

Estado da arte da aplicação do processo de hidroesterificação na produção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixa qualidade

Letícia Karen dos Santos ^[1], Gabrielle Cyntia Calera ^[2], Jordana Camila Tagiarolli Stringaci^[3], Sabrina Mara Vilaça ^[4], Vinicius Emmanuel Viviani ^[5], Danilo Luiz Flumignan ^[6]

[1] [2] Centro de Monitoramento e Pesquisa da Qualidade de Combustíveis, Biocombustíveis, Petróleo e Derivados – CEMPEQC, Universidade Estadual de São Paulo – UNESP. [3] [4] [5] Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo (IFSP) – Campus Matão. [6] flumignan@ifsp.edu.br. CEMPEQC, Universidade Estadual de São Paulo – UNESP

RESUMO

O maior problema encontrado na produção de biodiesel pelos processos convencionais de transesterificação está na aquisição de matérias-primas, que devem ser de acidez e teor de umidade reduzidos (característica atendida pelos óleos vegetais refinados), o que gera um custo elevado e inviabiliza o uso de diversas oleaginosas. O processo de hidroesterificação é a mais moderna alternativa na produção de biodiesel, pois permite o uso de qualquer matéria-prima graxa com teores elevados de acidez (ácidos graxos) e umidade (água); esse processo envolve uma etapa de hidrólise seguida de esterificação. A hidrólise consiste em uma reação química entre a gordura (ou óleo) e a água, gerando glicerina e ácidos graxos. Após a hidrólise, os ácidos graxos gerados são esterificados com metanol/etanol, obtendo-se o éster com elevada pureza (biodiesel). Este artigo traz um estudo da aplicação do processo de hidroesterificação na produção de biodiesel a partir de óleos brutos, óleos residuais e gordura animal, atuando em uma nova estratégia na cadeia produtiva do biodiesel, visando à solução de obstáculos técnicos e, conseqüentemente, contribuindo para o aumento do biodiesel na matriz e no desenvolvimento econômico e social.

Palavras-chave: Hidroesterificação. Biodiesel. Matérias-primas de baixa qualidade.

ABSTRACT

The main problems found in biodiesel production by the conventional process (transesterification) is the use of raw materials, which should be low acidity and low water content, characteristics of refined vegetable oils. These characteristics generates a high raw material cost and makes its unfeasible use. The hydroesterification process is the most modern alternative in biodiesel production, because it allows the use of anyone fatty raw material, mainly with high contents of free fatty acids and water. This process includes hydrolyses step followed by esterification. The hydrolyses consists of chemical reaction between fatty raw (oil) and water, generating glycerin and fatty acids. After hydrolyses, the fatty acids are esterified with methanol/ethanol, being obtained methyl/ethyl esters (biodiesel) in high purity. This paper illustrate the application of hidroesterification process in biodiesel production using crude oil, waste cooking oil and fatty animal. Its an innovative strategy in the biodiesel productive chain, aiming technical obstacles solutions, and consequently, contributing to the increase of biodiesel in the energy matrix and in the economic and social evolutive of this market.

Keywords: *Hydroesterification. Biodiesel. Low quality raw material.*

1 Introdução

O ano de 2014, segundo relatórios da *National Aeronautics and Space Administration* (NASA) e da *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA), foi o mais quente da Terra desde 1880. Esse fenômeno foi provocado em grande parte pelo aumento de emissões antropogênicas de dióxido de carbono e outros gases na atmosfera (NASA, 2015).

O Brasil apresenta um cenário de expansão energética baseado em fontes renováveis. Estima-se que, em 2024, a matriz energética brasileira atingirá 45% de participação de fontes renováveis, um patamar bem superior à média mundial, de 13,5% (BRASIL, 2015).

Os biocombustíveis são combustíveis produzidos a partir de biomassa, cujas principais fontes de matérias-primas são a soja, a cana-de-açúcar, o milho e o girassol. A partir dessa biomassa, podem ser produzidos biocombustíveis como etanol e biodiesel, utilizados para substituir os combustíveis de primeira geração (gasolina e diesel) em larga escala (LEMOS; STRADIOTTO, 2012).

