

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO DE ALIMENTOS  
ENGENHARIA DE ALIMENTOS

MARIA ELISA PAULUCCI PREVIERO

**HIDRÓLISE DO ÓLEO DE SOJA UTILIZADA EM FRITURA E ÓLEO  
DE MACAÚBA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Campo Mourão, 2016

MARIA ELISA PAULUCCI PREVIERO

## **HIDRÓLISE DO ÓLEO DE SOJA UTILIZADA EM FRITURA E ÓLEO DE MACAÚBA**

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

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Stéphanie Caroline Beneti

CAMPO MOURÃO, 2016



Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Departamento Acadêmico de Alimentos  
Curso de Engenharia de Alimentos



---

---

## TERMO DE APROVAÇÃO

HIDRÓLISE DE ÓLEO DE SOJA UTILIZADA EM FRITURA E ÓLEO DE MACAÚBA

POR

MARIA ELISA PAULUCCI PREVIERO

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado em NOVEMBRO de 2016 como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Stéphanie Caroline Beneti  
Orientador

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Ailey Aparecida Coelho Tanamati  
Membro da banca

---

Prof<sup>º</sup>. Dr. Augusto Tanamati  
Membro da banca

---

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

*Dedico este trabalho aos meus queridos pais, Rosa Maria Paulucci e Paulo Dorival Previero, que sempre me incentivaram e deram suporte para que fosse possível chegar até aqui.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus amados pais, Paulo Dorival Previero e Rosa Maria Paulucci e ao meu querido irmão Humberto Luís Paulucci Previero por todo o apoio e suporte recebido nessa caminhada.

A toda minha família, pelo amor, carinho e pelas orações recebidas, pois mesmos distantes estavam sempre presentes em meus pensamentos.

A minha querida orientadora Professora Dr<sup>a</sup>. Stéphanie Caroline Beneti, por sempre estar muito presente, pela atenção, carinho e por confiar que fosse capaz de concluir este trabalho.

A Prof. Dra. Ailey Aparecida Coelho Tanamati e ao Prof. Dr. Augusto Tanamati, por aceitarem fazer parte da banca orientadora, pelas sugestões e correções feitas.

As minhas queridas amigas e companheiras de apartamento, Larissa Hernandes Venturini, Gabriela Tuzino e Luiza Pelinson Tridapalli, pela cumplicidade, amizade, apoio e paciência.

Aos meus amigos/irmãos que fiz ao longo da graduação: Nathália Bertoto Mercante, Caroline Orasmo Nascimento, Rafael De Pauli, Danillo Malacoski, Thiago Hashimoto, Rafael Perbeline, Taísa Negami, Tamires Barlati, Isadora Tavares, Paula Caroline Rosa, Amanda Garcia e Julia Mimura.

Aos meus irmãos de coração, Matheus Hernandes e Guilherme Miotto, pela amizade sincera, companheirismo, por todo suporte e amor recebido nesses anos.

A minha amiga Eloísa Dias e meu amigo Giovani Schuroff, que não estiveram presentes desde o começo da minha graduação, mas que hoje se tornaram grandes amigos.

A minha amiga Nicole Palazzi, por todos esses anos de amizade, pela cumplicidade, apoio, amor e por estar presente em todos os momentos.

As minhas irmãs de coração, Aymée Zanetta Casonato e Maria Vitória Scatimburgo, pela amizade e por estarem sempre presentes apesar de toda a distância.

Por fim, os meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram para que a conclusão dessa etapa fosse possível.

## RESUMO

PREVIERO, M. E. P. **Hidrólise do óleo de soja utilizada em fritura e óleo de macaúba**. 2016. 48f. Trabalho de Conclusão de Curso – Departamento Acadêmico de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2016.

Buscando alternativas mais atrativa e economicamente viáveis, atualmente discute-se sobre a utilização de fontes renováveis, para a produção de biodiesel. Os óleos vegetais residuais, como o óleo de soja de fritura, tem sido alvo, pois apresentam um custo menor comparado ao óleo refinado e por não serem competitivos com a indústria de alimentos. No entanto, outras culturas podem atender as expectativas para a produção de biodiesel, sendo o óleo de macaúba estudado para saber quais os benefícios sociais, econômicos e ambientais que essa cultura traz. O objetivo do trabalho foi submeter esses óleos a uma reação de hidrólise para verificar a produção de AGL a partir da quebra das moléculas de triacilglicerol, utilizando como catalisadores, a resina Amberlyst<sup>®</sup>15 e a argila KSF. As variáveis estudadas foram a razão molar óleo:água, tipo e concentração do catalisador, utilização de diferentes ácidos e diferentes valores de pH. Assim, para a análise de acidez, realizou-se o procedimento de titulação com KOH. A condição que apresentou o melhor resultado para o óleo residual foi com razão molar óleo:água de 1:10 e 6% de catalisador Amberlyst<sup>®</sup>15 a pH 7,0, chegando a um valor de 7,5 mg de KOH/g de amostra. Já para o óleo de polpa de macaúba, que apresentava uma acidez inicial bem elevada, a melhor produção foi na razão molar óleo:água de 1:30, com 20% do mesmo catalisador, acidificando a água a pH 1,0 com ácido nítrico, resultando em um valor igual a 97 mg de KOH/g de amostra. Ainda assim, comparando-se os dois tipos de óleos utilizando razão molar óleo:água 1:50, 20% de catalisador, acidificando a água nas mesmas condições, a pH 1 com ácido nítrico, nota-se uma grande conversão para o óleo da polpa de macaúba, atingindo um valor próximo a 100 mg de KOH/g de amostra, e uma mudança insignificante na acidez do óleo de soja de fritura, permanecendo o valor de acidez bem próximo ao seu valor de início.

**Palavras-chave:** Ácidos graxos livres. Hidrólise. Biodiesel. Amberlyst<sup>®</sup>15.

## ABSTRACT

PREVIERO, M. E. P. **Hydrolysis of soybean oil used for frying and macauba oil.** 2016. 48p. Course Completion Work - Academic Department of Foods, Federal Technological University of Paraná. Campo Mourão, 2016.

Seeking more attractive and economically viable alternatives currently discusses about the use of renewable sources for biodiesel production. The residual vegetable oils such as soybean oil frying, have been targeted, since they have a lower cost compared to the crude oil and are not competitive with the food industry. However, other cultures can meet the expectations for biodiesel production, and the macaúba oil studied to know which social, economic and environmental benefits provided. The objective was to submit these oils to a hydrolysis reaction to verify the production of FFA from the breakdown of triglyceride molecules, using as catalysts, the Amberlyst<sup>®</sup>15 resin and KSF clay. The variables studied were the molar ratio of oil water, type and concentration of catalyst, using different acids and different pH values. Thus, for the acid analysis was carried out the titration procedure with KOH. The condition that showed the best results for residual oil of molar ratio of oil: water 1:10 and 6% Amberlyst<sup>®</sup>15 catalyst at pH 7.0, reaching a value of 7.5 mg KOH / g sample. As for the pulp macaúba oil, which showed a very high initial acidity, the best production was at a molar ratio oil:-water 1:30 with 20% of the same catalyst, acidifying the water to pH 1.0 with nitric acid, resulting in a value of 97 mg KOH / g sample. Yet, when comparing the two types of oils using molar ratio of oil: water 1:50 20% catalyst, acidifying the water under the same conditions, pH 1 with nitric acid, there was a great conversion oil macaúba pulp, achieving a value close to 100 mg KOH / g sample, and a negligible change in acidity of soybean oil frying, the remaining acidity value very close to its starting value.

**Keywords:** Free fatty acids. Hydrolysis. Biodiesel. Amberlyst<sup>®</sup>15.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama esquemático da produção de biodiesel pela reação de esterificação. ....	16
Figura 2. Reação de esterificação de ácidos graxos (PEREIRA et al., 2014). ....	16
Figura 3. Cachos com frutos imaturos de macaúba (CARVALHO et al., 2011).....	17
Figura 4. Reação de hidrólise de um triacilglicerol (ALENEZI et al., 2009). ....	19
Figura 5. Gráfico de acidez por tempo da Fonte A. Condição experimental: 1:10 óleo/água, 3% de catalisador Amberlyst <sup>®</sup> 15, sem acidificar a água. ....	30
Figura 6. Gráfico de acidez por tempo das Fonte A e B. Condição experimental: 1:10 óleo/água, 6% de catalisador Amberlyst <sup>®</sup> 15, sem acidificar a água e acidificando a pH 3,0 com ácido clorídrico. ....	31
Figura 7. Gráfico de acidez por tempo da Fonte A. Condição experimental: 1:20 óleo/água e 6% de catalisador Amberlyst <sup>®</sup> 15; 1:50 óleo/água e 6% de catalisador KSF; nas duas condições acidificando a água a pH 2,0 com ácido sulfúrico. ....	33
Figura 8. Gráfico de acidez por tempo das Fontes A e B. Condição experimental: 1:30 óleo/água, 20% de catalisador Amberlyst <sup>®</sup> 15, sem acidificar a água e acidificando a pH 2,0 e ácido sulfúrico. ....	34
Figura 9. Gráfico de acidez por tempo da Fonte C. Condição experimental: 1:30 óleo/água, 20% de catalisador Amberlyst <sup>®</sup> 15, sem acidificar a água e colocado na estufa.....	36
Figura 10. Gráfico de acidez por tempo da Fonte C. Condição experimental: 1:30 óleo/água, 20% de catalisador Amberlyst <sup>®</sup> 15, acidificando a água a pH 3,0 e pH 1,0 com ácido clorídrico, ácido nítrico e ácido sulfúrico.....	37
Figura 11. Gráfico de acidez por tempo das Fontes A e C. Condição experimental: 1:50, 20% de catalisador Amberlyst <sup>®</sup> 15, acidificando a água a pH 1 com ácido nítrico 65%. ....	38

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição dos ácidos graxos refinados, branqueados e desodorizados do óleo de soja. ....	22
Tabela 2. Composição dos ácidos graxos (%) de óleo de Macaúba. ....	23
Tabela 3. Condições experimentais usadas para a reação de hidrólise dos diferentes óleos. ....	26
Tabela 4. Tipo de óleo e local de origem. ....	26
Tabela 5. Experimentos realizados na reação de hidrólise. ....	27

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. OBJETIVOS .....	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1 Óleo de fritura residual e o Biodiesel.....	14
3.2 Óleo de Macaúba e o Biodiesel.....	17
3.3 Hidrólise .....	18
3.4 Catalisador.....	20
3.5 Ácidos Graxos Livres .....	22
4. METODOLOGIA.....	24
4.1 Material .....	24
4.2 Produção de ácidos graxos a partir da hidrólise de triacilglicerol.....	24
4.3 Condições experimentais .....	25
4.4 Análise dos ácidos graxos da reação e hidrólise a partir de óleo de soja residual e macaúba em reator batelada .....	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	29
6. CONCLUSÃO.....	39
7. REFERÊNCIAS .....	41

## 1. INTRODUÇÃO

O transporte depende quase que na sua totalidade de combustíveis fósseis à base de petróleo tais como, gasolina, gasóleo, gás liquefeito de petróleo e gás natural comprimido. Devido à diminuição da quantidade de petróleo, necessita-se de tecnologias alternativas para produção de combustíveis sustentáveis que possam prolongar a cultura dos mesmos e suavizar os efeitos futuros da escassez de combustíveis fósseis para o transporte (DEMIRBAS, 2009a) e também os danos causados pelos mesmos ao meio ambiente.

