

EFEITOS DAS CONDIÇÕES REACIONAIS DE TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA A PARTIR DE ÓLEOS RESIDUAIS

EFFECTS OF REACTIONAL ALKALINE TRANSESTERIFICATION CONDITIONS FROM WASTE OILS

Carlos de Jesus de Oliveira¹

Carolina Sayury Miyashiro²

Joel Gustavo Teleken³

Thompson R. WeiserMeier⁴

Emanuelle Iaçana Berté Parisotto⁵

Paulo André Cremonez⁶

Resumo: A produção de biodiesel tem um elevado custo devido ao alto preço da principal matéria-prima (óleo de soja) utilizada na síntese. Dessa maneira, tornam-se viável a utilização de matérias-primas não comestíveis, como os óleos residuais de frituras. O presente trabalho teve como objetivo estudar a influência das variáveis: temperatura, massa de catalisador e razão molar álcool/óleo através de um planejamento fatorial o processo de produção de biodiesel a partir de óleos residuais. Para isso, levou-se em consideração a conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos de acordo com os substratos gerados, bem como a concentração do produto final visando a otimização da síntese experimental. Notou-se que dentre os parâmetros estudados, a massa do catalisador teve a maior interferência significativa, considerando-se o volume final da mistura de ésteres produzida, seguida das variáveis razão molar (álcool / óleo) e temperatura.

Palavras-chave: Biodiesel. Óleos residuais. Planejamento fatorial. Interferentes.

Abstract: The production of biodiesel has a high cost due to the high price of the main raw material (soybean oil) used in the synthesis. In this way, become feasible the use of non-edible raw materials, such as waste oil from fried foods. The present work had as objective to study the influence of the variables: temperature, catalyst and molar ration alcohol oil through a factorial planning in the process of production of biodiesel from waste oil. For that, took into account the conversion of triglycerides into methyl esters according to the substrates generated, as well as the concentration of the final product aimed at the optimization of the experimental synthesis. It was noted that one of the parameters studied, that the mass of the catalyst had the highest significant interference considering the final volume of the mixture of esters produced, followed by the molar ratio variables (alcohol oil) and temperature.

Keywords: Biodiesel. Waste oils. Factorial planning. Interfering.

¹ Universidade Federal do Paraná – UFPR-Setor Palotina, Tecnologia em Biocombustíveis, Rua Pioneiro, n. 2153, CEP: 85950-000, Bairro Jardim Dallas, Palotina, PR. E-mail: carlosdo96@gmail.com

² Universidade Federal do Paraná – UFPR-Setor Palotina, Tecnologia em Biocombustíveis, Rua Pioneiro, n. 2153, CEP: 85950-000, Bairro Jardim Dallas, Palotina, PR.

³ Doutor em Engenharia Química. UFSC, Professor Adjunto Nível I da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Chefe do Departamento de Engenharias e Exatas da UFPR Setor-Palotina. Palotina, PR.

⁴ Universidade Federal do Paraná- UFPR- Setor Palotina, Mestrado em Bioenergia - Rua Pioneiro, n. 2153, CEP: 85950-000, Bairro Jardim Dallas, Palotina, PR.

⁵ Engenheira de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina- UFSC. Rua Reitor João David Ferreira Lima, s/n –Bairro Trindade, CEP: 88040-900 Florianópolis – SC.

⁶ Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus Cascavel. Doutorado em Engenharia Agrícola, Departamento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. Rua Universitária, 2069, CEP: 85.819-130, Bairro Faculdade, Cascavel – PR, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a expansão populacional, juntamente com o avanço tecnológico, tem proporcionado uma alta demanda de combustíveis fósseis e, conseqüentemente, uma diminuição destes recursos já limitados. Dessa forma, é necessária uma ampliação nas pesquisas visando à obtenção de combustíveis a partir de fontes renováveis (Rashid e Anwar, 2008). Neste contexto, o biodiesel, um combustível renovável, não tóxico e biodegradável, surge como uma alternativa na complementaridade ou substituição do diesel petroquímico (Xie *et al.*, 2006).

O método mais utilizado industrialmente para síntese de biodiesel é através da transesterificação alcalina (Schleicher *et al.*, 2009). Reação essa na qual os triglicerídeos contidos nos óleos e/ou gorduras reagem com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador formando uma mistura de ésteres e glicerol (Azcan e Yilmaz, 2013). Esta reação é caracterizada como um processo catalítico de deslocamento, partindo de um éster de álcool para a geração de outro éster (Zhanget *al.*, 2003; Ghoreishi e Moein, 2013). A transesterificação, utilizando o metanol ou etanol como álcool, resulta em ésteres metílicos ou etílicos, no entanto o metanol é o mais frequentemente utilizado (Agarwal, 2007). Este método visa principalmente a diminuição da viscosidade, e ao mesmo tempo o aumento da volatilidade do óleo (Nurfitria, 2013). Os catalisadores têm um papel fundamental na produção de ésteres metílicos, e no aumento da velocidade de reação, induzindo a conversão dos triglicerídeos em ésteres em menor tempo (Ma e Hanna, 1999). Os catalisadores convencionais podem ser ácidos ou alcalinos, e a escolha dos mesmos está relacionada com as características de degradação do óleo utilizado na produção de biodiesel (Sharma *et al.*, 2008).

