

II SEMINÁRIO DE ENGENHARIA DE ENERGIA NA AGRICULTURA

Acta Iguazu

ISSN: 2316-4093

Esterificação dos ácidos graxos livres em matérias-primas com elevada acidez utilizando sólido catalítico ácido visando a produção de biodiesel

Daniel Marcos Dal Pozzo¹, Edward Seabra Júnior³, Elciane Regina Zanatta¹, Reginaldo Ferreira Santos², Michelle Budke Costa¹, Nathieli Thomas¹, Paulo Rodrigo Stival Bittencourt¹

¹Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, PPGTAMB - Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais - Nível Mestrado, Medianeira - PR

²Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE, PPGEA - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Energia na Agricultura – Nível Mestrado, Cascavel-PR.

³Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR, DAPRO - Departamento Acadêmico de Produção e Administração - Medianeira - PR.

danielpozzo@utfpr.edu.br

Resumo: O objetivo deste trabalho foi avaliar a atividade catalítica da zeólita Beta protonada como catalisador heterogêneo para o pré-tratamento de esterificação dos ácidos graxos livres no óleo de soja, visando avaliar a aplicação desta zeólita em um pré-tratamento de matérias-primas com elevado teor de ácidos graxos livres, de modo que a obtenção do biodiesel possa ocorrer via etapa posterior de transesterificação alcalina. A ativação da zeólita foi avaliada por termogravimetria e espectrofotometria no infravermelho. Como reação modelo para avaliar a atividade catalítica da zeólita Beta foi realizada a esterificação de uma mistura de ácido oleico e óleo de soja com metanol. Foram realizadas reações para diferentes temperaturas, quantidades de catalisador e excesso de álcool, visando otimizar a conversão dos ácidos graxos livres. Foi observada a seletividade de reagente na zeólita. A zeólita Beta foi ativa na esterificação dos ácidos graxos livres. Conversões para ésteres metílicos acima de 80% foram obtidas. O tamanho de poros da zeólita beta foi determinante para a extensão das reações efetuadas, possibilitando apenas a esterificação do ácido oleico. Dessa forma, a partir dos ensaios executados, é possível observar que a zeólita Beta pode ser utilizada no pré-tratamento de matérias primas com elevado teor de ácidos graxos livres. Tal fato, juntamente com a fácil separação e recuperação desta zeólita, fazem com que seja interessante o uso deste material na produção de biodiesel.

Palavras-chave: biodiesel, sustentabilidade, energias renováveis.

Esterification of free fatty acids in feedstocks with high acidity using catalytic solid acid for the biodiesel production

Abstract: The objective of this work was to evaluate the catalytic activity of H-Beta zeolite as heterogeneous catalyst in the esterification of free fatty acids pre-treatment, aiming to evaluate its application in feedstocks with high content of free fatty acids, so that the biodiesel production may occur by the subsequent alkali transesterification. The zeolite was characterized by TGA and FTIR. As a model reaction to evaluate the catalytic activity of the

H-Beta zeolite, a mixture of oleic acid and soybean oil with methanol was esterified. Reactions were performed in different temperatures, catalyst amounts and excess of alcohol, aiming to optimize the conversion of free fatty acids. The selectivity of reagent was observed. The H-Beta zeolite was active in the esterification of free fatty acids. Conversions to methyl esters above 95% were obtained. The pore size of the zeolite H-Beta was determinant for the reactions, allowing only the esterification of the oleic acid. Thus, the reactions performed allow observing that H-Beta zeolite can be used in the pre-treatment of feedstocks with a high content of free fatty acids, which together with the easy separation and recovery of this zeolite makes interesting the use of these material in the biodiesel production.

Key words: biodiesel, sustainability, renewable energies.

