

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 14/06/2019.

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Gabrielle Cyntia Calera

Produção de biodiesel por hidroesterificação de óleo de frango e óleo bruto de macaúba
(*Acrocomia aculeata*)

Araraquara

2018

GABRIELLE CYNTIA CALERA

Produção de biodiesel por hidroesterificação de óleo de frango e óleo bruto de macaúba
(*Acrocomia aculeata*)

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Danilo Luiz Flumignan

Araraquara

2018

FICHA CATALOGRÁFICA

C148p Calera, Gabrielle Cyntia
Produção de biodiesel por hidroesterificação de óleo de frango e óleo bruto de macaúba (*Acrocomia aculeata*) / Gabrielle Cyntia Calera. – Araraquara : [s.n.], 2018
101 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Danilo Luiz Flumignan

1. Hidrólise. 2. Óleos e gorduras. 3. Esterificação (Química). 4. Biocombustíveis. 5. Quimiometria. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Produção de biodiesel por hidroesterificação de óleo de frango e óleo bruto de macaúba (*Acrocomia aculeata*)"

AUTORA: GABRIELLE CYNTIA CALERA

ORIENTADOR: DANILO LUIZ FLUMIGNAN

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. DANILO LUIZ FLUMIGNAN
Campus de Matão / Instituto Federal de São Paulo - IFSP - Matão



Profª. Drª. KELLY JOHANA DUSSAN MEDINA
Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof. Dr. ARISTEU GOMES TININIS

Campus de Matão / Instituto Federal de São Paulo - IFSP - Matão

Araraquara, 14 de junho de 2018

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Gabrielle Cyntia Calera

Nome em citações bibliográficas: CALERA, G. C.; CALERA, GABRIELLE CYNTIA

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

- 2015- 2018 Mestrado em Química.
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, São Paulo, Brasil
Orientador: Dr. Danilo Luiz Flumignan
- 2011 - 2014 Graduação em Tecnologia em Biocombustíveis.
Instituto Federal de São Paulo, IFSP, São Paulo, Brasil
Título: Influência de parâmetros da reação de transesterificação metílica na obtenção de biodiesel a partir de diferentes óleos vegetais
Orientador: Dra. Carolina Lourencetti
Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- 2009 - 2010 Ensino Profissional de nível técnico em Técnico em Informática.
Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, CEETEPS, São Paulo, Brasil
Título: Informatização de uma instituição que acolhe crianças e adolescentes provisoriamente: *Infances*
Orientador: Analder Honório Magalhães

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

- 2017 Curso de curta duração em - Matlab.
(Carga horária: 20h).
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil
- 2015 Curso de curta duração em - Escrita de artigos científicos de alto impacto.
(Carga horária: 8h).
Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência - São Paulo, SBPC, São Paulo, Brasil
- 2015 Curso de curta duração em - Catálise em Processos Industriais.
(Carga horária: 6h).
Sociedade Brasileira de Química, SBQ, São Paulo, Brasil

- 2015 Curso de curta duração em - Seminário Técnico de Cromatografia: HPLC - GC - PR.
(Carga horária: 8h).
Allcrom, ALLCROM, Brasil
- 2014 Curso de curta duração em - Macronutrientes, agroeconomia e sustentabilidade. (Carga horária: 6h).
Sociedade Brasileira de Química, SBQ, São Paulo, Brasil
- 2014 Curso de curta duração em - Gestão de qualidade em laboratórios. (Carga horária: 6h).
Associação Brasileira de Química, ABQ, Brasil
- 2011 Curso de curta duração em Planejamento fatorial aplicado à síntese do Biodiesel (Carga horária: 20h).
Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia de São Paulo, IFSP, Matão, São Paulo, Brasil

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP

- 2014 - 2015 Bolsista, Enquadramento funcional: Treinamento técnico TT3,
Carga horária: 40h, Regime: Dedicação exclusiva

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos completos publicados em periódicos

TERCINI, A. C. B.; PINESI, M.; CALERA, G. C.; SEQUINEL, R.; HATANAKA, R. R.; DE OLIVEIRA, J. E.; FLUMIGNAN, D. L. Ultrafast gas chromatographic method for quantitative determination of total FAMES in biodiesel: An analysis of 90 s. Fuel. v. 222, p. 792 - 799, 2018.

DOS SANTOS, L. K.; CALERA, G. C.; STRINGACI, J. C. S.; VILAÇA, S. M.; VIVIANI, V. E.; FLUMIGNAN, D. L. Estado da arte da aplicação do processo de hidroesterificação na produção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixa qualidade. Principia (João Pessoa), v.1, p.178 - 190, 2015.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

CALERA, G.C.; DOS SANTOS, L.K.; TERCINI, A.C.B.; HATANAKA, R.R.; DE OLIVEIRA, J.E.; FLUMIGNAN, D.L. Hydroesterification of Chicken Oil under Subcritical

Pressurized Conditions for Biodiesel Production. In: Brazilian BioEnergy Science and Technology Conference, 2017, Campos do Jordão - SP. Anais do Brazilian BioEnergy Science and Technology Conference, 2017.

CALERA, G.C.; DOS SANTOS, L.K.; HATANAKA, R.R.; DE OLIVEIRA, J.E.; FLUMIGNAN, D.L. Biodiesel Production by Subcritical Hydroesterification of Macauba Crude Oil (*Acrocomia aculeata*), 2017, Campos do Jordão - SP. Anais do Brazilian BioEnergy Science and Technology Conference, 2017.

CALERA, G. C.; LOURENCETTI, C. Influência de parâmetros reacionais na obtenção de biodiesel a partir dos óleos de coco e milho. In: 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2015, Águas de Lindóia. 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2015.

CALERA, G. C.; LOURENCETTI, C.; GONCALVES, R. M. Biodiesel: utilização de planejamento fatorial 2^4 na transesterificação dos óleos de canola e girassol In: 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2014, Natal - RN. Anais da 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química., 2014.

CALERA, G. C.; LOURENCETTI, C. Reação de transesterificação para obtenção do biodiesel: aproveitamento dos produtos em aulas práticas sequenciais In: 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013, Águas de Lindóia. Anais da 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013.