No entanto, a reação catalisada por compostos básicos é mais rápida quando comparada com a catalisada por ácido, na qual, usualmente, emprega-se o ácido sulfônico ou ácido p-tolueno sulfônico como catalisador. Além disso, o reagente básico hidróxido de sódio (NaOH) é mais acessível para os sítios catalíticos na forma homogênea (Kouzue Hidaka, 2012).

Dessa maneira, proporcionando uma diminuição da temperatura e pressão reacional em comparação a outros processos de síntese de biodiesel, o que contribui em uma diminuição nos custos de produção (Demirbas, 2007).

O biodiesel possui um custo de produção maior quando comparado ao diesel petroquímico, aproximadamente uma vez e meia, dependendo da matéria-prima utilizada (Demirbas, 2009^a). Desta forma, a produção do biodiesel tem sido dificultada.

Na maioria dos diferentes métodos de produção do biodiesel, as matérias-primas constituem entre 70-85% do custo produtivo (Kansedo *et al.*, 2009). Em vista disto, um elevado custo de produção torna tais combustíveis incapazes de competir com o combustível derivado do petróleo (Qian *et al.*, 2013).

Assim, as gorduras de baixo custo, os óleos residuais de frituras e óleos não comestíveis, vêm sendo caracterizadas como potenciais matérias-primas para produção de biodiesel, uma vez que contribuem para a síntese de um biodiesel mais competitivo em comparação com o diesel convencional (Ezeboret *et al.*, 2014).

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência das variáveis: temperatura, massa do catalisador e razão molar álcool/óleo no desempenho do processo de reação, e na conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos, visando a otimização da síntese experimental.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 MATERIAL E MÉTODOS

Os óleos residuais utilizados foram doados por restaurantes, estabelecimentos comerciais e residências do município de Palotina, Paraná. Utilizou-se como catalisador o hidróxido de sódio, pureza de 99%, em micropérolas, juntamente com metanol P.A. visando a formação do metóxido. Para a purificação dos ésteres produzidos, foi utilizada uma solução de ácido clorídrico (HCl) a 5% v/v (Felizardo *et al.*, 2006).

2.2 TRATAMENTO DA MATÉRIA-PRIMA

A fase de pré-tratamento é necessária para padronizar a matéria-prima, garantindo qualidade na reação de transesterificação (Araújo *et al.*, 2013). Segundo Christoff (2006) a obtenção de elevada taxa de conversão dos triglicerídeos em ésteres, está diretamente ligada à preparação da matéria-prima, através da: a) remoção de sólidos suspensos; b) análise do óleo; c) remoção da umidade; e) preparação do catalisador.

Dessa forma, após a coleta, os óleos residuais foram submetidos à filtrações utilizando peneiras de diferentes malhas (diâmetros), visando à remoção dos sólidos particulados.

2.3 ÍNDICE DE ACIDEZ DOS ÓLEOS RESIDUAIS

O índice de acidez foi determinado através de metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (1985) e calculado através da Equação(1), sendo expresso em mgKOH/g de amostra.

$$IA = \frac{V \times N \times 56,1}{m} (1)$$

Onde: IA = índice de acidez em mg KOH/g de amostra.

V = volume da solução de KOH utilizado na titulação em mL.

N = normalidade padronizada da solução de NaOH.

m = massa da amostra em g.

2.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

De acordo com Demirbas, (2009b), as variáveis que mais afetam o rendimento da conversão dos triglicerídeos em ésteres, são a temperatura, tempo de reação, razão molar de álcool para óleo, e percentagem de catalisador.

Em vista disto, todos os experimentos foram submetidos ao mesmo plano de reação variando as variáveis temperatura, razão molar álcool/ óleo e percentual de catalisador (Tabela 1) de modo a se comparar os resultados.

Tabela 1. Planejamento experimental utilizado na síntese das misturas de ésteres.

Fatores (n)	1,68	-1	0	1	1,68
Temperatura	40	48,10	60	71,90	80
Razão molar A/O	3	4,82	7,5	10,18	12
Catalisador	0,5	1,01	1,75	2,49	3

2.5 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

As sínteses das misturas de ésteres foram realizadas pela transesterificação homogênea alcalina utilizando-se o metóxido de sódio como solução catalisadora.