O biodiesel é definido como um combustível alternativo biodegradável, constituído por uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa. Tornou-se recentemente uma alternativa atraente para a produção de combustíveis verdes, como sucedâneo do diesel, devido às suas características físico-químicas que permitem sua produção a partir de recursos renováveis, tais como óleos vegetais, gorduras animais e óleos e gorduras residuais (OGR). Ele apresenta uma potencialidade de redução do nível de poluentes e agentes cancerígenos, porque ocasiona menores emissões de CO, CO₂, HPA e material particulado contendo enxofre, além de ter melhor biodegradabilidade (DEMIRBAS; DINCER, 2008; TAN; LEE, 2011).

Muitos estudos estão sendo desenvolvidos com o intuito de se conseguir uma redução de custos através da otimização dos processos de produção de biodiesel. Um exemplo seria o uso de processos contínuos e de óleos brutos ou residuais, as chamadas matérias-primas de baixa qualidade, que podem reduzir significativamente os custos de produção (PANDEY *et al.*, 2011).

O biodiesel pode ser obtido pela reação de transesterificação de triglicerídeos ou pela esterificação de ácidos graxos, ocorrendo na presença de um álcool de cadeia curta e um catalisador, que pode ser

homogêneo básico ou ácido e heterogêneo ácido, básico ou enzimático (SILVA; FREITAS, 2008; QUINTELLA *et al.*, 2009).

O processo mais utilizado atualmente é a transesterificação com catálise homogênea básica, já que o rendimento reacional é elevado e rápido quando comparado à catálise ácida ou heterogênea (GARCIA *et al.*, 2008; ENCARNAÇÃO, 2008; DABDOUB *et al.*, 2009; AGUIEIRAS *et al.*, 2014).

A transesterificação com catálise homogênea básica consiste em processar bateladas em reatores. Nela, as principais matérias-primas são metanol ou etanol e óleo vegetal com teores reduzidos de acidez (0,1 mg NaOH/g, máx.) e umidade (0,1% m/m, máx.), características de óleos vegetais refinados, pois elevadas quantidades de água e acidez podem diminuir a conversão do óleo vegetal em ésteres (DEMIRBAS, 2009), dificultando o processo de separação do glicerol e a purificação do biodiesel. Esses aspectos geram um custo operacional elevado (KNOTHE *et al.*, 2006) e comprometimentos éticos, com a concorrência da produção mundial de alimentos, além de ocasionarem problemas com a qualidade do produto (LIN *et al.*, 2009).

De acordo com as estimativas de preço para biodiesel da Agência Internacional de Energia (IEA), a escala de produção pode afetar em 25% o custo final do biodiesel, enquanto o preço da matéria-prima pode representar diferenças de até 50% no custo final. A partir das informações da IEA, conclui-se que a maneira mais indicada para viabilizar a produção do biodiesel é desenvolver um método produtivo que aceite matérias-primas variadas e com baixa qualidade (baixo custo).

A hidroesterificação surge como uma alternativa para viabilizar o uso de matérias-primas de baixa qualidade com altos índices de acidez e umidade, características encontradas em óleos brutos de palmeiras (dendê, macaúba, babaçu), óleo de microalgas e óleos ou gorduras residuais. Esse processo é uma alternativa mais moderna e viável em alguns casos, pois permite o uso de qualquer matéria-prima graxa (gordura animal, óleo vegetal, óleo de fritura, borras ácidas de refino de óleos vegetais, entre outros). Nesse processo, as matérias-primas são totalmente transformadas em biodiesel, independentemente da acidez e da umidade que possuem. Esse é um grande diferencial quando comparado ao processo convencional da transesterificação (LEÃO, 2009).

Nesta revisão, abordaremos o estado da arte da produção de biodiesel por hidroesterificação, com ênfase no seu processo produtivo e nas suas aplicações em matérias-primas de baixa qualidade, de forma a demonstrar essa nova estratégia na cadeia produtiva do biodiesel, que viabiliza a solução de obstáculos técnicos e, conseqüentemente, contribui para o aumento da competitividade e para o desenvolvimento econômico e social desse mercado.

