graxos, ou FAME (fatty acid methyl esters), ao invés de biodiesel (KNOTHE et al., 2010), assim como os ésteres etílicos de ácidos graxos são chamados de FAEE (fatty acid ethyl esters). Além dos ésteres, também obtêm-se glicerol, comercialmente conhecido como glicerina, como produto da reação, visto que é parte remanescente da cadeia de TAG. Apesar de ser considerado um resíduo da reação quando se trata da produção de biodiesel, o glicerol também pode ser disponibilizado comercialmente para outros fins.

A transesterificação é, a princípio, uma reação reversível, sendo formados como produtos intermediários, primeiramente, diglicerídeos e, em seguida, monoglicerídeos, para, finalmente, serem formadas as três moléculas de ésteres e a molécula de glicerol. O conteúdo em AG, ésteres e intermediários da reação em função do tempo pode ser visto com mais clareza de forma ilustrativa na Figura 5. Entretanto, na produção de FAME não ocorre o caminho inverso da reação, devido ao fato de que o glicerol resultante e o produto formado são imiscíveis, o que gera um sistema de duas fases (KNOTHE et al., 2010). Segundo Beatriz (2011), o glicerol

resultante pode ser separado do biodiesel metílico por decantação pois, considerando as duas fases formadas, sendo uma delas rica em MetOH e outra em FAME, o glicerol tende a deslocar-se para a fase metanólica, alterando assim o equilíbrio da reação. Esse fato é o principal motivo pelo qual é utilizado álcool em excesso na produção de FAME, pois facilita o processo de separação e gera produtos de maior qualidade e pureza.

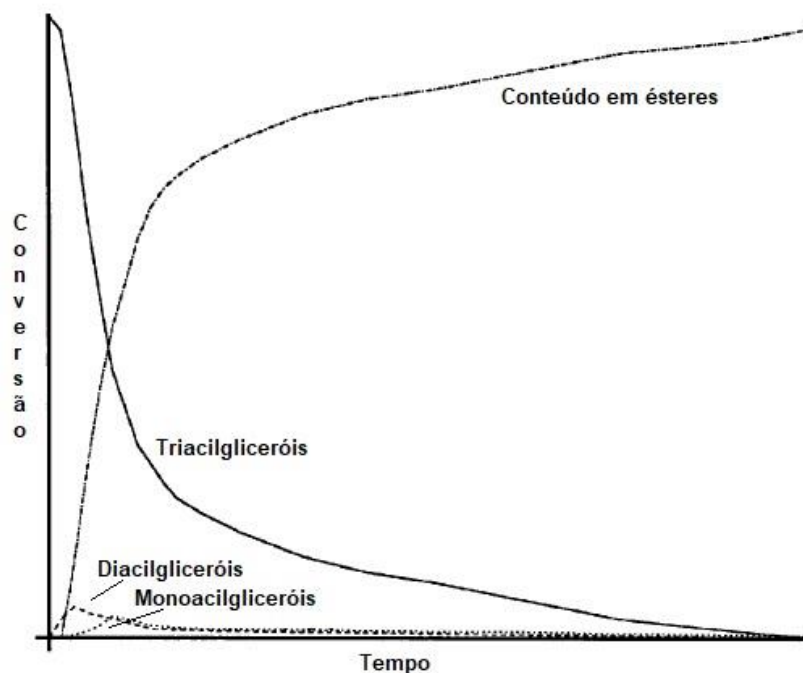


Figura 5. Gráfico indicando concentrações relativas de óleos vegetais, intermediários de reação e conteúdo de ésteres em função do tempo (Fonte: adaptado de Knothe et al., 2010).

Outra reação que pode resultar em ésteres é a de esterificação direta, a qual também se utiliza de álcoois de cadeia curta para que possa ocorrer (KNOTHE et al., 2010). Entretanto, ao contrário da reação de transesterificação, que gera glicerol como subproduto, a esterificação produz água, fato que pode ser considerado benéfico se for levado em conta que torna-se dispensável a necessidade de um processo de separação da parcela de glicerol do biodiesel obtido. Outra diferença da esterificação em relação à transesterificação é o fato de que, enquanto a primeira se utiliza de AG para que possa ocorrer, a segunda ocorre na presença de TAG, conforme demonstrado na Figura 4. Segundo Encarnação (2008), nesse ponto, a esterificação novamente se mostra vantajosa, visto que isso gera a possibilidade da utilização de matérias-primas de baixo valor agregado, como resíduos.

A esterificação costuma ser mais comum em processos que contêm gorduras animais como matéria-prima, visto que as mesmas geralmente possuem um conteúdo de AGL maior do que os óleos, porém é possível que a mesma também ocorra em reações que utilizam óleos vegetais (KNOTHE et al., 2010). Para que haja purificação dos óleos produzidos, a água gerada na reação costuma ser removida por processos de evaporação, já que a temperatura de 100 °C para ebulição da água não influencia na qualidade dos produtos gerados (EL-KINAWY & ZAHER, 2012).

Estudos recentes têm utilizado reações de hidroesterificação para obtenção de biodiesel, pois, conforme afirmado por Encarnação (2008), este processo permite a utilização de matérias graxas residuais do processamento de óleos, independente da acidez e da umidade do óleo, ou seja, possibilita o uso de matérias-primas de menor qualidade e que, conseqüentemente, possuem menores preços. No caso, a reação envolve uma etapa de hidrólise, em que há a quebra da molécula de TAG em 3 etapas (Figura 6). Na primeira, uma molécula de água se liga a uma das cadeias carbônicas do TAG, formando assim um diglicerídeo e uma molécula de AG, seguindo para a segunda etapa, em que uma nova molécula de água se liga a outra cadeia carbônica, formando assim um monoglicerídeo e outra molécula de AG, para, na etapa final, uma terceira molécula de água se ligar à terceira cadeia, formando mais um AG e uma molécula de glicerol (DÍAZ et al., 2013).

A reação de hidrólise é seguida por uma etapa de esterificação (Figura 7), a qual, segundo Beneti (2012), ocorre quando um ácido carboxílico reage com um álcool de cadeia curta, gerando como produtos ésteres e água.

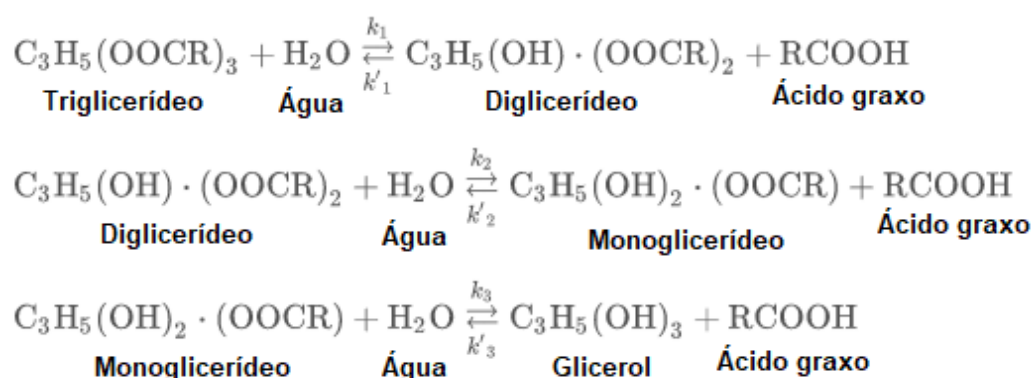


Figura 6. Reação de hidrólise (adaptada de ALENEZI et al., 2009).



Figura 7. Reação de esterificação (adaptado de ENCARNAÇÃO, 2008).

Nessa situação, primeiramente ocorre a reação dos TAG com a água, o que causa a reação de hidrólise e separa as moléculas de triacilgliceróis nos produtos intermediários diacilgliceróis e, posteriormente, monoacilgliceróis, para que enfim haja a separação da última molécula de AG da molécula de glicerol. Após a realização desse processo é que ocorre a adição do álcool a ser utilizado, para que então sejam realizadas as reações de esterificação e transformação em biodiesel (DÍAZ et al., 2013).

Uma grande vantagem da hidroesterificação em relação a outros métodos de produção de biocombustíveis é o fato das moléculas de glicerol não entrarem em contato com o álcool, visto que sua separação ocorre antes da adição do mesmo, o que acaba por gerar produtos com uma maior qualidade (MANCO, 2009) e dispensa a necessidade de tratamentos posteriores.

Em relação aos álcoois que podem ser utilizados, segundo Moura (2010), o MetOH tem se demonstrado mais vantajoso nos quesitos de produção e purificação dos ésteres, já que o glicerol produzido é separado de forma espontânea e, conseqüentemente, o número de etapas do processo é diminuído. Além disso, para uma mesma taxa de conversão em ésteres, o MetOH tem um tempo de reação menor do que o EtOH. Entretanto, no Brasil, em escala industrial, utiliza-se mais comumente o EtOH, devido ao fato do país ser líder na produção mundial do álcool em questão (ARCHER & SZKLO, 2016), além de possuir toxicidade inferior à do MetOH, o que reduz riscos à saúde das pessoas diretamente envolvidas com o processo.

A glicerina bruta resultante dos processos de transesterificação e hidroesterificação é um subproduto rentável, porém o ideal é que esta seja purificada antes de ser comercializada, processo o qual pode ser realizado por destilação a vácuo (MOURA, 2010). Geralmente, o produto resultante é utilizado em indústrias farmacêuticas, alimentícias, cosméticas e, em menor escala, também é usado como matéria-prima em fábricas de tinta (VANCOV et al. 2012).

Entretanto, têm-se pesquisado métodos de produção que possam envolver etapas de purificação do óleo antes do processo de conversão em ésteres, os quais visam reduzir o teor de glicerol, assim como outras possíveis impurezas que possam prejudicar o andamento da reação, ainda antes do início do processo de transesterificação. Isso ocorre devido à presença de glicerol nos óleos ser um fator prejudicial para a reação, já que é possível que ocorra interação com o catalisador utilizado no processo, o que pode reduzir a qualidade final dos biocombustíveis (MOURA, 2010).

Outro problema com possível ocorrência, principalmente em casos em que não há tratamento prévio do óleo, é a formação de sabões na reação de transesterificação, que pode ocorrer devido à reação dos AGL com catalisadores básicos. Segundo Beneti (2012), uma possível alternativa estudada tem sido a transesterificação em duas partes, sendo a primeira um processo de esterificação dos AGL utilizando catalisadores ácidos e, posteriormente, transesterificação dos TAG utilizando-se o mesmo catalisador.

Também é possível que um alto conteúdo de AGL na composição do óleo seja prejudicial ao biocombustível não apenas durante o processamento, mas também após a finalização do processo, devido ao fato de que teores altos de AGL aumentam a viscosidade do biodiesel, o que reduz a qualidade do mesmo (AL-HAMAMRE et al., 2014). Para solucionar este problema, reações com diferentes catalisadores e álcoois têm sido estudadas, as quais serão posteriormente discutidas.

Além das questões abordadas, há também conflitos de interesse relacionados aos óleos vegetais que podem servir como matérias-primas para a produção de biocombustíveis. Muitos dos óleos comumente utilizados para este propósito também são usados na alimentação e, já que a procura pelos mesmos se tornou mais intensa durante as últimas décadas, houve aumento no preço de óleos como os de colza e de girassol. Devido a tanto, gerou-se a necessidade de encontrar óleos não-comestíveis que possam suprir o papel destes como matérias-primas para o biodiesel, visto que, por possuírem valor de mercado inferior ao de óleos comestíveis, podem reduzir o custo da produção de biodiesel em até 80% (GUDE, 2017).

Visando reduzir os problemas citados, novas matérias-primas têm sido estudadas em busca de resultados mais efetivos e processos menos trabalhosos.

Uma das fontes de óleo vegetal que têm atraído muita atenção em território brasileiro, principalmente durante a última década, é o fruto da palmeira conhecida como macaúba, o qual não é comumente utilizada na alimentação de seres humanos (NAVARRO-DÍAZ et al., 2014).

3.2 Macaúba (*Acrocomia aculeata*) e a produção de óleo

A *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Martius, popularmente conhecida como macaúba ou bocaiúva, pode ser encontrada ao longo da América tropical e subtropical, partindo da região sul do México até o sul do Brasil, incluindo também regiões do Paraguai e da Argentina (LOPES et al., 2013). Em território brasileiro, os estados com maior produção de macaúba são Mato Grosso do Sul e Minas Gerais, sendo que o estado do Mato Grosso também possui produção consideravelmente extensa (Figura 8) (MOTTA et al., 2002; RATTER et al., 2003).