Como combustível alternativo, fala-se em biodiesel, sendo considerado atraente devido às baixas emissões e suas características químicas desejáveis, tais como não tóxico e biodegradável (WAN OMAR E SAIDINA AMIN, 2011).

A produção de biodiesel a partir de óleos vegetais ou gordura animal tem sofrido ao longo dos anos maior desenvolvimento, sendo este produto constituído por ésteres de mono- alquilo de ácidos graxos, obtido a partir de lipídeos à base de vários tipos de óleos, como soja, canola e palma (DEMIRBAS, 2009b). Além da utilização para síntese de biodiesel, os óleos vegetais têm sido utilizados para uma grande variedade de produtos, como sabões, detergentes produtos cosméticos, farmacêuticos (GUNSTONE E HAMILTON, 2001).

Para a produção e comercialização do biodiesel é necessário levar em consideração o alto custo ligado à matéria-prima, pois os óleos comestíveis utilizados possuem um alto valor e demanda de mercado como produtos alimentícios (CAMPANELLI et al., 2010). Por outro lado, o custo do óleo vegetal previamente utilizado é duas a três vezes menores em relação ao óleo vegetal degomado e comercializado, levando assim a uma redução significativa no custo do processamento (PHAN e PHAN, 2008).

O óleo vegetal é constituído por moléculas de triacilglicerol, que compreendem longas cadeias carbônicas de ácidos graxos (BEZERGIANNI et al., 2010; BEZERGIANNI et al., 2009). A obtenção de ácidos graxos e glicerol provém de uma reação de hidrólise (ALENEZI et al., 2009), pois quando óleos vegetais são submetidos à alta temperatura na presença de água, sofrem uma reação de hidrólise, onde a quantidade de ácidos graxos livres (AGL) e glicerol, presentes na estrutura dos triacilgliceróis hidrolisam e se disponibilizam no meio. Isso acontece, pois em altas temperaturas ocorre uma reação de transferência de massa, que

interage com o triacilglicerol presente mais a água, quebrando as ligações dos ácidos graxos com o glicerol disponibilizado os mesmo para o meio (CAMPANELLI et al., 2010).

A reação de hidrólise, conta com o auxílio de um catalisador, que tem por finalidade acelerar a reação, podendo este ser dividido em homogêneos e heterogêneos (YIN et al., 2015).

Dessa forma, o presente trabalho pretendeu avaliar e comparar em que condições a reação de hidrólise em reator batelada entre o óleo de soja residual e óleo de macaúba bruto acontece de forma mais eficiente, visando à máxima produção de ácidos graxos livres, pois a reação possibilitaria a obtenção de um glicerol de qualidade, já que o óleo de fritura tem fins alimentícios, dando a ele as mesmas características, além da obtenção de ácidos graxos livres que poderão ser utilizados para reações esterificação, já que atualmente o óleo de fritura é destinado apenas para a fabricação de sabão.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Visa a obtenção de ácidos graxos livres através da hidrólise de triacilgliceróis a partir de óleo de soja residual de fritura e óleo de macaúba bruto, utilizando Amberlyst® 15 e argila KSF como catalisador heterogêneo e ácido sulfúrico, clorídrico e nítrico como catalisador homogêneo.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- Caracterização da amostra de óleo de soja residual e óleo de macaúba bruto, através da avaliação da quantidade de ácidos graxos livres presentes antes da reação de hidrólise;
- Avaliar a melhor condição da reação, objetivando a máxima conversão dos ácidos graxos livres através do estudo das seguintes variáveis: i) razão molar; ii) concentração do catalisador heterogêneo; iii) utilização de diferentes ácidos e; iv) diferentes condições de pH;
- Acompanhar o perfil cinético de obtenção dos ácidos graxos ao longo da reação de hidrólise.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Os triacilgliceróis fazem parte da composição de óleos e gorduras de origem animal ou vegetal, são derivados de ácidos graxos e desempenham um papel importante, pois a partir deles, produtos de diferentes segmentos podem ser gerados. Devido as suas vantagens, como biodegradabilidade, custo reduzido, fácil e alta disponibilidade, aliado ao constante aumento da demanda por fontes de energia, esgotamento de reservas, aumento da consciência ecológica, são candidatos a substituir os combustíveis e produtos químicos a partir de fontes fósseis (SUAREZ et al., 2007a).

Consegue-se realizar diversas reações a partir destas espécies, como transesterificações, esterificações, polimerização oxidativa e também hidrólise. Assim, as transformações dos triacilgliceróis muitas vezes ocorrem com o auxílio de espécies químicas, não estando associadas ao produto final, sendo denominados de catalisadores (SUAREZ et al., 2007a). Por estes motivos, este capítulo apresenta uma breve revisão bibliográfica sobre as características do óleo residual de fritura e sobre óleo de macaúba, bem como as reações de hidrólise destes óleos e seu uso como biocombustível.

#### **3.1 Óleo residual de fritura e o Biodiesel**

Devido a provável escassez de combustíveis fósseis no futuro, combinados com as preocupações existentes por causa da dependência sobre esse tipo de fonte de energia, a população mundial foi forçada a buscar novas alternativas que fossem menos prejudiciais ao meio ambiente, incluindo técnicas de tratamentos de resíduos. Sendo assim, entram em foco as fontes de energia renováveis que estão surgindo como uma importante alternativa (ARAÚJO et al., 2013).

Assim, como fontes alternativas podem ser citadas os óleos vegetais comestíveis e não comestíveis (resíduos) (ATTIA E HASSANEEN, 2016). Esses resíduos são gerados em decorrência do processamento em indústria de alimentos, laticínios, padarias, atividades de cozinha, indústria de bebidas, entre outros, sendo liberados diretamente e sem tratamento prévio nas correntes de água e esgoto, prejudicando não apenas o meio ambiente, mas também a fauna e flora (KUMAR et

al., 2012).

Para redução dos impactos do despejo incorreto desse óleo residual, algumas saídas para a reutilização desse resíduo tem surgido ao longo dos anos, como por exemplo, a produção de surfactante, detergentes sintéticos, sabão, cosméticos, lubrificantes, e também o biodiesel (WAGHMARE E RATHOD, 2016).

A produção de biodiesel torna-se uma atraente forma de energia pelo fato de ser compatível com motores a diesel e apresentar algumas vantagens, como por exemplo, ser uma fonte de energia renovável; vários tipos de óleos podem ser usados como matéria-prima; usado como um bom lubrificante, podendo aumentar a vida útil do motor; o gasto é menor em relação a produção a base de petróleo, considerando-se os custos para desenvolvimento de tecnologia e perfuração de poços; a emissão de gases considerados perigosos ao meio ambiente é menor comparados ao diesel; a armazenagem é mais segura, devido ao seu alto ponto de fulgor (ponto de inflamação). Entretanto, a sua produção apresenta alguns pontos negativos, como o alto custo de fabricação e da matéria prima; a fonte para a produção são os óleos vegetais que competem com a indústria de alimentos; necessidade de uma grande produção das fontes oleaginosas. Assim, há uma grande necessidade de se explorar novas fontes com objetivo de melhorar a produção, reduzir os problemas existentes e também minimizar os gastos (LÓPEZ et al., 2015; CARRERO et al., 2015; SILVEIRA, 2014), podendo ser dado como alternativa o óleo de fritura residual, já que estes podem ser adquiridos a baixo custo ou sem nenhum custo.

O biodiesel pode ser produzido de duas maneiras, a primeira, fazendo-se a transesterificação, como é denominada, a partir do óleo residual diretamente com o metanol ou etanol, com o auxílio de catalisador ácido, básico ou enzimático ou, por segunda opção, submeter esse óleo residual a hidrólise, liberando os ácidos graxos e então realizar a esterificação dos ésteres de ácidos graxos. Essa segunda opção se torna a melhor maneira de produção do biodiesel, pois sua pureza será elevada (WAGHMARE E RATHOD, 2016), e assim não há perdas devido à formação de sabão na reação dos ácidos graxos disponíveis no óleo residual com o catalisador, pois na catálise alcalina com ácidos graxos há formação de sabão. A reação de esterificação é demonstrada no diagrama esquemático mostrado na Figura 1.

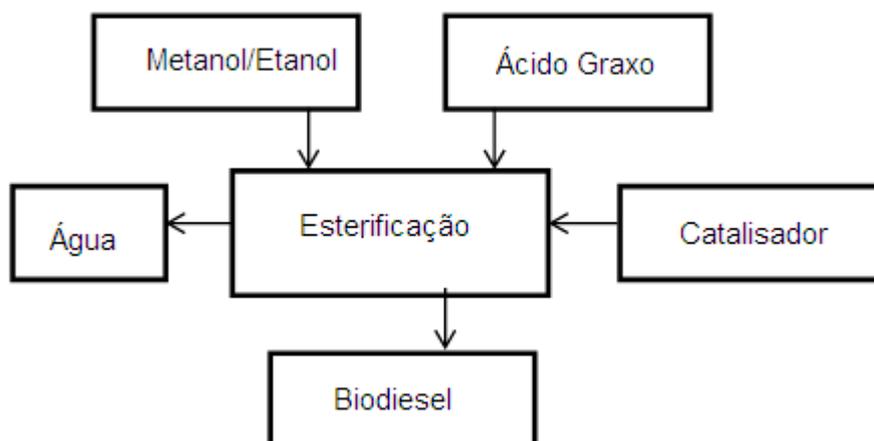


Figura 1. Diagrama esquemático da produção de biodiesel pela reação de esterificação.

A reação de transesterificação utilizando catalisador básico resulta em formação de sabão, o qual consome o catalisador e reduz o rendimento do biodiesel (CANAKCI, 2007). Essa reação é consequência do alto teor de ácidos graxos presentes no óleo residual devido à hidrólise que ocorre na molécula de triacilglicerol durante a fritura do óleo. Portanto, propõe-se que se realizem duas etapas, a primeira de esterificação catalisada por ácido a fim de reduzir o teor de ácidos graxos e a segunda faz-se uma transesterificação convencional catalisada por base (ZULLAIKAH et al., 2005; RAMADHAS et al., 2005). A Figura 2 apresenta a reação de esterificação.

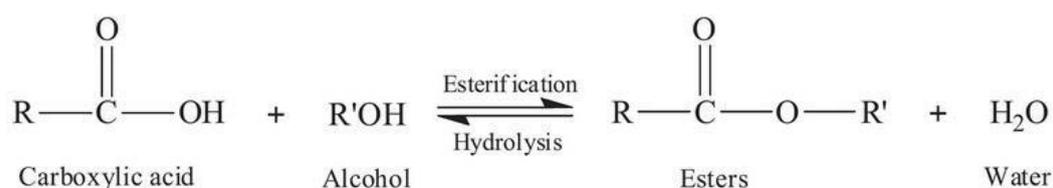


Figura 2. Reação de esterificação de ácidos graxos (PEREIRA et al., 2014).

A reação depende de um mol de ácido carboxílico proveniente do AGL e um mol de álcool, produzindo, um mol de éster etílico ou metílico (biodiesel) e um de água, sendo a estequiometria de reação de 1:1 (BOZ et al., 2015).

Com o objetivo de favorecer a reação de esterificação e fazer a conversão em biodiesel de forma gradual, um excesso de álcool pode ser utilizado, favorecendo

o deslocando da reação no sentido dos produtos (no caso, os ésteres de ácidos graxos). De acordo com a estequiometria, a reação pede que se tenham três moléculas de álcool para uma molécula de ácido graxo para beneficiar o deslocamento da reação em direção ao produto (ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos). Aconselha-se que a água seja removida após a reação para impedir/dificultar que reação inversa aconteça (MYTHILI et al., 2014).