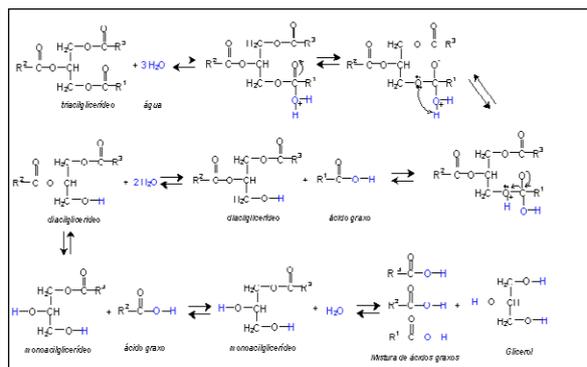
2 Hidroesterificação – aspectos técnicos

A produção de biodiesel por hidroesterificação é um processo que envolve duas etapas consecutivas: a hidrólise e a esterificação. A primeira etapa consiste numa reação química entre os triacilglicerídeos da gordura ou óleo vegetal e a água. A reação de hidrólise foi demonstrada por Mills e McClain (1949) e acontece em três etapas. Essa reação é uma pseudo-homogênea de primeira ordem reversível (com excesso de um reagente, normalmente água).

Na primeira etapa, os triacilglicerídeos são hidrolisados em diacilglicerídeos; na segunda etapa, os diacilglicerídeos são hidrolisados em monoacilglicerídeos e, na terceira etapa, os monoacilglicerídeos são hidrolisados em glicerol, conforme apresentado na Figura 1. Em todas as etapas, são produzidos ácidos graxos livres. A quantidade de ácidos graxos livres é a somatória das três etapas. Essa reação pode ser catalisada por enzimas, catalisadores heterogêneos ou produzida em processos não catalíticos em condições de fluidos subcríticos ou supercríticos. Dessa forma, permite-se o uso de matérias-primas com alto teor de acidez e de umidade, uma vez que o objetivo da hidrólise é obter alto teor de ácidos graxos livres, sendo a água um dos reagentes (PANDEY *et al.*, 2011).

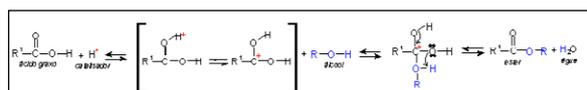
Na segunda etapa, os ácidos graxos gerados na hidrólise são esterificados. A esterificação consiste na formação de ésteres a partir da reação entre um ácido graxo e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), com formação de água como subproduto. A reação de esterificação pode ser catalisada por ácidos de Brønsted ou de Lewis, por catalisadores básicos de Lewis e por enzimas (CARDOSO, 2008).

Figura 1 – Mecanismo químico da hidrólise dos triacilglicerídeos presentes no processo de hidroesterificação.



Nesta reação, o ácido carboxílico protonado facilita o ataque nucleofílico do álcool à carbonila, formando um intermediário tetraédrico que posteriormente sofre um rearranjo, ocorrendo a perda de uma molécula de água e resultando no éster (Figura 2). Não existe contato da glicerina (já removida na hidrólise) com o biodiesel (produzido na esterificação). Isso evita problemas de contaminação do biodiesel com resíduos de glicerol livre ou total (mono, di e tri-glicerídeos), resultando em um biodiesel com pureza elevada.

Figura 2 – Mecanismo químico da esterificação dos ácidos graxos presentes no processo de hidroesterificação.



3 As catálises na hidroesterificação

As formas de catálise aplicadas nas reações de hidrólise e esterificação, presentes no processo de hidroesterificação para produção de biodiesel, podem ser: catálise homogênea, heterogênea, enzimática e sem catalisador, com condições reacionais sub- ou supercríticas.

A catálise homogênea ocorre quando o catalisador está em solução com pelo menos um dos reagentes da reação; normalmente, ela é realizada com ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido fosfórico, ácido sulfônico ou ácido p-toluenossulfônico. O uso de catalisadores homogêneos apresenta como desvantagem a dificuldade de separação do meio rea-

cional e de reutilização; além disso, algumas vezes os catalisadores homogêneos podem ser mais tóxicos e corrosivos do que materiais heterogêneos.

Através da catálise ácida, é possível realizar simultaneamente as reações de esterificação e transesterificação; logo, ela pode ser utilizada na produção direta de biodiesel por meio de óleos e gorduras de baixa qualidade, gerando um menor custo de produção (MACHADO, 2013). A aplicação da catálise ácida na reação de hidroesterificação dos ácidos graxos livres dos óleos ou gorduras é utilizada para aumentar a conversão e a velocidade da reação durante o processo de esterificação, visto que a utilização de bases poderia saponificar os ácidos graxos presentes, diminuindo o rendimento reacional.