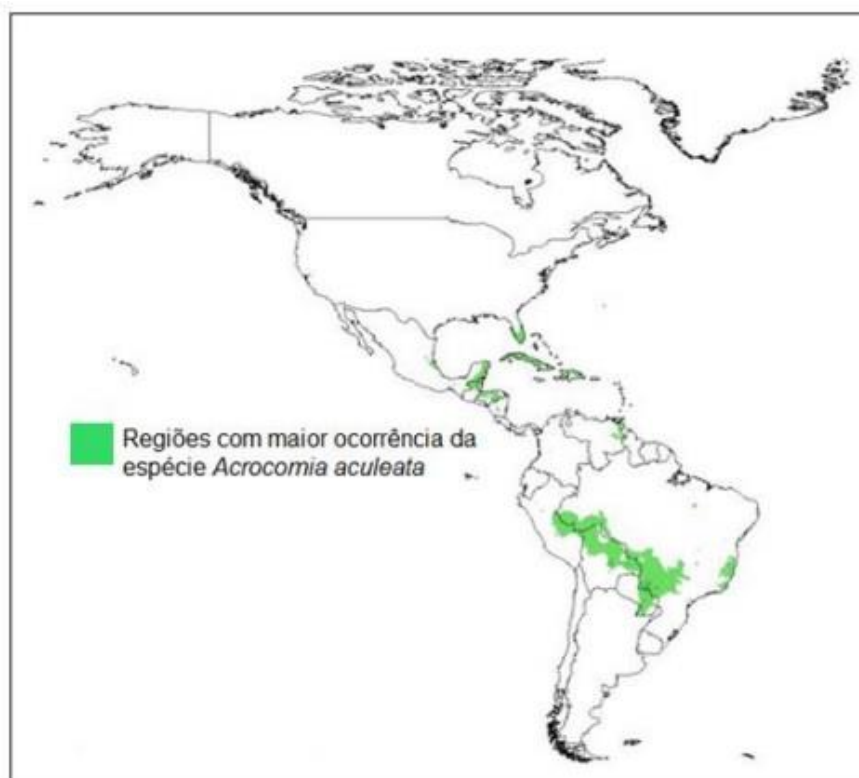


Figura 8. Mapa destacando as regiões com maior ocorrência de palmeiras *Acrocomia aculeata* (Fonte: New World Fruits (2006), citado por Nucci (2007)).

Em se tratando das características morfológicas da palmeira da macaúba, sua altura pode atingir até 20 m, com a espessura do estipe variando entre 20 e 30 cm de

diâmetro (LORENZI, 2006). A densidade das plantações de palmeiras de macaúba pode variar numa faixa entre 150 e 200 árvores por hectare, com rendimento de até 8 cachos por palmeira por ano, com cada um contendo entre 250 e 500 frutos, os quais podem ser vistos no exemplo da Figura 9. O tempo de germinação de suas sementes é, em média, de 2 anos, com sua frutificação tendo início entre 4 e 6 anos após sua germinação. Apesar do período juvenil da palmeira ser relativamente longo quando comparado a outras espécies, a mesma permanece fértil por mais de 100 anos (CÉSAR et al., 2015).



Figura 9. Cachos de uma palmeira de macaúba (Fonte: CICONINI, 2012).

Segundo Andrade et al. (2006), o fruto da macaúba, quando maduro, tem formato esférico e é levemente achatado, com o diâmetro variando normalmente entre 3 cm e 6 cm. É constituído pelo epicarpo, que tem cor marrom clara e espessura de 1 a 2 mm, a qual é muito rígida, porém quebradiça. A segunda camada é o mesocarpo, comumente chamado de polpa, que corresponde a, em média, 45% da composição do fruto (RAMOS et al., 2008), a qual tem coloração amarela e é rica em lipídeos e glicerídeos. A camada seguinte é o endocarpo, o qual pode possuir uma ou duas amêndoas. O fruto como um todo e suas camadas podem ser vistos na Figura 10.



Figura 10. Camadas do fruto da macaúba (Fonte: Pachêco, 2016).

O principal produto proveniente da macaúba é o óleo de seus frutos, em especial o de sua polpa, o qual apresenta potencial para produção de biodiesel. De acordo com Santin et al. (2017), a espécie tem se destacado devido à sua alta produtividade de óleo, que pode chegar a até 5000 kg de óleo por hectare de plantação de palmeiras por ano, podendo ser comparado ao óleo de palma (*Elaeis guineensis*) neste quesito. Podem ser obtidos óleos tanto da polpa quanto das amêndoas, sendo que os dois possuem características diferentes, já que o óleo da polpa tem perfil graxo insaturado, sendo rico em ácido oleico, enquanto o óleo obtido da amêndoa apresenta perfil graxo saturado, possuindo grande conteúdo de ácido láurico e, portanto, amplamente utilizado nas indústrias cosméticas e farmacêuticas (AMARAL, 2007).

A frutificação das palmeiras de macaúba acontece durante todo o decorrer do ano, sendo que na América Central o período principal ocorre entre setembro e janeiro, enquanto nas regiões centrais do Brasil a frutificação ocorre de forma mais efetiva entre março e junho (HENDERSON et al., 1995; LORENZI, 2006), fator extremamente benéfico, visto que mudanças de estações não se tornam um fator limitante para a produção de seus derivados. Em comparação com a soja, cujo óleo atualmente é a matéria-prima utilizada em cerca de 70% da produção de biodiesel no Brasil (ANP, 2018), a macaúba acaba por demonstrar um potencial de rentabilidade muito maior, já que a soja produz, em média, 583 kg de óleo por hectare de plantação por ano (MELLO et al., 2005), uma quantidade 8,6 vezes menor do que a macaúba.

Além disso, a soja necessita de temperaturas entre 20 °C e 30 °C para germinar de maneira adequada (TACARINDUA et al., 2012), fator que limita suas safras às estações mais quentes do ano.

A características físico-químicas dos óleos da amêndoa e da polpa da macaúba estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Características físico-químicas do óleo de macaúba.

Características Físico-químicas	Macaúba	
	Amêndoa	Polpa
Índice de acidez (mg KOH.g ⁻¹)	12,8	59,9
Densidade 25°C (g.cm ⁻³)	0,9131	0,9085
Índice de refração 25°C	1,456	1,462
Índice de saponificação (mg KOH.g ⁻¹)	308	211,8
Índice de iodo (g I ₂ .100 g ⁻¹)	28,68	77,84
Índice de peróxido (meq kg ⁻¹)	15,57	27,28
Viscosidade cinemática a 25 °C (cSt)	51,01	72,83
Viscosidade dinâmica a 25 °C (Pa.s)	0,0466	0,0662

Fonte: Amaral (2007).

O trabalho realizado por Amaral (2007) indicou que a densidade do óleo da polpa da macaúba é de 0,9085 g.cm⁻³ e sua viscosidade cinemática é de 72,83 cSt, ambas a 25 °C. No mesmo estudo, um comparativo realizado a 37,8 °C indicou que a viscosidade do óleo de macaúba pode ser até 7 vezes menor do que a do óleo de mamona à mesma temperatura, o que indica seu potencial como matéria-prima para produção de biodiesel, já que existe preferência por óleos de baixa viscosidade. Também de acordo com a Tabela 1, o índice de saponificação do óleo da polpa da macaúba é de 211,8 mg.KOH⁻¹, o qual é semelhante ao dos óleos de pinhão, mamona e babaçu (LIMA et al., 2007), indicando que este parâmetro também não seria um problema em se tratando da produção de biocombustíveis, já que os mesmos são considerados boas matérias-primas para este ramo.

De acordo com estudo realizado por Amaral et al. (2011), o óleo da polpa do fruto da macaúba é rico em ácido oleico, que é um AG insaturado de cadeia longa, o qual representa mais de 50% dos ésteres monoinsaturados presentes no biodiesel

proveniente desta fonte (COIMBRA & JORGE, 2012), e em ácidos palmítico e láurico, ambos AG saturados de cadeia longa, os quais, juntos, compõem uma parcela de aproximadamente 30% dos AG encontrados na polpa. Os três ácidos possuem características que possibilitam uma produção de biodiesel com boa qualidade, o que torna o óleo de macaúba uma opção viável como matéria-prima para obtenção de combustível.

Porém, apesar do potencial do fruto como matéria-prima para biocombustíveis ser evidente, sua cadeia produtiva ainda está passando por fases de desenvolvimento, o que se torna um limitador para sua utilização no momento atual. A colheita é feita utilizando-se de tecnologia simplória, sendo que, em muitos casos, os frutos são recolhidos do chão após terem amadurecido e caído, e extração do óleo dos frutos é realizada de maneira manual e rudimentar, o que acaba reduzindo a quantidade total que poderia ser obtida no caso de utilização de maquinário desenvolvido (RUSSIN et al., 2011; NUNES et al., 2015). Além disso, suas unidades de processamento são de pequeno e médio porte, geralmente com equipamentos relativamente antiquados quando comparados com os que são utilizados em indústrias de grande porte. Apesar disso, a palmeira já é amplamente cultivada em âmbito doméstico e seus produtos são comercializados de forma incipiente nas regiões brasileiras (SILVA & ANDRADE, 2014).

Ainda assim, é necessária a domesticação da macaúba para que seja obtida uma maior produção e maior homogeneidade em seus produtos, além de estudos focados na redução do tempo de dormência das sementes. Segundo Machado (2013), uma possibilidade para que isso ocorra é o desenvolvimento de tecnologias que visem produtos otimizados, como a propagação de mudas selecionadas a partir de matrizes superiores, e pesquisas com foco em melhoramento genético, plantio, adubação e espaçamento entre as plantas (DE FARIAS, 2010), para que então possa-se obter todos os dados necessários para uma produção sustentável e constante.

Num estudo focando em possíveis melhorias genéticas aplicáveis à macaúba, o qual comparou 35 genótipos de frutos coletados em 16 regiões diferentes do Brasil, Conceição et al. (2015) concluíram que, apesar do ácido oleico ser de fato o AG majoritariamente presente em todos os genótipos, a variação dos outros ácidos presentes é grande, o que permite que sejam realizados cruzamentos diferenciados para atendimento de demandas diversificadas do mercado. Além disso, também foi

verificado através do mesmo estudo, com resultado condizente com o obtido por Reis et al. (2017), que os frutos de algumas regiões apresentam maior conteúdo de óleo do que os de outras, indicando mais uma propriedade que pode ser futuramente estudada.

Deve-se citar que, durante a última década, houve um crescimento da demanda pelo biodiesel provido de óleos comestíveis, o que tem gerado discussões sobre o uso de terras para plantações exclusivas para produção de frutos que serão utilizados apenas para desenvolvimento de biocombustíveis (VAN DER HORST et al., 2011). Considerando que a demanda de óleos vegetais comestíveis tem aumentado em média 5% ao ano durante os últimos 15 anos (USDA, 2013), devido tanto ao fato da população do planeta quanto a produção de biocombustíveis terem crescido, a utilização macaúba como matéria-prima para a produção de biodiesel pode ser vista como uma potencial solução para esse conflito, visto que o fruto e seu óleo não são parte frequente na alimentação humana.

Os óleos de soja, de canola e de girassol, os quais estão presentes diariamente no preparo de alimentos, são considerados nobres e benéficos para a saúde humana por serem ricos em AG poli-insaturados. Entretanto, os mesmos também são utilizados como matérias-primas para produção de biocombustíveis e são os principais alvos das discussões sobre a finalidade da produção de óleos. Como já citado, a soja é a principal fonte de óleo para a produção de biodiesel no Brasil, enquanto os óleos de girassol e de canola são os mais utilizados na Europa. Considerando que os mesmos são ricos em ômega 3, 6 e 9, os quais são considerados AG poli-insaturados essenciais e que não são sintetizados pelo corpo humano e, portanto, devem ser obtidos através de consumo, argumenta-se que os óleos em questão devem ter sua produção voltada para a alimentação, utilizando outros óleos para a produção de biocombustíveis, preferencialmente proveniente de algum fruto que não seja parte constante do preparo de alimentos (SILVA et al., 2008; LEMKE et al., 2010).

Apesar do óleo da polpa da macaúba ser rico em carotenoides, os quais atuam como antioxidantes e são ricos em vitamina A, e em ácido graxo monoinsaturado oleico, o qual está relacionado ao controle de doenças cardiovasculares (RAMOS et al., 2007; HIANE et al., 2005; LIN & HUEY, 2009), a macaúba não foi difundida como parte da alimentação. A principal motivação para isso é o óleo do fruto geralmente apresentar alta acidez, o que o torna impróprio para consumo (NAVARRO-DÍAZ et al.,

2014), além do fato de que o mesmo só foi obter maior visibilidade por parte da comunidade acadêmica durante a última década. Devido a tanto, até hoje o óleo tem sido usado para outros fins que não fossem alimentícios ou desenvolvimento de biocombustíveis, como para a produção produtos cosméticos (CICONINI, 2012).

