

Área: Sustentabilidade | Tema: Operações, Cadeia de Suprimento e Logística Sustentáveis

**PRODUÇÃO CONTÍNUA DE EMAG A PARTIR DE DDOS E ACETATO DE METILA EM CONDIÇÕES
PRESSURIZADAS CATALISADA POR γ -ALUMINA**

**CONTINUOUS PRODUCTION OF EMAG FROM DDOS AND METHYL ACETATE IN PRESSURIZED
CONDITIONS CATALYED BY γ -ALUMINA**

Luiz Jardel Visioli, Ana Luiza Barrachini Nunes, Liara Jalime Vernier, Mariana Albarello e Fernanda

Castilhos

RESUMO

Recentemente, pesquisadores estão tentando descobrir fontes mais limpas de energia para o setor de transportes, originárias de fontes de energia renováveis que atenderão a demanda de energia e o meio ambiente em crise. Entre as fontes de energia renováveis, o biodiesel é considerado o combustível mais limpo viável em todo o mundo. O destilado da desodorização do óleo de soja (DDOS) é um dos subprodutos gerados pelo processo de refino do óleo de soja. A presença em altas concentrações de ácidos graxos livres e triacilgliceróis tornam o DDOS atrativo para a produção de ésteres. Além disso, o baixo valor associado ao resíduo o torna competitivo para ser utilizado na produção de biodiesel evitando assim a competição por terras aráveis entre o setor alimentício e de biocombustíveis. O principal objetivo deste trabalho é o estudo do processo de produção de Éster Metílico de Ácido Graxo (EMAG) e Triacetina (TA) a partir do DDOS com acetato de metila (MA), utilizando γ -alumina como catalisador heterogêneo. Experimentos foram realizados em reator tubular para avaliação da influência das variáveis temperatura e razão mássica de acetato de metila para DDOS na reação, e determinação de uma melhor condição reacional. O uso de catalisador heterogêneo γ -alumina favoreceu a produção de EMAG. Dados experimentais indicaram que a temperatura tem forte influência na produção de ésteres e TA na presença de catalisador. Foi possível atingir um rendimento de ésteres de 64,96% com tempo de residência de 10 min a 300 °C, a 9 MPa e razão mássica de MA:DDOS de 1,5:1, comprovando um bom aproveitamento energético desse resíduo.

Palavras-Chave: Reator contínuo. Biodiesel. Resíduo. Catalisador heterogêneo

ABSTRACT

Recently, researchers are trying to discover cleaner sources of energy for the transport sector, originating from renewable energy sources that will support energy and the environment in crisis. Among renewable energy sources, biodiesel is considered the cleanest viable fuel in the world. The soybean oil deodorizer distillate (SODD) is one of the by-products generated by the soy oil refining process. The presence in high concentrations of free fatty acids and triacylglycerols makes SODD attractive for the production of esters. In addition, the low value associated with the waste makes it competitive to be used in the production of biodiesel, thus avoiding competition for arable land between the food and biofuels sector. The main objective of this work is to study the production process of Fatty Acid Methyl Ester (FAME) and Triacetin (TA) from SODD with methyl acetate (MA), using γ -alumina as a heterogeneous catalyst. Experiments were carried out in a tubular reactor to evaluate the influence of the variables temperature and mass ratio of methyl acetate to SODD in the reaction, and to determine a better reaction condition. The use of heterogeneous γ -alumina catalyst favored the production of FAME. Experimental data indicated that temperature has a strong influence on the production of esters and TA in the presence of catalyst. It was possible to achieve an esters yield of 64.96% with a residence time of 10 minutes at 300 °C, at 9 MPa and a mass ratio of MA: SODD of 1.5: 1, proving a good energy use of this residue.

Keywords: Continuous reactor. Biodiesel. Residue. Heterogeneous catalyst

PRODUÇÃO CONTÍNUA DE EMAG A PARTIR DE DDOS E ACETATO DE METILA EM CONDIÇÕES PRESSURIZADAS CATALISADA POR γ -ALUMINA

1 REVISÃO DE LITERATURA

O aumento contínuo da população mundial, a rápida industrialização, a urbanização e o crescimento econômico geram uma crescente demanda de energia e forçam ao aumento do consumo de combustível fóssil. Emissões contínuas da queima de combustível fóssil criam a necessidade de encontrar o substituto adequado e sustentável para os combustíveis fósseis (SINGH et al., 2019).

Pesquisadores buscam descobrir fontes mais limpas de energia para o setor de transporte, oriundo de fonte de energia renovável que atenderá a energia e o meio ambiente em crise. Entre as fontes de energia renováveis, o biodiesel é considerado o combustível mais limpo e viável em todo o mundo (MAHMUDUL et al., 2017).