Introdução

A energia é o principal fator determinante para o desenvolvimento sustentável no mundo todo (KUMAR e SHARMA, 2016). Tanto o crescimento populacional quanto o desenvolvimento econômico de uma nação resultam em uma maior demanda energética. O consumo global de energia primária tem aumentado em cerca de duas vezes nos últimos 40 anos (EIA, 2016). Atualmente, cerca de 80% da demanda global de energia primária é sustentada por combustíveis de origem fóssil, contribuindo para uma série de preocupações ambientais e de saúde humana (AGHBASHLO et al., 2016; HAJJARI et al., 2017). A crescente demanda energética mundial e consequências relacionadas ao uso de combustíveis fósseis tem levado a busca por fontes de energia renováveis. Dentro deste contexto, a substituição do óleo diesel de origem fóssil pelo biodiesel é interessante devido aos seus benefícios ambientais, já que o biodiesel pode ser obtido a partir de fontes renováveis, além de colaborar para tornar a matriz energética global menos dependente de combustíveis fósseis (McCARTHY e THATCHER, 2016).

O biodiesel pode ser obtido a partir da transesterificação e/ou esterificação de óleos ou gorduras com álcoois de cadeia curta na presença de um catalisador (IEA, 2007). No entanto, o custo dos óleos refinados dificulta o aumento da participação do biodiesel em substituição do óleo diesel convencional (HAJJARI et al., 2017).

O uso de óleos residuais é uma alternativa interessante para a produção de biodiesel devido ao menor custo das matérias-primas e possibilidade de utilização de rejeitos de determinado processo como matéria-prima para a produção de biodiesel colaborando para a sustentabilidade ambiental (HASSANI et al., 2014; MARCHETTI e ERRAZU, 2008). Entretanto, óleos residuais apresentam elevado teor de água e ácidos graxos livres, o que é um problema para o processo convencional que ocorre via transesterificação alcalina (FUKUDA et al., 2001).

A presença de água e ácidos graxos livres no meio reacional resulta na formação de emulsões, diminui o rendimento da reação e aumenta a geração de efluentes nas etapas de purificação dos produtos (MADDIKERI et al., 2012). Uma alternativa para o processamento de matérias-primas com elevada acidez é a catálise ácida embora esta também apresente limitações. Para a produção de biodiesel, matérias-primas com elevada acidez também podem ser submetidas a um pré-tratamento de esterificação dos ácidos graxos livres para que posteriormente o processo possa prosseguir por meio da transesterificação alcalina.

Neste contexto, a aplicação de catalisadores heterogêneos é interessante devido a fácil separação destes do meio reacional ao final da reação e possibilidade de reutilização em novos ciclos de pré-tratamento (FECHETE et al., 2012; MARSO et al., 2017). Dentre os alguns dos catalisadores heterogêneos que podem ser utilizados para a esterificação é possível citar os óxidos de metais de transição, resinas de troca iônica bem como as zeólitas (HYKKERUD e MARCHETTI, 2016; LOKMAN et al., 2016; SUN et al., 2015).

As zeólitas são materiais cristalinos altamente simétricos, muito utilizados como catalisadores na indústria petroquímica, além de serem empregadas em outras aplicações como adsorventes, bem como trocadores de íons no tratamento de águas residuais (KOOHSARYAN e ANBIA, 2016). As zeólitas são compostas por tetraedros de silício $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e alumínio $[\text{AlO}_4]^{5-}$ unidos no vértice por átomos de oxigênio e arranjos em uma estrutura tridimensional com estrutura de poros de dimensões moleculares, com elevada área específica, estabilidade térmica e química (CORMA, 1995; SMART e MOORE, 2005). A zeólita Beta (topologia BEA) é caracterizada por ser uma zeólita de elevada razão Si/Al, com arranjo estrutural complexo, composta por três estruturas de poros mutuamente conectadas (PACE et al., 2000). O acesso a maior estrutura de poros presente por padrão em uma zeólita de topologia BEA é controlado por anéis de 12 átomos de oxigênio, resultando em poros com dimensão de aproximadamente 7 Å (SMART e MOORE, 2005), o que restringe o acesso das moléculas de triacilglicerídeo que tem dimensão cinética na faixa de 20-30 Å (VIEIRA et al., 2013).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a atividade catalítica da forma protonada da zeólita Beta aplicada como catalisador no pré-tratamento de esterificação dos ácidos graxos livres, por meio da reação modelo de esterificação do ácido oleico com metanol no óleo de soja, visando analisar as limitações do uso desta zeólita em um pré-tratamento para a produção de biodiesel, de modo a gerar informações que colaborem na busca por alternativas ao processo de produção convencional.