Devido ao fato do óleo da polpa da macaúba ser geralmente muito ácido, o mesmo acaba por ser considerado um produto de menor qualidade, o que torna-o uma opção mais econômica em larga escala, já que costuma-se evitar o uso de óleos com alta acidez em processos tradicionais de produção de biocombustíveis (JIMÉNEZ-MORALES et al., 2012; NAVARRO-DÍAZ et al., 2014). Essa questão pode ser superada com a realização de etapas de pré-tratamento ou utilizando-se catalisadores de caráter ácido, conforme será abordado na seção 3.3.

3.3 Catalisadores

Diversos catalisadores têm sido utilizados nos estudos relacionados à produção de biodiesel, podendo eles serem básicos, ácidos ou até mesmo biocatalisadores, como no caso de enzimas (ATADASHI et al., 2013).

Catalisadores básicos, como o hidróxido de sódio, podem obter taxas de reação quase 4000 vezes superiores às obtidas pela mesma quantidade de catalisadores em um processo ácido, além de possuírem um custo bastante inferior ao de enzimas utilizadas como biocatalisadores (SOUZA, 2006). Porém, segundo Knothe et al. (2010), há a possibilidade de formação de sabões e água, já que podem ocorrer reações entre o catalisador e os AGL presentes no óleo, o que prejudica a qualidade do produto final. Devido a tanto, o uso de catalisadores básicos acaba por ser limitado a óleos de baixa acidez, além de gerar a necessidade de etapas prévias de purificação do óleo, o que aumenta os custos de processamento. De acordo com Kusdiana e Saka (2001), uma forma muito utilizada para que essa situação seja evitada é a utilização de álcoois em estado supercrítico, pois, com a utilização destes, ocorre reação direta dos AGL, o que torna desnecessária a etapa de tratamento e a utilização de catalisadores.

Em relação a catalisadores ácidos, como o ácido sulfúrico, segundo Souza (2006), as taxas de conversão dos TAG são muito inferiores às obtidas na catálise básica homogênea, além de serem necessárias maiores quantidades de catalisador

e proporções molares álcool:óleo mais altas. Entretanto, segundo Knothe et al. (2010), a utilização da catálise ácida apresenta possibilidades mais amplas, como o uso de óleos com maior teor de AGL, os quais geralmente possuem preços mais acessíveis, e não é necessária a realização de etapas prévias de purificação, visto que não há o risco de reações com o óleo, com os AGL ou com seus produtos. Porém, os mesmos costumam apresentar preços elevados, além das reações exigirem muito mais tempo quando comparadas às que ocorrem com catálise básica.

Apesar do uso de catalisadores básicos homogêneos ainda ser predominante na produção a nível industrial de biodiesel, a utilização de catalisadores heterogêneos pode sanar as dificuldades em relação aos problemas anteriormente citados. Uma das razões se deve à possibilidade de separar o catalisador do produto sem o uso de solventes. Isso ocorre por conta dos mesmos não estarem no mesmo estado físico dos reagentes, sendo geralmente sólidos, o que facilita o reaproveitamento do material. Visando a aplicação do procedimento em indústrias, essa característica gera a possibilidade de processos de menor custo, já que o mesmo catalisador pode ser utilizado quantas vezes for possível. Deve-se citar que, além das vantagens apresentadas, há também o fato de que a utilização de catalisadores em estado sólido reduz as chances de corrosão dos equipamentos experimentais de forma drástica (BARBOSA, 2015; BORGES & DÍAZ, 2012).

Pesquisas têm sido realizadas em busca de catalisadores heterogêneos para a reação de esterificação de óleos brutos, sendo que tanto catalisadores heterogêneos básicos quanto ácidos apresentam suas próprias vantagens. Enquanto catalisadores heterogêneos de caráter básico requerem menores tempos e temperaturas para que as reações ocorram, os catalisadores ácidos heterogêneos tornam mais simples as etapas de purificação e permitem produções contínuas, além serem poucos afetados pelo teor de água. Sua maior vantagem, entretanto, é a de poderem reagir com matérias-primas com alto teor de AGL, o que torna desnecessária uma etapa de pré-tratamento das matérias-primas. Considerando que o principal problema em utilizar matérias-primas de baixo custo é a alta presença de AGL, pode-se apontar que catalisadores ácidos heterogêneos são uma opção financeiramente interessante para produção de biocombustíveis, principalmente quando os processos ocorrerem em larga escala (BORGES & DÍAZ, 2012; LOTERO et al., 2005, JÍMENEZ-MORALES et al., 2010).

Entre os catalisadores ácidos heterogêneos, pode-se citar a resina trocadora de íons Amberlyst® 15, a qual tem apresentado resultados de conversão positivos em estudos da área, chegando a obter valores de conversão de TAG em ésteres acima de 97% (PRADHAN et al., 2016). O catalisador em questão suporta temperaturas de até 120 °C, tornando-o uma opção interessante para utilização na produção de biocombustíveis.

3.4 Reatores contínuos e em batelada

Os reatores utilizados para o processamento de biocombustíveis podem operar de maneira contínua ou em batelada, sendo que cada modo de funcionamento apresenta vantagens perante o outro.

Reatores em batelada são mais flexíveis quanto à manipulação do processo, isto é, o tempo de pausa entre uma batelada e outra permite que haja variação da matéria-prima utilizada, além dos parâmetros de reação e especificações do produto final poderem ser alterados durante o mesmo período. Isso torna este modo de operação mais fácil de ser manipulado, permitindo que um mesmo equipamento possa ser utilizado para vários fins e com matérias-primas diferenciadas (BENAVIDES et al., 2013), fato o qual se demonstra muito vantajoso ao considerar a sazonalidade de diversos frutos utilizados como matéria-prima para produção de biocombustíveis, já que a batelada permite que frutos diferentes sejam utilizados em épocas diferentes.

Além disso, deve-se citar que o custo da estrutura geral de indústrias que utilizam processos em batelada é menor do que as que utilizam processos contínuos (TURTON et al., 2012), já que exigem menores espaços para produtos acabados, devido à facilidade de controle da produção. Outra particularidade de interesse é a de que reatores em batelada são ideais quando o processo apresenta tempos de residência longos, como em alguns casos da produção de biocombustíveis, que podem exigir tempos prolongados de contato com os catalisadores para que as reações ocorram propriamente.

Em contrapartida, processos contínuos são mais adequados para produções em grande escala, já que suas condições de funcionamento permanecem as mesmas durante todo o processamento e não precisam ser adaptadas a cada determinado período de tempo. A partir deste ponto, pode-se apontar que, devido ao fato de não

haver tempo de pausa entre um preparo e outro, o custo de mão-de-obra para as indústrias é reduzido, já que é necessário um número menor de funcionários para limpeza de equipamentos e ajuste de condições de operação, quando em comparação com os processos em batelada. Cita-se também a redução de perdas energéticas e de tempo, já que os equipamentos operam sem tempo de pausa, o que gera uma maior eficiência em comparação a um processamento em batelada, e tende a facilitar a reutilização de reagentes presentes no sistema, fato que evidencia um maior retorno financeiro em períodos reduzidos. Tratando-se da utilização de materiais tóxicos, como o MetOH, a utilização de processos contínuos também se mostra uma opção melhor e mais segura do que os em batelada, já que o contato de funcionários com os compostos tende a ser menor, pois ocorre menor manipulação (TURTON et al., 2012; BENAVIDES et al., 2013).

Segundo Choedkiatsakul et al. (2015), apesar dos reatores em batelada serem os mais comumente utilizados em pesquisas científicas, tanto por conta da maior flexibilidade de processos quanto pelo maior controle de parâmetros e custos reduzidos para operação, reatores contínuos são muito mais adequados para a produção em larga escala, ou seja, são muito mais interessantes para a produção industrial de biocombustíveis. Isso ocorre devido principalmente ao retorno financeiro em um período mais curto de tempo, já que, apesar de necessitar de maiores investimentos, a produção ocorre de forma ininterrupta, o que aumenta a eficácia do processo.

Santos et al. (2017) afirmam que, apesar de também serem realizados estudos que analisam processos contínuos, poucos são aqueles que avaliam a combinação entre este método com a utilização de matérias-primas de baixo custo, como o já citado óleo de macaúba, visto que a maior parcela deles não possui foco nos gastos com insumos, e sim nos gastos referentes ao processamento do material, fato que pode gerar diversas oportunidades tanto para a área acadêmica quanto para o ramo industrial.

3.5 Pesquisas recentes

Entre estudos recentes relacionados à produção de biodiesel, Navarro-Díaz et al. (2014) avaliaram o processo de esterificação utilizando MetOH e EtOH em estado

supercrítico em conjunto com óleo de macaúba, num processo sem a presença de catalisadores. A temperatura de reação variou entre 300 e 375 °C, utilizando pressões entre 10 MPa e 20 MPa e com razões molares óleo:álcool de 1:20, 1:30 e 1:40. A taxa de transferência da mistura entre óleo e álcool para o reator variou entre 1,0 mL.min⁻¹ e 3,0 mL.min⁻¹. A escolha dos álcoois em estado supercrítico se deu devido ao fato de não haver restrições relacionadas à acidez do óleo no momento das reações de esterificação e transesterificação, além de dispensar a necessidade de tratamentos prévios. Para ambos os álcoois utilizados, os melhores resultados obtidos para a conversão em ésteres ocorreram na razão molar 1:30 entre óleo e álcool. Os autores apontaram que o conteúdo de éster desejado não foi atingido através destas reações, visto que os maiores valores de conversão nas soluções obtidas foram de 78,5% e 69,6%, nas reações que utilizaram, respectivamente, MetOH e EtOH, concluindo que processos prévios de purificação do óleo poderiam ser benéficos à qualidade do produto final, mesmo com a utilização do álcool em estado supercrítico.

Em estudo semelhante, Berrios et al. (2007) realizaram análises relacionadas à esterificação utilizando MetOH e os AG presentes no óleo de girassol, utilizando ácido sulfúrico com concentração de 10% como catalisador e razões molares entre óleo e MetOH variando entre 1:10 e 1:80. Os resultados com maior conversão de AGL em ésteres foram obtidos com razões molares mais altas, sendo que houve 95% de conversão a 60 °C quando a razão foi de 1:80.

Mendow et al. (2011) analisaram reações de transesterificação com óleo de semente de girassol em duas etapas, sendo o álcool utilizado o EtOH. Cada etapa consistiu em separação da glicerina, para que a produção de ésteres fosse otimizada, e adição de EtOH e catalisador. A temperatura variou entre 45 e 65 °C quando o objeto de análise foi a temperatura do processo. Os catalisadores utilizados foram hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio, dissolvidos em MetOH ou EtOH, e solução metóxido de potássio ou solução metóxido de sódio, as quais continham, respectivamente, 32% e 30% de água. Foram utilizadas razões molares óleo:álcool entre 1:4,25 e 1:8,5. Os resultados a 55 °C, em conjunto com ambos os catalisadores metóxidos e razão molar 1:4,25, foram considerados muito satisfatórios, visto que, de acordo com os resultados obtidos via cromatografia, houve conversão de 99% dos TAG com baixo consumo de EtOH.

Comparando-se este estudo com as pesquisas anteriormente citadas de Navarro-Díaz et al. (2014), em que a razão molar com maior conversão foi a intermediária, e de Berrios et al. (2007), que encontrou melhores resultados com a maior proporção molar de álcool em relação ao óleo, enquanto o melhor resultado obtido por Mendow et al. (2011) foi a que continha menor quantidade de álcool em relação ao óleo, pode-se concluir que não necessariamente a menor ou maior proporção molar irá obter o maior percentual de conversão. A comparação destes resultados indica que as demais condições de processo, como temperatura e vazão, e o tipo de óleo utilizado podem apresentar grandes influências sobre a qualidade do produto final.

Michelin et al. (2015) analisaram a produção de ésteres etílicos utilizando óleo de macaúba, num processo de catálise enzimática que utilizou lipases imobilizadas sob influência de irradiação ultrassom. A temperatura ótima de processamento foi de 65 °C em reações de 30 minutos, com razões molares entre óleo e álcool variando entre 1:3 e 1:10, as quais resultaram na conversão em ésteres com uma eficiência de aproximadamente 80,1%, indicando que este método pode ser uma rota alternativa para a produção de biodiesel, devido ao seu baixo custo e valores interessantes em termos de teor em ésteres.

Em estudo semelhante, Yin et al. (2010) analisaram a produção em batelada de biodiesel utilizando óleo de soja e MetOH, com razões óleo:álcool variando entre 1:6 e 1:42. A temperatura do reator variou entre 180 °C e 260 °C, com pressão variando entre 2 MPa e 12 MPa. O catalisador utilizado foi silicato de sódio. A maior taxa de obtenção de ésteres metílicos encontrada foi de 95,6%, nas condições de 220 °C e razão molar 1:36 em reações de 30 minutos, resultado considerado satisfatório.