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo expandido)

CALERA, G. C.; LOURENCETTI, C.; CHRISTIANI, G.

Implementação dos processos de segregação, coleta e armazenamento dos resíduos químicos dos laboratórios de ensino e pesquisa do Câmpus Avançado de Matão - IFSP In: II Workshop do PGR em Gestão de Resíduos na universidade, 2012, São José do Rio Preto. Anais II Workshop do PGR em Gestão de Resíduos na universidade, 2012.

Apresentação de trabalho e palestra

CALERA, G. C.; LOURENCETTI, C.; INACIO, L. H. Influência de parâmetros da reação de transesterificação metílica na obtenção de biodiesel a partir de diferentes óleos vegetais, 2014. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

CALERA, G. C.; LOURENCETTI, C.; CHRISTIANI, G. Resíduos Químicos: Segregação, Coleta e Armazenamento, 2014. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

CALERA, G. C.; LOURENCETTI, C. Segregação, Armazenamento e proposta de aulas práticas sequenciais para minimização de resíduos químicos, 2013. (Congresso, Apresentação de Trabalho)

EVENTOS

Participação em eventos

1. Apresentação de Poster/Painel no Brazilian BioEnergy Science and Technology Conference, 2017. (Congresso). Hydroesterification of chicken oil under subcritical pressurized conditions for Biodiesel production.
2. Apresentação de Poster/Painel no Brazilian BioEnergy Science and Technology Conference, 2017. (Congresso). Biodiesel production by subcritical Hydroesterification of macauba crude oil (*Acrocomia aculeata*).
3. 1ª Semana de Tecnologia em Biocombustíveis (SETECBIO) do IFSP - Matão, 2017. (Encontro).
4. 2º Workshop em Biocombustíveis do PRH44 – Desafios Tecnológicos da Produção de Biocombustíveis: Como Superá-los?, 2016. (Outra)
5. Apresentação de Poster/Painel no 6º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2016. (Congresso). Caracterização de Matérias-Primas de Baixa Qualidade com Potencial Utilização na Produção de Biodiesel.
6. 7º Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP, 2016. (Congresso)
7. 1º Workshop em Biocombustíveis do PRH44: Tendências Crescentes e Decrescentes do Mercado, 2015. (Outra)

8. Apresentação de Poster/Painel na 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2015. (Congresso). Utilização de planejamento fatorial 2^4 na reação de transesterificação dos óleos de coco e milho para produção de biodiesel.
9. Apresentação de Poster/Painel na 67ª Reunião Anual da SBPC, 2015. (Congresso). Influência de parâmetros da reação de transesterificação metílica na obtenção de biodiesel a partir de diferentes óleos vegetais.
10. Apresentação de Poster/Painel na 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2014. (Congresso). Biodiesel: utilização de planejamento fatorial 2^4 na transesterificação dos óleos de canola e girassol.
11. 5º Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica do IFSP, 2014. (Congresso). Influência de parâmetros da reação de transesterificação metílica na obtenção de biodiesel a partir de diferentes óleos vegetais.
12. 7º Simpósio Nacional de Biocombustíveis, 2014. (Simpósio)
13. Apresentação de Poster/Painel na 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013. (Congresso). Reação de transesterificação para obtenção do biodiesel: aproveitamento dos produtos em aulas práticas sequenciais.
14. Apresentação Oral no 4º Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica do IFSP, 2013. (Congresso). Segregação, Armazenamento e proposta de aulas práticas sequenciais para minimização de resíduos químicos.
15. Apresentação de Pôster/Painel na II Jornada de Ciência e Tecnologia - Campus Matão, 2013. (Simpósio). Reação de transesterificação para obtenção do biodiesel: aproveitamento dos produtos em aulas práticas sequenciais.
16. Apresentação Oral no 3º Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica do IFSP, 2012. (Congresso). Resíduos Químicos: Segregação, Coleta e Armazenamento.
17. II Fórum Mundial de Educação Profissional e Tecnológica - Democratização, Emancipação e Sustentabilidade, 2012. (Congresso)
18. Apresentação de Pôster/Painel no(a) II Workshop do PGR em Gestão de Resíduos na universidade, 2012. (Outra). Implementação dos processos de segregação, coleta e armazenamento dos resíduos químicos dos laboratórios de ensino e pesquisa do Câmpus Avançado de Matão - IFSP.
19. Apresentação de Pôster/Painel na Semana Nacional de Ciência e Tecnologia Câmpus Matão, 2012. (Outra). Glicerina: Co-produto do Biodiesel.
20. Apresentação de Pôster/Painel na I Jornada de Ciência e Tecnologia do Câmpus Avançado Matão, 2011. (Outra). Segurança Química em Laboratórios.

Dedico aos meus pais, pelo
apoio e confiança.

AGRADECIMENTOS

Aos meus **pais** pela educação e carinho. Por todo o incentivo e apoio durante este período.

Aos meus **amigos** por sempre torcerem por mim e não deixarem que eu desistisse, por todos os momentos de descontração e alegrias.

Às minhas **amigas** Bruna, Milena e Gabi por iniciarem essa etapa junto comigo, por compartilharmos as alegrias e frustrações, por todos os conselhos, todos as lamentações e todas as vitórias conquistadas juntas. Sem elas essa jornada seria muito mais difícil.

Ao **grupo de pesquisa** do Cempeqc por toda a colaboração e ensinamentos, em especial ao Antônio, Camila, Letícia, Lídia, Maurílio e Weslei, obrigada pela amizade e troca de conhecimentos.

À todos os **funcionários** e **estagiários** do Cempeqc que direta ou indiretamente contribuíram em minha formação.

Ao professor José Eduardo de Oliveira pelo início da orientação, instruções no projeto e por ter me dado a oportunidade de realizar esse estudo.

Ao professor Danilo Luiz Flumignan pela orientação e confiança a mim depositada. Por todas as conversas e obstáculos superados juntos no decorrer do mestrado.

À banca por ter aceitado o convite e por todas as contribuições.

“A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez”.