Material e Métodos

Ativação da zeólita

Foi utilizado como catalisador a zeólita Beta (com Si/Al = 19) adquirida junto a empresa *Zeolyst International* - Estados Unidos. Tal zeólita foi utilizada nas reações em sua forma protonada (H-Beta). A forma protonada desta zeólita foi obtida por meio da calcinação em forno mufla a 550 °C por 5 h, utilizando razão de aquecimento de 3 °C min⁻¹. Antes das reações efetuadas a zeólita protonada foi submetida a um tratamento de desidratação com o auxílio de uma estufa digital microprocessada da marca SP Labor, modelo: SP 400, a 105 °C por um período de 1 h.

Caracterização da zeólita

A ativação da zeólita foi avaliada por TGA e FTIR. O perfil termogravimétrico da zeólita NH₄-Beta foi obtido por meio de um analisador térmico da marca PerkinElmer, modelo: STA 6000. Foi utilizada uma amostra de 10 mg. A amostra foi submetida ao aumento de temperatura de 40 até 600 °C, sob fluxo de N₂ de 20 L min⁻¹ utilizando razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ para a dessorção de compostos do interior do material e obtenção da forma protonada.

A confirmação da protonação bem como a caracterização estrutural da zeólita foi realizada por espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Para este procedimento, a amostra de zeólita foi dispersada em KBr (seco a 105 °C por 3 horas) e prensada a 8 t para a formação da pastilha. A pastilha obtida foi analisada com resolução de 2 cm⁻¹ para a região de 4000 a 500 cm⁻¹.

Avaliação da atividade catalítica

Os reagentes utilizados neste trabalho são de grau analítico e foram utilizados sem purificação adicional. A atividade catalítica da zeólita H-Beta para o pré-tratamento de esterificação foi avaliada utilizando como reação modelo a esterificação do ácido oleico no óleo de soja com metanol. As reações foram conduzidas em um balão de fundo de redondo de 250 mL acoplado a um sistema de refluxo, inserido em um banho de óleo, mantido sob uma chapa de aquecimento com controle de temperatura e agitação magnética.

Foi preparada uma solução de ácido oleico com óleo de soja contendo 10% de ácido oleico em massa, visando simular uma matéria-prima com elevada acidez. Foi avaliada a influência da temperatura sobre a conversão dos ácidos graxos para as condições de 55 e 68 °C, bem como, o efeito do excesso de álcool, nas razões molares de 1:3, 1:6 e 1:9, além

da quantidade de catalisador, onde foi utilizado 3 e 5% de zeólita em relação a massa da solução. Foi efetuada uma reação não catalisada a 68 °C e razão molar de 1:6.

Nos intervalos especificados (0,5, 1, 2, 3, 4, 5 e 6 h), foi coletada uma alíquota de 5 mL de amostra que foi centrifugada a 3800 rpm durante 4 min para a separação da zeólita fase orgânica. Na sequência o sobrenadante foi coletado para a quantificação da conversão dos ácidos graxos livres inicialmente presentes no meio reacional.

A quantificação da conversão dos ácidos graxos livres foi realizada por titulação com solução 0,1 N de KOH e fenolftaleína como indicador, a partir da relação existente entre a acidez inicial do meio reacional e a acidez da amostra no intervalo de tempo especificado, de acordo com as Equações 1 e 2, considerando a metodologia proposta por Doyle et al. (2017). Todas as amostras foram analisadas em triplicata.

$$Acidez = \frac{Vol\ KOH \cdot C \cdot 56,11}{Massa\ da\ Amostra} \quad (1)$$

Onde:

Acidez = Massa de KOH necessária para titular 1 g de amostra.

$$Convers\tilde{a}o = \frac{(Acidez_{inicial} - Acidez_{final})}{Acidez_{inicial}} \quad (2)$$

Resultados e Discussão

Caracterização da zeólita

O perfil termogravimétrico obtido para a zeólita NH₄-Beta é apresentado na Figura 1a e os espectros obtidos para a zeólita NH₄-Beta e H-Beta podem ser observados na Figura 1b.