Outra forma de acelerar a reação seria através da catálise heterogênea, na qual o catalisador se encontra em uma fase diferente da dos reagentes utilizados. Nesse tipo de reação, normalmente utiliza-se catalisador sólido e reagentes líquidos ou gasosos. Diversos são os trabalhos encontrados na literatura que estudam a utilização de catalisadores heterogêneos nas reações de hidrólise e esterificação; dentre eles, os mais encontrados são realizados com óxidos de metais. (ALVES *et al.*, 2014; CÁRDENAS, 2013; LEÃO, 2009; MACHADO, 2013; ROCHA *et al.*, 2010).

O uso de catalisadores heterogêneos apresenta a vantagem de reduzir significativamente a etapa de purificação dos produtos gerados, uma vez que eles não são consumidos durante a reação, diminuindo a geração de resíduos, e podem ser reutilizados em novas reações. Além disso, os catalisadores podem ser sintetizados com diferentes estruturas, tamanho de poros e hidrofobicidade, dependendo da polaridade dos reagentes. Uma desvantagem da catálise heterogênea é que as reações necessitam de condições reacionais elevadas, como altas temperaturas e pressão, para que possuam rendimento competitivo em relação à catálise homogênea (CÁRDENAS, 2013).

As reações ainda podem ser realizadas com catálise enzimática. As enzimas são catalisadores biológicos de alta eficiência, uma vez que possuem alto grau de especificidade pelos substratos desejados, acelerando as reações. Os catalisadores enzimáticos mais utilizados na hidroesterificação são as lipases isoladas ou imobilizadas. Essas lipases são encontradas em diversos animais, plantas e microrganismos e possuem a capacidade de hidrolisar os óleos vegetais ou gorduras e produzir AGLs (ácidos graxos livres), diglicerídeos, monoglicerídeos e glice-

rol. Outra vantagem da utilização das lipases é que elas apresentam atividade catalítica em uma faixa de pH de 4 a 9 e catalisam em temperatura ambiente até aproximadamente 70 °C, além de serem biodegradáveis, tornando-se menos poluentes do que os catalisadores químicos. Como desvantagens, a catálise enzimática necessita de maior tempo reacional, possui maior custo econômico quando comparada aos outros catalisadores e pode desativar – ou seja, perder sua atividade catalítica – na presença de um álcool (VIEIRA *et al.*, 2006 *apud* MACHADO, 2013; CAVALCANTI-OLIVEIRA *et al.*, 2011).

Alguns pesquisadores ainda têm investigado sistemas de produção de biodiesel por hidroesterificação em sistemas não catalíticos, porém de condição subcrítica. Nessas reações, a hidrólise é realizada com água a 100-373 °C e pressão de até 50 atm, ou ainda em modo supercrítico (temperatura superior a 374 °C e pressão de 218 atm). Este processo tem-se mostrado uma alternativa viável, visto que a utilização dos reagentes nessas condições tem proporcionado um alto rendimento reacional. (HOLLIDAY *et al.*, 1997; MINAMI; SAKA, 2006).

4 Hidroesterificação: vantagens e desvantagens

A hidroesterificação possui algumas vantagens, como a possibilidade de se utilizar catálise heterogênea em lugar da homogênea, o que leva a menores despesas em etapas de lavagem e neutralização com ácidos e bases; quando empregadas matérias-primas com alta acidez (matérias-primas de baixa qualidade), essa vantagem se torna ainda maior (ENCARNAÇÃO, 2008).

Segundo Aranda *et al.* (2009), a grande vantagem da hidroesterificação, se comparada à transesterificação, é que o ácido graxo livre (acidez) passa a não ser uma limitação em termos de especificação (controle de qualidade) de matéria-prima, tornando-se possível a utilização de uma matriz de alta acidez, como óleos e gorduras residuais e óleos vegetais com acidez elevada – por exemplo, óleo bruto de dendê –, sem a necessidade de pré-tratamento da matéria-prima. O uso dessa rota se torna mais atrativo se nela forem utilizados catalisadores heterogêneos, eliminando uma possível reação de saponificação, diminuindo o número de etapas de separação, possibilitando o reuso do catalisador e produzindo ao final uma glicerina de alta pureza (livre de sais).