O biodiesel é o produto da reação de um triglicerídeo ou ácido graxo (óleo vegetal ou gordura animal) e um reagente, na presença ou não de um catalisador, sendo denominado de ésteres de ácido graxos, podendo ser usado como combustível de motores diesel sem a necessidade de alterações no mesmo (DEMIRBAŞ, 2002).

De acordo com o relatório de 2012 da CCCAE (Conselho Consultivo de Ciências das Academias Europeias), o biodiesel costuma ser classificado como de primeira, segunda e terceira geração que se baseia principalmente na origem do biodiesel, e há o biodiesel de quarta geração extraído de ferramentas biológicas feitas pelo homem que está em fases iniciais de pesquisa. (SINGH et al., 2019)

Biodiesel de primeira geração pode ser produzido a partir de matérias-primas comestíveis como óleo de soja, óleo de colza, óleo de coco, óleo de milho, óleo de palma, óleo de arroz, etc. (MAHMUDUL et al., 2017). Já a segunda geração representa as matérias-primas não comestíveis, como óleo de pinhão manso, óleo de rícino (mamona), óleos residuais e as gorduras animais, que são subprodutos de indústrias alimentícias e uma possível fonte de matéria-prima para a produção de biocombustíveis, principalmente por possuírem menores custos. O alto grau de saturação dessas gorduras contribui para que os ésteres produzidos apresentem excelentes propriedades combustíveis como poder calorífico, número de cetano e resistência a oxidação (MITTELBAACH, 2012). A terceira geração é composta pelo biodiesel produzido a partir de microalgas. Estas podem se desenvolver em diversas condições ambientais e são largamente disponíveis, minimizando, dessa forma, a competitividade com oleaginosas comestíveis (GALADIMA; MURAZA, 2014).

1.1 DESTILADO DA DESODORIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

O destilado da desodorização do óleo de soja (DDOS) é um dos sub-produtos gerados pelo processo de refino do óleo de soja. Este resíduo contém elevado teor de ácidos graxos livres (entre 3 e 60%) e triacilgliceróis, além de tocoferóis e esteróis (YIN et al., 2015). A presença em altas concentrações de AGLs e triacilgliceróis tornam o DDOS atrativo para a produção de ésteres. Além disso, o baixo valor associado ao resíduo o torna competitivo para ser utilizado na produção de biodiesel evitando assim a competição por terras aráveis entre o setor alimentício e de biocombustíveis (DU; WANG; LIU, 2007).

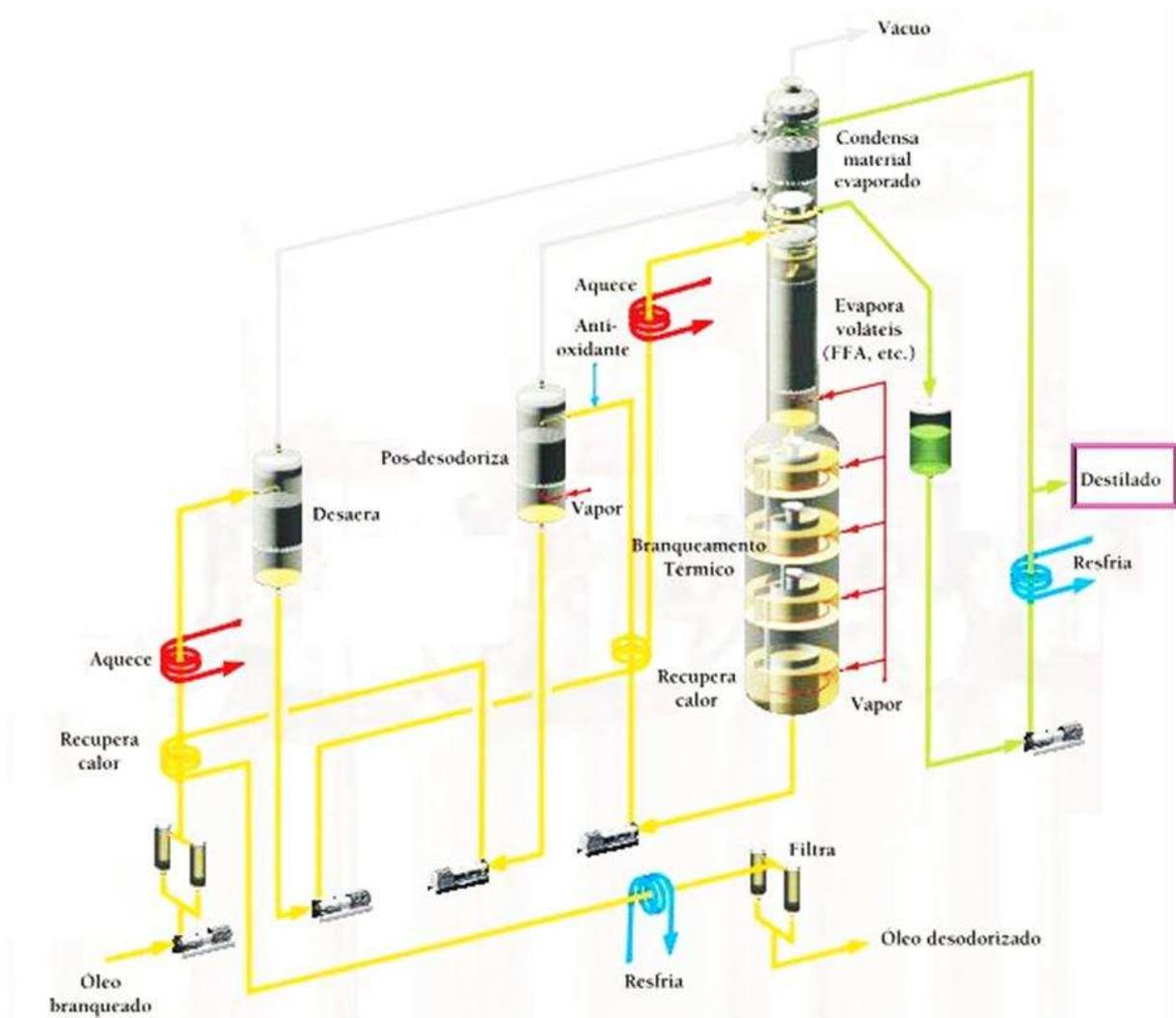
O óleo de soja refinado passa por duas etapas principais para sua obtenção, a produção de óleo bruto (que tem como resíduo o farelo) e o refino do óleo bruto produzido. Para a obtenção do óleo bruto fazem parte do processo as fases de armazenamento e preparação dos grãos da oleaginosa e a extração. O óleo de soja bruto, composto majoritariamente por triglicerídeos, contém também outros compostos. A etapa de refino visa remover esses