As reações foram conduzidas em um sistema reacional contendo balão de fundo redondo interligado a um condensador de refluxo de água visando capturar os possíveis

voláteis liberados no sistema reacional mergulhado em banho de água sob plataforma de aquecimento com agitação magnético modelo C-MAG HS.

Vale apenas ressaltar que as reações de transesterificação tiveram como parâmetro fixo: 40 ml de matéria-prima (óleo residual de soja), agitação magnética contínua 30 rpm, e duração de 60 minutos Qian *et al.*, 2013.

Por outro lado, variou-se a temperatura, razão molar álcool / óleo e percentual de catalisador. Na Tabela (2) são apresentadas as combinações dos valores reais das variáveis utilizadas nas sínteses dos biodieséis.

Tabela 2. Valores reais utilizados na síntese de biodiesel

Ensaio	Valores reais				
	Temp. (°C)	Razão molar A/O	Vol. Metanol (mL)	% cat *	Massa cat. (g)
1	48,1	4,82	26,14	1,01	0,3761
2	71,9	4,82	26,14	1,01	0,3761
3	48,1	10,18	55,21	1,01	0,3761
4	71,9	10,18	55,21	1,01	0,3761
5	48,1	4,82	26,16	2,49	0,9273
6	71,9	4,82	26,14	2,49	0,9273
7	48,1	10,18	55,21	2,49	0,9273
8	71,9	10,18	55,21	2,49	0,9273
9	40	7,5	40,68	1,75	0,6516
10	80	7,5	40,68	1,75	0,6516
11	60	3,0	16,27	1,75	0,6516
12	60	12	65,08	1,75	0,6516
13	60	7,5	40,68	0,50	0,1862
14	60	7,5	40,68	3,00	1,1172
15	60	7,5	40,68	1,75	0,6516
16	60	7,5	40,68	1,75	0,6516
17	60	7,5	40,68	1,75	0,6516

* A porcentagem do catalisador teve como base a massa inicial do óleo residual utilizado na reação.

Após o tempo de síntese, transferiu-se a mistura remanescente para um funil de separação, deixando-a repousar por 40 minutos em temperatura ambiente para que ocorresse a decantação (Ma e Hanna, 1999). As reações de transesterificação evidenciaram duas fases líquidas ao final do processo de decantação, sendo que a fase superior corresponde aos ésteres metílicos e a inferior, o glicerol e resíduos gerados no processo (Fadhil, *et al.*, 2012).

2.6 PURIFICAÇÃO DA MISTURA DE ÉSTERES PRODUZIDA

Lavou-se a mistura de ésteres remanescente com uma solução de ácido clorídrico 5% (v/v), tendo como base o volume da mistura de ésteres produzida, por 15 minutos em agitação constante de 25 rpm (Predojević, 2008). De acordo com Atadashi *et al.* (2011), os ácidos fosfórico, sulfúrico e clorídrico são os principais compostos utilizados na purificação do biodiesel, além da utilização de água destilada. Ambos os procedimentos visam a remoção das impurezas contidas na mistura de ésteres inicialmente obtidas.

Inicialmente, a mistura de ésteres foi tratada com uma solução ácida, e em seguida, sob temperatura de 50°C, diversas vezes com água destilada (utilizando o mesmo tempo e agitação padronizada na lavagem ácida). Este procedimento persistiu até a obtenção da água

residuária com pH neutro (pH 7) (Predojević, 2008; Atadashiet *al.*, 2011; Bhatti *et al.*, 2008). De acordo com Fadhil, *et al.* (2012), a utilização de tal método usando um volume excessivo de água com agitação suave tem como foco remover as impurezas, tais como: glicerol, metanol e a base (catalisador) que não reagiram. Esta técnica baseia-se na afinidade de compostos polares com a água (Manuale *et al.*, 2014).

2.7 ANÁLISE DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS

Para analisar os efeitos estimados entre as variáveis suas interações e significância sobre o rendimento das reações de transesterificação alcalina metílica de óleos residuais de sojanas respostas obtidas, utilizou-se o gráfico de Pareto.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Segundo Tenget *al.* (2014) a reação de transesterificação é significativamente afetada pelas condições em que a mesma é estabelecida, tais como: temperatura, tempo de reação, relação molar dos reagentes e solventes, além de impurezas.

Na Tabela 3 observa-se os valores de pH, volume final da mistura de ésteres e da água utilizada na purificação das misturas de ésteres respectivamente.

Tabela 3. Resultados obtidos após a transesterificação e a purificação da mistura de ésteres.