### 3.2 Óleo de Macaúba e o Biodiesel



Figura 3. Cachos com frutos imaturos de macaúba (CARVALHO et al., 2011).

A macaúba (*Acrocomia aculeata*) é uma palmeira nativa do cerrado brasileiro, com capacidade de produzir até 6,5 toneladas/ha de óleo. A composição de óleo na sua polpa chega a cerca de 65% em base seca (MARIANO et al., 2011).

A fruta possui grande viabilidade econômica devido ao seu alto rendimento de óleo e pela possibilidade de cada parte do seu fruto ser utilizada, como a casca, polpa, endocarpo e semente. Sendo assim, dependendo de que parte é processada, consegue-se gerar coprodutos, por exemplo, óleos ricos em ácido oleico da polpa, óleos ricos de ácido láurico da semente, entre outros (PIRES et al., 2013).

O óleo bruto que é extraído das polpas de diversos tipos de óleos tem sua composição formada por uma mistura de ácidos graxos livres, monoglicerídeos, diglicerídeos, triacilglicerídeos, pigmentos (carotenoides), tocoferóis e esteróis

(MARIANO et al., 2011).

A produção de biodiesel a partir da *Acrocomia aculeata* é incipiente quando comparado com outras matérias-primas, sendo que, no ano de 2013, esse tipo de oleaginosa contribuiu apenas com 0,01% nesse setor (ANP, 2015). Apesar da pequena porcentagem de participação nesse setor, a macaúba foi identificada como uma cultura que pode ser incentivada para satisfazer a indústria de biodiesel no país, chamando atenção pela proximidade de produção de óleo/ha comparado ao óleo de palma (CÉSAR et al., 2015).

O óleo de macaúba não tem tradição como alimento, apesar de apresentar um perfil de ácidos graxos se comparados com o azeite e também possuir alto grau de compostos bioativos (carotenoides e tocoferóis). Assim, normalmente esse óleo tem alta porcentagem de ácido, não sendo adequado para uso como alimento ou matéria-prima em processos convencionais de transesterificação (COIMBRA E JORGE, 2011).

Portanto, a utilização do óleo de macaúba como fonte alternativa para produção de biodiesel está sendo alvo de pesquisa a fim de mostrar quais são os benefícios ambientais, econômicos e sociais trazidos por esta cultura (MOTTA et al., 2002; AOQUI, 2012).

### **3.3 Hidrólise**

O biodiesel pode ser produzido a partir do processo de hidroesterificação, o qual permite utilizar matérias-primas de baixa qualidade que possuem uma alta carga de ácidos graxos livres e tem menor preço no mercado (AGUIEIRAS et al., 2014). Esse processo consiste em duas etapas, sendo a primeira realizada por meio da hidrólise e a segunda pela esterificação produzindo ésteres e água (ROBLES-MEDINA et al., 2009)

A enzima lipase utilizada para o processo de hidroesterificação em ambas as etapas traz vantagens, como elevada seletividade, especificidade elevada, condições operatórias suaves e elevada pureza do glicerol e ésteres (ROBLES-MEDINA et al., 2009).

O óleo vegetal tem como composto básico o triacilglicerol, variando a porcentagem desse componente de 90-98% e pequenas quantidades de mono e

diglicerídeos. A molécula de triacilglicerol é formada por três ésteres de ácidos graxos e um glicerol (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000).

Os elevados pesos moleculares dos óleos vegetais variam na gama de 600 e 900, sendo três vezes maiores que o peso dos combustíveis diesel, apresentando também grande viscosidade em decorrência da grande massa molecular e estrutura química (SRIVASTAVA E PRASAD, 2000).

A Figura 4 apresenta a reação de hidrólise, que é dividida em três etapas, sendo a primeira responsável pela quebra da molécula de triacilglicerol, reduzindo-a a diglicerídeo. Já a segunda reação utiliza como reagente o produto da primeira reação para formação de monoglicerídeo e, por fim, a terceira etapa, onde ocorre a hidrólise do monoglicerídeo dando origem ao glicerol. Há também a produção de um ácido graxo livre por reação finalizada (SATYARTHI et al., 2011).

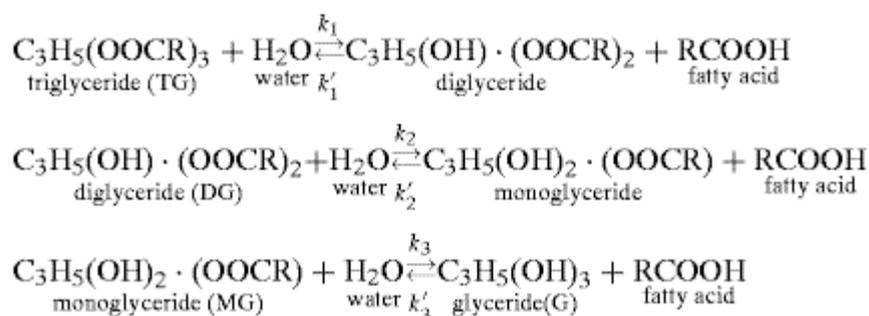


Figura 4. Reação de hidrólise de um triacilglicerol (ALENEZI et al., 2009).

A reação de hidrólise caracteriza-se por ser endotérmica, sendo a miscibilidade da água e óleo afetada em altas temperaturas e pressões, ocasionando um aumento na velocidade da reação e extensão da hidrólise. No entanto, a altas temperaturas, os triacilgliceróis e ácidos graxos derivados sofrem decomposição térmica indesejada, conduzindo a uma degradação de cor e odor tendo um rendimento baixo de ácidos graxos (SATYARTHI et al., 2011).

Estequiometricamente, uma molécula de triacilglicerol requer três moléculas de água (razão molar óleo: água = 1:3), produzindo três moléculas de ácido graxo e somente uma molécula de glicerol. Com excesso de água, o equilíbrio da reação é conduzido da esquerda para direita, no sentido dos produtos (ácidos graxos e glicerol) (SATYARTHI et al., 2011).

Os ácidos graxos liberados a partir da reação de hidrólise de óleos vegetais e gorduras são de grande importância para exploração econômica, pois são

originários de matérias-primas renováveis. São requeridos pelas indústrias para a geração de produtos de alto valor, incluindo revestimentos, adesivos, óleos lubrificantes, dentre outros produtos (ROONEY e WEATHERLEY, 2001; MURTY et al., 2002).

O glicerol é composto por três grupos hidroxilas, responsáveis pela sua solubilidade em água, possuindo natureza higroscópica, podendo ser utilizado em diversas aplicações (AYOUB E ABDULLAH, 2012).

Dentre as inúmeras utilidades, o glicerol é dedicado à produção de biofilmes comestíveis ou biodegradáveis, atuando como agente plastificante (GHASEMLOU et al., 2011). Pode-se destinar também a conversão em ácido láctico, o qual tem abundantes aplicações em indústrias alimentícias e farmacêuticas, mostrando-se uma prática promissora por ser obtido a partir de um recurso renovável, levando-se em conta seu custo benefício (YANG et al., 2016).

### **3.4 Catalisador**

Definem-se como catalisadores as substâncias que tem a capacidade de aumentar a velocidade de reação sem sofrer modificação da sua natureza química no processo. A reação de hidrólise pode ser feita com auxílio de catalisadores, sendo estes separados em homogêneos e heterogêneos. No entanto, se a reação ocorrer sem a presença de um catalisador, esta requer um tempo maior para atingir o equilíbrio (POPKEN et al., 2000).

Os catalisadores homogêneos são mais utilizados por causa do baixo custo e por terem bom desempenho, no entanto, exigem matéria-prima refinada, possuindo dificuldade na separação do produto final, necessitam de várias lavagens gerando grande quantidade de efluente, existindo a possibilidade de causar problemas de corrosão nos equipamentos (YIN et al., 2015).

Os catalisadores heterogêneos, por sua vez, são facilmente separados do produto, são menos tóxicos se comparados com o homogêneo, diminuem os impactos ambientais, apresentando bom desempenho, sendo estes considerados melhor opção (YIN et al., 2015). Os catalisadores heterogêneos, também podem ser recuperados, regenerados e reutilizados, sendo mais vantajosos que os catalisadores homogêneos (NGAOSUWAN et al., 2009).

Cita-se como catalisador heterogêneo a Amberlyst® 15, sendo esta fortemente ácida, macro reticular, sob a forma de esferas, sintetizado por meio de ligações cruzadas de estireno, divinilbenzeno e sulfonação com SO<sub>3</sub>H em única ligação. Os sítios ativos do catalisador aparecem a partir dos grupos sulfônicos (SO<sub>3</sub>H) que exibem fortes prótons com propriedades doador-receptores (BOZ et al., 2015).

Fala-se também das argilas que atuam como catalisadores em vários processos considerados naturais como, transformações químicas em solos, reações catalíticas com aminoácidos, formação de petróleo. Catalisadores a base de argila vem sendo considerados bastante promissores, devido ao baixo custo e sua versatilidade e facilidade na recuperação e reutilização (VACCARI, 1999).

Como o óleo de macaúba apresenta um grande nível de ácidos graxos livres, reações de transesterificação, esterificação e hidrólise com catalisador homogêneo alcalino é inviável (RAMADHAS et al., 2005; SUAREZ et al., 2007b; BERRIOS et al., 2010; SRILATHA et al., 2010; THANH et al., 2010; CORRO et al., 2011).

Segundo (COLONELLI E SILVA, 2014), a utilização da argila KSF como catalisador, foi significativa obtendo a conversão, nas reações de esterificação onde sucede a reação de hidrólise.

Como catalisador homogêneo, foi utilizado o ácido sulfúrico, ácido clorídrico e nítrico, na tentativa de melhorar da reação de hidrólise juntamente com os catalisadores heterogêneos Amberlyst® 15 e a argila KSF.

Processos que normalmente são catalisados por ácidos, utilizam catalisadores do tipo Bronsted (resinas sulfônicas e ácido sulfúrico) (LOTERO et al., 2005).

Diferente dos catalisadores básicos, que não toleram níveis elevados de ácidos graxos livres, os catalisadores ácidos líquidos fortes são menos sensíveis aos ácidos graxos livres, podendo simultaneamente realizar reações de esterificação e transesterificação. Porém, como desvantagens, são mais lentos e requerem temperatura mais elevada para trabalhar (LOTERO et al., 2005).

### 3.5 Ácidos Graxos Livres

Como já citado, o óleo de fritura residual apresenta baixo custo, portanto é considerado uma matéria-prima econômica e é utilizado para produção de biodiesel.

A obtenção deste pode vir de indústrias de pré- fritos que utilizam óleo em grande quantidade e precisam renovar constantemente o mesmo, produzindo certa quantidade de resíduos, devido ao processo de aquecimento que afeta as propriedades do óleo, fazendo com que as moléculas de triacilglicerol sofram uma reação que faz com que aumente o teor de AGL, sendo viável para o processo (CAMPANELLI et al., 2010).

Entretanto, por apresentarem alto teor de ácidos graxos livres, na presença de um catalisador alcalino, pode-se ter a formação de sabões (SEMWAL et al., 2011).

Um estudo realizado por Shinn et al. (2015) apresenta a composição dos ácidos graxos do óleo de soja após o refino, branqueamento e desodorização, apresentados na Tabela 1.

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

Ácido Graxo	g Ácido Graxo/ 100 g de óleo de soja
Palmítico (C16:0)	12.2
Palmitoléico (C16:1)	0.09
Esteárico (C18:0)	4.12
Oléico (C18:1)	25.0
Linoléico (C18:2)	55.0
Linolênico (C18:3)	3,54

Fonte: SHINN et al., (2015).