componentes adicionais para garantir o padrão de qualidade do óleo. O refino é composto por degomagem, neutralização, lavagem, clarificação e desodorização (D'ARCE, 2006).

Na degomagem são removidos do óleo bruto as proteínas, as substâncias coloidais e os fosfolípidos (FRÉ, 2009). O óleo degomado é submetido à reação de neutralização dos ácidos graxos livres com solução aquosa de álcalis. Os ácidos graxos neutralizados transformam-se em sabões. Os sabões e a maioria do material não oleoso incorporado ao sistema são separados do óleo por lavagens e centrifugação e denominados de borra (FRÉ, 2009). A borra pode ser comercializada para saboarias ou para indústrias químicas (D'ARCE, 2006). Após, o óleo é lavado e clarificado para retirada de substâncias que lhe atribuem coloração indesejável (MANDARINO; HIRAKURI; ROESSING, 2015).

A desodorização, última etapa do refino, Figura 1, visa à remoção dos sabores e odores indesejáveis pelo arraste de vapor a alta temperatura e sob vácuo, depois do resfriamento o óleo é armazenado em tanques e o material arrastado e condensado para fora do desodorizador é comercializado sob o nome de DDOS (destilado da desodorização de óleo de soja).

Figura 1 – Processo de desodorização do óleo de soja e geração do resíduo DDOS



Fonte: (CROWN IRON WORKS COMPANY, 2008)

1.2 PROCESSO PRODUTIVO DO BIODIESEL

A rota mais utilizada para a produção de biodiesel, a transesterificação, consiste na reação entre triacilglicerídeo e álcool de cadeia curta, produzindo glicerol como subproduto (ILHAM; SAKA, 2012). Além disso, a produção do glicerol associada ao biodiesel é de aproximadamente 10% de glicerol em relação à massa de biodiesel. Assim, o glicerol deve ser considerado um importante subproduto na indústria deste biocombustível (LEONETI; ARAGÃO-LEONETI; DE OLIVEIRA, 2012). Com o aumento na produção do biodiesel, que vem ocorrendo nos últimos anos, elevou-se a produção de glicerol e com isso, o valor de mercado deste coproduto foi reduzido, tornando seu processo de purificação economicamente inviável (ILHAM; SAKA, 2012).