Há também a possibilidade de realizar estudos dedicados a avaliar o potencial de novos catalisadores que tenham sido pouco estudados. Dang et al. (2013) utilizaram um catalisador a base de caulim para reações de transesterificação. As reações envolveram MetOH e, separadamente, óleos de soja e de palma. Nas reações com temperaturas inferiores a 60 °C e com tempo de 6 horas, os resultados encontrados se mostraram satisfatórios, visto que a conversão dos ésteres metílicos para os óleos de soja e de palma foram de, respectivamente, 97,0% e 95,3%.

Machado (2013) realizou análises envolvendo duas etapas de catálise homogênea, sendo a primeira uma reação de esterificação etílica utilizando ácido sulfúrico como catalisador, a qual visava reduzir o índice de AGL do óleo de macaúba. A segunda etapa utilizou hidróxido de potássio como responsável pela catálise básica das reações de transesterificação, o que se tornou possível graças aos resultados eficientes obtidos na primeira etapa, visto que a quantidade de AGL presentes foi reduzida por conta do procedimento anterior. As reações de conversão atingiram um patamar na casa de 99% na condição que envolvia os parâmetros razão molar óleo:álcool em 1:6, temperatura de 45 °C e período de reação de 30 minutos.

Khayoon et al. (2012) estudaram o processo de esterificação de óleo de semente de *Pongamia pinnata*, sendo este um óleo não comestível. As condições utilizadas foram temperatura fixa de 65 °C e razão molar entre óleo, tempo de reação de 5 horas e álcool metílico 1:6, sendo que foram avaliados como catalisadores o ácido sulfúrico e o ácido fosfórico em processos de batelada. Enquanto o ácido fosfórico não demonstrou grande rendimento, visto que os valores de conversão em ésteres metílicos ficaram abaixo de 20%, o ácido sulfúrico indicou resultados melhores, com conversão de 89,6% de ésteres de ácido graxo. Os resultados encontrados indicam que a qualidade do produto final não depende apenas do fato do catalisador ser ácido ou básico, visto que diferentes catalisadores podem obter diferentes resultados de conversão em iguais condições de operação.

Em estudos relacionados à quantidade de AGL em óleos, Marchetti et al. (2007) analisaram a esterificação de ácido graxos presentes no óleo de girassol, utilizando resina de troca iônica como catalisador e tendo o EtOH como álcool da reação. Apesar da mesma espécie de óleo ter sido utilizada em todas as reações, as quantidades de AGL presentes no início não eram as mesmas para cada amostra, com valores variando entre 2,81% e 27,22%. As reações aconteceram a 45 °C, após passarem por pré-aquecimento, e a razão óleo:álcool utilizada foi de 1:6,13. Após 30 minutos de reação, era possível perceber que a amostra com maior teor de AGL era a que apresentava maior conversão, com cerca de 70% de AGL convertidos em ésteres, enquanto que a amostra com menor teor apresentava apenas 40% de AGL convertidos no mesmo período. Entretanto, após 120 minutos de reação, foi possível verificar que em todos os casos a conversão de AGL em ésteres etílicos se apresentava em torno de 80%, teor o qual se manteve até o tempo final de 180

minutos. Esse resultado indica que o tempo de reação e o teor de AGL podem influenciar no rendimento da conversão, sendo que maiores teores tendem a apresentar maior esterificação em um espaço de tempo reduzido. Porém, o mesmo rendimento pode ser atingido após determinado período, independentemente da quantidade de AGL inicialmente presentes na mistura, devido ao desgaste do catalisador ocorrer mais rápido nas reações em que a conversão acontecer de forma mais eficiente.

Entretanto, Rashid e Anwar (2008) realizaram testes utilizando óleo de semente de colza em conjunto com MetOH, em proporções óleo:álcool variando entre 1:3 e 1:21 e temperatura variando entre 35 °C e 65 °C, com catalisador básico hidróxido de potássio, e obtiveram os melhores resultados em proporções mais baixas. A condição ótima de processo foi na condição de razão molar entre óleo e MetOH 1:6 e temperatura 65 °C, em que houve um alcance de 95% de conversão de AGL em biodiesel.

Liao e Chung (2011) realizaram sua pesquisa avaliando o processamento em reator contínuo. Seus reagentes, que no caso foram o óleo *Jatropha curcas*, popularmente conhecido como pinhão-mansão, e MetOH, foram misturados antes do início do processamento pelo reator e, devido a estrutura de seu processo, obteve-se tanto a reação de esterificação quanto a de transesterificação. Os resultados obtidos foram interessantes, visto que foi alcançada a conversão de 99,38% de biodiesel numa relação molar entre óleo e álcool de 1:8, utilizando-se taxa de transferência da mistura para o reator foi de 3 mL.min⁻¹.

Comparando-se os estudos citados nessa seção, é possível verificar que a variação de todos os parâmetros, como temperatura, proporção molar entre óleo e álcool e tempo de reação, foi muito ampla, além de diversos catalisadores de diferentes materiais terem sido utilizados. Pode-se notar que as mesmas condições de processo que resultem em maiores conversões para um tipo de processo ou para um óleo de determinada fonte podem não necessariamente ser as melhores condições para a realização do mesmo experimento com um óleo de diferente procedência. Como anteriormente citado, em estudos acadêmicos há preferência pela utilização de reatores em batelada, por conta do custo de operação mais baixo e maior facilidade de manipulação de processos, porém reatores contínuos também podem apresentar resultados de interesse coletivo (LIKOZAR et al., 2016).

O conjunto de pesquisas relatado demonstra que ainda há inúmeras possibilidades de exploração neste campo, principalmente quando se trata da combinação entre reatores contínuos, os quais foram menos explorados pela área acadêmica do que os processamentos em batelada, com diferentes arranjos de temperatura, vazão e razão molar. Considerando a proporção baixa entre estudos que utilizam reatores contínuos em comparação a pesquisas que tratam de reatores em batelada, além do fato de que reatores contínuos apresentam possibilidades de retorno financeiro em períodos curtos de tempo, é de grande interesse para as áreas acadêmica e industrial que haja maiores explorações referentes a processamentos contínuos. Deve-se apontar que há poucos estudos que combinem a utilização de reatores contínuos com óleo de macaúba, o que acaba por fornecer poucos dados referentes à essa combinação. Também há uma grande gama de possibilidades envolvendo a utilização de diferentes óleos com diferentes catalisadores, podendo os mesmos terem caráter básico ou ácido, serem homogêneos ou heterogêneos, e, em possíveis outros estudos, realização de novos métodos de purificação prévia, visto que os mesmos apresentam grandes melhorias em resultados, principalmente em processos que envolvam a utilização de um óleo de baixa qualidade (LIKOZAR et al., 2016; KNOTHE, 2008).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Materiais utilizados

Para os testes iniciais do estudo, foram utilizados óleo de macaúba, o qual foi obtido pela Cooperativa de Agricultores Familiares e Agroextrativista Ambiental do Vale do Riachão, localizada em Montes Claros (MG), metanol de pureza 99,8%, da marca Fmaia, e catalisador Amberlyst® 15 Dry, da marca Sigma-Aldrich.

Utilizou-se um reator contínuo para a conversão dos AG em FAME. O sistema é composto por uma bomba peristáltica (modelo MPV-500, da marca Marte), a qual bombeava a solução de óleo e metanol para o interior do reator. A solução, enquanto bombeada, passa por uma zona de pré-aquecimento antes de adentrar o reator e atingir o ponto em que o catalisador se encontra.

A Figura 11 mostra o equipamento utilizado na conversão da mistura entre óleo de macaúba e metanol em ésteres metílicos.

A altura do reator é de 20 cm e 1,2 cm de diâmetro interno, portanto o volume interno é de 22,62 cm³, em formato cilíndrico. O mesmo é fechado na parte inferior e preenchido com esferas de vidro até uma certa altura, e em seguida é colocada uma peneira de aço inox para retenção do catalisador. A quantidade de catalisador pré-determinada é depositada nessa parte e, acima desse volume, é posicionada mais uma peneira de aço inox, e são utilizadas esferas de vidro para preencher o restante do volume do reator, evitando que o catalisador obstrua a tubulação, já que o mesmo fica retido na parte central do cilindro. Após o devido preenchimento do reator, este é acoplado à parte interna do forno e ao restante do equipamento, para que então o experimento possa ser iniciado.



Figura 11. Diagrama esquemático do aparato experimental. (1) Solução contendo a mistura de óleo de macaúba e metanol; (2) Bomba peristáltica que controla a vazão de bombeamento da mistura para o reator; (3) Placa de aquecimento para o béquer contendo água; (4) Pré-aquecimento antes da entrada no reator; (5) No exterior, o forno de aquecimento com controle de temperatura; no interior, o reator contendo as esferas de vidro e o catalisador em leito empacotado; (6) Controlador de temperatura para o forno de aquecimento do reator; (7) Zona de resfriamento para a mistura que sai do reator com alta temperatura; (8) Coleta de amostra da mistura reagida no interior do reator pela presença do catalisador (Fonte: acervo próprio).

Para melhor visualização, a Figura 12 ilustra o forno de aquecimento acoplado ao reator, assim como também expõe a parte interna do reator contendo esferas de vidro, peneiras e catalisador.

A solução contendo a mistura entre óleo de macaúba e metanol foi bombeada para o interior do reator e, antes de adentrá-lo, passou por uma zona de pré-aquecimento, a qual tinha temperatura em torno de 100 °C, já que o próprio reator possui uma zona de aquecimento interno, que são, no caso, as esferas de vidro, as quais auxiliam na transferência de calor para a solução que está sendo bombeada. A alimentação do reator foi feita pela parte inferior, de maneira ascendente, de forma que, enquanto adentrava o reator, a solução permanecia homogênea e em fase líquida única. Ao sair do reator, a solução resultante passa por uma zona de resfriamento, para então ser coletada, sendo que as amostras foram coletadas em intervalos de 15 minutos.

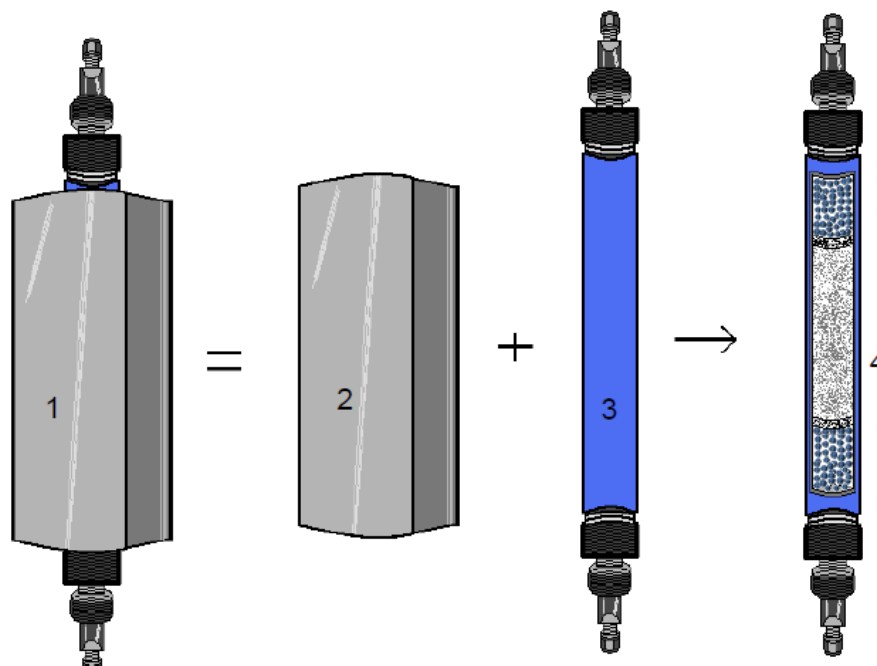


Figura 12. Imagem ilustrativa das peças que compõem o reator e o forno de aquecimento. (1) Forno de aquecimento acoplado ao reator; (2) Forno de aquecimento; (3) Reator utilizado para reações de transesterificação e esterificação; (4) Visão interna do reator, sendo preenchido por esferas de vidro nas partes superior e inferior e por catalisador Amberlyst® 15 na parte central, sendo cada camada separada por peneiras de inox, compreendendo leito fixo (Fonte: BENETI et al., 2012).

4.2 Planejamento

Para que houvesse um maior tempo de contato entre a mistura entre óleo e metanol e o catalisador na parte interna do reator, foi determinado um tempo de residência específico para cada vazão estudada.

Para determinação do período de residência, seguiu-se a metodologia apresentada por Levenspiel (1999). Foi preparada uma solução mãe utilizando violeta genciana, a qual foi diluída em água. Seu comprimento de onda foi determinado através de um espectrofotômetro. A partir de então, iniciou-se um processo semelhante ao do experimento, em que foi bombeada água para o reator e, a partir do momento em que a mesma começasse a gotejar no ponto de saída do reator, era iniciado o bombeamento da substância. As amostras eram coletadas a cada minuto de procedimento. Para cada amostra era determinado o seu comprimento de onda e, quando o valor atingisse o mesmo da solução mãe, podia-se concluir que este era o tempo necessário para que o reator estivesse completamente cheio com violeta

genciana. O tempo de residência encontrado para cada uma das vazões foi o mesmo utilizado para os experimentos com a mistura entre óleo de macaúba e metanol.