Fazendo-se relação com o óleo de macaúba, fala-se que o óleo da polpa é uma ótima matéria-prima para síntese de biodiesel, pois ele tem uma alta carga de ácidos graxos insaturados, aproximadamente 73%, em especial o ácido oleico que apresenta maior composição dentre todos os ácidos presentes (COIMBRA E JORGE, 2011).

Na indústria, a composição do ácido graxo é tomada como um importante parâmetro, além do teor de água, valor de ácido, estabilidade à oxidação, pois esses fatores acabam por influenciar as reações de transesterificação do óleo (MEHER et al., 2006).

De acordo com Hiane e seus colaboradores (2005), a porcentagem de ácidos graxos presentes na polpa do Óleo de Macaúba é indicada na Tabela 2, mostrando que a porcentagem de ácido oleico chega a 65,87%.

Tabela 2. Composição dos ácidos graxos (%) de óleo de Macaúba.

Ácidos Graxos	% no óleo da polpa
Ácido Caprílico (C8:0)	0,45
Ácido Cáprico (C10:0)	0,27
Ácido Láurico (C12:0)	1,97
Ácido Mirístico (C14:0)	0,45
Ácido Palmítico (C16:0)	15,96
Ácido Palmitoléico (C16:1)	1,01
Ácido Esteárico (C18:0)	5,92
Ácido Oléico – $\omega$ 9 (C18:1)	65,87
Ácido Linoléico – $\omega$ 6 (C18:2)	5,10
Ácido Linolênico - $\omega$ 3 (C18:3)	2,52
Ácido Araquídico (C20:0)	0,50

Fonte: HIANE et al., (2005).

Se alterada a polaridade do óleo por meio da modificação da sua estrutura molecular, a solubilidade do óleo em álcool melhora permanentemente. Se as moléculas são quebradas por meio de lipólise ou hidrólise, essa solubilidade aumenta, pois liberando os ácidos graxos que contém um grupo polar (-COOH) em sua extremidade, acaba tornando a molécula parcialmente solúvel em substância polar, como o álcool, favorecendo a interação dos dois no momento em que forem reagir (KANSEDO E LEE, 2014).

## **4. METODOLOGIA**

### **4.1 Material**

Os materiais necessários para a condução dos experimentos foram diferentes óleos de soja residuais, gentilmente doados pela Empresa Roda Copo Peixe Frito e Lanchonete Chico Rei do Lanche – Campo Mourão PR e óleo de macaúba, adquirido da Cooperativa Riachão – Montes Claros MG, Amberlyst<sup>®</sup> 15 (resina de troca iônica, fortemente ácida, com 5% de umidade, tamanho do poro de 600-850µm, referência 06423, Sigma- Aldrich), argila montmorilonita KSF da marca Sigma- Aldrich, álcool etílico 99,5°GL P.A/ACS (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) da marca Neon Comercial LTDA, éter etílico 99,5% da marca Êxodo Científica, KOH, reator batelada encamisado confeccionado em borossilicato, placa com aquecimento e agitação magnética, ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 95-98% da marca Alphatec, ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) 64-66% da marca Alphatec e ácido clorídrico (HCl) 36,5-38% da marca Alphatec.

### **4.2 Produção de ácidos graxos a partir da hidrólise de triacilglicerol**

Para que a reação de hidrólise possa ocorrer a partir de moléculas de triacilglicerol provenientes dos óleos de soja e macaúba, foi utilizado como catalisador heterogêneo a Amberlyst<sup>®</sup> 15 e a argila KSF, como catalisadores homogêneos foram utilizados ácido sulfúrico, nítrico e clorídrico, visando aumentar o teor de AGL na reação de hidrólise. A reação foi executada em um reator com capacidade de volume em 50 mL em batelada, encamisado e acoplado a um condensador, utilizando água destilada ou então água acidificada com os ácidos disponíveis.

O emprego do catalisador Amberlyst<sup>®</sup> 15 (resina de troca iônica, fortemente ácida, com 5% de umidade, tamanho do poro de 600-850µm, referência 06423, Sigma-Aldrich) foi fundamentado no estudo realizado por Ngaosuwan (2009), que apresenta maiores vantagens no uso de catalisadores heterogêneos comparado aos catalisadores homogêneos.

Utilizou- se também como catalisador da reação a argila montmorilonita KSF

que segue com a seguinte fórmula ideal  $M_x [Al_{2-x} Mg_x] (Si_4) O_{10}(OH)$ . Onde M são cátions interlamelares:  $K^+$ ,  $Na^+$ , etc.; e x varia de acordo com a carga da camada. Em grande maioria as argilas ácidas tem sua estrutura cristalina parcialmente destruída, e assim possuem área específica e porosidade maiores do que suas precursoras. Essas modificações estão associadas à ruptura da estrutura lamelar (ZANETTE 2010).

Para reação de hidrólise, foram utilizados diferentes tipos de óleos, incluindo óleo de soja residual de fritura de dois estabelecimentos e óleo de macaúba extraído da polpa.

Para calcular a razão molar e concentração do catalisador, foi feita uma relação com as massas molares relativas médias do óleo de soja e óleo de macaúba. Sendo assim, a massa molar média do óleo de soja encontrada foi de 873 g/mol (FROEHNER et al., 2007), e a massa molar média do óleo de macaúba de acordo os estudos de Silveira (2014) corresponde a 830 g/mol.

Além do mais, na maioria das análises a água foi acidificada em diferentes valores de pH, utilizando-se diferentes tipos de ácido, como ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido nítrico com o propósito de melhorar a reação de hidrólise dos diferentes tipos de óleo.

Os componentes utilizados para reação, como óleo, água e catalisador foram inicialmente pesados em balanças analíticas (precisão  $\pm 0,001g$ ). As devidas quantidades de óleo e água foram adicionadas ao reator batelada acoplado a um condensador/refluxo, o banho termostático foi aquecido até uma temperatura de 95 °C. Após a estabilização da temperatura do meio reacional, o catalisador foi adicionado e a agitação foi iniciada com barra magnética com o intuito de favorecer as transferências de calor e massa da mistura, bem como aperfeiçoar a produção do ácido graxo a partir do triacilglicerol. A primeira amostra coletada para titulação foi referente ao tempo zero e, a partir daí, conforme fosse atingido o tempo de reação determinado, uma nova amostra foi retirada do reator e a titulação realizada.

### **4.3 Condições experimentais**

As reações foram feitas numa mesma temperatura, correspondente a 95 °C e foram usados diferentes tipos de ácidos, incluindo ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido nítrico para acidificação da água em diferentes valores de pH, com o intuito de

avaliar em qual condição a reação de hidrólise tinha maior obtenção de AGL. Além do mais, algumas análises foram feitas sem acidificar a água, utilizando, portanto somente água destilada a pH 7 e catalisador heterogêneo. A Tabela 3 apresenta as condições as quais as análises foram submetidas, incluindo razão molar e concentração de catalisador utilizada.

Tabela 3. Condições experimentais usadas para a reação de hidrólise dos diferentes óleos.

Razão Molar	Catalisador (%)
1:10	3
1:10	6
1:20	6
1:30	20
1:50	6
1:50	20

As concentrações mostradas na tabela 3 são referentes aos catalisadores Amberlyst<sup>®</sup> 15 e a argila KSF. Somente uma análise foi feita com a argila KSF, utilizando-se uma concentração de 6% de catalisador e razão molar de 1:50 do óleo de soja de fritura.

Os triacilgliceróis provêm de três fontes distintas, duas de óleo de soja utilizado em fritura e a outra de um óleo da polpa de macaúba *in natura* que não passou pelo processo de refino, sendo considerado um óleo bruto, sendo assim a Tabela 4 foi construída para identificação do tipo e local de recolhimento do óleo, informações estas utilizadas para facilitar a apresentação dos resultados.

Tabela 4. Tipo de óleo e local de origem.

Identificação da Fonte	Tipo de óleo	Local de origem
A	Óleo de soja	Roda Copo Peixe Frito
B	Óleo de soja	Lancheonete Chico Rei do Lanche
C	Óleo de macaúba	Cooperativa Riachão

Os experimentos foram realizados e coletados de forma cinética no tempo inicial (tempo zero) e a cada 15, 30 minutos ou até 1 hora de reação sendo o tempo

total de reação de 4 horas.

Tabela 5. Experimentos realizados na reação de hidrólise.

Fonte do Substrato	Razão molar (água/óleo)	Catalisador (%)	Ácido	pH da água de hidrólise
A	1:10	3	-	7,0
A	1:10	6	-	7,0
A	1:10	6	HCl	3,0
A	1:20	6	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,0
A	1:50	6*	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,0
A	1:30	20	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,0
B	1:30	20	-	7,0
A	1:30	20	-	7,0
C	1:30	20	-	7,0
C	1:30	20	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,0
C	1:30	20	HCl	3,0
C	1:30	20	HNO <sub>3</sub>	1,0
C	1:30	20	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0
C	1:50	20	HNO <sub>3</sub>	1,0
A	1:50	20	HNO <sub>3</sub>	1,0

\* Concentração referente ao uso do catalisador KSF na reação.

#### 4.4 Análise dos ácidos graxos da reação e hidrólise a partir de óleo de soja residual e macaúba em reator batelada

Para a análise de produção dos ácidos graxos, realizou-se o procedimento de titulação com KOH.

A metodologia empregada consistiu na determinação de acidez do meio, pela presença dos ácidos graxos livres. Os ácidos presentes reagem com a solução de hidróxido de potássio e o resultado obtido é expresso em mg KOH/ g de amostra. Para a realização da técnica de titulação, a amostra coletada do reator, foi seca em estufa 105 °C para evaporação da água e do ácido quando necessário, em seguida uma alíquota de ± 0,2g de amostra foi pesada em um erlenmeyer de 250 mL. Logo após, adicionou-se 25 mL de uma solução 1:1 de etanol: éter etílico, e também 5

gotas de indicador fenolftaleína 1% afim de verificar o ponto de viragem (alteração da cor) e titulação com KOH 0,01M. O índice de acidez foi determinado pela Equação 1.

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

Onde:

- : índice de acidez (mg KOH/ g amostra);
- : equivalente a massa molar do KOH (g/mol);
- : volume de KOH gasto na titulação (mL);
- : molaridade do KOH utilizado na titulação;
- : massa de amostra utilizada para titular (g).

Portanto, após a realização do cálculo, determinou-se a quantidade de ácidos graxos livres resultantes da reação de hidrólise do triacilglicerol em todos os tempos cinéticos acompanhados.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como ideia inicial para execução das análises, o óleo utilizado foi o da fonte A, porém não se obteve uma conversão satisfatória de triacilgliceróis em ácidos graxos após a reação de hidrólise, apresentando uma baixa acidez já nos tempos iniciais, sendo que a acidez do óleo de fritura apresentou 3,7 mg de KOH/g de amostra. Por ser óleo residual de fritura, esperava-se apresentar uma quantidade inicial significativa de ácidos graxos livres, pois as moléculas foram hidrolisadas durante o processo de aquecimento. Como apresentou uma baixa acidez no tempo zero, os óleos utilizados para a reação seguem o perfil dos óleos refinados, e não de óleo residual de fritura. Outra amostra foi coletada de outro estabelecimento, identificado como fonte B, sendo mais uma vez o comportamento da baixa acidez comprovado por este óleo de fritura.

Assim, como alternativa, outro tipo de óleo foi buscado, sendo identificado como fonte C, apresentando uma acidez inicial maior, o que favorece ainda mais as reações de hidrólise, pois os AGL também atuam como catalisadores da reação de hidrólise.