Neste cenário tornam-se necessárias rotas alternativas de produção para o biodiesel, nas quais não seja produzido glicerol. Uma destas rotas utiliza o acetato de metila (AM) como receptor de acila na reação (XU et al., 2003). A síntese do biodiesel envolvendo AM, também conhecida como interesterificação, produz, além dos ésteres dos ácidos graxos, a triacetina como produto da reação (XU; DU; LIU, 2005). A triacetina possui aplicação industrial, principalmente como agente plastificante e agente gelatinizante na indústria de polímeros e explosivos podendo também ser utilizada como aditivo em produtos da indústria farmacêutica e de cosméticos. Além disso, a principal vantagem da produção da mesma, em substituição ao glicerol, é sua possibilidade de atuar como aditivo em combustíveis e, portanto, aditivo ao próprio biodiesel produzido, facilitando e até eliminando o processo de separação e melhorando algumas de suas propriedades (ponto de congelamento e o ponto de fluidez) (CASAS et al., 2010; CORNEJO et al., 2017; GARCÍA et al., 2008). A reação entre o AM e o triacilglicerol (TAG) ou ácidos graxos livres (AGLs) pode ocorrer através de processos catalíticos, enzimáticos ou em condições pressurizadas.

O uso de catalisadores químicos heterogêneos é uma importante alternativa para a produção do biodiesel. A principal vantagem deste tipo de catalisador é a sua separação do meio reacional, além de dispensar a etapa de neutralização no fim do processo, necessária quando são empregados catalisadores homogêneos alcalinos (ARANDA et al., 2009). Os catalisadores heterogêneos com atividade ácida, assim como os catalisadores homogêneos ácidos, podem catalisar a reação envolvendo triacilglicerídeos e ácidos graxos livres, permitindo aplicação de óleos e gorduras com elevada acidez para a produção de biodiesel (MANSIR et al., 2017). Foi proposta por Saka & Isayama, (2009) a reação de interesterificação com AM em condições pressurizadas (sub-ou supercríticas). O uso destas condições no meio reacional tornou possível obter biodiesel em menores tempos de reação e sem a utilização de catalisadores. No entanto, o uso de temperaturas e pressões elevadas pode gerar decomposição dos produtos da reação, reduzindo a qualidade do biocombustível produzido (DONÁ et al., 2013), além do custo associado a manter estas condições no meio reacional. Embora o processo supercrítico seja eficiente na transesterificação na ausência de catalisadores, o processo é altamente intensivo em energia e caro, pois são necessários reatores resistentes a altas temperaturas e pressões. Portanto, o uso de catalisadores adequados em condições supercríticas pode levar a uma melhoria na produção de biodiesel (KARMAKAR; HALDER, 2019).

2 OBJETIVO

O principal objetivo deste trabalho foi o estudo do processo de produção de ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) a partir do DDOS com acetato de metila, utilizando γ -alumina como catalisador heterogêneo. Experimentos foram realizados em reator tubular para

avaliação da influência das variáveis temperatura e razão mássica de acetato de metila para DDOS na reação, e determinação de uma melhor condição reacional.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Para as reações de interesterificação foram utilizados acetato de metila (ReagentPlus®, 99%) da Sigma-Aldrich e destilado da desodorização de óleo de soja, previamente filtrado, doado pela CAMERA, RS, Brasil. A determinação da umidade do DDOS ($0,23 \pm 0,01\%$) foi realizada através da técnica de Karl Fischer. A convertibilidade do DDOS ($48,0 \pm 0,9\%$) foi mensurada através de método adaptado de Gonzales et al. (2013) e seu teor de ácidos graxos livres ($41,10 \pm 0,07\%$) foi analisado por titulação conforme o método AOCS Ca 5a-40.

3.2 PREPARO DO CATALISADOR

NaOH e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) foram empregados na síntese da pseudoboemita, através dos processo de hidrólise e precipitação, similar ao reportado por Visioli, Castilhos e Silva (2019). O material resultante foi seco durante 20 h a $100\text{ }^\circ\text{C}$ (ROS et al., 2013; VISIOLI; CASTILHOS; SILVA, 2019).

Para a obtenção de partículas padronizadas de catalisador, as finas partículas de pseudoboemita obtidas anteriormente foram classificadas, para se utilizar aquelas com diâmetro inferior a $300\text{ }\mu\text{m}$ (mesh 50). As mesmas foram hidratadas, utilizando a própria pasta de pseudoboemita obtida anteriormente ao processo de secagem, até ser possível observar a presença de umidade externa às partículas.

O material obtido foi acomodado no pastilhador e prensado, em prensa hidráulica, possibilitando a obtenção de pastilhas cilíndricas de aproximadamente 3 mm, utilizando pastilhador em aço inox. Posteriormente as pastilhas foram trituradas para formarem-se grânulos de tamanho próximo ao desejado. As partículas nas granulometria desejada foram calcinadas em mufla, a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 horas, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, a fim de se obter a fase γ -alumina.