(George Bernad Shaw)

RESUMO

O biodiesel é definido como uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e é apontado como uma fonte alternativa aos combustíveis fósseis, por ser menos poluente e muitas vezes derivado de matérias-primas renováveis. O processo de hidroesterificação surge como uma alternativa processual aos meios reacionais comumente realizados, com a vantagem do uso de matérias-primas de baixa qualidade (alto índice de acidez e umidade) e sem necessidade de tratamento prévio ou refino do óleo. Sua reação é realizada em duas etapas: primeiro ocorre a hidrólise do óleo para obtenção do ácido graxo e glicerina e, em seguida, ocorre a esterificação do ácido graxo com produção de biodiesel e água. Considerando esses aspectos, este estudo teve como objetivo, avaliar a viabilidade da síntese de biodiesel oriundo de óleo de frango e óleo bruto de macaúba (*Acrocomia aculeata*) empregando planejamento fatorial 2^3 com ponto central na reação de hidrólise, onde as variáveis reacionais estudadas foram razão molar óleo:água, temperatura e tempo reacional, e em seguida, realizar a esterificação com catálise homogênea ácida dos ácidos graxos produzidos da hidrólise. A reação de hidrólise em meio não catalítico, sob condições subcríticas, apresentou rendimentos acima de 90 % m/m de ácidos graxos para as duas matérias-primas (óleo de frango e óleo bruto de macaúba). Nesta etapa as variáveis temperatura e tempo apresentaram efeitos significativos no processo reacional, ao nível de confiança de 95 %. Por fim, os ácidos graxos foram convertidos em biodiesel metílicos e etílicos através da esterificação obtendo-se um teor de éster de 96,7 e 78,1 % m/m nas rotas metílicas e etílicas oriundas do óleo de frango, respectivamente, e 98,2 e 92,2 % m/m nas rotas metílicas e etílicas oriunda do óleo bruto de macaúba.

Palavras-chave: Hidrólise. Esterificação. Planejamento fatorial. Óleos Brutos. Óleos Residuais.

ABSTRACT

Biodiesel is defined as a mixture of alkyl esters of fatty acids. It is regarded as an alternative source to fossils because it is less polluting and is often derived from renewable raw materials. The hydroesterification process appears as a procedural alternative to the commonly performed reaction media, with it has the advantage of using low quality raw materials (high acidity and moisture) without oil refining. The step is carried out in two stages: first the hydrolysis of the oil takes place for the extraction of the fatty acid and glycerine, and then the esterification of the fatty acid with biodiesel and water production takes place. Considering these aspects, this study aimed to evaluate the feasibility of biodiesel synthesis from chicken oil and macaúba crude oil (*Acrocomia aculeata*). Using factorial design 2^3 with a central point in the hydrolysis reaction, where the studied reaction variables were molar ratio oil: water, temperature and reaction time, and then carry out esterification with homogeneous acid catalysis of the fatty acids produced from the hydrolysis. A reaction of hydrolysis in non-catalytic medium, under subcritical reaction, was found above 90 wt% of fatty acids for the raw materials (chicken oil and macaúba oil). First as temperature variables and response time at the beginning of the process, the confidence level of 95%. Finally, the fatty acids were converted to biodiesel by esterification to yield an ester content of 96.7 and 78.1% wt% on the methyl and ethyl routes up to chicken oil, respectively, and 98.2 and 92.2% wt% on methyl and ethyl routes from crude macauba oil.

Keywords: Hydrolysis. Esterification. Factorial design. Crude Oils. Residual Oils.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Diferentes tipos de catálises para a transesterificação	24
Tabela 2 - Especificação do biodiesel segundo Resolução nº 45/2014	39
Tabela 3 - Principais técnicas utilizadas no planejamento experimental.....	45
Tabela 4 - Instituições fornecedoras dos óleos ou fruto	48
Tabela 5 - Condições cromatográficas para análise do perfil composicional por CG-DIC.....	50
Tabela 6 - Matriz de dados do planejamento composto central da reação de hidrólise.....	55
Tabela 7 - Condições cromatográficas do teor de éster por CG-DIC	59
Tabela 8 - Condições cromatográficas para análise de mono-, di-, triacilglicerol, glicerina livre e glicerina total	60
Tabela 9 - Perfil composicional dos óleos de frango e macaúba	63
Tabela 10 - Características físico-químicas dos óleos brutos de frango e macaúba.....	64
Tabela 11 - Matriz do planejamento e rendimento de ácidos graxos livres nas reações de hidrólise de frango e macaúba	66
Tabela 12 - Efeitos principais e de interações das variáveis estudadas na conversão de ácidos graxos livres na hidrólise do óleo de frango	67
Tabela 13 - Análise da variância na hidrólise do óleo de frango	68
Tabela 14 - Equação da regressão e valores dos coeficientes na hidrólise do frango	69
Tabela 15 - Efeitos principais e de interações que influenciam na conversão em ácidos graxos livres na hidrólise do óleo bruto de macaúba	72
Tabela 16 - Análise de variância para a hidrólise do óleo bruto de macaúba.....	73
Tabela 17 - Equação da regressão e valores dos coeficientes na hidrólise do óleo bruto de macaúba	73
Tabela 18 - Conversão de AGL para as condições 1, 2 e 3 do gráfico de desejabilidade	77
Tabela 19 - Teor de éster do biodiesel de frango e de macaúba provenientes da hidroesterificação.....	81
Tabela 20 - Teor de mono-, di- e triacilgliceróis presentes nos ésteres produzidos	82
Tabela 21 - Teor de mono, di e triacilgriceróis presentes nos ácidos graxos da hidrólise do óleo de frango e macaúba	82
Tabela 22 - Caracterização físico-química do biodiesel de frango e macaúba, via rota etílica e metílica	84