Ensaio	Acidez (mg KOH/g óleo)	pH das mistura de ésteres	Vol. das misturas de ésteres	Vol. Glicerol(mL)	pH da H ₂ O residuária	Vol. de H ₂ O residuária
1	1,101	6	33	21	7	5,6
2	1,375	6	29	24	7	5,3
3	1,651	6	6	43	7	2,5
4	1,375	6	6	37	7	7,45
5	1,371	6	18	34	7	3,1
6	1,465	-	-	-	-	-
7	1,509	6	23	42	7	7,15
8	1,741	7	12	59	7	10,6
9	1,830	7	27	31	7	17,7
10	1,831	7	16	43	7	16,1
11	1,922	7	19	27	7	17
12	1,922	7	4	34	7	11
13	2,014	6	31	27	7	11
14	1,829	-	-	-	-	-
15	2,190	6	18	41	7	9,35
16	2,104	6	19	41	7	9,15
17	1,732	7	19	38	7	8,6

Este estudo, evidenciou a dependência de alguns parâmetros de reação para a síntese de biodiesel, tais como temperatura, razão molar de álcool/óleo e concentração de catalisador para obtenção de uma ótima conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos.

Apesar do grande número de variáveis que afetam a transesterificação do óleo residual em biodiesel, constata-se a viabilidade da reação de transesterificação de óleos residuais sem equipamentos de controle e monitoramento mais sofisticados. Dessa forma visando estudar individualmente a associação bem como a interação de cada variável individualmente no sistema reacional utilizou-se do Diagrama de Pareto (Figura 1).