3.3 APARATO EXPERIMENTAL

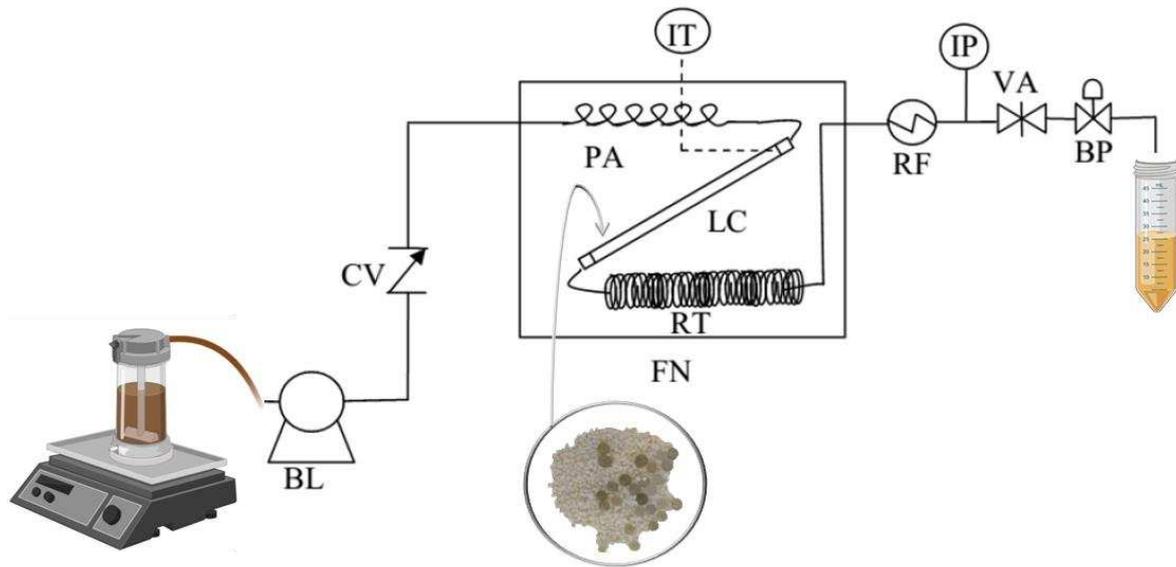
O sistema experimental utilizado foi adaptado do módulo experimental construído por Visioli et al. (2018). A Figura 2 apresenta um diagrama esquemático desse aparato. A mistura reacional com razão mássica de acetato de metila para DDOS previamente definida foi mantida sob agitação, com agitador magnético. O fluxo de alimentação da mistura reacional ao reator foi mantido constante pela bomba (BL) (Shimadzu, LC- 20AT), independentemente de variações de pressão no sistema, e a válvula de retenção de retorno (CV) impediu que a mistura reacional já introduzida no reator retornasse para a bomba.

A zona de pré-aquecimento (PA), o leito catalítico (LC) e o reator tubular (RT) encontravam-se dentro do forno de aquecimento (FN) e, portanto, a temperatura da reação foi mantida durante todo o processo. O controle da temperatura foi realizado através do monitoramento da leitura indicada por dois termopares instalados, um no início do leito fixo e o outro no meio do reator tubular.

O leito fixo foi preenchido com pérolas de vidro e 2 g de catalisador γ -alumina. A seção do reator tubular após o leito catalítico teve o objetivo de prolongar o tempo de

residência da mistura reacional no reator. Com o intuito de reduzir a temperatura da mistura reacional a valores próximos a temperatura ambiente, interrompendo a reação e possibilitando a retirada de amostras, estava a seção de refrigeração (RF) após a saída do forno. O indicador de pressão (IP) (Record 0-400 kg_f/cm²) acoplado após a seção de refrigeração indicou a pressão na saída do sistema, facilitando a observação da perda de carga devido a uma possível obstrução na tubulação. A válvula agulha (VA) (Autoclave Engineers 10V2071) servia para controlar a vazão de saída do reator e, portanto, a pressão do sistema reacional. A válvula de redução da pressão (BP) (Swagelok KPB1S0A415P20000) permitia que as amostras fossem coletadas na saída do sistema a pressão atmosférica sem que todo sistema fosse depressurizado.

Figura 2 – Diagrama ilustrativo do módulo reacional



Fonte: autores.

3.3.1 Procedimento experimental

Inicialmente o forno do reator era aquecido e iniciava-se o fluxo de AM no sistema, para evitar deposições de sólidos. Ao ser atingido um patamar de temperatura próximo ao desejado para a reação, iniciava-se a passagem da mistura reacional (vazão de 3,5 mL/min), já na razão mássica MA:DDOS desejada. Após o preenchimento de todo o volume do reator pela mistura reacional, iniciava-se a pressurização do sistema até a pressão de 9 MPa.