A quantidade de catalisador foi fixada em 10 g, para que fosse possível avaliar de forma mais precisa a influência dos parâmetro razão molar entre óleo e álcool, vazão volumétrica e temperatura. Os mesmos estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Níveis para o planejamento experimental para a realização das reações de conversão de óleo de polpa de macaúba e metanol em biodiesel.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	1
Razão Molar (Óleo:Álcool)	1:10	1:15	1:20
Vazão Volumétrica (mL.min ⁻¹)	0,5	1,0	1,5
Temperatura (°C)	100	110	120

Após a definição de dois níveis e três variáveis, foi montada a matriz do planejamento completo, a qual está descrita na Tabela 3 com os valores reais e codificados entre parênteses. No total, realizou-se 11 experimentos, com as condições de ponto central sendo realizadas em triplicata e em ordem randômica.

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

Exp.	Razão Molar (Óleo:Metanol)	Vazão (mL.min ⁻¹)	Temperatura (°C)
1	1:20 (+1)	1,5 (+1)	120 (+1)
2	1:20 (+1)	1,5 (+1)	100 (-1)
3	1:20 (+1)	0,5 (-1)	120 (+1)
4	1:20 (+1)	0,5 (-1)	100 (-1)
5	1:10 (-1)	1,5 (+1)	120 (+1)
6	1:10 (-1)	1,5 (+1)	100 (-1)
7	1:10 (-1)	0,5 (-1)	120 (+1)
8	1:10 (-1)	0,5 (-1)	100 (-1)
9*	1:15 (0)	1,0 (0)	110 (0)

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

4.3 Cromatografia gasosa

Para a determinação do teor de ésteres presentes nas reações de transesterificação e esterificação, utilizou-se o procedimento padrão de acordo com a Normativa Europeia EN 14103 (2002), do Comitê Europeu para Padronizações. As amostras foram previamente secas em estufa a vácuo 70 °C. Uma alíquota de 250 mg foi pesada em balão volumétrico de 10 mL, completando o volume com n-heptano. A solução foi então agitada em vortex para homogeneização. Em seguida, uma alíquota de 50 µL foi retirada e transferida para um balão volumétrico de 1 mL, ao qual também foi adicionada de 50 µL de uma solução de padrão interno heptadecanoato de metila 5 g.L⁻¹ em n-heptano. Completou-se o volume da mistura com n-heptano. O heptadecanoato de metila produz um pico puro e isolado dos demais componentes da mistura de ésteres analisada, o que minimiza os erros analíticos de injeção. Todas as amostras foram preparadas em duplicatas. Um volume de 1 µL de cada uma foi utilizado para injeção no cromatógrafo gasoso (CG/FID, modelo CG 2010 Plus, da marca Shimadzu), com injetor automático (Modelo AOC-20i, da marca Shimadzu), utilizando a coluna do modelo TR-FAME (60 m x 0,22 mm x 0,25 µm) nas condições cromatográficas descritas pela norma EN 14103 (2002), do Comitê Europeu para Padronizações. O modo de injeção foi o Split, usando-se uma taxa de “split” de 1:50 com a temperatura inicial da coluna de 120 °C, permanecendo por 1 minuto, seguido por aquecimento com taxa de 15 °C.min⁻¹ até 180 °C. O sistema permaneceu nessa temperatura por 2 minutos, e novamente foi aquecido a uma taxa de 5 °C.min⁻¹ até 250 °C, permanecendo nessa temperatura por mais 2 minutos. Essa condição cromatográfica possibilita a determinação do teor de ésteres metílicos, e consequentemente permite o cálculo do teor de ésteres presentes nas amostras.

Após efetuada as análises em CG e a leitura dos padrões dos componentes majoritários do biodiesel metílico do óleo de macaúba, procedeu-se com o cálculo do teor em ésteres (ésteres %) utilizando-se a Equação 1:

$$\text{Teor de ésteres metílicos (\%)} = \left[\frac{(\sum A) - APi}{APi} * \frac{CPI}{Camostra} \right] * 100 \quad (1)$$

Onde:

Teor de ésteres metílicos = denota o teor em massa de ésteres metílicos da amostra;

ΣA = Somatório das áreas correspondentes aos picos dos ésteres e do padrão interno (C17:0);

A_{Pi} = Área do padrão interno (C17:0 – Heptadecanoato de metila);

C_{Pi} = Concentração do padrão Interno na amostra injetada [mg.L^{-1}];

C_{amostra} = Concentração da amostra injetada [mg.L^{-1}].

Em todos os experimentos as amostras foram preparadas e injetadas em duplicatas, sendo a média entre os dois resultados obtidos para um mesmo conjunto de parâmetros calculada e apresentada na seção de resultados e discussão.

4.4 Análise Estatística

Para todas as análises estatísticas dos dados obtidos durante a realização da segunda fase de experimentos, utilizou-se o software Statistica® 7.0. As análises foram realizadas a um nível de 95% de confiança.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção estão descritos e discutidos os resultados obtidos durante a fase de experimentos, durante a qual houve variação dos parâmetros de razão molar entre óleo e metanol, vazão volumétrica e temperatura, com quantidade de catalisador fixa em 10 g.

Com a determinação prática dos tempos de residência para cada uma das vazões avaliadas, foi possível estimar aproximadamente quanto tempo a mistura reacional permanece dentro do reator e, portanto, a partir de qual momento as primeiras moléculas convertidas em biodiesel começariam a sair do reator. Dessa forma, o início da coleta de cada análise começava apenas a partir do final do período de residência, dando mais tempo para que a reação ocorresse.

Para experimentos com a vazão de $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, utilizou-se uma hora de tempo de residência, ou seja, após o início da entrada da mistura entre óleo de macaúba e metanol na parte interna do reator, era cronometrado o período de uma hora para que fosse iniciada a contagem de coleta, enquanto para as análises com vazão $1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ o período foi de 50 minutos. Para os casos em que a vazão volumétrica foi de $1,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, o tempo de residência foi de 45 minutos.

Na Tabela 4 estão descritos os resultados da conversão em ésteres para cada condição apresentada na matriz de planejamento.

Tabela 4. Percentual de conversão em ésteres para os parâmetros de razão molar, vazão volumétrica e temperatura.

Exp.	Razão Molar (Óleo:Metanol)	Vazão ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Teor em Ésteres (%)
1	1:15 (1)	1,5 (1)	120 (1)	18,55
2	1:15 (1)	1,5 (1)	100 (-1)	16,77
3	1:15 (1)	0,5 (-1)	120 (1)	30,47
4	1:15 (1)	0,5 (-1)	100 (-1)	55,87
5	1:5 (-1)	1,5 (1)	120 (1)	13,91
6	1:5 (-1)	1,5 (1)	100 (-1)	15,62
7	1:5 (-1)	0,5 (-1)	120 (1)	16,86
8	1:5 (-1)	0,5 (-1)	100 (-1)	34,04
9*	1:10 (0)	1,0 (0)	110 (0)	24,59
10*	1:10 (0)	1,0 (0)	110 (0)	24,89
11*	1:10 (0)	1,0 (0)	110 (0)	24,20

* Condição de ponto central, realizada em triplicata

É possível observar que a maior conversão em biodiesel ocorreu no experimento de número 4, processo ao qual se utilizou maior razão molar entre óleo e metanol, 1:15, e os menores valores de vazão volumétrica, $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, e temperatura, $100 \text{ }^\circ\text{C}$, obtendo 55,87% de conversão em ésteres.

A Figura 13 mostra o gráfico de pareto que avalia a influência das variáveis nos teores de ésteres obtidos.

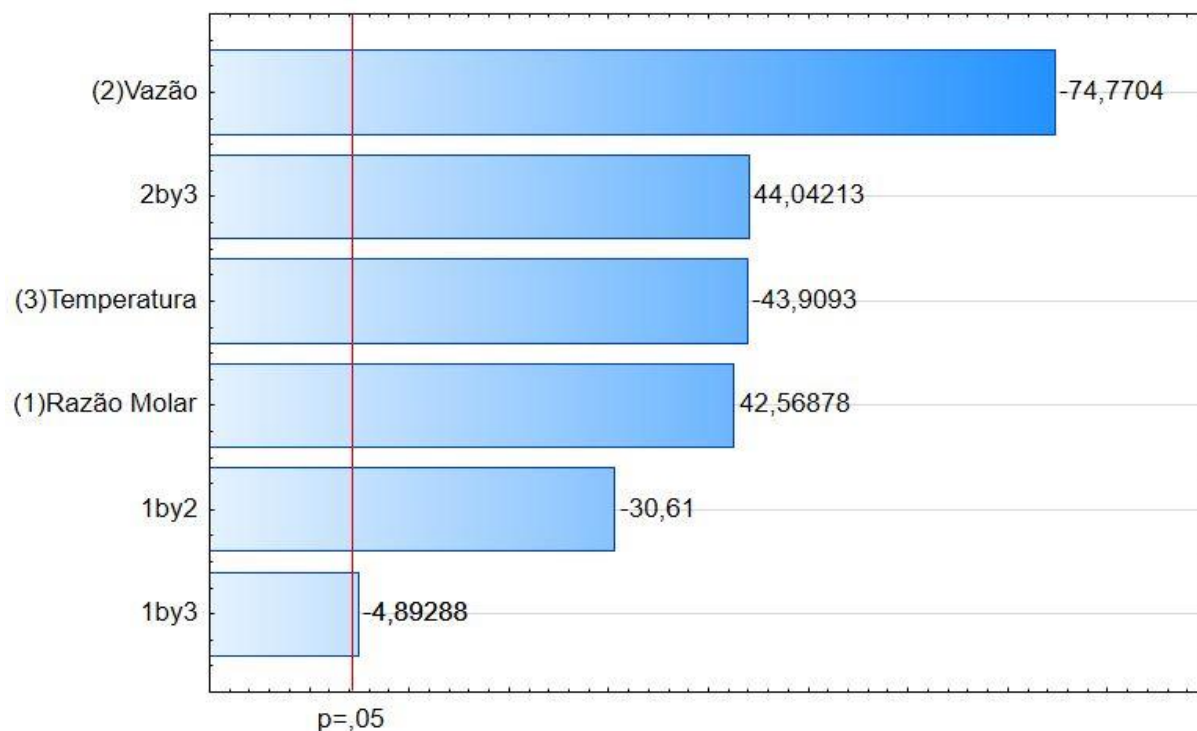


Figura 13. Gráfico de pareto indicando a influência dos parâmetros de razão molar, vazão volumétrica e temperatura, de forma individual e de forma combinada, sobre a conversão em ésteres.

A nível de 95% de significância, foi possível observar que todos os parâmetros analisados afetaram os resultados de forma significativa, sendo que a vazão e a temperatura apresentam influência de forma negativa, isto é, quanto maiores elas forem, menor será a conversão obtida ao final do processo, enquanto a razão molar apresentou influência de forma positiva, já que maiores razões indicaram maiores conversões.

As interações entre os parâmetros também apresentaram influência significativa sobre o resultado das conversões, de forma que a combinação entre vazão volumétrica e temperatura apresenta influência positiva, enquanto a

combinação entre razão molar e vazão volumétrica, assim como a combinação entre razão molar e temperatura, apresentam influência negativa sobre a conversão.

No que se refere à vazão volumétrica, a qual apresentou efeito negativo sobre a conversão da mistura de óleo de macaúba e metanol em biodiesel, resultados semelhantes foram apontados pelos estudos como os de Chen et al. (2011), que testaram vazões entre $0,1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ para análise da conversão de óleo de soja e metanol em ésteres metílicos, e Kumar et al. (2010), que utilizaram vazões entre $71 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e $177,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ em análise de conversão de óleo de coco e metanol em ésteres metílicos, com os dois estudos utilizando reatores contínuos de leito fixo. Ambas as pesquisas obtiveram melhores resultados de conversão nas reações com vazão volumétrica mais baixa, e justificam que, com uma maior vazão, a mistura permanece dentro do reator por um período menor e, devido a tanto, tem tempo de contato reduzido com o catalisador, o que interfere de forma negativa nas reações.

Dessa forma, é justificável que a vazão de $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ avaliada neste estudo tenha sido o valor utilizado não apenas no Experimento 4, que obteve os melhores resultados, como também nos Experimentos 3 e 8, os quais apresentaram, respectivamente, segundo e terceiro maiores percentuais de conversão, que foram de 34,04% e 30,47%.