Tabela 23 - Estabilidade oxidativa com e sem adição de antioxidante para os quatro ésteres produzidos	85
Tabela 24 - Perfil Composicional dos óleos, ácidos graxos e biodieseis.....	87
Tabela 25 - Avaliação das conversões de ésteres produzidos a partir de frango e macaúba com diferentes tipos de rotas utilizadas	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de Transesterificação.....	23
Figura 2 - Reação de hidrólise de um triacilglicerídeo com água	29
Figura 3 - Reação de esterificação do ácido graxo com álcool produzindo éster.....	30
Figura 4 - Perfil nacional das matérias-primas para produção de biodiesel	33
Figura 5 - Distribuição dos abatedouros de frango no Brasil	35
Figura 6 - A: Palmeira da macaúba, B: Cacho com frutos, C: Corte transversal do fruto.....	36
Figura 7 - Produtos obtidos através do aproveitamento do glicerol	38
Figura 8 - Fluxograma geral da parte experimental da dissertação	49
Figura 9 - Reator hidrotérmico de alta pressão e temperatura.....	56
Figura 10 - Reação de hidrólise simulada no <i>software</i> SuperPro Design.....	57
Figura 11 - Pareto da hidrólise de frango para o teor de ácidos graxos livres (% AGL).....	68
Figura 12 - Valores previstos versus valores experimentais na hidrólise do frango.....	70
Figura 13 - Superfície de resposta (A) e de Contorno (B) para hidrólise do óleo de frango ..	71
Figura 14 - Pareto na hidrólise do óleo bruto de macaúba	72
Figura 15 - Valores previstos versus valores experimentais para macaúba	74
Figura 16 - Superfície de resposta (A) e de Contorno (B) para hidrólise de óleo bruto de macaúba	75
Figura 17 - Desejabilidade das reações de hidrólise para ambas as matrizes.....	76
Figura 18 - Hidroesterificação de frango: óleo, ácido graxo e ésteres metílico e etílico.....	80
Figura 19 - Hidroesterificação de macaúba: óleo, ácido graxo e ésteres metílico e etílico.....	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABPA	Associação Brasileira de Proteína Animal
AGL	Ácidos Graxos Livres
ANOVA	Análise de Variância (do inglês <i>Analysis of Variance</i>)
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	<i>American Oil Chemists' Society</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BHA	Terbutilhidroxicinisol
CG-DIC	Cromatógrafo gasoso com detector de ionização por chama
EN	Norma Européia (do inglês <i>European Standard</i>)
ISO	Organização Internacional de Normalização (do inglês <i>International Organization for Standardization</i>)
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MSTFA	n-metil-n-trimetilsililtriofluoroacetamida
OGR	Óleo ou gordura residual
TBHQ	Terbutilhidroquinona
TDSP	Transesterificação em duas etapas (do inglês <i>Transesterification double step process</i>)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
2.1	Biocombustíveis	21
2.2	Biodiesel.....	22
2.2.1	Reação de Transesterificação	22
2.2.2	Reação de Esterificação	27
2.2.3	Transesterificação em Duas Etapas (TDSP)	28
2.2.4	Reação de Hidroesterificação.....	29
2.3	Biodiesel: Impactos sociais, ambientais e econômicos.....	31
2.4	Matérias-Primas Oleaginosas.....	32
2.4.1	Óleo de Frango.....	34
2.4.2	Óleo bruto de macaúba	35
2.5	Glicerina: Coproduto da produção de biodiesel.....	37
2.6	Controle de Qualidade do Biodiesel.....	38
2.6.1	Aspecto.....	40
2.6.2	Massa Específica a 20 °C	40
2.6.3	Viscosidade Cinemática a 40 °C	40
2.6.4	Teor de éster.....	40
2.6.5	Glicerina livre e total.....	41
2.6.6	Ponto de fulgor.....	41
2.6.7	Ponto de entupimento de filtro a frio	42
2.6.8	Teor de Água.....	42
2.6.9	Índice de acidez.....	42
2.6.10	Índice de Iodo	42
2.6.11	Estabilidade Oxidativa	42
2.6.12	Teor de Metanol e Etanol.....	43
2.6.13	Corrosividade ao Cobre	43
2.6.14	Contaminação Total	43
2.6.15	Cinzas sulfatadas.....	43
2.6.16	Sódio e potássio	44
2.6.17	Número de Cetano	44
2.6.18	Teor de Fósforo e Enxofre.....	44

2.6.19	Teor de Cálcio e Magnésio	45
SUMÁRIO		
2.7	Planejamento Fatorial.....	45
3	OBJETIVOS	47
3.1	Objetivos Gerais	47
3.2	Objetivos Específicos.....	47
4	METODOLOGIA.....	48
4.1	Procedimento Geral.....	48
4.2	Coleta e Armazenamento das Matérias-Primas	48
4.3	Características Físico-Químicas das Matérias-Primas	50
4.3.1	Perfil Composicional.....	50
4.3.2	Determinação dos Teores de Ácidos Graxos Livres e do Índice de Acidez	51
4.3.3	Determinação do Teor de Água	52
4.3.4	Determinação do Índice de Saponificação	52
4.3.5	Determinação do Índice de Iodo	52
4.3.6	Determinação da Massa Específica a 20 °C	53
4.3.7	Determinação da Viscosidade Cinemática a 40 °C	53
4.4	Planejamento Fatorial para Avaliação das Variáveis Reacionais	54
4.5	Reação de Hidrólise (Primeira Etapa da Hidroesterificação).....	55
4.6	Avaliação da Reação de Hidrólise.....	56
4.7	Avaliação do custo energético da reação de hidrólise	57
4.8	Reação de Esterificação (Segunda Etapa da reação de Hidroesterificação).....	57
4.9	Purificação do Biodiesel.....	58
4.10	Análise de Qualidade do Biodiesel	58
4.10.1	Determinação do Teor de Ésteres	59
4.10.2	Determinação de Mono-, Di-, Triacilglicerol, Glicerina Livre e Glicerina Total	60
4.10.3	Determinação do Índice de Acidez	61
4.10.4	Determinação do Ponto de Fulgor	61
4.10.5	Determinação do Ponto de Entupimento de Filtro a Frio	61
4.10.6	Determinação da Estabilidade Oxidativa.....	61
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1	Análise das Matérias-Primas.....	62
5.1.1	Perfil Composicional das Matérias-Primas	62
5.1.2	Caracterização Química dos Óleos de Frango e Macaúba.....	63
5.2	Hidrólise: Primeira Etapa da Hidroesterificação.....	65
5.3	Planejamento Fatorial.....	66