A temperatura é um fator relevante nos resultados, pois afeta diretamente a produção de ácidos graxos livres a partir da hidrólise. A temperatura elevada causa um aumento na velocidade de agitação das moléculas e aumenta a taxa de transferência de calor. Como já citado, a reação ocorreu com o auxílio de um banho termostático com temperatura de 95° C, pois foi o máximo permitido pelo equipamento e essa temperatura foi escolhida por acreditar que a reação teria melhor desempenho do que a temperaturas inferiores.

De acordo com um estudo feito por Kansedo e Lee (2014), a temperatura da reação afeta significativamente a taxa de hidrólise da reação. Variando a temperatura de 170 a 200 °C, concluiu-se que quando a temperatura se apresenta mais alta o índice de acidez é mais elevado, tendo o maior incremento no valor de acidez entre as temperaturas de 170 a 180 °C no tempo de 12,5 h.

O comportamento da reação seria aperfeiçoado se o reator fosse fechado com pressão e temperatura, pois segundo Satyarthi et al. (2011) em condições de alta pressão e temperatura a miscibilidade de óleo e água pode ser melhorada para a reação de hidrólise. Para melhor agitação, um agitador mecânico traria maiores vantagens às análises em relação ao agitador magnético, que foi utilizado no

presente estudo, pois manteria a rotação da amostra homogênea a uma mesma velocidade e sem paradas do início ao fim das análises.

A Figura 5 mostra o comportamento do óleo de soja de fritura durante a hidrólise num período de 210 minutos. As análises foram feitas em triplicata, calculando-se a média dos valores e o desvio padrão.

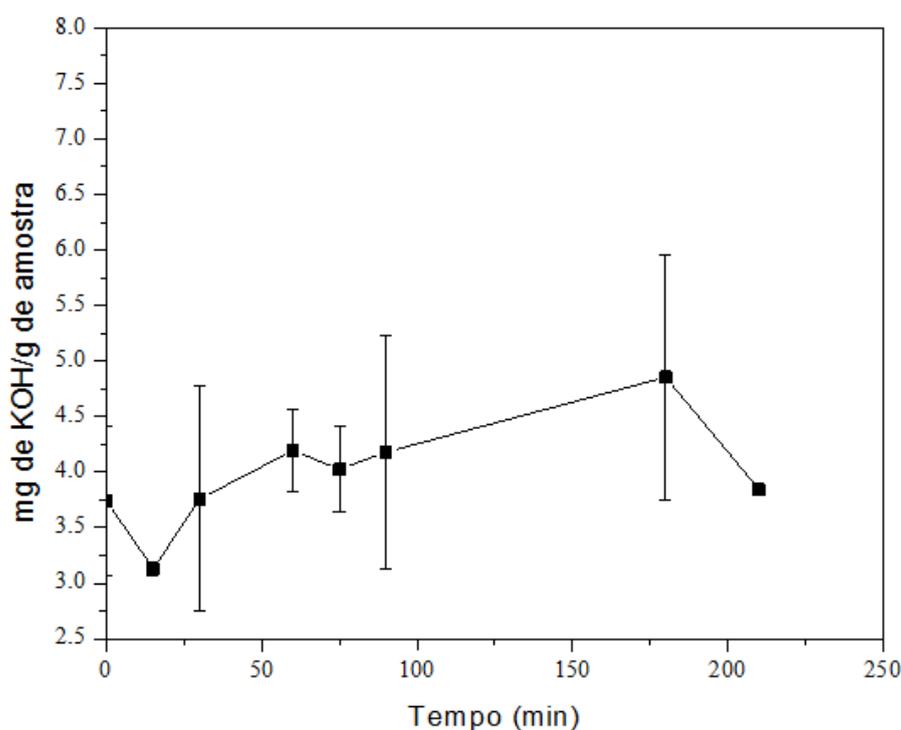


Figura 5. Gráfico de acidez por tempo da Fonte A. Condição experimental: 1:10 óleo/água, 3% de catalisador Amberlyst<sup>®</sup> 15, sem acidificar a água.

De acordo com a Figura 5, não houve aumento na acidez comparado ao tempo inicial (tempo zero) de reação, de aproximadamente 3,7 mg de KOH/g de amostra, tendo a maior taxa de hidrólise quando a reação atingiu 180 minutos, chegando a uma acidez média de 4,8 mg de KOH/g de amostra. Porém, nesse mesmo tempo foi onde o desvio padrão se mostrou maior, entendendo-se que houve maior erro experimental, seguido dos pontos nos tempos 30 e 90 minutos com grande desvio do padrão.

O comportamento normal da reação seria aumentar a quantidade medida de KOH gasto na titulação no decorrer do tempo. No entanto, no segundo e último ponto, correspondente aos tempos de 15 e 210 minutos, houve uma queda na

acidez da amostra, indicando alguma interferência/erro experimental.

Na tentativa de potencializar a reação de hidrólise, algumas mudanças foram feitas nas condições experimentais, aumentando-se a concentração de catalisador e acidificando a água a pH 3,0 com ácido clorídrico, para que uma comparação nas mesmas condições de 1:10 e 6% de catalisador Amberlyst<sup>®</sup> 15 a fim de comparação, alterando somente o pH da água entre as amostras.

De acordo com a Figura 6, pode-se notar que houve maior hidrólise dos triacilgliceróis em ácidos graxos na fonte A, onde o pH da água se manteve igual a 7,0. Sendo assim, percebe-se que a utilização do ácido clorídrico para acidificar a água até pH 3,0, para tentar aumentar a taxa de reação, não obteve o resultado esperado, relacionando, portanto o desempenho da reação com o aumento da concentração do catalisador.

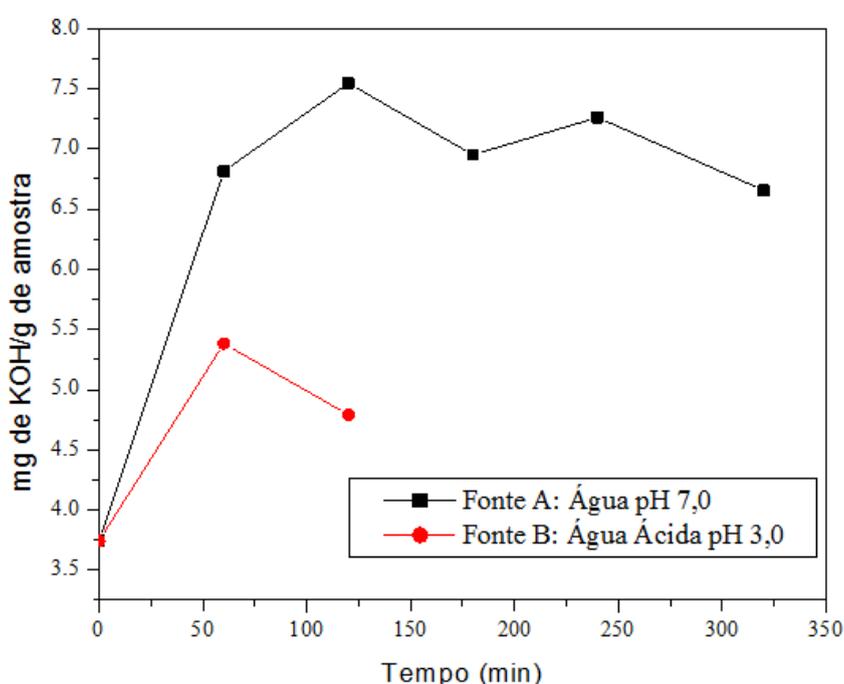


Figura 6. Gráfico de acidez por tempo das Fontes A e B. Condição experimental: 1:10 óleo/água, 6% de catalisador Amberlyst<sup>®</sup> 15, sem acidificar a água e acidificando a pH 3,0 com ácido clorídrico.

De acordo com estudos de Silva et al. (2016), que analisou a influência da concentração de catalisadores a base de estanho em reação hidrólise com óleo de soja utilizando diferentes concentrações de 1%, 2% e 3%, concluiu que a conversão foi melhorada conforme aumento da quantidade de catalisador presente no meio reacional, devido a maior disponibilidade de sítios catalíticos.

Um estudo feito com óleo de palma hidrolisado pela enzima lipase (*Candida rugosa*) analisou o efeito da concentração da enzima na porcentagem de ácidos graxos livres produzidos a partir da reação de hidrólise. Concluiu-se que os resultados melhoraram com o aumento da concentração da enzima, em especial de 0,5 a 1%, observando um aumento drástico na produção de ácidos graxos livres. No fim da reação não houve aumento significativo de ácidos graxos livres e a atividade da enzima foi reduzida, pois ela foi desnaturada durante o processo. As enzimas diminuem a energia de ativação das reações catalisadas, melhorando a taxa da reação, em relação a reações não enzimáticas (YOU E BAHARIN, 2006).

De acordo com estudos de Talukder et al. (2010), sobre o uso de óleo residual para síntese de biodiesel por hidroesterificação utilizando para a reação de hidrólise um catalisador enzimático (*Candida rugosa*) e para a esterificação a resina Amberlyst® 15. Os resultados mostraram que após 10 horas, conseguiu-se hidrolisar 99% do óleo e com apenas 2 horas de reação, a reação de esterificação atingiu 99% de rendimento na produção de biodiesel.

Relacionando a atividade das enzimas do gênero *Candida rugosa* com os valores de pH adequados para trabalho, observou-se que a reação pode ser feita entre uma faixa de pH de 6,5 a 8,0, devido as lipases conterem aminoácidos localizados no sítio ativo com grande interação com o substrato. Assim, o valor de pH escolhido interfere na atividade enzimática, por ter influência no sítio ativo da enzima, alterando sua conformação e por consequência favorecendo uma maior interação entre enzima e substrato (SHARMA; CHAURASIA. DALAI, 2012).

A Figura 7 apresenta o comportamento do mesmo tipo de óleo, numa diferente proporção de 1:20 e 1:50, com a mesma concentração porém a primeiro utilizando o catalisador Amberlyst® 15 e o segundo a argila KSF e água acidificada com ácido sulfúrico a pH 2,0. A razão molar óleo: água foi aumentada, pois um excesso de água para além do valor estequiométrico (1:3) desloca o equilíbrio da reação na formação do produto. Entretanto, devido à baixa miscibilidade água-óleo, se a razão molar for aumentada acima de certo limite, problemas de transferência de massa podem surgir, reduzindo assim o teor de ácidos graxos livres (YOU E BAHARIN, 2006).

Nota-se que nos primeiros 60 minutos de reação houve um pequeno declínio no valor de acidez nas duas condições analisadas, indicando algum erro ou interferência no experimento. No entanto, ao atingir 2 horas de reação, o gráfico

mostra que a utilização do catalisador Amberlyst<sup>®</sup> 15 foi mais satisfatório, pois se atingiu um valor maior de acidez de 4,4 mg de KOH/g de amostra aproximadamente, enquanto que as análises feitas com o catalisador KSF, no mesmo tempo, atingiu valor reduzido de acidez em média de 4,2 mg de KOH/g de amostra. Essa diferença, ainda que pequena, pode ser devido a difícil separação do catalisador KSF no momento da coleta, pois ele se encontra diluído na amostra, acabando por influenciar na titulação e conseqüentemente no valor de acidez do óleo.