Os melhores resultados de conversão ocorreram à temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$. O estudo realizado por Kansedo e Lee (2014) indica que a faixa ideal de temperatura para o rendimento do catalisador Amberlyst® 15 é entre $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e $120 \text{ }^\circ\text{C}$ quando realizados testes na presença de metanol como álcool de cadeia curta, com altos valores de conversão em biodiesel podendo ser obtidos dentro dessa faixa. Enquanto estudos, como o de Son et al. (2011), indicam que a temperatura de atividade máxima para o catalisador em questão é de $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Beneti (2012) identificou em seu estudo que a temperatura ideal para o uso da mesma resina em reator contínuo foi de $105 \text{ }^\circ\text{C}$, obtendo valores de conversão ligeiramente superiores aos da temperatura de $110 \text{ }^\circ\text{C}$, indicando que a faixa de temperaturas entre $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e $110 \text{ }^\circ\text{C}$ possa ser a ideal para utilização do Amberlyst® 15 durante processos em reatores contínuos, condizendo com os resultados obtidos neste estudo.

Entretanto, apesar da pequena discrepância entre os diversos estudos citados, em todos os casos a temperatura ideal, de fato, permaneceu na faixa entre 100 °C e 120 °C. O limite superior é definido pelo próprio catalisador, que apresenta deterioração em temperaturas acima de 120 °C, o que prejudica o rendimento da reação, conforme indicado pelo estudo de Beneti (2012). O limite inferior, de acordo com Son et al. (2011), ocorre devido ao fato da água presente no sistema, a qual é formada como produto das reações de esterificação, evaporar devido a temperaturas acima de 100 °C. As moléculas de água podem se ligar aos sítios ácidos do catalisador, o que reduz a atividade do mesmo. Com a evaporação da água, o catalisador reage de forma mais eficiente com a mistura de metanol e óleo, aumentando assim o rendimento da reação.

Pode-se citar que há a possibilidade do óleo de macaúba deteriorar-se em temperaturas acima de 100 °C, o que justificaria o baixo rendimento a 120 °C. Estudos como o de Colonelli e Silva (2014) utilizam temperaturas variando entre 60 °C e 80 °C e acabam por obter maiores conversões em ésteres nas temperaturas superiores. Entretanto, há de se realizar pesquisas futuras que determinem a temperatura máxima sob a qual o óleo de macaúba possa apresentar um rendimento maior.

O efeito da variável razão molar sobre os resultados de conversão foi significativo e positivo, sendo que a utilização de metanol em excesso em comparação ao óleo resultou em melhores conversões. Este fato está de acordo com o estudo realizado por Alenezi et al. (2009), que compararam diferentes razões molares entre óleo de girassol e álcool sobre a produção de ésteres. Com as condições de pressão a 10 MPa, temperatura a 270 °C e bombeamento a 430 rpm, observou-se que, enquanto a razão de 0,7:1 entre metanol e AGL apresentou rendimento de 52% em ésteres, a razão 1,6:1 entre os mesmos compostos resultou em 97% de conversão, indicando que álcool em excesso, conforme afirmado na seção 3.1.2 deste estudo, pode permitir a obtenção de resultados mais eficientes no processamento de biodiesel.

Alguns estudos, como os de Mendow et al. (2011) e Rashid e Anwar (2008), indicam que não necessariamente a maior razão molar de álcool em relação ao óleo resultará nos melhores resultados de conversão. Neste estudo, a razão 1:15 entre óleo e metanol foi o parâmetro em que a produção de ésteres foi mais elevada, e

pode-se avaliar proporções ainda maiores de álcool em relação ao óleo em pesquisas futuras.

Para validação do modelo, foi realizada a análise de variância (ANOVA) a um nível de 95% de confiança, a qual está descrita na Tabela 6. Como é possível interpretar, o modelo é válido, já que indica que de fato há diferença significativa por conta do $F_{\text{calculado}}$ ser maior do que o F_{tabelado} , e possui coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,987. Portanto, pode-se desenvolver um modelo linear codificado com alto nível de ajuste aos dados obtidos.

Tabela 5. Resultados da análise de variância a nível de 95% de confiança para a influência dos fatores sobre a conversão em ésteres.

	SQ	GL	QM	Fc	Ftab
Regressão	1433,764	6	238,961	51,758	6,160
Resíduos	18,467	4	4,617	77,772	
Falta de ajuste	18,233	2	9,116		
Erro puro	0,234	2	0,1172		
Total	1452,232	10			

$R^2=0,9872$

A partir da obtenção dos coeficientes de regressão dos dados significativos, foi possível desenvolver um modelo linear codificado para a conversão da mistura de óleo de macaúba e metanol em ésteres em função da razão molar, da vazão volumétrica e da temperatura, assim como em função dos pares de interações entre os parâmetros. O modelo é apresentado na Equação 2:

$$\text{Teor em ésteres (\%)} = 25,07 + 5,15 \times RM - 9,05 \times V - 5,32 \times T - 3,71 \times RM \times V - 0,59 \times RM \times T + 5,33 \times V \times T \quad (2)$$

Em que:

- RM: Razão Molar (Óleo:Metanol);
- V: Vazão;
- T: Temperatura.

Com a validação do modelo e confirmação de que as interações entre os parâmetros estudados afetaram os resultados de forma significativa, foi possível construir os gráficos de superfície de resposta para as combinações de variáveis independentes em relação à conversão, o que tornou possível uma melhor

visualização da influência das combinações dos parâmetros sobre a conversão obtida em cada um dos experimentos. Os gráficos estão representados nas Figuras 14, 15 e 16.

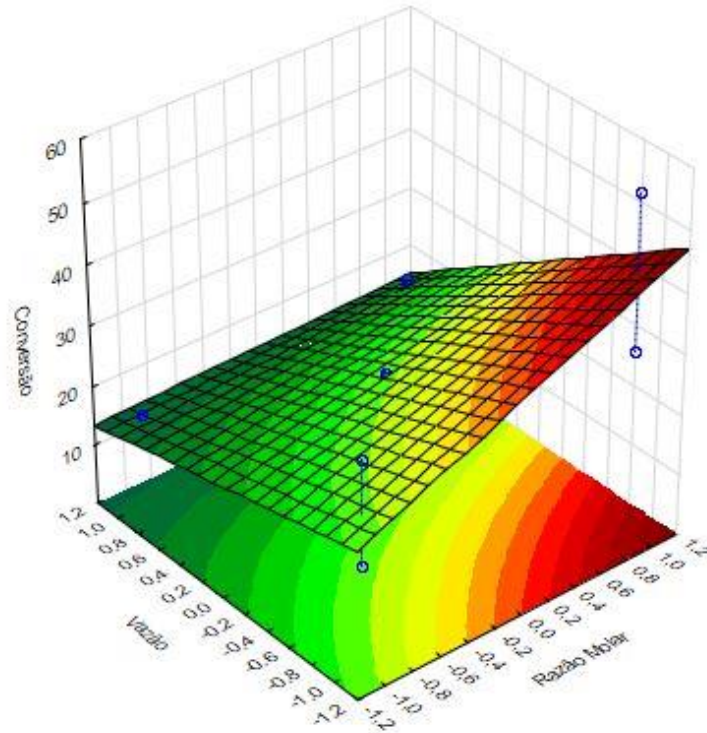


Figura 14. Superfície de resposta do efeito interação entre vazão e razão molar sobre a conversão em ésteres.

A Figura 14 indica o efeito da interação entre os parâmetros de vazão volumétrica e razão molar sobre a conversão em ésteres metílicos, mostrando que, de fato, neste experimento houve aumento da conversão com menores vazões volumétricas e maiores razões molares, conforme anteriormente argumentado. A imagem evidencia a relação diretamente proporcional entre as razões molares avaliadas e a conversão em biodiesel, assim como fica clara a relação inversamente proporcional em se tratando da vazão volumétrica.

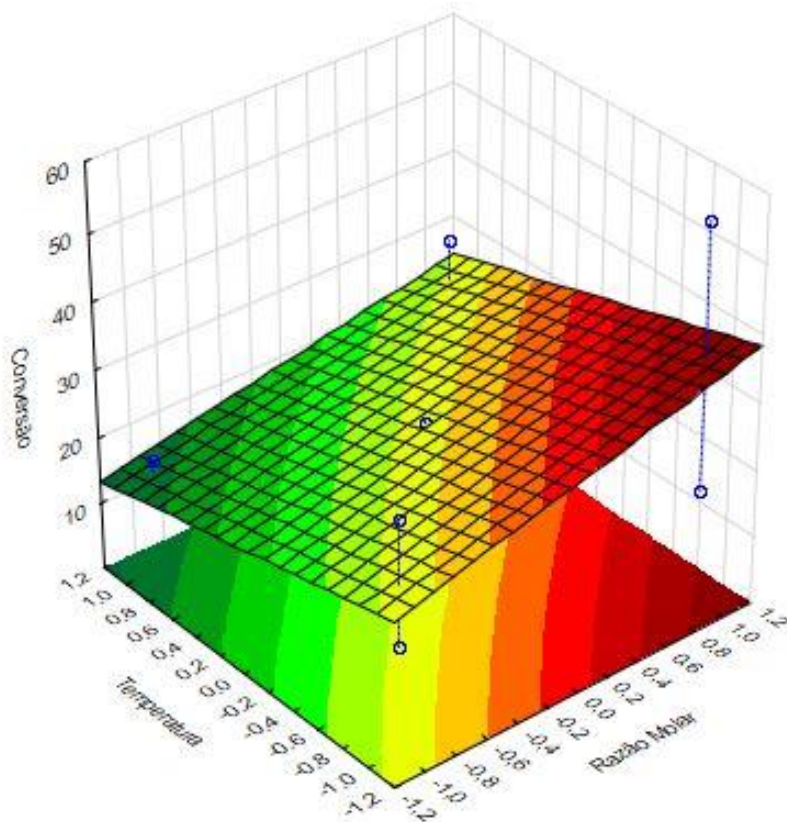


Figura 15. Superfície de resposta do efeito interação entre temperatura e razão molar sobre a conversão em ésteres.

A Figura 15 demonstra a interação entre os parâmetros de temperatura e razão molar, indicando que, de fato, a menor temperatura estudada, em combinação com a maior razão molar avaliada durante o processo, tende a resultar em maiores conversões em ésteres metílicos, seguindo os resultados encontrados para cada um dos parâmetros de forma independente.

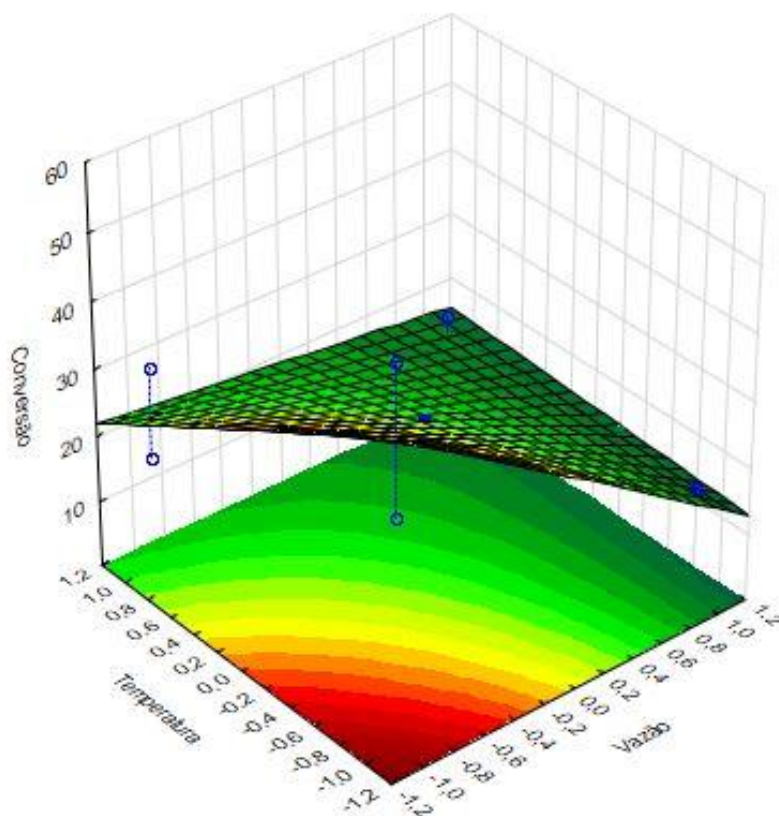


Figura 16. Superfície de resposta do efeito interação entre vazão e temperatura sobre a conversão em ésteres.

A superfície de resposta apresentada na Figura 16 mostra que, quanto menores os valores dos mesmos, maior foi a conversão em ésteres. É notável que a conversão foi significativamente mais alta quando a vazão volumétrica era menor, $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, assim como, quando a temperatura era a menor estudada, $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 Conclusões

Os resultados obtidos podem ser considerados satisfatórios, considerando que o óleo de macaúba não é uma matéria-prima frequentemente utilizada para produção e biocombustíveis e do mesmo possuir alto teor de ácidos graxos livres, o que influencia negativamente no processo. Os parâmetros de vazão volumétrica, razão molar e temperatura, assim como a interação entre cada par desses fatores, influenciam o rendimento do processo.