5.3.1 Hidrólise do Óleo de Frango	66
5.3.2 Hidrólise do Óleo Bruto de Macaúba	71
5.3.3 Gráfico de Desejabilidade	76
5.4 Custo energético da reação de hidrólise	78
5.5 Reação de Esterificação: Segunda Etapa da Hidroesterificação	78
5.6 Conversão da Esterificação	80
5.6.1 Teor de éster	81
5.6.2 Teor de Mono-, Di- e Triacilgliceróis	82
5.7 Qualidade do Biodiesel produzido	83
5.8 Perfil composicional do óleo, ácido graxo e biodiesel.....	86
5.9 Avaliação do processo de Hidroesterificação.....	88
6 CONCLUSÕES.....	92
7 TRABALHOS FUTUROS	93
REFERÊNCIAS.....	94

1 INTRODUÇÃO

Com o aumento da industrialização visando o desenvolvimento humano, a demanda global por energia está crescendo constantemente. Sabendo que a principal fonte de energia utilizada são combustíveis fósseis, o crescimento do consumo levanta importantes questões a nível social, econômico e ambiental^(1,2).

As energias renováveis são de grande importância para responder as preocupações sobre meio ambiente e a segurança dos suprimentos de energia. Dada essas circunstâncias, a busca por alternativas para substituir os combustíveis derivado do petróleo torna-se necessária, logo os biocombustíveis, como biodiesel e etanol desempenham um papel fundamental na resolução desses problemas⁽¹⁾.

O biodiesel é definido como uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e é apontado como uma fonte alternativa aos combustíveis fósseis, por ser menos poluente e derivado de matérias-primas renováveis. Sua obtenção pode ser realizada pela reação de transesterificação ou esterificação de óleos e/ou gorduras animal ou vegetal com um álcool de cadeia curta⁽¹⁻³⁾.

O método convencional de obtenção de biodiesel é através da reação de transesterificação com catálise básica, porém para altas conversões em éster, torna-se necessário a utilização de matérias-primas com baixa acidez e teor de água, o que encarece o produto final por necessitar de um pré-tratamento (refino da matéria-prima)^(2,4).

O processo de hidroesterificação para obtenção do biodiesel, surge com uma alternativa promissora, visto que pode ser realizado com matérias-primas brutas, ou seja, com alta acidez e umidade, sem interferir nos rendimentos em éster. Essa reação é realizada em duas etapas, onde primeiro ocorre a hidrólise do óleo com água, produzindo ácidos graxos e glicerina. Na segunda etapa, os ácidos graxos na presença de um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) são convertidos em ésteres (biodiesel) e água⁽⁴⁻⁶⁾.

A utilização da reação de hidroesterificação amplia as possibilidades de matérias-primas aplicadas na matriz energética brasileira, já que qualquer fonte de óleo pode ser utilizada sem a necessidade de tratamento, o que possibilita a inclusão de matérias-primas advindas da agricultura familiar e o reaproveitamento de resíduos industriais ou domésticos, como sebo bovino, óleo ou gordura de frango e óleo de fritura.

Sendo assim, este trabalho propõe o estudo da hidroesterificação do óleo bruto de macaúba (*Acrocomia aculeata*) e do óleo de frango na produção do biodiesel.

6 CONCLUSÕES

As matérias-primas avaliadas neste trabalho são consideradas de baixa qualidade, pois apresentam índice de acidez acima de 2 mg KOH/óleo e teor de água maior que 0,1% (m/m), conforme observado nos ensaios de caracterização físico-química.

O processo de hidroesterificação para produção de biodiesel demonstrou-se uma maneira eficaz, visto que obteve-se produtos com altas conversões. Foi possível obter ácidos graxos provenientes destas matérias-primas através da hidrólise em processo não catalítico em meio subcrítico com altos teores (90,36%, para o óleo de frango, 94,59% para a macaúba).

Os modelos propostos para essas reações apresentaram bons ajustes e coeficientes de determinação (R^2) de 0,9488 para o frango, 0,9914 para a macaúba. Com base nos resultados obtidos, acredita-se que a melhor condição da reação de hidrólise para os frango e óleo bruto de macaúba, seja razão molar óleo:água de 1:96, temperatura de 267 °C e tempo reacional de 60 minutos.

As reações de esterificação foram realizadas durante 60 minutos a 65 °C para rota metílica e 75 °C para a rota etílica, ambas com 1 % m/m de ácido sulfúrico como catalisador. Onde foi possível obter 96,7% de éster metílico e 78,1% de éster etílico para o biodiesel proveniente do óleo de frango e 98,2% de éster metílico e 92,2 % de éster etílico para os biodieseis provenientes do óleo bruto de macaúba.

As análises de caracterização do biodiesel foram realizadas, onde boa parte dos parâmetros estão de acordo com a Resolução ANP n °45. Os parâmetros fora de especificação podem ser adequados após a purificação de forma mais completa do biodiesel, como por exemplo com a utilização de colunas de adsorção, o que poderia reter os triacilgliceróis não reagidos e a maior presença de água, ou ainda com a adição de uma maior concentração de agente oxidante para corrigir a estabilidade oxidativa do biodiesel.

De forma geral, a hidroesterificação de matérias-primas de baixa qualidade apresenta inúmeras vantagens, visto que diversifica a matriz energética brasileira, fornece selo social aos produtores (macaúba), aproveita resíduos industriais (óleo de frango), o que proporciona impactos sócios-econômicos e ambientais.