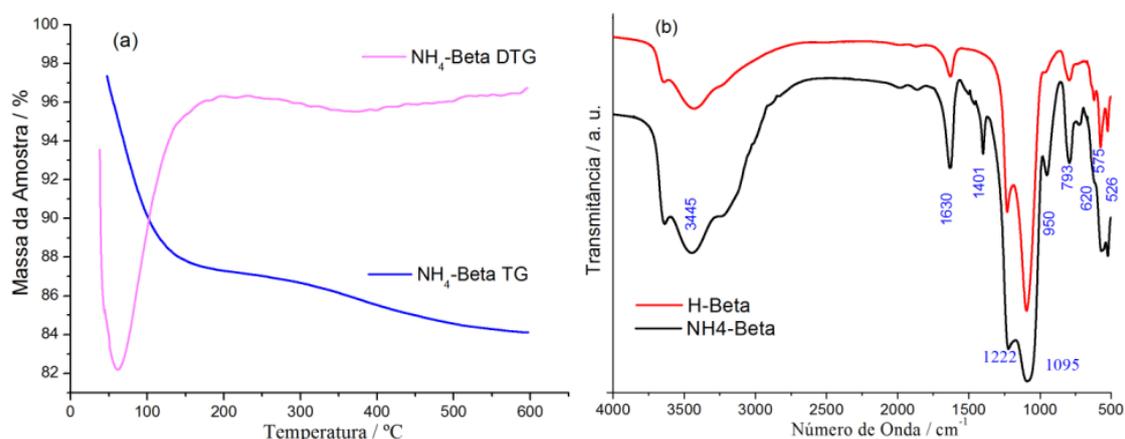


Figura 1. a) Perfil Termogravimétrico - NH₄-Beta. b) Espectro FTIR - NH₄-Beta e H-Beta.

Foram observados dois processos principais de perda de massa para a zeólita NH₄-Beta. A dessorção das moléculas de água ocorreu até cerca de 200 °C, a partir de 270 °C a perda de massa é referente a decomposição térmica de NH₄⁺ que ocorreu na faixa de 270 a 520 °C, que resulta na liberação de NH₃ para uma ampla faixa de temperatura. Ao final deste processo ocorre a formação dos sítios ácidos de Brønsted, o que confere a superfície do material forte caráter ácido (BOLIS et al., 2006). A confirmação da dessorção de NH₃ é observada no espectro FTIR antes e depois da ativação térmica, por meio da ausência da banda em 1401 cm⁻¹ para a zeólita protonada, já que bandas nesta região são características da interação de NH₃ com a estrutura das zeólitas (GONZALEZ et al., 2014). Bandas na região de 1630 e 3445 cm⁻¹ referem-se a presença de moléculas de água; as bandas em 526, 575, 620, 793 e 950 cm⁻¹ estão atreladas a estrutura de formação da zeólita Beta, já as bandas em 1095 e 1222 cm⁻¹ são comuns a outras zeólitas (BORDIGA et al., 2015).

Aplicação da zeólita como catalisador

O excesso de álcool utilizado teve por objetivo deslocar o equilíbrio da reação no sentido da formação dos produtos, já que a esterificação é um processo reversível. De maneira geral a zeólita H-Beta obtida foi ativa na esterificação dos ácidos graxos livres quando aplicada ao pré-tratamento de esterificação. A influência do excesso de álcool no meio reacional é apresentada na Figura 2a, enquanto que o efeito da temperatura do meio reacional e quantidade de catalisador utilizada podem ser observados na Figura 2b.