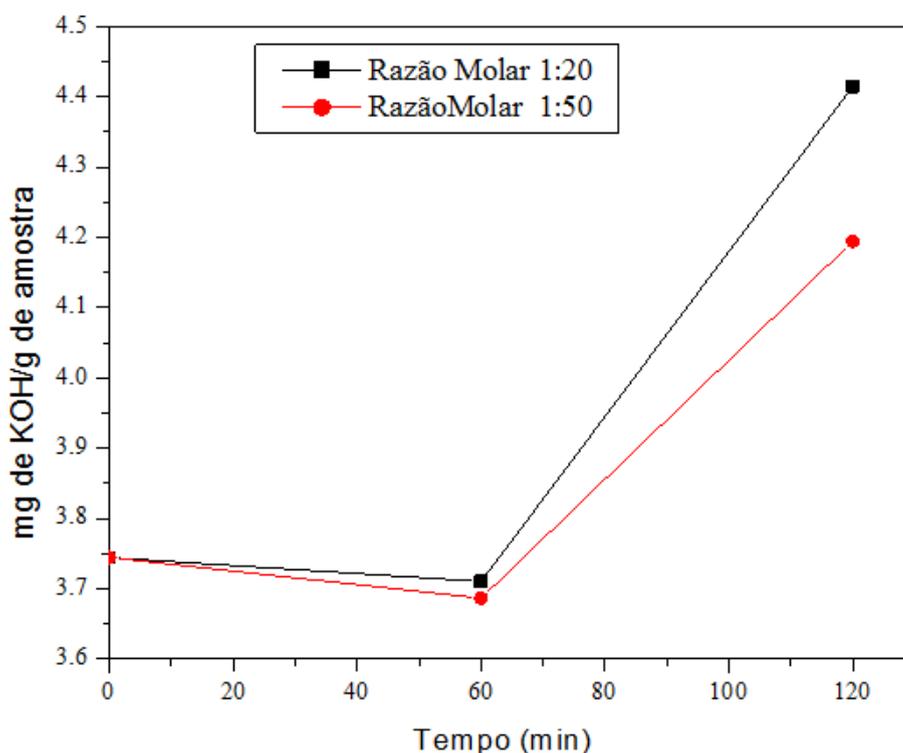


Figura 7. Gráfico de acidez por tempo da Fonte A. Condição experimental: 1:20 óleo/água e 6% de catalisador Amberlyst<sup>®</sup>15; 1:50 óleo/água e 6% de catalisador KSF; nas duas condições acidificando a água a pH 2,0 com ácido sulfúrico.

Segundo estudo feito por Park et al. (2010), para reação de esterificação do óleo da polpa de macaúba utilizando como catalisadores a resina Amberlyst<sup>®</sup> 15 e a argila KSF, mostrou-se que houve menor conversão quando utilizada a argila KSF, comparada a resina, pelo fato do Amberlyst<sup>®</sup> 15 apresentar um bom desempenho para óleos que possuem elevada taxa de ácidos graxos livres (PARK et al., 2010).

Segundo Lotero et al. (2005), o uso de ácido sulfúrico nas reações apresenta alto rendimento, porém a reação é muito lenta, necessitando de temperaturas acima de 100 °C e tempo acima de 3 horas para se ter uma boa atuação.

Através da Figura 8 são mostradas diferentes condições das análises feitas, utilizando ainda óleo de soja de fritura, porém analisando as amostras adquiridas de dois lugares distintos. A razão molar para todas é 1:30 óleo/água, com igual concentração de catalisador, no entanto, a reação usando óleo de fritura da Empresa Roda Copo Peixe Frito foi submetida a duas condições de pH da água. A primeira com pH 7,0 e a segunda com pH 2,0 utilizando ácido sulfúrico. Já a reação empregando como amostra o óleo da Lanchonete Chico Rei do Lanche não teve seu pH da água modificado.

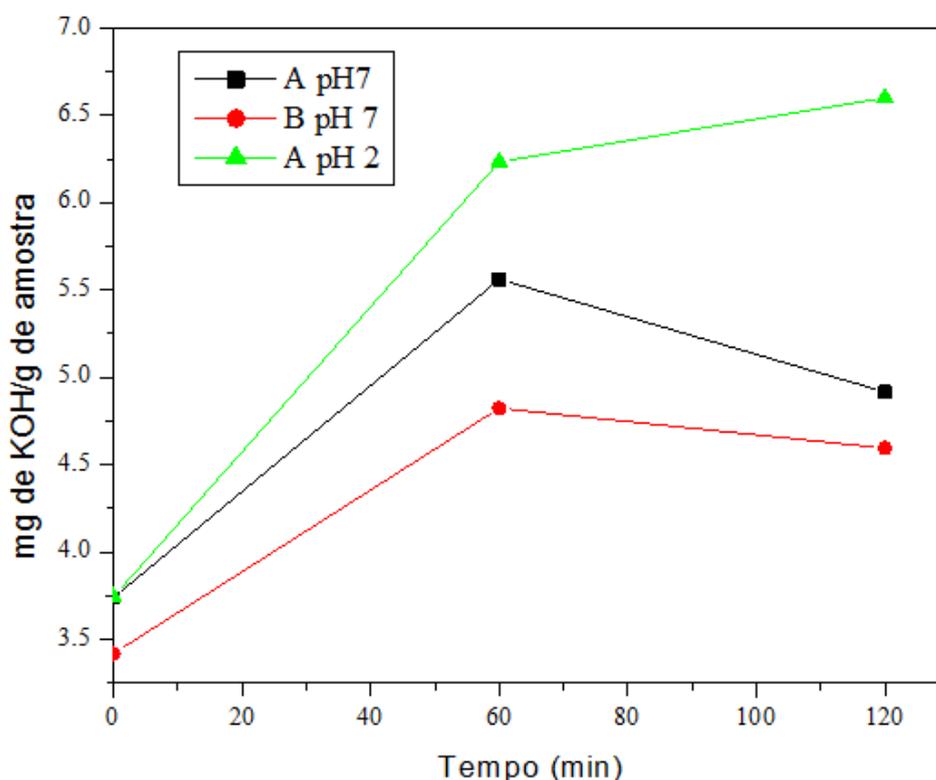


Figura 8. Gráfico de acidez por tempo das Fontes A e B. Condição experimental: 1:30 óleo/água, 20% de catalisador Amberlyst®15, sem acidificar a água e acidificando a pH 2,0 e ácido sulfúrico.

O valor de acidez do óleo de soja de fritura no tempo 0 de reação, adquirido na Lanchonete Chico Rei do Lanche consegue ser ainda menor que o da Empresa Roda Copo Peixe Frito (aproximadamente 3,7 mg de KOH/g de amostra), correspondendo a um valor inferior a 3,5 mg de KOH/g de amostra, concluindo que a quantidade de ácidos graxos livres no óleo é ainda mais baixa.

Pela Figura 8, consegue-se visualizar que a reação onde se utilizou a

amostra de óleo da Empresa Roda Copo Peixe Frito e que teve sua água acidificada a pH 2,0 teve um melhor desempenho em relação as outras condições da reação, pois com 60 minutos atingiu um valor mais alto de acidez, de aproximadamente 6,25 mg de KOH/g de amostra, seguido de 5,5 mg de KOH/g de amostra do mesmo óleo porém sem acidificar e por último um valor médio de acidez do óleo da Lanchonete Chico Rei do Lanche correspondente a 4,8 mg de KOH/g de amostra.

Nota-se que além do aumento da concentração do Amberlyst<sup>®</sup> 15, o uso do ácido sulfúrico como catalisador favoreceu a reação de hidrólise, pois ao atingir 2 horas de reação, ainda que pequeno, teve um aumento no valor da acidez da amostra, diferente das outras duas condições não acidificadas, que ao atingir o tempo de 2 horas tiveram um leve decréscimo nos seus valores de acidez, devido à interferência/erro experimental.

Tanto a Fonte A quanto a Fonte B atingiram melhores resultados nos primeiros 60 minutos de reação, comparado aos valores de acidez inicial no tempo 0 de reação.

Com o intuito de aumentar a taxa de hidrólise para produção de ácidos graxos livres, o óleo de soja de fritura foi substituído pelo óleo de macaúba, o qual apresenta de acordo com a Figura 9 um elevado nível de ácidos graxos livres inicial (tempo 0 de reação), atingindo em média um valor de acidez de 82 mg de KOH/ g de amostra. As análises foram feitas em duplicatas, calculando-se a média dos valores e o desvio padrão.

Nas duas primeiras horas de reação, obteve-se uma boa taxa de reação de hidrólise dos triacilgliceróis, atingindo um valor aproximado de 90 mg de KOH/g de amostra, sendo que o restante da reação ao longo do tempo sofreu um pequeno decréscimo no valor de acidez por interferência/erro experimental. No tempo de 2 horas foi onde se obteve maior valor de acidez, porém maior desvio padrão, significando que nesse tempo ocorreu maior erro experimental.

Nas condições interpretadas, a água não foi acidificada, porém as amostras foram levadas a estufa para secagem da água, pois elas interfeririam negativamente no resultado final da análise.

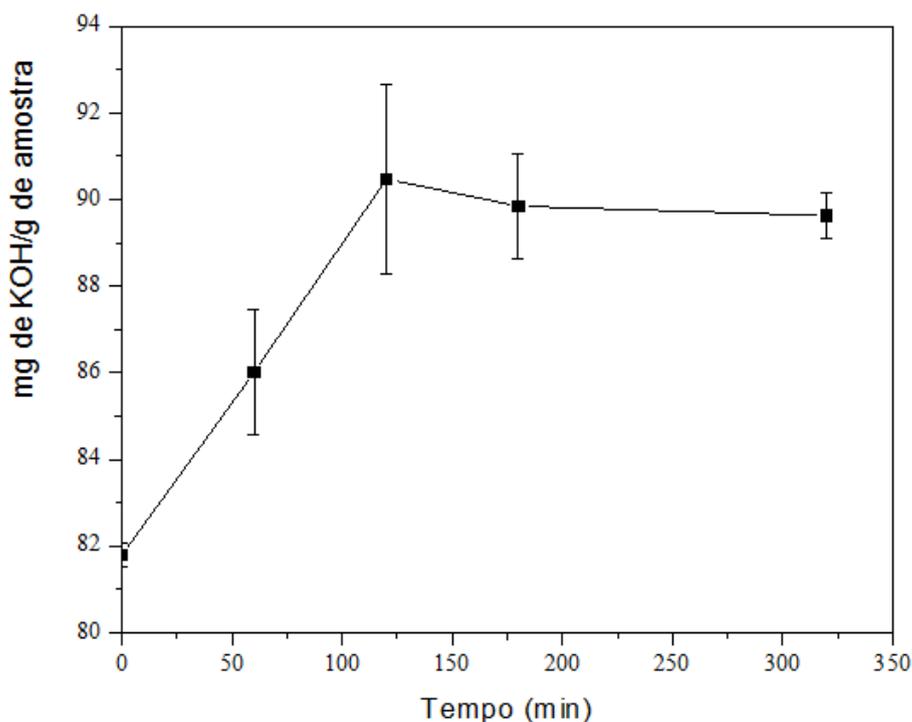


Figura 9. Gráfico de acidez por tempo da Fonte C. Condição experimental: 1:30 óleo/água, 20% de catalisador Amberlyst<sup>®</sup>15, sem acidificar a água e colocado na estufa.