7 TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão de trabalhos futuros como uma forma de continuação do estudo, ficam as seguintes ideias:

- Avaliar a purificação do ácido graxo, para retirada de mono-, di- e triacilgliceróis não reagidos, afim de melhorar o rendimento reacional;
- Avaliar a purificação do produto final (biodiesel);
- Testar maiores quantidades de antioxidantes ou outros tipos de produtos, sejam eles químicos ou naturais;

REFERÊNCIAS

- 1 TAN, K. T.; LEE, K. T. Biodiesel production in supercritical fluids. In: PANDEY, A. et al. (1. ed.). **Biofuels: alternative feedstocks and conversion processes**. Amsterdam: Elsevier, 2011. Chap. 14, p. 339-352
- 2 BERGMANN, J.C. et al. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 411–420, Feb. 2013.
- 3 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP nº 45, de 25 de outubro de 2014. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 maio 2012. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=274064>>. Acesso em: 05 mar. 2018.
- 4 AGUIEIRAS, E.C.G. et al. Biodiesel production from *Acrocomia aculeata* acid oil by (enzyme/enzyme) hydroesterification process: Use of vegetable lipase and fermented solid as low-cost biocatalysts. **Fuel**, v. 135, p. 315–321, Jul. 2014.
- 5 MELLO, B. T. F. et al. Hydroesterification of crambe oil (*Crambe abyssinica* H .) under pressurized conditions. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p. 110–119, Dec. 2017.
- 6 SANTOS, L.K. DOS. et al. Experimental factorial design on hydroesterification of waste cooking oil by subcritical conditions for biodiesel production. **Renewable Energy**, v. 114, p. 574–580, Jul. 2017.
- 7 INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. Climate Change 2014 Synthesis Report Summary Chapter for Policymakers. **Ipcc**, 2014. Disponível em: <http://ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/syr/AR5_SYR_FINAL_SPM.pdf>. Acesso em: 10 mar. 2018.
- 8 SHALABY, E. A. A review of selected non-edible biomass sources as feedstock for biodiesel production. In: BIERNAT, K. **Biofuels: Status and perspective**. Croatia: Intech, 2015. Chap. 1, p. 3-19.
- 9 RICO, J.A.P.; SAUER, I.L. A review of Brazilian biodiesel experiences. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 513–529, Feb. 2015.
- 10 SILVA, P.R.F. Da; FREITAS, T.F.S. De. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. **Ciência Rural**, v. 38, p. 843–851, Mai. 2008.
- 11 COSTA, A.O. et al. Sustainability analysis of biodiesel production: A review on different resources in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 407–412, Jul. 2013.
- 12 TAPANES, N.D.L.C.O. et al. Biodiesel No Brasil: Matérias Primas E Tecnologias De Produção. **Acta Scientiae e Technicae**, v. 1, n. 1, p. 119–125, 2013.

- 13 OLIVEIRA, F.C. DE; COELHO, S.T. History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 75, n. October 2016, p. 168–179, Oct. 2017.
- 14 SECRETARIA DA AGRICULTURA FAMILIAR E DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO. **Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel - Inclusão Social e Desenvolvimento Territorial**. p. 48, Jul. 2011. Disponível em: <http://www.mda.gov.br/sitemda/sites/sitemda/files/user_arquivos_64/Biodiesel_Book_final_Low_Completo.pdf>. Acesso em: 10 mar. 2018.
- 15 FAROBIE, O.; MATSUMURA, Y. State of the art of biodiesel production under supercritical conditions. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 63, p. 173–203, Aug. 2017.
- 16 DEMIRBAS, A. **Biodiesel: A realistic fuel alternative for diesel engines**. 1nd ed. Spain: London, 2008.
- 17 YUSUF, N.N.A.N. et al. Overview on the current trends in biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 7, p. 2741–2751, Mar. 2011.
- 18 KNOTHE, G. Analyzing biodiesel: Standards and other methods. **JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 10, p. 823–833, 2006.
- 19 KNOTHE, G. et al. **Manual Do Biodiesel**. 1. ed. São Paulo: Blucher, 2006. 340 p.
- 20 ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A.K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 446–471, Jan. 2014.
- 21 TALEBIAN-KIAKALAIEH, A. et al. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Energy**, v. 104, p. 683–710, Dec. 2013.
- 22 HANIF, M.A. et al. Optimized production and advanced assessment of biodiesel: A review. **International Journal of Energy Research**, p. 1–14, Oct. 2018.
- 23 SHAHID, E.M.; JAMAL, Y. Production of biodiesel: A technical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4732–4745, Sep. 2011.
- 24 KIRUBAKARAN, M.; ARUL MOZHI SELVAN, V. A comprehensive review of low cost biodiesel production from waste chicken fat. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. October 2017, p. 390–401, 2018.
- 25 TARIQ, M. et al. Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p. 6303–6316, Aug. 2012.
- 26 BHATTI, H.N. et al. Biodiesel production from waste tallow. **Fuel**, v. 87, p. 2961–2966, May. 2008.
- 27 HOQUE, M.E. et al. Biodiesel from low cost feedstocks: The effects of process parameters on the biodiesel yield. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 4, p. 1582–1587, Feb. 2011.

- 28 RAMOS, L.P. et al. Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 385–405, 2011.
- 29 HAJJARI, M. et al. A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 445–464, Oct. 2017.
- 30 CÁRDENAS, D. A. V. **Produção de biodiesel de óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) via hidroesterificação**. 2013. 184 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.
- 31 MACHADO, G.D. et al. Computer simulation of biodiesel production by hydro-esterification. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 103, p. 37–45, Oct. 2016.
- 32 NAVARRO-DÍAZ, H.J. et al. Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: Characterization and ester conversion by the supercritical method. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 93, p. 130–137, Nov. 2014.
- 33 MARULANDA, V.F. et al. Investigations on supercritical transesterification of chicken fat for biodiesel production from low-cost lipid feedstocks. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 54, n. 1, p. 53–60, Oct. 2010.
- 34 MARULANDA, V.F. et al. Investigations on supercritical transesterification of chicken fat for biodiesel production from low-cost lipid feedstocks. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 54, n. 1, p. 53–60, Apr. 2010.
- 35 MARULANDA, V.F. Biodiesel production by supercritical methanol transesterification: process simulation and potential environmental impact assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 33, p. 109–116, May. 2012.
- 36 QUINTELLA, C. M. et al. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 793–808, Mar. 2009.
- 37 SOUZA, G.K. et al. Synthesis of ethyl esters from crude macauba oil (*Acrocomia aculeata*) for biodiesel production. **Fuel**, v. 165, p. 360–366, Oct. 2016.
- 38 GOMES, M.A. (2013). **Obtenção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos obtidos de gordura animal – vísceras de frango**. 2010. 55 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.
- 39 TEIXEIRA, D.A.; Motta, C.R. da; et al. A rapid enzyme-catalyzed pretreatment of the acidic oil of macauba (*Acrocomia aculeata*) for chemoenzymatic biodiesel production. **Process Biochemistry**, v. 53, p. 188–193, Feb. 2017.
- 40 SILVEIRA, S.D. **Produção de biodiesel de óleo de macaúba (*acrocomia aculeata*) via esterificação seguida de transesterificação metílica com catalisador básico**. 2014. 121 f.

Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

41 ALPTEKIN, E. et al. Biodiesel production from vegetable oil and waste animal fats in a pilot plant. **Waste Management**, v. 34, n. 11, p. 2146–2154, Aug. 2014.

42 ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. Optimization of transesterification for methyl ester production from chicken fat. **Fuel**, v. 90, n. 8, p. 2630–2638, Apr. 2011.

43 GUZATTO, R. et al. Transesterification double step process modification for ethyl ester biodiesel production from vegetable and waste oils. **Fuel**, v. 92, n. 1, p. 197–203, Aug. 2012.

44 GUZATTO, R. ET al. The use of a modified TDSP for biodiesel production from soybean, linseed and waste cooking oil. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 10, p. 2082–2088, Jun. 2011.

45 POURZOLFAGHAR, H. et al. A review of the enzymatic hydroesterification process for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 61, p. 245–257, 2016.

46 LEÃO, L.S. **Estudo empírico e cinético da esterificação de ácidos graxos saturados sobre o ácido nióbio**. 2009. 84 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

47 SANTOS, L.K. **Avaliação da aplicação do processo de Hidroesterificação na produção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixa qualidade**. 2016. 136 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2016.

48 MINAMI, E.; SAKA, S. Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process. **Fuel**, v. 85, n. 17–18, p. 2479–2483, May. 2006.49

49 SAMIOS, D. et al. A Transesterification Double Step Process — TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 599-605, 2009.

50 ENCARNÇÃO, A.P.G. **Geração de Biodiesel Pelos Processos de Transesterificação e Hidroesterificação: Uma Avaliação Econômica**. 2007. 144 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

51 MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Benefícios ambientais da produção e do uso do biodiesel. p. 36, Out. 2013. Disponível em: < <http://www.brasil.gov.br/meio-ambiente/2014/02/relatorio-do-biodiesel-ja-pode-ser-acessado-no-portal-do-mapa>>. Acesso em 15 mar. 2018.

52 LIN, L. et al. Opportunities and challenges for biodiesel fuel. **Applied Energy**, v. 88, n. 4, p. 1020–1031, 2011.

53 DATTA, A.; MANDAL, B.K. A comprehensive review of biodiesel as an alternative fuel for compression ignition engine. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 799–821, 2016.

54 BRASIL. Presidência da República. Casa Civil. Lei nº 13.033 de 24 de setembro de 2014. Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final; altera as Leis nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, e 8.723, de 28 de outubro de 1993; revoga dispositivos da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005; e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 24 dez. 2014. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2014/Lei/L13033.htm>. Acesso em: 15 mar. 2018.

55 FAROOQ, M.; RAMLI, A. Biodiesel production from low FFA waste cooking oil using heterogeneous catalyst derived from chicken bones. **Renewable Energy**, v. 76, p. 362–368, Dec. 2014.

56 BALAT, M.; BALAT, H. Progress in biodiesel processing. **Applied Energy**, v. 87, n. 6, p. 1815–1835, Feb. 2010.

57 ALPTEKIN, E. et al. Biodiesel production from vegetable oil and waste animal fats in a pilot plant. **Waste Management**, v. 34, n. 11, p. 2146–2154, 2014.

58 GOMES, L.F.S. et al. Biodiesel produzido com óleo de frango. **Acta Scientiarum - Technology**, v. 30, n. 1, p. 57–62, 2008.

59 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PROTEÍNA ANIMAL. Relatório Anual da ABPA. **Associação Brasileira de Proteína Animal**, p. 134, 2017. Disponível em: <<http://abpa-br.com.br/setores/avicultura/publicacoes/relatorios-anuais>>. Acesso em 20 mar. 2018.

60 CENTENARO, G.S. et al. Gordura de frango : alternativas tecnológicas e nutricionais. **Semina**, v. 29, n. 3, p. 619–630, Jul. 2008.

61 LOPES, D. De C. et al. Economic feasibility of biodiesel production from Macauba in Brazil. **Energy Economics**, v. 40, p. 819–824, Oct. 2013.

62 PLATH, M.; Moser, C.; et al. A novel bioenergy feedstock in Latin America? Cultivation potential of *Acrocomia aculeata* under current and future climate conditions. **Biomass and Bioenergy**, v. 91, p. 186–195, May. 2016.

63 TELES, H.D.F. et al. Ambientes De Ocorrência Natural De Macaúba. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 41, n. 4, p. 595–601, Out. 2011.

64 MOURA, E.F. et al. Anatomy, histochemistry and ultrastructure of seed and somatic embryo of *Acrocomia aculeata* (*Arecaceae*). **Scientia Agricola**, v. 67, n. 4, p. 399–407, Aug. 2010.

65 PORTALMACAUBA. **A utilização de consorcio da macauba com pastagens em sistemas agrossilvopastoril**. 2014. Disponível em: <http://www.portalmacauba.com.br/2014/07/a-utilizacao-de-consorcio-da-macauba_14.html>. Acesso em 19 de junho de 2018.