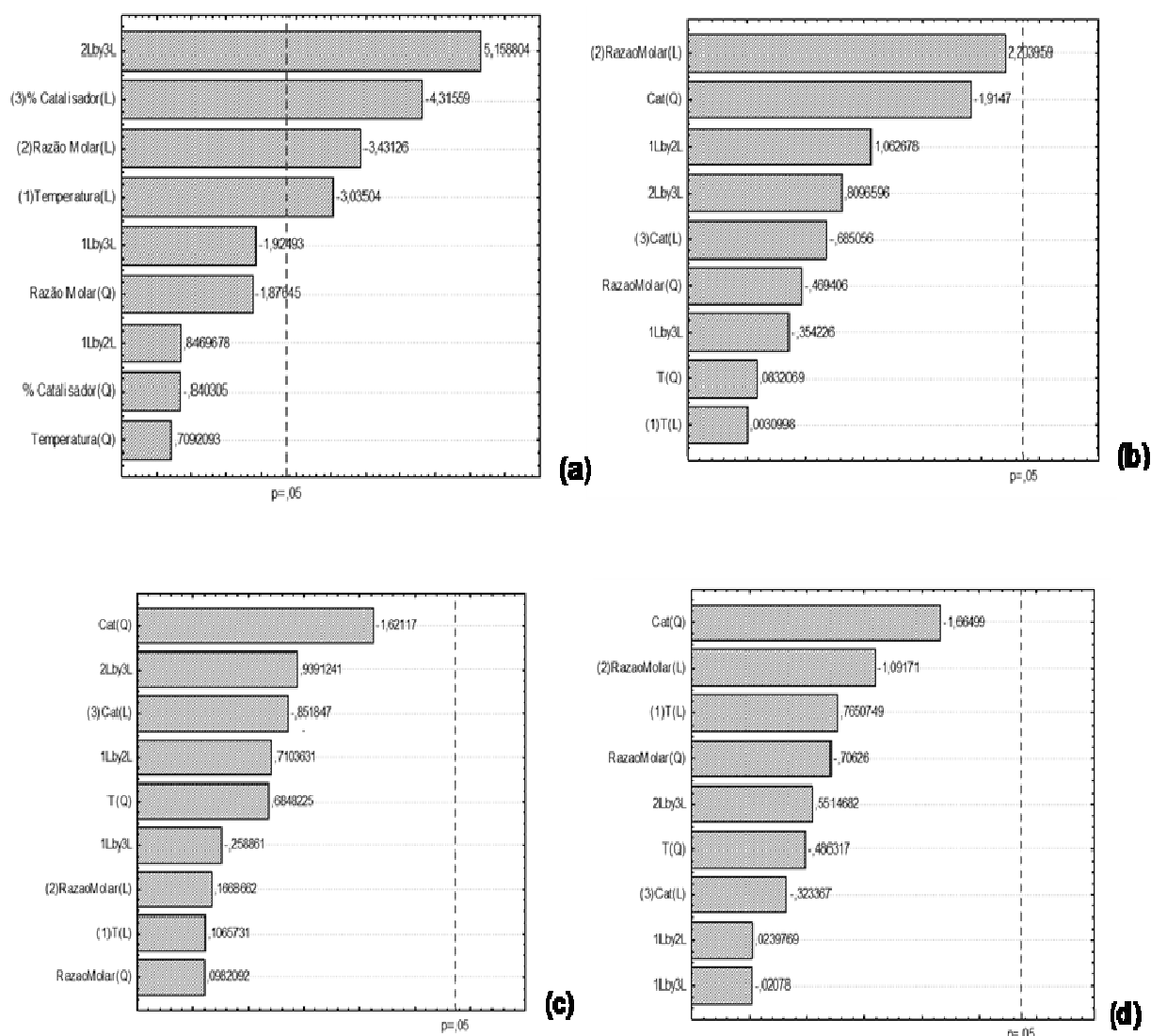


Figura 1.Gráfico de Pareto das variáveis utilizadas na síntese de biodiesel sendo: (a) volume de biodiesel produzido; (b) volume de glicerol produzido; (c) volume de água utilizada na purificação dos ésteres; (d) Índice de acidez do biodiesel.

Pela análise estatística apresentada na Figura (1), infere-se que tanto a quantidade de catalisador, como a razão molar e a temperatura, apresentaram significância para o volume de biodiesel produzido. Além disso, foi evidenciada a ordem de significância das variáveis no produto: razão molar, percentual de catalisador e a temperatura, respectivamente. O volume de glicerol produzido, a quantidade de água utilizada na purificação dos ésteres e o índice de acidez do biodiesel não foram afetados significativamente pelos parâmetros analisados.

Com o intuito de se obter resultados esclarecedores sobre a influência dos parâmetros de reação com relação ao volume final da mistura de ésteres produzida, plotou-se os gráficos das temperaturas, razões molares, massa do catalisador bem como gráficos comparativos entre o volume de óleo residual utilizado e a quantidade (em mL) da mistura de ésteres produzida, além de um comparativo gráfico entre o volume de metanol utilizado e o volume de glicerina gerada nas Figuras(2), (3), (4), (5), e (6), respectivamente.

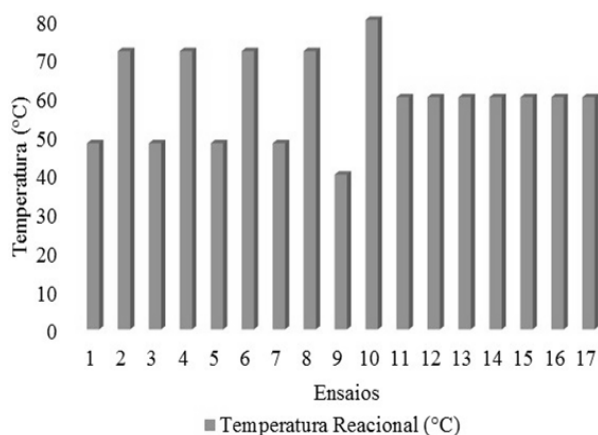


Figura 2. Temperaturas experimentais dos ensaios.

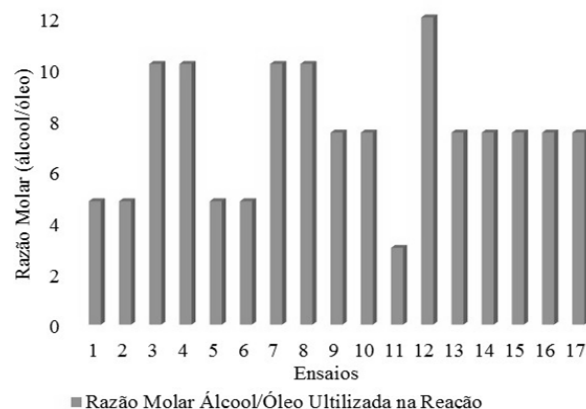


Figura 3. Razões molares utilizadas no meio reacional para síntese de ésteres.

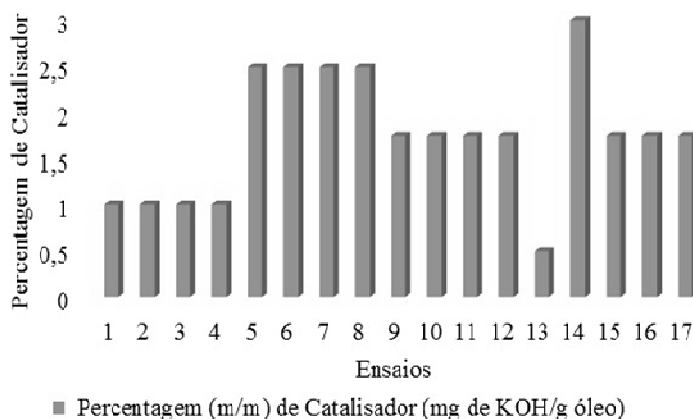


Figura 4. Percentagem mássica do catalisador utilizado na transesterificação dos óleos residuais.