Os valores de vazão volumétrica e temperatura são inversamente proporcionais à produção de ésteres metílicos de óleo de macaúba, enquanto a razão molar entre óleo e álcool é diretamente proporcional à produção de biodiesel, isto é, quanto maior a quantidade de álcool em relação ao óleo, maior tende a ser a produção de ésteres. Entre os experimentos realizados, a melhor condição para conversão foi a que envolvia vazão volumétrica de $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, razão molar entre óleo e metanol de 1:15 e temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$, a qual se encontra na faixa de condições ótimas de operação para o catalisador Amberlyst® 15,

O melhor resultado apresentou conversão de 55,87% em ésteres metílicos, o que demonstra que o óleo de macaúba definitivamente possui potencial como matéria-prima para produção de biocombustíveis.

6.2 Sugestões para trabalhos futuros

A partir das observações e resultados obtidos com este estudo, podem ser sugeridos diversos temas para experimentos que envolvam conversão de óleo de macaúba e álcoois de cadeia curta em biodiesel:

- Utilização de maiores razões molares de álcool em relação ao óleo de macaúba, visto que a razão molar de 1:15, a que continha maior excesso de álcool em relação a óleo neste experimento, foi a que obteve melhores resultados;

- Utilização de vazões volumétricas menores ou de tempos de residência maiores, para que seja possível obter um maior período de contato entre a mistura de óleo e álcool com o catalisador;
- Testes com temperaturas reduzidas e com catalisadores ácidos diferentes;
- Pesquisar possíveis novos catalisadores de caráter ácido que possam ser utilizados neste processo;
- Estudar etapas de pré-tratamento para o óleo de macaúba, visando a redução de ácidos graxos livres presentes no mesmo;
- Realização de testes utilizando etanol como álcool de cadeia curta.

7. REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico Brasileiro de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2017**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/producao-de-biocombustiveis/biodiesel/informacoes-de-mercado>>. Acesso em 22 de janeiro de 2018.
- AL-HAMAMRE, Z.; YAMIN, J.. **Parametric study of the álcali catalyzed transesterification of waste frying oil for biodiesel production**. Energy Conservation and Management, v. 79, p. 246-254, 2014.
- ALENEZI, L; LEEKE, G. A.; SANTOS, R. C. D.; KHAN, A. R.. **Hydrolysis kinetics of sunflower oil under subcritical water conditions**. Chemical Engineering Research and Design, v. 87, i. 6, p. 867-873, 2009.
- AMARAL, F. P.. **Estudo das características físico-químicas dos óleos da amêndoa e polpa da macaúba [*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart]**. 2007. 66f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrônômicas da Universidade do Estado de São Paulo, Botucatu, 2007.
- AMARAL, F. P.; BROETTO, F.; BATISTELA, C. B.; JORGE, S. M. A. **Extração e caracterização qualitativa do óleo da polpa e amendoas de frutos de macaúba [*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart] coletada na região de Botucatu - SP**. Energia na Agricultura, v. 26, n. 1, p. 12-20, 2011.
- ANDRADE, M. H. C.; VIEIRA, A. S.; AGUIAR, H. F.; CHAVES, J. F. N.; NEVES, R. M. P. S.; MIRANDA, T. L. S.; SALUM, A. **Óleo do Fruto da Palmeira Macaúba Parte I: Uma Aplicação Potencial Para Indústrias de Alimentos, Fármacos e Cosméticos**. In: II ENBTEQ - Encontro Brasileiro sobre Tecnologia na Indústria Química / III Seminário ABIQUIM de Tecnologia, 2006, São Paulo. Anais do II ENBTEQ - Encontro Brasileiro sobre Tecnologia na Indústria Química. São Paulo: ABEQ, 2006. v.1.
- ANDRADE, E. F.; MAFRA, L. I.; MAFRA, M. R.; CORAZZA, M. L. **(Liquid + liquid) equilibrium for the system {ethyl stearate(1) + ethanol(2) + glycerol(3)}**. The Journal of Chemical Thermodynamics, v. 47, p. 213-218, 2012.

ARAÚJO, C. D. M.; ANDRADE, C. C.; SILVA, E. S.; DUPAS, F. A.. **Biodiesel production from used cooking oil: a review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 27, p. 445-452, 2013.

ARCHER, M.; SZKLO, A.. **Can increasing gasoline supply in the United States affect ethanol production in Brazil?** *Renewable Energy*, v. 95, p. 586-596, 2016.

ATADASHI, I.; AROUA, M.; AZIZ ABDUL, A.; SULAIMAN, N.. **Production of biodiesel using high free fatty acid feedstocks.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 3275-3285, 2012.

ATADASHI, I.; AROUA, M.; AZIZ ABDUL, A.; SULAIMAN, N.. **The effects of catalysts in biodiesel production: a review.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 19, i. 1, p. 14-26, 2013.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A.. **High quality biodiesel and its diesel engine application: a review.** *Sustainable Energy Reviews*, v. 14, p. 199-208, 2010.

BARBOSA, J. P.; COELHO, F. A.; CARDOSO, D.. **Modelagem da transesterificação do óleo de soja com catalisador heterogêneo CTA-MCM-41.** In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 20., 2015, Florianópolis. Anais... Florianópolis, 2015.

BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. **Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India.** *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 9, n. 4, p. 368-378, 2005.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P.. **Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses esterossletivas.** *Química Nova*, v. 34, n. 2, 2011.

BENAVIDES, P. T.; SALAZAR, J.; DIWEKAR, U.. **Economic comparison of continuous and batch production of biodiesel using soybean oil.** *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 32, i. 1, p. 11-24, 2013.

BENETI, S. C.. **Esterificação de ácidos graxos do óleo de soja e medidas de equilíbrio líquido-líquido via infravermelho próximo.** 2012. 175f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Ciências Agrárias da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – Campus Erechim, Erechim. 2012.

BERRIOS, M; SILES, J.; MARTÍN, M. A.; MARTÍN, A. **A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil**. Fuel, v. 86, p. 2383–2388, 2007.

BNDES & CGEE. **Sugarcane-based bioethanol: energy for sustainable development** (1º edição), BNDES, Rio de Janeiro, 2008.

BORGES, M. E; DÍAZ, L.. **Recent development on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 16, i. 5, p.2839-3849. 2012.

BRASIL, LEI Nº 13.263, DE 23 DE MARÇO DE 2016. **Percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado em território nacional**, Brasília, DF, mar 2016. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2016/lei/L13263.htm>. Acesso em: 13 de janeiro de 2018.

BUASRI, A.; CHAIYUT, N.; LORYUENYONG, V.; RODKLUM, C.; CHAIKWAN, T.; KUMPHAN, N.. **Continuous process for biodiesel production in packed bed reactor from waste frying oil using potassium hydroxide supported on *Jatropha curcas* fruit shell as solid catalyst**. Applied Sciences, v. 2, p. 641-653, 2012.

CÉSAR, A. S.. **Análise dos direcionadores de competitividade para a cadeia produtiva de biodiesel: o caso da mamona**. 2009. 188f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Departamento de Engenharia de Produção da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2009.

CÉSAR, A. S.; ALMEIDA, F. A.; SOUZA, R. P.; SILVA, G. C.; ATABANI, A. E.. **The prospects of using *Acrocomia aculeata* (macaúba) a non-edible biodiesel feedstock in Brazil**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 49, p. 1213-1220, 2015.

CHEN, H. C.; JU, H. Y.; WU, T. T.; LIU, Y. C.; LEE, C. C.; CHANG, C.; CHUNG, Y. L.; SHIEH, C. J., BOON, N.. **Continuous production of lipase-catalyzed biodiesel in a packed-bed reactor: Optimization and enzyme reuse study**. Journal of Biomedicine and Technology, p. 1-6, 2011.

CHOEDKIATSAKUL, I.; NGAOSUWAN, K.; ASSABUMRUNGRAT, S.; MANTEGNA, S.; CRAVOTTO, G.. **Biodiesel production in a novel continuous flow microwave reaction**. Renewable Energy, v. 83, p. 25-29, 2015.

CICONINI, G.. **Caracterização de frutos e óleo de polpa de macaúba dos biomas Cerrado e Pantanal do estado de Mato Grosso do Sul, Brasil**. 2012. 150f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Universidade Católica Dom Bosco, Campo Grande. 2012.

COIMBRA, M. C.; JORGE, N.. **Fatty acids and bioactive compounds of the pulps and kernels of Brazilian palm species, guariroba (*Syagrus oleraces*), jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) and macaúba (*Acrocomia aculeata*)**. Journal of the Science of Food and Agriculture, v. 92, p. 679-684, 2012.

COLONELLI, T. A. S.; SILVA, C.. **Esterificação Heterogênea dos Ácidos Graxos Livres do Óleo da Polpa de Macaúba (*Acrocomia aculeata*) em etanol**. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, v. 35, n. 1, p. 25-38, 2014.

CONCEIÇÃO, L.; ANTONIASSI, R.; JUNQUEIRA, N. T. V.; BRAGA, M.; FARIA-MACHADO, A.; ROGÉRIO, J. B.; DUARTE, I. D.; BIZZO, H.. **Genetic diversity of macaúba from natural populations of Brazil**. BMC Research Notes, v. 8, 2015.

CORRO, G.; TELLEZ, N.; BAÑUELOS, F.; MENDOZA, M.E. **Biodiesel from *Jatropha curcas* oil using Zn for esterification step and solar radiation as energy source**. Fuel, v. 97, p. 72–79, 2012.

DANG, T. H.; CHEN, B. H., LEE, D. J. **Application of kaolin-based catalysts in biodiesel production via transesterification of vegetable oils in excess methanol**. Bioresource Technology, v. 145, p. 175-181, 2013.

DE FARIAS, L. A.. **Hidrólise do óleo de amêndoa da macaúba com lipase extracelular de *Colletotrichum gloesporioides* produzida por fermentação em estado líquido**. 2010. 147f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

DEFNEYES, K.. **Hubbert's peak: the impending world oil shortage**. Princeton University Press, Princeton (2008).

DÍAZ, C. G.; LEITE, G. G. T.; CRUZ, Y. R.; TAFT, C. A.. **Biodiesel by hydroesterification of oil from the microalgae *Scenedesmus dimorphus***. Letters in Organic Chemistry, v. 10, p.263-268, 2013.

EL-KINAWY, O. S.; ZAHER, F. A.. **Studies on esterification kinetics of short chain alcohols with fatty acids to produce biodiesel fuel.** Energy Sources, part A, v. 34, p. 662-670, 2012.

ENCARNAÇÃO, A. P. G.. **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica.** 2008. 144f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

European Committee for Standardization, **EN 14103:** Determination of Ester and linolenic acid methyl ester contents, English version, 2002.

European Patent Application. Disponível em: <<https://www.google.ch/patents/EP2128873A1?cl=en>>. Acesso em 17 de janeiro de 2018.

GOLDEMBERG, J.; COELHO, S. T.; PLÍNIO, M. N.; LUCOND, O.. **Ethanol learning curve – the Brazilian experience.** Biomass and Bioenergy, v. 26, p. 301-304, 2004.

GOLDEMBERG, J.; LUCON, O. **Energias renováveis:** um futuro sustentável. Revista USP, v. 72, p. 6-15, 2007.

GUDE, V. G.. **Microwave-mediated biofuel production.** 1^o ed. Boca-Ratón, Florida, CRC Press. 2017.

HENDERSON, A.; GALEANO, G.; BERNAL, R. **Field Guide to the Palms of the Americas.** New Jersey: Princeton University (1995).

HIANE, P. A., RAMOS FILHO, M. M., RAMOS, M. I. L., MACEDO, M. L. R.. **Bocaiuva, Acrocomia aculeata (Jacq.) Lodd., pulp and kernel oils:** Characterization and fatty acid composition. Brazilian Journal of Food Technology, v. 8, p. 256-259, 2005.

HUANG, D.; ZHOU, H.; LIN, L.. **Biodiesel:** an alternative to conventional fuel. Energy Procedia, v. 16, part C, p. 1874-1885, 2012.

ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K.. **Biodiesel from vegetable oils.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 31, p. 446-471, 2014.

JIMÉNEZ-MORALES, I.; RÍO-TEJERO, M.A.; BRAOS-GARCÍA, P.; SANTAMARIA-GONZÁLEZ, J.; MAIRELES-TORRES, P.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A. **Preparation of**

stable sulfated zirconia by thermal activation from a zirconium doped mesoporous MCM-41 silica: Application to the esterification of oleic acid with methanol. *Fuel Processing Technology*, v. 97, p. 65–70, 2012.

JUNIOR, D. S. **Impacts of biodiesel on Brazilian fuel market.** *Energy Economics*, v. 36, p. 666-675, 2013.