A mistura reacional atravessava a zona de pré-aquecimento, o leito catalítico e a zona do reator tubular sem catalisador antes de ser resfriada e depressurizada até condições ambiente. A pressão do sistema era controlada continuamente durante os experimentos através do ajuste combinado da perda de carga gerada pelas válvulas BP e VA. As amostras foram coletadas após passados três tempos de residência, de forma a se ter maior garantia de que a amostra coletada estava submetida às condições desejadas durante o trajeto no reator tubular. O tempo de residência foi determinado através da vazão de escoamento da mistura reacional.

Os valores das variáveis de reação foram definidos em função dos trabalhos encontrados na literatura científica. A Tabela 1 mostra as condições experimentais dos experimentos realizados.

Tabela 1 – Condições experimentais

Experimento	Temperatura (°C)	Razão mássica MA:DDOS
1	270	1,5:1
2	300	1,5:1
3	270	4,5:1
4	300	4,5:1

Fonte: autores.

3.4 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE EMAG

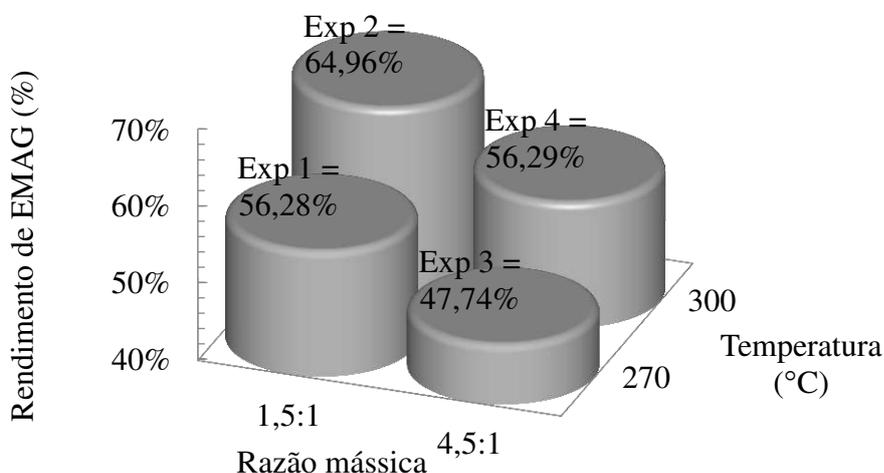
A quantificação do teor de EMAG foi realizada por análise cromatográfica pelo método do padrão interno no cromatógrafo a gás GCMS-QP2010 (Shimadzu), conforme reportado em trabalho prévio (RIBEIRO et al., 2018). Para determinação do rendimento em EMAG foi utilizado o resultado obtido para a convertibilidade do DDOS como o máximo possível, uma vez que o DDOS apresenta compostos não conversíveis em ésteres alquílicos. Os resultados foram apresentados como fração da convertibilidade.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 mostra os rendimentos de EMAG obtidos por análise cromatográfica para as reações conduzidas a 270 °C e 300 °C, com variação da razão mássica de MA: DDOS, com o tempo de residência de 10 minutos, e pressão de 9 MPa. A Figura 4 mostra os teores de TA obtidos por análise cromatográfica nas mesmas condições.

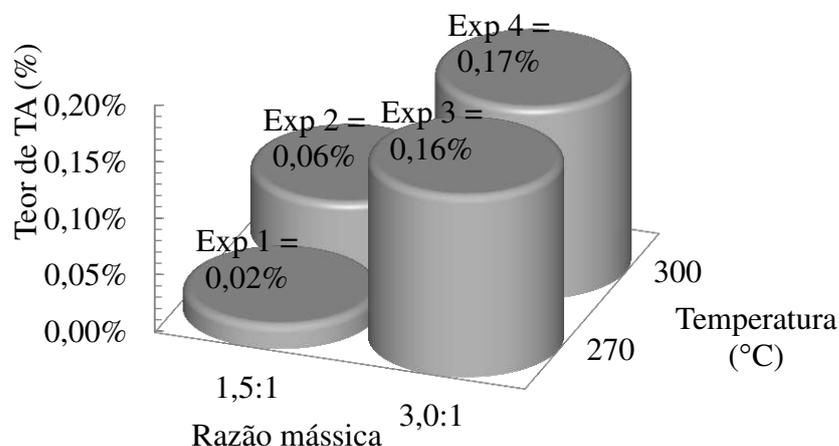
Pode-se perceber que o aumento da temperatura reacional foi benéfico, aumentando o rendimento de ésteres. Considerando a temperatura de 270 °C numa razão mássica de MA:DDOS de 1,5:1 obteve-se rendimento de 56,8% de EMAG, enquanto que na mesma razão e temperatura de 300 °C o rendimento foi de aproximadamente 65%. O mesmo comportamento foi observado na razão mássica de MA:DDOS de 4,5:1, em 270 °C obteve-se 47,71% de EMAG enquanto a 300 °C obteve-se 56,29%.