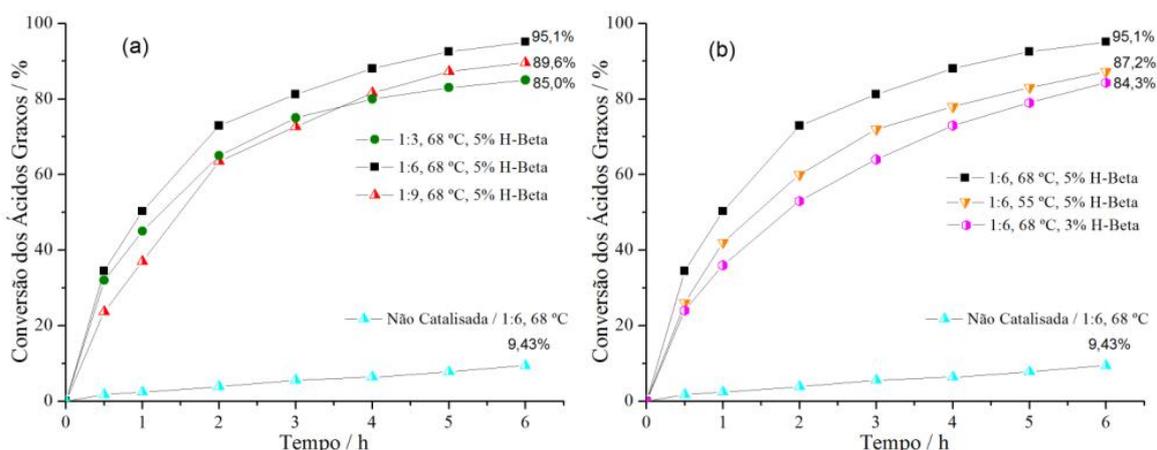


Figura 2. a) Efeito da razão molar sobre a conversão dos ácidos graxos livres. b) Efeito da temperatura e quantidade de catalisador sobre a conversão dos ácidos graxos livres.

A conversão dos ácidos graxos foi favorecida quando do aumento do excesso de álcool no meio reacional de 1:3 para 1:6. Foi obtida conversão de aproximadamente 95% após

6 h de reação a temperatura de 68 °C, utilizando 5% de zeólita H-Beta. Entretanto, foi observada inibição na conversão quando a reação foi conduzida utilizando razão molar de 1:9, resultando em valores de conversão menores em relação a razão de 1:6 para todo o período.

Neste sentido, Kirumakki et al. (2004) estudando o mecanismo da reação de esterificação catalisada por zeólitas ácidas observaram que, dependendo das condições, o excesso de álcool pode bloquear o acesso aos sítios ativos da zeólita, impedindo que ocorra a adsorção das moléculas de ácido graxos, resultando em menor conversão já que a adsorção ácida é necessária para que a reação ocorra. Embora tal efeito possa apresentar algumas variações dependendo das condições em que a reação é conduzida e do tipo de catalisador utilizado. Deste modo, a razão molar mais favorável observada foi a razão molar de 1:6.

Na razão molar mais favorável obtida foi avaliado o efeito da temperatura e quantidade de catalisador utilizada. A reação não catalisada que foi efetuada resultou em conversão de 9,43% após 6 h de reação. Tal resultado serve de base para as condições em que a zeólita é adicionada ao meio e evidência o fato de que a esterificação também pode ser catalisada pela temperatura. A temperatura favoreceu a reação, a conversão dos ácidos graxos foi maior para a condição em que a temperatura era mais elevada, resultando no aumento da conversão de 87,2 para 95,1% após 6 h de reação. Tal fato está relacionado a maior probabilidade de colisão entre as moléculas o que favorece a reação, além disso, temperaturas maiores favorecem a transferência de massa pelo interior da estrutura dos materiais catalíticos (SARAVANAN et al., 2015).

A quantidade de catalisador utilizada influenciou diretamente na reação. A conversão aumentou de 84,3 para 95,1% após 6 h de reação quando do aumento da quantidade de catalisador de 3 para 5%. A reação foi mais rápida devido ao maior número de sítios ativos disponíveis para catalisar a reação (JIANG et al., 2013), sendo este um fator determinante para a reação.