KANSEDO, J.; LEE, K. T.. **Esterification of hydrolized sea mango (Cerbera odollam) oil using various cationic ion exchange resins.** *Energy Science & Engineering*, v. 2, i.1, 2014.

KHAYOON, M. S.; OLUTOYE, M. A.; HAMEED, B. H. **Utilization of crude karanj (Pongamia pinnata) oil as a potential feedstock for the synthesis of fatty acid methyl esters.** *Bioresource Technology*, v. 111, p. 175–179, 2012.

KNOTHE, G.; DUNN. R. O.. **A comprehensive evaluation of the melting points of fatty acids and esters determined by differential scanning calorimetry.** *Journal of American Oil Chemical Society*, v. 86, p. 843-856, 2009.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KHRAHL, J.. **The Biodiesel Handbook.** 2^o ed. AOCS Press, Champaign, Illinois. 2010.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R.. **Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures.** *Fuel*, v. 86, p. 2560-2567, 2007.

KNOTHE, G.. **“Designer” biodiesel:** Optimizing fatty ester composition to improve fuel properties. *Energy & Fuels*, v. 22, p. 1358-1364, 2008.

KUMAR, G.; KUMAR, D.; SINGH, S.; KOTHARI, S.; BHATT, S.; SINGH, C. P.. **Continuous low cost transesterification process for the production of coconut biodiesel.** *Energies*, v. 3, p. 43-56, 2010.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. **Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuels as treated in supercritical methanol.** *Fuel*, v. 80, p. 693–698, 2001.

LEMKE, S. L.; VICINI, J. L.; SU, H.; GOLDSTEIN, D. A.; NEMETH, M. A.; KRUL, E. S.; HARRIS, W. S.. **Dietary intake of stearidonic acid-enriched soybean oil increases the ω -3 index:** randomized, double-blind clinical study of efficacy and safety. *The American Journal of Clinical Nutrition*, v. 92, i. 4, p. 766-775, 2010.

- LEVENSPIEL, O.. **Chemical Reaction Engineering**. 3^o ed. Wiley, New York, 1999.
- LIAO, C. C.; CHUNG, T. W.. **Analysis of parameters and interaction between parameters of the microwave-assisted continuous transesterification process of *Jatropha* oil using response surface methodology**. Chemical Engineering Research and Design, v. 89, i. 12, p. 2575-2581, 2011.
- LIKOZAR, B.; POHAR, A.; LEVEC, J.. **Transesterification of oil to biodiesel in a continuous reactor with static mixers: Modelling reaction kinetics, mass transfer, scale-up and optimization considering fatty acid composition**. Fuel Processing Technology, v. 142, p. 326-336, 2016.
- LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M.; SANTOS, L. S. S.; JUNIOR, J. R. S.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R.. **Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica**. Química Nova, v. 30, n. 3, p. 600-603, 2007.
- LIN, S. W., HUEY, S. M.. **High oleic enhancement of palm olein via enzymatic interesterification**. Journal of Oleo Science, v. 58, p. 549-555, 2009.
- LOPES, D. C.; NETO, A. J. S.; MENDES, A. A.; PEREIRA, D. T. V.. **Economic feasibility of biodiesel production from Macauba in Brazil**. Energy Economics, v. 40, p. 819-824, 2013.
- LORENZI, G. M. A. C.. **Acrocomia aculeata (Jacq.) Lodd ex. Mart. – Arecaceae: Bases para o extrativismo sustentável**. 2006. 156f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Departamento de Fitotecnia e Fitossanitarismo da Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2006.
- LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. J. G.. **Synthesis of biodiesel via acid catalysis**. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 44, p. 5353-5363, 2005.
- MA, F.; HANNA, M. A.. **Biodiesel production: a review**. Bioresource Technology, v. 70, p. 1-15, 1999.
- MACHADO, S. A.. **Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) pela rota etílica**. 2013. 135f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena. 2013.

- MANCO, I. **Experimental evaluation of the hydroesterification process: production of biodiesel from Canola oil.** *Scientifica Acta*, v.2, p. 8-11, 2009.
- MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. **Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids.** *Fuel*, v. 86, p. 906–910, 2007.
- MELLO, C. A.; MACIEL, A. J. S.; ALBIERO, D.; RIBEIRO, A. I.. **Estimativa da área necessária na produção da soja objetivando a sustentabilidade energética utilizando o biodiesel.** In: Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2.. 2005, Varginha. Anais... 2005, Varginha.
- MENDOW, G.; VEIZAGA, N. S.; SANCHEZ, B. S.; QUERINI, C. A. **Biodiesel production by two-stage transesterification with ethanol.** *Bioresource Technology*, v. 102, p. 10407-10413, 2011.
- MICHELIN, S.; PENHA, F. M.; SYCHOSKI, M. M.; SCHERER, R. P.; TREICHEL, H.; VALERIO, A.; DI LUCCIO, M.; OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. M. **Kinetics of ultrasound-assisted enzymatic biodiesel production from Macauba coconut oil.** *Renewable Energy*, v. 76, p. 388-393, 2015.
- MOTTA, P. E. F.; CURI, N.; OLIVEIRA-FILHO, A. T.; GOMES, J. B. V.. **Ocorrência da macaúba em Minas Gerais: relação com atributos climáticos, pedológicos e vegetacionais.** *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 37, i. 7, 2002.
- MOURA, B. S.. **Transesterificação alcalina de óleos vegetais para produção de biodiesel: Avaliação técnica e econômica.** 2010. 166f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Tecnologia da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica. 2010.
- NAVARRO-DÍAZ, H. J.; GONZALEZ, S. L., IRIGARAY, B.; VIEITEZ, I.; JACHMANIÁN, I.; HENSE, H.; OLIVEIRA, J. V. **Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: Characterization and ester conversion by the supercritical method.** *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 93, p. 130-137, 2014.
- New World Fruits (2006). In: NUCCI, S. M.. **Desenvolvimento, caracterização e análise da utilidade de marcadores microssatélites em genética de população de macaúba.** 2007. 82p. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical). Instituto Agronômico, São Paulo, 2007.

NUNES, A. A.; FAVARO, S. P.; GALVANI, F.; MIRANDA, C. H. B.. **Good practices of harvest and processing provide high quality Macauba pulp oil.** European Journal of Lipid Science and Technology, v. 117, i. 12, p. 2036-2043, 2015.

OLIVEIRA, F. C.; COELHO, S. T.. **History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 75, p. 168-179, 2017.

PACHÊCO, C. A. T.. **Análise técnica e econômica do uso do óleo da polpa de macaúba (*Acrocomia aculeata*) como coletor na flotação.** 2016. 123f. Dissertação (Mestrado em Gestão Organizacional) – Universidade Federal de Goiás, Catalão. 2016.

PADULA, A. D.; SANTOS, M. S.; FERREIRA, L.; BORENSTEIN, D.. **The emergence of the biodiesel industry in Brazil: Current figures and future prospects.** Energy Policy, v. 44, p. 395-405, 2012.

PETERSON, C. L.; COOK, J. L.; THOMPSON, J. C.; TABERSKI, J. S.. **Continuous flow biodiesel production.** Applied Engineering in Agriculture, v. 18(1), p. 5-11, 2002.

PINHO, D. M. M.; SUÁREZ, P. A. Z.. **Do óleo de amendoim ao biodiesel: histórico e política brasileira para o uso energético de óleos e gorduras.** Revista Virtual de Química, v. 9, n. 1, 2016.

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.** Fuel, v. 173, p. 60-68, 2016.

RAMOS, M. I. L., SIQUEIRA, E. M. A., ISOMURA, C. C., BARBOSA, A. M. J., ARRUDA, S. F.. **Bocaiuva (*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd) improved vitamin A status in rats.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 22, p. 3186-3190, 2007.

RAMOS, M. I. L., RAMOS FILHO, M. M., HIANE, P. A., BRAGA NETO, J. A., SIQUEIRA, E. M. A.. **Qualidade nutricional da polpa de bocaiúva *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd.** Food Science and Technology, v. 28, p. 90-94, 2008.

RASHID, U.; ANWAR, F. **Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil.** Fuel, v. 87, i. 3, p. 265-273, 2008.

RATTER, J. A.; BRIDGEWATER, S.; RIBEIRO, J. F.. **Analysis of the floristic composition of the Brazilian Cerrado vegetation**. III: comparison of the woody vegetation of 376 areas. *Edinburgh Journal of Botany*, v. 60, p. 57-109, 2003.

REIS, E. F.; PINTO, J. F. N.; ASSUNÇÃO, H. F.; SILVA, D. F. P.. **Genetic diversity of macaúba fruits from 35 municipalities of the state of Goiás, Brazil**. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 52, i. 4, p. 277-282, 2017.

REN21. 2015. *Renewables 2015 Global Status Report* (Paris: REN21 Secretariat).

RUSSIN, T. A.; BOYE, J. I.; ARCANDI, Y.; RAJAMOHAMED, S. H.. **Alternative techniques for defatting soy: a practical review**. *Food Bioprocess Technology*, v. 4, p. 200-223, 2011.

SÁNCHEZ, A. S.; ALMEIDA, M. B.; TORRES, E. A.; KALID, R. A.; COHIM, E.; GASPARATOS, A.. **Alternative biodiesel feedstock systems in the semi-arid region of Brazil: Implications for ecosystem services**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 81, part 2, p. 2744-2758, 2018.

SANI, Y. M.; DAUD, W. M. A. W.; AZIZ, A. R. A. **Solid acid-catalyzed biodiesel production from microalgal oil – The dual advantage**. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 1, i. 3, p. 113-121, 2013.

SANTIN, C. M. T.; MICHELIN, S.; SCHERER, R. P.; VALÉRIO, A.; LUCCIO, M.; OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. V.. **Comparison of macauba and soybean oils as substrates for the enzymatic biodiesel production in ultrasound-assisted system**. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 35, part A, p. 525-528, 2017.

SANTOS, P. R. S.; VOLL, F. A. P.; RAMOS, L. P.; CORAZZA, M. L.. **Esterification of fatty acids with supercritical ethanol in a continuous tubular reactor**. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 126, p. 25-36, 2017.

SCANDIFFIO, M. I. G.. **Análise prospectiva do álcool combustível no Brasil: cenários 2004-2024**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2005.

SILVA, G. C. R.; ANDRADE, M. H. C.. **Extração dos óleos do fruto da macaúba no norte de Minas Gerais: Rota de processamento e viabilidade econômica**. *Revista de Economia Agrícola*, v. 61, n. 1, p. 23-34, 2014.

SILVA, J. A. C.; HABERT, A. C.; FREIRE, D. M. G.. **A potential biodegradable lubricant from castor biodiesel esthers**. *Lubrication Science*, v. 25, i. 1, p. 53-61, 2013.

SILVA, P. R. F.; FREITAS, T. F. S.. **Biodiesel: O ônus e o bônus de produzir combustível**. *Ciência Rural*, v. 38, n. 3, p. 843-851, 2008.

SON, M. S.; KIMURA, H.; KUSAKABE, K.. **Esterification of oleic acid in a three-phase, fixed-bed reactor packed with a cation exchange resin catalyst**. *Bioresource Technology*, v. 102, i. 2, p. 2130-2132, 2011.

SOUZA, C. A.. **Sistemas catalíticos na produção de biodiesel por meio de óleo residual**. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 6., 2006, Campinas.

TACARINDUA, C. R. P.; SHIRAIWA, T.; HOMMA, K.; KUMAGAI, E.; SAMESHIMA, R.. **The response of soybean seed growth characteristics to increased temperature under near-field conditions in a temperature gradient chambre**. *Field Crops Research*, n.131, p. 26-31, 2012.

TURTON, R., BAILIE, R.C., WHITING, W.B., & SHAEIWITZ, J.A., BHATTACHARYYA, D.. **Analysis, synthesis, and design of chemical processes** (4^o edição), Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall PTR, 2012.

USDA. **Foreign agricultural service**. Oilseeds: world markets and trade. Washington, DC, USA: USDA; 2013.

VAN DER HORST, D.; VERMEYLEN, S.; **Spatial scale and social impacts of biofuel production**. *Biomass & Bioenergy*, v.35, p. 2435–2443, 2011.

VANCOV, T.; ALSTON, A. S.; BROWN, T.; MCINTOSH, S. **Use of ionic liquids in converting lignocellulosic material to biofuels**. *Renewable Energy*, v.45, p. 1-6, 2012.

VOET, D.; VOET, J. G. V.. **Bioquímica**. 3^o ed. Artmed: Porto Alegre, 2006.

YIN, J. Z.; MA, Z.; HU, D. P.; XIU, Z. L.; WANG, T. H. **Biodiesel production from subcritical methanol transesterification of soybean oil with sodium silicate**. *Energy Fuels*, v. 24, p. 3179-3182, 2010.