Na Figura 10 analisa-se em todas as condições o mesmo tipo de óleo (macaúba), porém compara-se todos os ácidos que foram usados para realizar as análises e os respectivos valores de pH da água. Somente o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) foi analisado em diferentes valores de pH, de 3,0 e 1,0. A água acidificada com ácido clorídrico (HCl) atingiu um valor de pH de 3,0 e a reação que ocorreu com ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) atingiu um valor de pH da água de 1,0. Quando atingiu a primeira hora de reação, a condição que se sobressaiu foi a que utilizou água a pH 1 com ácido nítrico, chegando a um valor de acidez de quase 96 mg de KOH/g de amostra, comparando-se com os outros pontos que chegaram a um valor aproximado e bem inferior de 84 mg de KOH/g de amostra, quase que o mesmo valor da acidez inicial do óleo no tempo 0, de 82 mg de KOH/g de amostra. Ao atingir 2 horas de reação, ainda houve um leve aumento em todas as condições expostas. Em 3 horas de reação, a condição utilizando ácido nítrico sofreu uma leve queda por alguma interferência/erro experimental, enquanto as outras condições ainda elevaram um pouco o valor de acidez.

Além de levadas a estufa, melhorando o rendimento da reação de hidrólise,

notou-se que quanto menor for o pH da água, mais a reação será favorecida ocorrendo a quebra das moléculas de triacilglicerol e liberando as moléculas de ácido graxo para o meio.

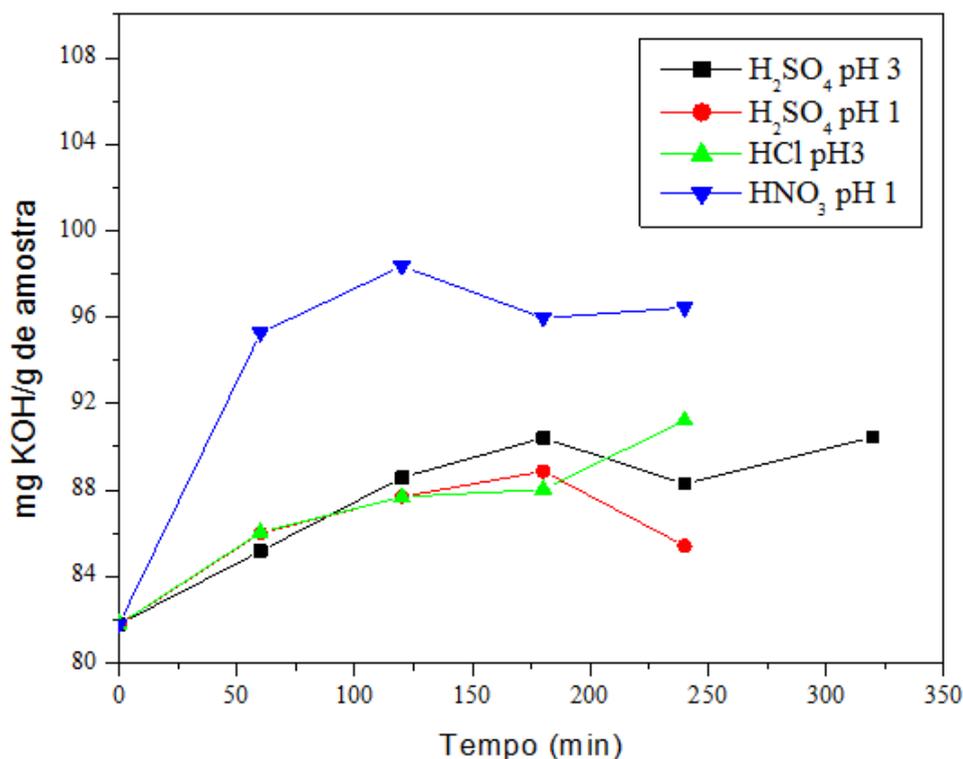


Figura 10. Gráfico de acidez por tempo da Fonte C. Condição experimental: 1:30 óleo/água, 20% de catalisador Amberlyst<sup>®</sup> 15, acidificando a água a pH 3,0 e pH 1,0 com ácido clorídrico, ácido nítrico e ácido sulfúrico.

Segundo estudo feito por Kansedo e Lee (2014), utilizando-se ácido acético como catalisador e aumentando sua concentração, a taxa da reação é favorecida, aumentando o índice de acidez do óleo utilizado.

Por fim, como o uso de ácido nítrico para acidificar o água se sobressaiu nas análises, ele foi usado novamente para reduzir o pH tanto do óleo de macaúba quanto do óleo de soja de fritura da Empresa Roda Copo Peixe Frito, alterando-se também a razão molar óleo/água de 1:50. Conforme visto na Figura 11, o melhor resultado ainda foi obtido com o óleo de macaúba após 3 horas de reação (180 minutos), sendo que nas primeiras a taxa de acidez permaneceu constante e bem próxima a acidez inicial do óleo no tempo 0 de reação. Já na reação com o óleo de soja de fritura, a taxa de acidez permaneceu constante, não tendo nenhum aumento expressivo em nenhum momento da reação de hidrólise.

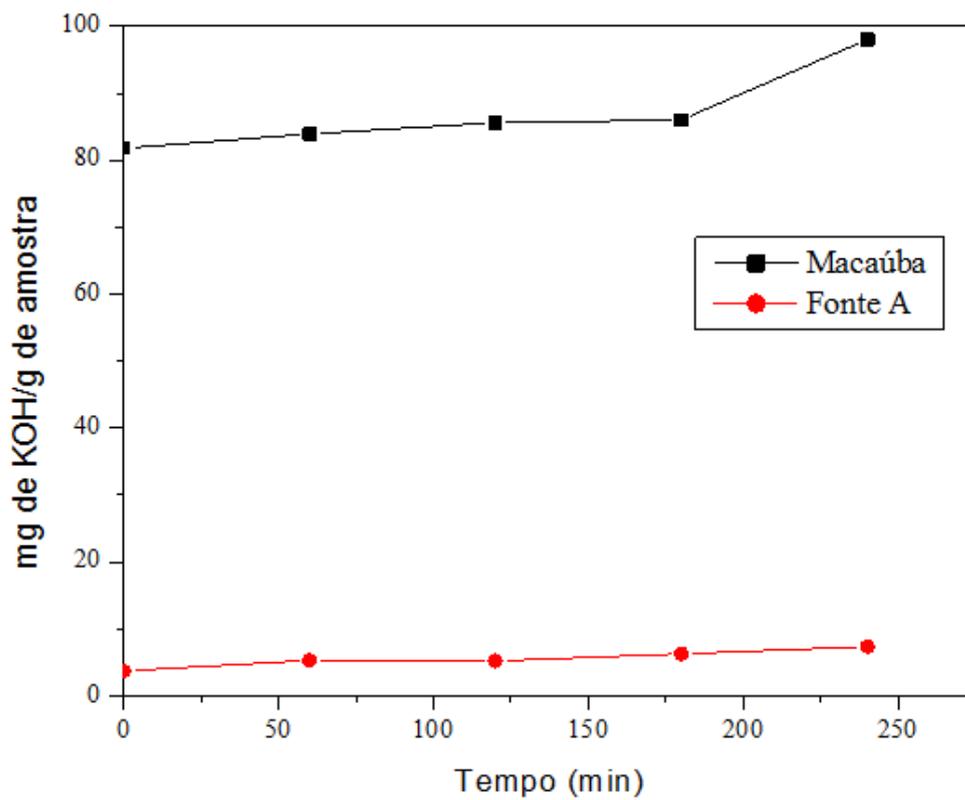


Figura 11. Gráfico de acidez por tempo das Fontes A e C. Condição experimental: 1:50, 20% de catalisador Amberlyst® 15, acidificando a água a pH 1 com ácido nítrico 65%.

## 6. CONCLUSÃO

Assim, analisando os resultados concluiu-se que apesar do óleo residual de fritura ter passado por um processo de hidrólise durante a fritura, ele deveria conter maior quantidade de ácidos livres no tempo 0 de reação. No entanto, além dos óleos residuais cedidos pela Empresa Roda Copo Peixe Frito e Lanchonete Chico Rei do Lanche não apresentarem alto índice de acidez inicial, também não se obteve um alto valor de ácidos graxos livres após a realização das análises na reação de hidrólise com o auxílio dos catalisadores Amberlyst<sup>®</sup> 15 e a argila KSF. Assim, a melhor conversão de triacilgliceróis em ácidos graxos livres ocorreu na razão molar de 1:10 com porcentagem de catalisador igual a 6% e pH da água igual a 7,0, atingindo um valor de acidez aproximado de 7,5 mg de KOH/g de amostra no tempo de 2 horas. A reação que trabalhou com o auxílio da resina obteve resultado mais satisfatório comparado ao uso da argila KSF, mesmo que a razão molar da reação que trabalhava com o auxílio da argila KSF fosse maior que a do Amberlyst<sup>®</sup>15, de 1:50 e 1:20.

Comparando-se a utilização do ácido clorídrico e ácido sulfúrico nas reações utilizando somente óleo de fritura residual, conclui-se que a reação de hidrólise teve melhor resultado quando se utilizou ácido sulfúrico na água com pH 2,0, chegando a um índice de acidez um pouco superior a 6,5 mg de KOH/g de amostra.

Com o uso do óleo da polpa de macaúba, percebe-se que o índice de acidez inicial no tempo 0 da reação já é elevado. No entanto, submetendo as amostras a hidrólise, mesmo em condições da água a pH 7,0, o resultado se mostrou satisfatório, atingindo um valor de acidez de aproximadamente 90 mg de KOH/g de amostra. Todas as análises foram feitas numa razão molar de 1:30 utilizando 20% de catalisador Amberlyst<sup>®</sup> 15, sendo as amostras colocadas na estufa por tempo determinado. Quando analisadas nessas mesmas condições, porém utilizando ácidos para reduzir o pH da água, o resultado mais satisfatório se mostrou quando foi utilizado o ácido nítrico em condições da água a pH 1,0, com maior valor de acidez no tempo de 2 horas de aproximadamente 97 mg de KOH/g de amostra.

Por fim, analisando a taxa de hidrólise dos óleos de soja de fritura da Empresa Roda Copo Peixe Frito e de macaúba da Cooperativa Riachão, constatou-se que mesmo submetendo as amostras a pH 1,0 com ácido nítrico, numa mesma razão molar de 1:50 e 20% de catalisador Amberlyst<sup>®</sup> 15, o óleo de soja residual

não teve uma boa produção de ácidos graxos livres por meio da quebra das moléculas de triacilglicerol. Já para o óleo da polpa de macaúba, o resultado se mostrou satisfatório após 3 horas de reação, atingindo uma acidez próxima a 100 mg de KOH/g de amostra.

## 7. REFERÊNCIAS

AGUIEIRAS, E. C. G.; CAVALCANTI-OLIVEIRA, E. D.; CASTRO, A. M.; LANGONE, M. A. P.; FREIRE, D. M. G. **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, 2014.

ALENEZI, R.; 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, p. 867-873, 2009.

ANP- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. <<http://anp.gov.br>>. Acessado em: 24 de out, 2015.

AOQUI, M. **Characterization of pulp oil from macauba (*Acrocomia aculeate* (Jacq.) Lodd. ex Mart.) and olive oil (*Olea europaea* L.) extra virgin and their effects over dyslipidemia e others blood parameters, liver tissue and mutagenesis in wistar rats.** 2012. 122 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia), Universidade Católica Dom Bosco, Campo Grande. 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.

ATTIA, A. M. A.; HASSANEEN, A. E. **Influence of diesel fuel blended with biodiesel produced from waste cooking oil on diesel engine performance.** Fuel. v. 167, p. 316,328, 2016.

AYOUB, M.; ABDULLAH, A. Z. **Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. v. 16, p. 2671-2686, 2012.

BERRIOS, M.; MARTIN, M. A.; CHICA, A. F.; MARTIN, A. **Study of esterification**

**and transesterification in biodiesel production from used frying oils in a closed system.** Chemical Engineering Journal. v. 160, p. 473–479, 2010.