Figura 3 – Rendimento de EMAG obtido no tempo de residência de 10 min e pressão de 9 MPa



Fonte: autores.

Figura 4 – Teor de TA obtido no tempo de residência de 10 min e pressão de 9 MPa



Fonte: autores.

O teor de triacetina obtido também sofreu influência positiva do aumento da temperatura, considerando a razão mássica de MA:DDOS de 1,5:1 com o aumento da temperatura houve aumento de 0,02% para 0,06%, e na maior razão, o aumento foi de 0,16% para 0,17%.

Farobie e Matsumura (2017) avaliaram diversas pesquisas envolvendo reações de acetato de metila e óleos variados, e perceberam que os rendimentos de EMAG aumentaram com o aumento da temperatura de 300 °C para 380 °C, devido ao fato de que a temperatura de reação mais alta resultaria em taxas de reação mais altas, que eventualmente corresponderiam a rendimentos mais altos de EMAG. No entanto, em alguns casos, particularmente em temperaturas acima de 338 °C, o rendimento do biodiesel foi inicialmente aumentado em certa medida, mas diminuiu ao longo de um tempo de reação prolongado.

Doná et al. (2013) obtiveram 44% de biodiesel a partir de óleo de soja contendo 0,2% de ácidos graxos a 350 °C e 45 min, e até 83% de biodiesel foi obtido a partir de óleo de macaúba contendo 79,24% de ácidos graxos a 325 °C e 45 min com o uso acetato de metila supercrítico, com proporção de massa de óleo para acetato de metila de 1:5 sob 20 MPa em reator tubular com leito compactado. A decomposição de ácidos graxos originados do óleo de soja e óleo de macaúba a 350 °C e 325 °C foram 48% e 17%, respectivamente.

Neste trabalho mediante o uso de catalisadores foi possível o emprego de temperaturas inferiores às das pesquisas que envolvam simplesmente o emprego o estado supercrítico, dessa forma evita-se a demasiada degradação dos produtos.

Avaliando-se o uso de razões mássicas diferentes de MA: DDOS percebe-se que o aumento da razão influenciou negativamente o rendimento de EMAG, nas duas temperaturas avaliadas. Este comportamento pode estar associado ao fato de que o aumento de MA disponível favorece a formação de produtos devido ao deslocamento do equilíbrio da reação, ao mesmo tempo este excesso de reagente causa diluição do meio reacional causando redução nas taxas de reação. Efeito similar foi reportado anteriormente na literatura por Goembira; Saka (2013); Tan; Lee; Mohamed (2010, 2011) para reação de produção de biodiesel utilizando MA em condições supercríticas. Já a formação de TA foi beneficiada pelo aumento da razão de MA:DDOS, uma vez que a TA é formada mediante a reação dos triglicerídeos do

DDOS, talvez o aumento da razão favoreça a reação destes componentes e não a reação dos ácidos graxos livres.

Visioli; Castilhos e Silva (2019) observaram em reação similar, utilizando óleo com elevada acidez, MA e catalisador heterogêneo, que a formação de TA e EMAG não sofrem as mesmas influências das variáveis. Isto se deve a presença tanto de AGL quanto de triacilglicerídeos na matéria prima, ambos reagentes para a síntese do coproduto, e com isso a formação de TA pode ocorrer em condições diferentes.

5 CONCLUSÃO

O comportamento da reação de produção de EMAG usando acetato de metila e DDOS supercrítico foi estudado, o uso de catalisador heterogêneo γ -alumina favoreceu a produção de EMAG. Dados experimentais indicaram que a temperatura tem forte influência na produção de ésteres e TA na presença de catalisador. Foi possível atingir um rendimento de ésteres de 64,96% com tempo de residência de 10 min a 300 °C, a 9 MPa e razão mássica de MA:DDOS de 1,5:1, comprovando um bom aproveitamento energético desse resíduo.

REFERÊNCIAS

ARANDA, D. A. G. et al. The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions. **Journal of Physical Organic Chemistry**, 2009.

CASAS, A. et al. Effects of triacetin on biodiesel quality. **Energy and Fuels**, 2010.

CORNEJO, A. et al. Oxygenated fuel additives from glycerol valorization. Main production pathways and effects on fuel properties and engine performance: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p. 1400–1413, nov. 2017.

CROWN IRON WORKS COMPANY. Refino de óleos e gorduras, 2008. Disponível em: <<https://www.yumpu.com/pt/document/read/12773176/refino-de-oleos-gorduras-crown-iron-works-company>>. Acesso em: Agosto 2020.