- 66 EMBRAPA. **Macauba é aposta para gerar energia e rende no Nordeste**. 2017. Disponível em <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/22662938/macauba-e-aposta-para-gerar-energia-e-renda-no-nordeste>>. Acesso em 19 de junho de 2018.
- 67 CÉSAR, A.D.S. et al. The prospects of using *Acrocomia aculeata* (macaúba) a non-edible biodiesel feedstock in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 49, p. 1213–1220, May. 2015.
- 68 ANITHA, M. et al. The potential of glycerol as a value-added commodity. **Chemical Engineering Journal**, v. 295, p. 119–130, Mar. 2016.
- 69 RAHMAN, M.S. et al. Biotransformation of biodiesel-derived crude glycerol using newly isolated bacteria from environmental consortia. **Process Biochemistry**, v. 63, n. 6, p. 177–184, Jun. 2017.
- 70 BIODIESELBR. **Exportações de glicerina abrirem 2018 embaladas**. 2018. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/usinas/glicerina/exportacoes-glicerina-abrirem-2018-embaladas-080218.htm>>. Acesso em 16 mar. 2018.
- 71 HE, Q. S. et al. Utilization of the residual glycerol from biodiesel production for renewable energy generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 71, n. 12, p. 63–76, Dec. 2016.
- 72 PUNA, J.F.; GOMES, J.F.; et al. Advances on the development of novel heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides in biodiesel Catalyst. **Fuel**, v. 89, n. 11, p. 3602–3606, 2010.
- 73 LÔBO, I.P.; FERREIRA, S.L.C. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos Iyon. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596–1608, Jul. 2009.
- 74 SAKTHIVEL, R. et al. A review on the properties, performance and emission aspects of the third generation biodiesels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. 5, p. 2970–2992, Jan. 2018.
- 75 VISENTAINER, J. V.; SANTOS JÚNIOR, O. de O. **Produção e Controle de Qualidade do Biodiesel de Óleos e Gorduras**. 21. ed. Maringá: Eduem, 2013.
- 76 SALUJA, R.K. et al. Stability of biodiesel – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 166–181, May. 2016.
- 77 BARROS NETO, B. et al. Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 414 p.
- 78 PEREIRA FILHO, E. R. **Planejamento fatorial em química**: maximizando a obtenção de resultados. São Carlos: Ed. Ufscar, 2015. 88 p.
- 79 CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de experimentos usando o statistica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2003. 260 p.

80 INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 12966-1:2014**: Animal and vegetable fats and oils -- Gas chromatography of fatty acid methyl esters -- Part 1: Guidelines on modern gas chromatography of fatty acid methyl esters. Genebra, 2014. 7 p.

81 AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Ca5a-40**: Free Fatty Acids in Crude and Refined Fats and Oils. Champaign, 2017. 3 p.

82 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6304**: standard test method for determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric Karl Fischer titration. West Conshohocken, 2007. 6 p.

83 AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Cd 3-25**: Saponification Value of Fats and Oils. Champaign, 2017. 2p.

84 AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Cd 1c-85**: Calculated Iodine Value. Champaign, 2017. 2p.

85 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 14065**: destilados de petróleo e óleos viscosos - determinação de massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital. Rio de Janeiro, 2013. 13 p.

86 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D7042**: Standard test method for dynamic viscosity and density of liquids by stabinger viscometer (and the calculation of kinematic viscosity). West Conshohocken, 2014. 10 p.

87 DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. **DIN EN 14103**: Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents. German, 16 p.

88 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 15908**: biodiesel: determinação do glicerol livre, mono-, di-, triacilgliceróis e glicerol total por cromatografia gasosa. Rio de Janeiro, 2015. 20 p.

89 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 14448**: óleo lubrificantes, produtos de petróleo e biodiesel: determinação do número de acidez pelo método de titulação potenciométrica. Rio de Janeiro, 2013. 22 p.

90 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D93**: Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester. West Conshohocken, 2016. 18 p.

91 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6371-17a**: Standard Test Method for Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels, ASTM International, West Conshohocken, 2017. 10 p.

92 DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. **DIN EN 14112**: Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test). German, 2016. 22 p.

- 93 BANKOVIĆ-ILIĆ, I.B. et al. Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 238–254, Jan. 2014.
- 94 ADEWALE, P. et al. Recent trends of biodiesel production from animal fat wastes and associated production techniques. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 574–588, Feb. 2015.
- 95 ALENEZI, R. et al. Continuous Flow Hydrolysis of Sunflower Oil for Biodiesel. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 32, n. 5, p. 460–468, Dec. 2010.
- 96 ALENEZI, R. et al. Hydrolysis kinetics of sunflower oil under subcritical water conditions. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, n. 6, p. 867–873, 2009.
- 97 HASSAN, S. Z.; VINJAMUR, M. Parametric effects on kinetics of esterification for biodiesel production: a Taguchi approach. **Chemical Engineering Science**, v. 110, p. 94–104, May 2014.
- 98 ALVES, M.B. et al. Cadmium and tin magnetic nanocatalysts useful for biodiesel production. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 12, p. 2304–2313, Dec. 2014.
- 99 TALUKDER, M.M.R. et al. Conversion of waste cooking oil to biodiesel via enzymatic hydrolysis followed by chemical esterification. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 3, p. 2016–2019, 2010.
- 100 VESCOVI, V. et al. Lipase - Catalyzed Production of Biodiesel by Hydrolysis of Waste Cooking Oil Followed by Esterification of Free Fatty Acids. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 93, n. 12, p. 1615–1624, Sep. 2016.
- 101 SOUSA, J.S. et al. Application of lipase from the physic nut (*Jatropha curcas* L.) to a new hybrid (enzyme/chemical) hydroesterification process for biodiesel production. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 65, n. 1–4, p. 133–137, 2010.
- 102 DÍAZ, G.C. et al. Biodiesel by hydroesterification of oil from the microalgae *scenedesmus dimorphus*. **Letters in Organic Chemistry**, v. 10, n. 4, p. 263–268, Feb. 2013.
- 103 CAVALCANTI-OLIVEIRA, E. d'Avila. et al. Study of Soybean Oil Hydrolysis Catalyzed by *Thermomyces lanuginosus* Lipase and Its Application to Biodiesel Production via Hydroesterification. **Enzyme Research**, v. 2011, p. 1–8, Jan. 2011.
- 104 ROCHA, L.L.L. et al. Production of Biodiesel by a Two-Step Niobium Oxide Catalyzed Hydrolysis and Esterification. **Letters in Organic Chemistry**, v. 7, n. 7, p. 571–578, Aug. 2010.