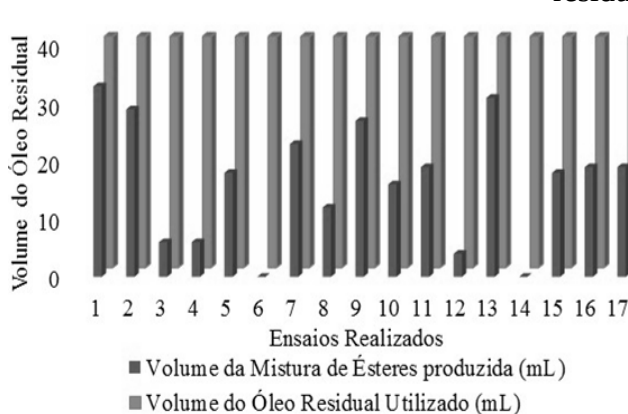


Figura 5. Comparação entre o volume do óleo residual utilizado com o volume da mistura de ésteres produzida.

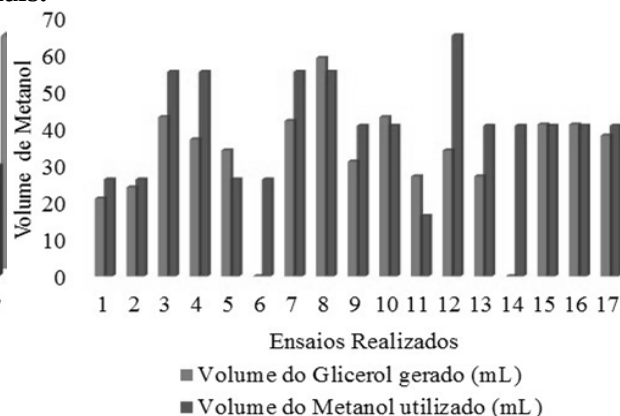


Figura 6. Comparação entre o volume de metanol utilizado com o volume de glicerina produzida.

Correlacionando-se os resultados obtidos nos experimentos, nota-se que no ensaio 1 (Figura 5) obteve-se o maior volume da mistura de ésteres produzida, 33 mL, o qual teve como parâmetros de reação uma temperatura fixa de 48,1°C, razão molar álcool/óleo de 4,82, e porcentagem de catalisador de 1,01 %.

Observa-se, também, que o referido experimento evidenciou o menor volume de glicerina gerada. Tal fato pode ser devido à utilização de uma razão molar álcool/óleo próxima da razão molar estequiométrica exigida pela reação de transesterificação (3:1), contribuindo para uma maior conversão das misturas do triglicerídeos em ésteres.

De acordo Lee e Saka (2010), para os métodos de catálise com ácido ou base

tradicionais, uma razão molar baixa, entre 4:1 e 6:1 metanol/triglicerídeo, é necessária para uma reação eficaz. Segundo os mesmos autores, no processo de síntese de biodiesel convencional, utilizando catalisadores alcalinos, o rendimento de ésteres metílicos aumenta com a razão molar entre metanol/óleo, sendo que as proporções ótimas para transesterificação estão entre 4,05 e 5, 67:1. Segundo os mesmos autores, razões molares inferiores a 4,05:1, em processo industrial, contribuem para uma reação incompleta entre os compostos. Por outro lado, quando esse parâmetro é superior a 5, 67:1, a mistura da reação (glicerol e metanol) gerada torna-se difícil separar, pois ocorre o aumento da solubilidade do glicerol na fase de éster (Lee e Saka, 2010). Sendo assim, uma proporção molar de 6:1 é normalmente utilizada em processos industriais para se obter um rendimento de ésteres superiores a 98% (Lôbo *et al.*, 2009).

Em contra partida, o ensaio 2, tendo a mesma razão molar álcool/óleo, mesmo percentual de catalisador e mesmo tempo de reação que o ensaio 1, porém, uma maior temperatura de reação (71,9°C), evidenciou um menor volume da mistura de ésteres em comparação ao ensaio 1, com os volumes de 33 e 29 mL respectivamente. Esse menor volume obtido no ensaio 2 pode ser decorrente da temperatura de reação ser superior a temperatura do ponto de ebulição do álcool utilizado (metanol de 64,9°C), contribuindo, dessa forma para a remoção do metanol na forma de vapores do sistema de reação, dificultando a troca mássica entre o álcool, catalisador e triglicerídeo, e interferindo negativamente na velocidade da reação, levando a uma ineficiência na conversão dos triácilglicerídios em ésteres.

Em conformidade com Freedman *et al.*, (1984), a temperatura influencia diretamente a taxa de conversão, bem como no rendimento da reação de transesterificação. Sendo até possível alcançar uma conversão satisfatória através da transesterificação alcalina em temperaturas ambiente, porém necessitando-se de um período maior de reação (Agarwal, 2007).