BEZERGIANNI, S.; DIMITRIADIS, A.; KALOGIANNI, A.; PILAVACHI, P. A. **Hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Part I: Effect of temperature on product yields and heteroatom removal.** Bioresource Technology. v. 101, p. 6651-6656, 2010.

BEZERGIANNI, S.; VOUTETAKIS, S.; KALOGIANNI, A. **Catalytic Hydrocracking of Fresh and Used Cooking Oil.** Ind. Eng. Chem. Res. v. 48, p. 8402-8406, 2009.

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

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

CANAKCI, M. **The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks.** Bioresource Technology. v. 98, p. 183-190, 2007.

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

CARVALHO, K. J.; MACHADO, C. C.; SOUZA, A. L. **Ecologia, manejo, silvicultura e Tecnologia da Macaúba.** Macaúba. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

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.

COIMBRA, M. C.; JORGE, N. **Proximate composition of guariroba (*Syagrus oleracea*), jeriva (*Syagrus romanzoffiana*) and macauba (*Acrocomia aculeata*) palm fruits.** Food Research International. v. 44, p. 2139-2142, 2011.

COLONELLI, S. A. T., SILVA, C. **Heterogeneous Esterification of Free Fatty Acids of Macauba pulp oil (*Acrocomia aculeata*) in ethanol.** Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas. v. 35, p. 25-38, 2014.

CORRO, G.; TELLEZ, N.; JIMENEZ, T.; TAPIA, A.; BANUELOS, F.; VAZQUEZ-CUCHILLO, O. **Biodiesel from waste frying oil. Two step process using acidified SiO<sub>2</sub> for esterification step.** Catalysis Today. v. 166, n. 1, p. 116–122, 2011.

DEMIRBAS, A. **Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review.** Applied Energy. v. 86, p. S108-S117, 2009 (a).

DEMIRBAS, A. **Progress and recent trends in biodiesel fuels.** Energy Conversion and Management. v. 50, p. 14-34, 2009 (b).

FROEHNER, S.; LEITHOLD, J.; JÚNIOR, L. F. L. **Transesterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade.** Química Nova, São Paulo, v. 30, n. 8. 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/>>. Acesso em: 21 out. 2016.

GHASEMLOU, M.; KHODAIYAN, F.; OROMIEHIE, A.; YARMAND, M. S. **Development and characterisation of a new biodegradable edible film made from kefiran, an exopolysaccharide obtained from kefir grains.** Food Chemistry. v. 127, p. 1496-1502, 2011.

GUNSTONE, F. D.; HAMILTON, R. J. **Oleochemical Manufacture and Applications.** Sheffield Chemistry and Technology of Oils and Fats). Londres, 2011.

HIANE, P. A.; FILHO, M. M. R.; RAMOS, M. I. L.; MACEDO, M. L. R. **Bocaiúva, Acrocomia Aculeata (Jacq.) Lodd., Pulp and Kernel Oils: Characterization and Fatty Acid Composition.** Brazilian Journal of Food Technology. v. 8, n.3, p. 256-259, 2005.

KANSEDO, J.; LEE, K. T. **Non- catalytic hydrolysis of sea mango (*Cerbera odollam*) oil and various non- edible oils to improve their solubility in alcohol for biodiesel production.** Chemical Engineering Journal. v. 237, p. 1-7, 2014.

KUMAR, S.; MATHUR, A.; SINGH, V.; NANDY, S.; KHARE, S. K.; NEGI, S. **Bioremediation of waste cooking oil using a novel lipase produced by *Penicillium chrysogenum* SNP5 grown in solid medium containing waste grease.** Bioresource Technology. v. 120, p. 300-304, 2012.

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

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. G. Jr. **Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis.** Ind. Eng. Chem. Res. v. 44, p. 5353-5363, 2005.

MARIANO, R. G. B.; SILVA, C. M.; COURI, S.; NOGUEIRA, R. I.; FREITAS, S. P. **Partition of free fatty acids in deacidification of Macaúba pulp oil by liquid-liquid extraction using ethanol/water as solvent.** Defect and Diffusion Forum. v. 312-315, p. 554-559, 2011.

MEHER, E. L.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. **Technical aspects of biodiesel production by transesterification- a review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews. v. 10, p. 248-268, 2006.

MOTTA, P. E. F.; CURI, N. OLIVEIRA-FILHO, A. T.; GOMES, J. B. V. **Occurrence of macauba in Minas Gerais, Brazil: relationship with climatic, pedological and**

- vegetation attributes.** Pesquisa Agropecuária Brasileira. v. 37, p. 1023-1031, 2002.
- MURTY, V. R.; BHAT, J.; MUNISWARAN, P. K. A. **Hydrolysis of oil by using immobilized lipase enzyme: a review.** Biotechnol. Bioprocess. v. 7, p. 57-66, 2002.
- MYTHILI, R.; VENKATACHALAM, P.; SUBRAMANIA, P.; UMA, D. **Recovery of Side Streams in Biodiesel Production Process.** Fuel. v. 117, p. 103-108, 2014.
- NGAOSUWAN, K.; LOTERO, E.; SUWANNAKARN, K.; GOODWIN JR., J. G.; PRASERTHDAM, P. **Hydrolysis of Tryglicerides Using Solid Acid Catalysts.** Ind. Eng. Chem. Res. v. 48, p. 4757-4767, 2009.
- PARK, J. Y.; KIM, D. K.; LEE, J. S. **Esterification of free fatty acids using water-tolerable Amberlyst as heterogeneous catalyst.** Bioresource Technology. v. 101, p. 562-565, 2010.
- PEREIRA, C. O.; PORTILHO, M. F.; HENRIQUES, C. A.; ZOTIN, F. M. Z. **SnSO<sub>4</sub> as Catalyst for Simultaneous Transesterification and Esterification of Acid Soybean Oil.** Journal of the Brazilian Chemical Society. v. 25, n. 12, 2014. Disponível em: <<http://www.scielo.br/>>. Acesso em: 21 out. 2016.
- PHAN, A. N.; PHAN, T. M. **Biodiesel production from waste cooking oils.** Fuel. v. 87, p. 3490- 3496, 2008.
- PIRES, T. P.; SOUZA, E. S.; KUKI, K. N.; MOTOIKE, S. Y. **Ecophysiological traits of the macaw palm: A contribution towards the domestication of a novel oil crop.** Industrial Crops and Products. v. 44, p. 200-210, 2013.
- POPKEN, T.; GOTZE, L.; GMEHLING, J. **Reaction Kinetics and Chemical Equilibrium of Homogeneously and Heterogeneously Catalyzed Acetic Acid Esterification with Metanol and Methyl Acetate Hydrolysis.** Ind. Eng. Chem. Res. v. 39, p. 2601-2611, 2000.
- RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEEDHARAN, C. **Biodiesel production**

**from high FFA rubber seed oil.** Fuel. v. 84, p. 335-340, 2005.

ROBLES-MEDINA, A. GONZÁLEZ-MORENO, P. A.; ESTEBAN-CERDÁN, L.; MOLINA-GRIMA, E. **Biocatalysis: Towards ever greener biodiesel production.** Biotechnology Advances. v. 27, p. 398-408, 2009.

ROONEY, D.; WEATHERLEY, L. R. **The effect of reaction conditions upon lipase catalysed hydrolysis of high oleate sunflower oil in a stirred liquid-liquid reactor.** Process Biochemistry. v. 36, p. 947-953, 2001.

SATYARTHI, J. K.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P. **Hydrolysis of vegetable oils and fats to fatty acids over solid acid catalysts.** Applied Catalysis A: General. v. 391, p. 427- 435, 2011.

SEMWAL, S.; ARORA, A. K.; BADONI, R. P.; TULI, D. K. **Biodiesel production using heterogeneous catalysts.** Bioresource Technology. v. 102, p. 2151-2161, 2011.

SHARMA, A.; CHAURASIA, P. S.; DALAI, A. K. **Enzymatic hydrolysis of cod liver oil for the fatty acid production.** Catalysis today. v. 207, p. 93-100, 2012.

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

SILVA, E. C.; MENDES, P. R.; BRITO, Y. C.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. **Hydrolysis of triacylglycerides in the presence of tin (IV) catalysts.** Catalysis Communications. v. 78, p. 7-10, 2016.

SILVEIRA, S. D. **Produção de biodiesel de óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) via esterificação seguida de transesterificação metálica com catalisador básico.** 2014. 121 f. Dissertação de Mestrado em Ciências-Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica. Escola de Química, Universidade Federal do

Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2014.

SRILATHA, K.; ISSARIYAKUL, T.; LINGAIAH, N.; PRASAD P. S.; KOZINSKI, J.; DALAI, A. K. **Efficient Esterification and Transesterification of Used Cooking Oil Using 12-Tungstophosphoric Acid (TPA)/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Catalyst.** *Energy & Fuels*, v. 24, p. 4748–4755, 2010.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. **Triglycerides-based diesel fuels.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 4, p. 111-133, 2000.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: **evolução histórica e situação atual no Brasil.** *Química Nova*. v. 30, p. 2068-2071, 2007. (b)

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. **Transformation of triglycerides into fuels, polymers and chemical: some applications of catalysis in oleochemistry.** *Química Nova*, São Paulo, v, 30, n. 3. 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/>>. Acesso em: 28 out. 2016. (a)

TALUKDER, M. M. R.; WU, J. C.; CHUA, L. P. L. **Conversion of waste cooking oil to biodiesel via enzymatic hydrolysis followed by chemical esterification.** *Energy & Fuels*. v. 24, p. 2016-2019, 2010.

THANH, L. T.; OKITSU, K.; SADANAGA, Y.; TAKENAKA, N.; MAEDA, Y.; BANDOW, H. **A two-step continuous ultrasound assisted production of biodiesel fuel from waste cooking oils: A practical and economical approach to produce high quality biodiesel fuel.** *Bioresource Technology*. v. 101, p. 5394–5401, 2010.

VACCARI, A. **Clays and Catalysis: a Promising Future.** *Applied Clay Science*. v 14, p. 161-198, 1999.

WAGHMARE, G. V.; RATHOD, V. K. **Ultrasound assisted enzyme catalyzed hydrolysis of waste cooking oil under solvent free condition.** *Ultrasonics Sonochemistry*. v. 32, p. 60-67, 2016.

WAN OMAR, W. N. N.; SAIDINA AMIN, N. A. **Optimization of heterogeneous biodiesel production from waste cooking palm oil via response surface methodology.** Biomass and Bioenergy. v. 35, p. 1329- 1338, 2011.

YANG, G. Y.; KE, Y. H.; REN, H. F.; LIU, C. L.; YANG, R. Z.; DONG, W. S. **The conversion of glycerol to lactic acid catalyzed by ZrO<sub>2</sub>- supported CuO catalysts.** Chemical Engineering Journal. v. 283, p. 759-767, 2016.

YIN, W.; L.P.; XIGUANG, L.; SHAOHUA, Z. **Biodiesel production from the esterification of fatty acid over organophosphonic acid.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry. v. 21, p. 893-899, 2015.

YOU, L. L. E; BAHARIN, B. S. **Effects of enzymatic hydrolysis on crude palm olein by lipase from *Candida rugosa*.** Journal of Food Lipids. v. 13, p. 73-87, 2006.

ZANETTE. A. F. **Estudo da Transesferificação o óleo de pinhão mando empregando catalisadores heterogêneos.** Dissertação (Mestre em Engenharia Química). Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, 2010.

ZULLAIKAH, S.; LAI, C. C.; VALI, S. R.; JU, Y. H. **A two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil.** Bioresource Technology. v. 96, p. 1889-1896, 2005.