A dimensão de poros da zeólita H-Beta utilizada, que é de aproximadamente 7 Å, faz com que ela seja seletiva para a esterificação do ácido oleico, tendo em vista que para que a reação ocorra é necessário que as moléculas de reagentes e produtos possam adentrar a estrutura de canais do material. Neste caso, a transesterificação simultânea a esterificação não ocorre pois as moléculas de triacilglicerídeo (20-30 Å) são maiores que a dimensão dos poros da zeólita, fazendo com que esta seja seletiva para a esterificação dos ácidos graxos.

Foi obtida como melhor condição a temperatura de 68 °C, razão molar de 1:6 e 5% de zeólita. Nestas condições foi observada conversão do ácido oleico acima de 70% após 2 h de

reação bem como, aproximadamente 95% após 6 h de reação. Tais resultados evidenciam que a zeólita H-Beta utilizada é ativa para a esterificação de ácidos graxos e pode ser aplicada em um pré-tratamento de esterificação para produção de biodiesel a partir de óleos residuais com elevado teor de ácidos graxos livres. A conversão de 95% dos ácidos graxos livres após 6 h de reação reduz a acidez do meio reacional para valores pouco significativos, permitindo que um eventual processo de produção de biodiesel a partir de matérias-primas com elevada acidez possa ser implementado, utilizando-se de um pré-tratamento de esterificação catalisada por zeólitas, com atividade catalítica, seguida de uma transesterificação alcalina sem que ocorra a saponificação dos produtos formados, ou redução no rendimento da reação.

Conclusões

A forma protonada da zeólita Beta foi obtida e confirmada pelo perfil termogravimétrico, espectro Infravermelho e atividade catalítica do material na reação de esterificação. Nas melhores condições obtidas foi observada conversão dos ácidos graxos livres de aproximadamente 95% após 6 h de reação. Tais resultados indicam que a concentração de ácidos graxos no meio reacional foi reduzida para valores pouco significativos e desta forma, o pré-tratamento de esterificação catalisada por zeólitas foi efetivo por permitir que matérias-primas com elevada acidez possam ser pré-tratadas gerando condições para que o processo prossiga via etapas posteriores de transesterificação alcalina, sem que seja observada a formação de sabões. Tal fato, juntamente com a fácil separação das zeólitas do meio reacional após a reação, juntamente com a possibilidade de reutilização destas em novos ciclos reacionais, fazem com que seja interessante o uso de zeólitas com atividade catalítica na produção de biodiesel a partir de óleos residuais.

Referências

AGHBASHLO, M.; TABATABAEI, M.; HOSSEINI, S. S.; NAJAFPOUR, G. Exergy analysis for decision making on operational condition of a continuous photobioreactor for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 4, p. 2354–2366, 2016.

BOLIS, V.; BUSCO, C.; UGLIENGO, P. Thermodynamic study of water adsorption in high-silica zeolites. **The journal of physical chemistry. B**, v. 110, n. 30, p. 14849–59, 2006.

BORDIGA, S.; LAMBERTI, C.; BONINO, F.; TRAVERT, A.; THIBAUT-STARYK, F. Probing zeolites by vibrational spectroscopies. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, n. 20, p. 7262–7341, 2015.

CORMA, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 559–614, 1995.

DOYLE, A. M.; ALISMAEEL, Z. T.; ALBAYATI, T. M.; ABBAS, A. S. High purity FAU-type zeolite catalysts from shale rock for biodiesel production. **Fuel**, v. 199, p. 394–402, 2017.

FECHETE, I.; WANG, Y.; VÉDRINE, J. C. The past, present and future of heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, v. 189, n. 1, p. 2–27, 2012.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, n. 5, p. 405–416, 2001.

PACE, G.; MONTES RENDÓN, A.; RODRIGUEZ FUENTES, G. **Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales**. 2000.