Os ensaios 3 e 4 tiveram o mesmo volume de mistura de ésteres (6 mL). Porém, foram obtidos volumes distintos de glicerol, 43 e 37 mL, respectivamente. Este fato, pode estar relacionado à diferença de temperatura entre os dois ensaios bem como ao índice de acidez, 1,651 e 1,375 mg KOH/g de óleo.

De acordo com Araújo *et al.* (2013) o teor de ácidos graxos livres tem efeitos negativos consideráveis sobre a reação de transesterificação, uma vez que uma elevada acidez favorece reações secundárias dos triglicerídeos, formando emulsões (saponificação). Estas reações podem dificultar a separação do biodiesel a partir da fração de glicerina (Canakci, 2007).

Por outro lado, nos ensaios 6 e 14 não ocorreu a separação de fase da mistura resultante, após o tempo de reação seguido do processo de decantação.

Tal fato pode ser justificado em decorrência das elevadas porcentagens de catalisador no sistema de reação (2,49 e 3%, respectivamente). Uma concentração de catalisador em excesso reduz a conversão do processo, gerando maior volume de sabão (Leung, *et al.*, 2010).

De acordo com os mesmos autores, geralmente um rendimento ótimo é obtido em termos de conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos quando a concentração do catalisador (NaOH), for no máximo 1,5 % (em massa). Comparando-se os ensaios 7 e 8, os quais se diferenciam apenas na temperatura, 48,1 e 71,9°C, respectivamente, nota-se que no ensaio 7 obteve-se um maior volume final da mistura de ésteres (23 mL), e conseqüentemente um menor volume de glicerina (42 mL), quando comparado ao ensaio 8, no qual foram obtidos 12 mL da mistura de ésteres e 59 mL de glicerina.

Tal fato evidencia que temperatura reacionais medianas, mesmo em meio com elevado percentual de catalisador e alta razão molar, mostrou uma significativa diferença no volume final da mistura de ésteres produzido. Esta relação foi também comprovada por Fadhil e Ali, (2013).

No ensaio 12, o qual utilizou-se um maior volume de metanol no meio, obteve-se

apenas 4 mL da mistura de ésteres, indicando que altos teores de álcool também podem interferir no processo, como mostrado no estudo de Lee e Saka (2010).

Segundo os mesmos autores, uma alta razão molar álcool/óleo interfere na separação do glicerol, visto que uma parte do glicerol permanece na fase de biodiesel devido a um aumento da solubilidade de glicerol na fase de éster. Uma vez que a presença de um elevado volume de álcool em solução de glicerol éster, contribui para o deslocamento do equilíbrio reacional para o lado dos reagentes, baixando o rendimento de ésteres. Tal fato possivelmente devido ao fato da maior interação molecular (polaridade) de metanol, com grupo hidroxila polar presente na glicerina, interação essa que funciona como um emulsionante o que dificulta o processo de decantação por gravidade (Rashid e Anwar, 2008). À vista disto, de acordo com os últimos autores citados, os melhores na síntese de biodiesel via transesterificação metálica alcalina utilizando uma razão molar / metanol óleo de 6:1.

4 CONCLUSÃO

A produção de biodiesel a partir de óleos residuais pode ser afetada diretamente pela massa de catalisador utilizada, razão molar álcool / óleo e temperatura estabelecida na reação de transesterificação alcalina interferindo diretamente no volume final da mistura de ésteres produzida. Porém, entre esses parâmetros estudados, a massa do catalisador teve uma interferência mais significativa, considerando-se o volume final da mistura de ésteres produzida, seguida das variáveis razão molar álcool/ óleo e temperatura.

REFERÊNCIAS

- AGARWAL, A. K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, 33:233-271, 2007.
- 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*, 27:445-452, 2013.
- ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K. & AZIZ, A. A. Biodiesel separation and purification: A review. *Renewable Energy*, 36:437-443, 2011.
- AZCAN, N. & YILMAZ, O. Microwave assisted transesterification of waste frying oil and concentrate methyl ester content of biodiesel by molecular distillation. *Fuel*, 104:614-619, 2013.
- BHATTI, H. N.; HANIF, M. A.; QASIM, M. & ATA-UR-REHMAN. Biodiesel production from waste tallow. *Fuel*, 87: 2961-2966, 2008.
- CANAKCI, M. The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. *Bioresource Technology*, 98:183-190, 2007.
- CHAI, M.; TU, Q.; LU, M. & YANG, Y. J. Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production, from laboratory to industry. *Fuel Processing Technology*, 125:106-113, 2014.
- CHRISTOFF, P. Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial: Estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense. 2006. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de área Desenvolvimento de Tecnologia, Instituto de Tecnologia Para O Desenvolvimento – LACTEC e Instituto de Engenharia do Paraná, Curitiba, 2006.
- CUSTÓDIO, T. N.; MORAIS, A.R. & MUNIZ, J.A. Superfície de resposta em experimento com parcelas subdivididas. *Ciênc. Agrotec.* v. 24, n. 4, p.1008-1023, out/dez 2000.
- DEMIRBAS, A. Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. *Energy Conversion and Management*, 50(4):923-927, 2009^b.
- DEMIRBAS, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy*, 35:4661-4670, 2007.

- DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, 50:14-34, 2009^a.
- EZEBOR, F. KHAIRUDDEAN, M.; ABDULLAH, A. Z. & BOEY, P. L. Esterification of oily-FFA Esterification of oily-FFA and transesterification of high FFA waste oils using novel palm trunk and bagasse-derived catalysts. *Energy Conversion and Management*, 88:1143-1150, 2014.
- FADHIL, A. B. & ALI, L. H. Alkaline-catalyzed transesterification of *Silurus triostegus* Heckel fish oil: Optimization of transesterification parameters. *Renewable Energy*, 60:481-488, 2013.
- FADHIL, A. B.; DHEYAB, M. M. & ABDUL-QADER, A. Y. Purification of biodiesel using activated carbons produced from spent tea waste. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 11:45-49, 2012.
- FELIZARDO, P.; CORREIA, M. J. N.; RAPOSO, I.; MENDES, J. F.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J. M. Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste Management*, 26:487-494, 2006.
- FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H. & MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 61(10):1638-1643, 1984.
- GHOREISHI, S. M. & MOEIN, P. Biodiesel synthesis from waste vegetable oil via transesterification reaction in supercritical methanol. *The Journal of Supercritical Fluids*, 76: 24-31, 2013.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos. 3. ed. São Paulo: Imesp, 1985. p.245-246.
- KANSEDO, J.; LEE, K. T. & BHATIA, S. Cerbera odollam (sea mango) oil as a promising non-edible feedstock for biodiesel production. *Fuel*, 88(6):1148-1150, 2009.
- KOUZU, M. & HIDAKA, J. Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review. *Fuel*, 93:1-12, 2012.
- LEE, J. & SAKA, S. Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies. *Bioresource Technology*, 101:7191-7200, 2010.
- LEUNG, D. Y.C.; WU, X. & LEUNG, M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, 87:1083-1095, 2010.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. & CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Quim. Nova*, 32(6):1596-1608, 2009.
- MA, F. & HANNA, A. M. Biodiesel production: a review1. *Bioresource Technology*, 70: 1-15, 1999.
- MANUALE, D. L.; GRECO, E.; CLEMENTZ, A.; TORRES, G. C.; VERA, C. R. & YORI, J. C. BIODIESEL purification in one single stage using silica as adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 256:372-379, 2014.
- NURFITRIA, I. Potential of feedstock and catalysts from waste in biodiesel preparation: A review. *Energy Conversion and Management*, 74:395-402, 2013.
- OMAR, W. N. N. W. & AMIN, N. A. S. Optimization of heterogeneous biodiesel production from waste cooking palm oil via response surface methodology. *Biomass and Bioenergy*, 35: 1329-1338, 2011.
- PREDOJEVIĆ, Z. J. The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps. *Fuel*, 87:3522-3528, 2008.
- QIAN, J.; YANG, Q.; SUN, F.; HE, M.; CHEN, Q.; YUN, Z. & QIN, L. Cogeneration of biodiesel and nontoxic rapeseed meal from rapeseed through in-situ alkaline transesterification. *Bioresource Technology*, 128:8-13, 2013.
- RASHID, U. & ANWAR, F. Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil. *Fuel*, 87:265-273, 2008.
- SCHLEICHER, T.; WERKMEISTER, R.; RUSS, W. & MEYER-PITTROFF, R.

Microbiological stability of biodiesel-diesel mixtures. *Bioresource Technology*, 100:724-730, 2009.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B. & UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. *Fuel*, 87:2355-2373, 2008.

TENG, W. K.; NGOH, G. C.; YUSOFF, R. & AROUA, M. K. A review on the performance of glycerol carbonate production via catalytic transesterification: Effects of influencing parameters. *Energy Conversion and Management*, 88:484-497, 2014.

XIE, W. & ZHAO, L. Production of biodiesel by transesterification of soybean oil using calcium supported tin oxides as heterogeneous catalysts. *Energy Conversion and Management*, 76:55-62, 2013.

XIE, W.; PENG, H. & CHEN, L. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 300:67-74, 2006.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M.; MCLEAN, D. D. & KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, 89(1): 1-16, 2003.