D'ARCE, M. A. B. R. O processamento industrial do óleo vegetal e do farelo. **Visão Agrícola - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"**, n. 5, p. 140-141, 2006.

DEMIRBAŞ, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. **Energy Conversion and Management**, v. 43, n. 17, p. 2349–2356, nov. 2002.

DONÁ, G. et al. Biodiesel production using supercritical methyl acetate in a tubular packed bed reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 605–610, 2013.

DU, W.; WANG, L.; LIU, D. Improved methanol tolerance during Novozym435-mediated methanolysis of SODD for biodiesel production. **Green Chemistry**, 2007.

FAROBIE, O.; MATSUMURA, Y. State of the art of biodiesel production under supercritical conditions. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 63, p. 173–203, 2017.

FRÉ, N. C. D. **Obtenção de ácidos graxos a partir da acidulação de borra de neutralização de óleo de soja**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 112. 2009.

GALADIMA, A.; MURAZA, O. Biodiesel production from algae by using heterogeneous catalysts: A critical review. **Energy**, v. 78, p. 72–83, dez. 2014.

GARCÍA, E. et al. New class of acetal derived from glycerin as a biodiesel fuel component. **Energy and Fuels**, 2008.

GOEMBIRA, F.; SAKA, S. Optimization of biodiesel production by supercritical methyl acetate. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 47–52, mar. 2013.

GONZALEZ, S. L. et al. Continuous Catalyst-Free Production of Biodiesel through Transesterification of Soybean Fried Oil in Supercritical Methanol and Ethanol. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 9, p. 5253–5259, 19 set. 2013.

ILHAM, Z.; SAKA, S. Optimization of supercritical dimethyl carbonate method for biodiesel production. **Fuel**, v. 97, p. 670–677, 2012.

KARMAKAR, B.; HALDER, G. Progress and future of biodiesel synthesis : Advancements in oil extraction and conversion technologies. **Energy Conversion and Management**, v. 182, n. September 2018, p. 307–339, 2019.

LEONETI, A. B.; ARAGÃO-LEONETI, V.; DE OLIVEIRA, S. V. W. B. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol. **Renewable Energy**, v. 45, p. 138–145, set. 2012.

MAHMUDUL, H. M. et al. Production, characterization and performance of biodiesel as an alternative fuel in diesel engines – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 497–509, maio 2017.

MANDARINO, J. M. G.; HIRAKURI, M. H.; ROESSING, A. C. **Tecnologia para produção do óleo de soja**: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos. 2^a. ed. Londrina: Embrapa Soja, 2015. ISBN 2176-2937.

MANSIR, N. et al. Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 141, p. 171–182, jun. 2017.

MITTELBAACH, M. Advances in biodiesel catalysts and processing technologies. In: **Advances in Biodiesel Production**. [s.l.] Elsevier, 2012. p. 133–153.

RIBEIRO, J. S. et al. Synthesis of methyl esters and triacetin from macaw oil (*Acrocomia aculeata*) and methyl acetate over γ -alumina. **Industrial Crops & Products**, v. 124, n. May, p. 84–90, 2018.

ROS, S. DA et al. Modeling the effects of calcination conditions on the physical and chemical properties of transition alumina catalysts. **Materials Characterization**, v. 80, p. 50–61, 2013.

SAKA, S.; ISAYAMA, Y. A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate. **Fuel**, v. 88, n. 7, p. 1307–1313, 2009.

SINGH, D. et al. Review article A review on feedstocks , production processes , and yield for different generations of biodiesel. **Fuel**, n. October, p. 116553, 2019.

TAN, K. T.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. A glycerol-free process to produce biodiesel by supercritical methyl acetate technology: An optimization study via Response Surface Methodology. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 3, p. 965–969, 2010.

TAN, K. T.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Prospects of non-catalytic supercritical methyl acetate process in biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 10, p. 1905–1909, out. 2011.

VISIOLI, L. J. et al. Esters production in continuous reactor from macauba pulp oil using methyl acetate in pressurized conditions. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 140, n. April, p. 238–247, 2018.

VISIOLI, L. J.; CASTILHOS, F.; SILVA, C. Use of heterogeneous acid catalyst combined with pressurized conditions for esters production from macauba pulp oil and methyl acetate. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 150, p. 65–74, ago. 2019.

XU, Y. et al. A novel enzymatic route for biodiesel production from renewable oils in a solvent-free medium. **Biotechnology Letters**, 2003.

XU, Y.; DU, W.; LIU, D. Study on the kinetics of enzymatic interesterification of triglycerides for biodiesel production with methyl acetate as the acyl acceptor. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 32, n. 5–6, p. 241–245, mar. 2005.

YIN, X. et al. Biodiesel production from soybean oil deodorizer distillate enhanced by counter-current pulsed ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, 2015.