HAJJARI, M.; TABATABAEI, M.; AGHBASHLO, M.; GHANAVATI, H. A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 445–464, 2017.

HASSANI, M.; NAJAFPOUR, G. D.; MOHAMMADI, M. Preparation, Characterization and Application of Zeolite-based Catalyst for Production of Biodiesel from Waste Cooking Oil. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 73, n. February, p. 129–133, 2014.

HYKKERUD, A.; MARCHETTI, J. M. Esterification of oleic acid with ethanol in the presence of Amberlyst 15. **Biomass and Bioenergy**, v. 95, 2016.

IEA. Technology essentials-biofuel production. **International Energy Agency**, p. 1–4, 2007.

JIANG, Y.; LU, J.; SUN, K.; MA, L.; DING, J. Esterification of oleic acid with ethanol catalyzed by sulfonated cation exchange resin: Experimental and kinetic studies. **Energy Conversion and Management**, v. 76, p. 980–985, 2013.

KIRUMAKKI, S. R.; NAGARAJU, N.; NARAYANAN, S. A comparative esterification of benzyl alcohol with acid over zeolites H β , HY and HZSM5. **Appl. Catal., A**, v. 273, n. 1-2, p. 1-9, 2004.

KOOHSARYAN, E.; ANBIA, M. Nanosized and hierarchical zeolites: A short review. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, n. 4, p. 447–467, 2016.

KUMAR, M.; SHARMA, M. P. Selection of potential oils for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 56, p. 1129–1138, 2016.

LEZCANO-GONZALEZ, I.; DEKA, U.; ARSTAD, B.; et al. Determining the storage, availability and reactivity of NH₃ within Cu-Chabazite-based Ammonia Selective Catalytic Reduction systems. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 16, n. 4, p. 1639–1650, 2014.

LOKMAN, I. M.; RASHID, U.; TAUFIQ-YAP, Y. H. Meso and macroporous sulfonated

solid acid catalyst for esterification of palm fatty acid. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, n. 2, 2016.

MADDIKERI, G. L.; PANDIT, A. B.; GOGATE, P. R. Adsorptive Removal of Saturated and Unsaturated Fatty Acids Using Ion-Exchange Resins. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 19, p. 6869–6876, 2012.

MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. Comparison of different heterogeneous catalysts for the esterification reaction of oleic acid. **Fuel**, v. 87, n. 15–16, p. 3477–3480, 2008.

MARSO, T. M. M.; KALPAGE, C. S.; UDUKALA-GANEHENEKE, M. Y. Metal modified graphene oxide composite catalyst for the production of biodiesel via pre-esterification of Calophyllum inophyllum oil. **Fuel**, v. 199, p. 47–64, 2017.

McCARTHY, J.; THATCHER, J. Visualizing new political ecologies: A critical data studies analysis of the World Bank's renewable energy. **Geoforum**, , n. March, p. 0–1, 2016.

SARAVANAN, K.; TYAGI, B.; SHUKLA, R. S.; BAJAJ, H. C. Esterification of palmitic acid with methanol over template-assisted mesoporous sulfated zirconia solid acid catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 172–173, p. 108–115, 2015.

SMART, L. E.; MOORE, E. A. **SOLID STATE CHEMISTRY: An Introduction**. 2005.

SUN, K.; LU, J.; MA, L.; et al. A comparative study on the catalytic performance of different types of zeolites for biodiesel production. **Fuel**, v. 158, p. 848–854, 2015.

EIA - ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. **International Energy Outlook 2016**. 2016.

VIEIRA, S. S.; MAGRIOTIS, Z. M.; SANTOS, N. A. V; et al. Bioresource Technology Biodiesel production by free fatty acid esterification using lanthanum (La_3^+) and HZSM-5 based catalysts. **Bioresource Technology**, v. 133, p. 248–255, 2013.

Recebido para publicação em: 01/12/2017

Aceito para publicação em: 04/12/2017

Edição Especial: II Seminário de Engenharia de Energia na Agricultura
Acta Iguazu, v. 6, n. 5, p. 47-56, 2017.