Para Teixeira (2011), o processo de hidroesterificação possui diversas vantagens em relação à transesterificação (processo mais utilizado para a produção de biodiesel), as quais asseguram um

processo químico com menor custo e com eliminação de etapas de purificação. Em geral, as vantagens da hidroesterificação comparativamente à transesterificação podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Comparação técnica da hidroesterificação x transesterificação.

HIDROESTERIFICAÇÃO	TRANSESTERIFICAÇÃO
Uso de qualquer tipo de matéria prima graxa, com qualquer acidez e umidade (custo mais baixo)	Uso de matérias primas somente refinada, com acidez (0,1 mg NaOH/g, máx.) e umidade (0,1 % v/v, máx.) (custo mais alto)
Permite transformar borras de neutralização como matéria prima (proveniente de outros processos)	Transforma borras de neutralização em matéria prima
Utiliza catalisador heterogêneo (o catalisador é totalmente recuperado)	Utiliza catalisador homogêneo (o catalisador não é recuperado)
Maior velocidade de reação, capacidade produtiva maior	Menor velocidade de reação, capacidade produtiva menor
Utiliza pequena quantidade, em excesso, de reagente (álcool)	Utiliza grandes quantidades, em excesso, de reagente (álcool)
Na esterificação apenas água é gerada como subproduto, sendo ainda totalmente reaproveitada	Gera sabões, o que afeta o rendimento da produção e dificulta a separação biodiesel/glicerina.
Maior pureza do biodiesel obtido, sem a necessidade de lavagem, requerendo apenas secagem	O biodiesel contém contaminantes (sabões) e requer sua purificação (etapa de lavagem com centrifuga)
Alta pureza da glicerina obtida, com baixo custo de purificação. Glicerina considerada de grau alimentício.	Glicerina contém contaminantes (sabão, sal, álcool, resíduos graxos) difíceis de separar, com alto custo de processo (não pode ser considerada grau alimentício).
A glicerina obtida pode ser adicionada in natura em farelos ou rações.	A glicerina obtida no processo não pode ser adicionada em farelos ou rações (contaminação com metanol).
Custo operacional 50% menor, permitindo retorno do capital em tempo menor, e justificando o investimento inicial maior	Alto custo de produção
Não requer tratamento de efluentes, pois não tem resíduos líquidos e sólidos.	Requer tratamento de efluentes
Poucos equipamentos (baixo índice de manutenção)	Muitos equipamentos (requer manutenção especializada)
Grande simplicidade de operação (poucos operadores)	Requer grande quantidade de operadores
Facilidade para ampliação da capacidade da unidade produtiva	Pouca disponibilidade para ampliação da capacidade produtiva

Fonte: Teixeira, 2011.

Conforme Arceo (2012), a hidrólise ácida favorece a conversão dos triacilglicerídeos em ácidos graxos livres, que podem, em seguida, ser esterificados para formação de ésteres, o que pode gerar conversões próximas a 99%, tendo como subproduto a água, que pode ser reutilizada no processo.

A obtenção de uma glicerina mais limpa, que facilita o uso do glicerol em outros processos, e de um biodiesel isento de contaminações é uma das

principais vantagens da hidroesterificação, segundo Ramos *et al.* (2011). Além disso, o glicerol obtido na hidrólise é livre de qualquer álcool, sendo ainda livre de sais, quando utilizados catalisadores heterogêneos (ROCHA *et al.*, 2010).

Enzimas também podem ser usadas como catalisadores no processo de hidroesterificação, trazendo mais uma vantagem para o processo. Aguiéiras *et al.* (2014) afirmam que o uso de lipases como catalisado-

res em um ou ambos os passos da hidroesterificação traz vantagens como alta seletividade, alta especificidade, condições brandas de operação e elevada pureza dos produtos gerados (glicerol e biodiesel). Além disso, a hidrólise enzimática tem algumas vantagens sobre a hidrólise química ou térmica, pois requer temperaturas mais baixas, o que previne a degradação dos produtos e reduz as despesas com energia. As enzimas são biodegradáveis e, por conseguinte, são menos poluentes do que os catalisadores químicos. As principais desvantagens da catálise enzimática são o maior tempo reacional e os custos mais elevados dos biocatalisadores (CAVALCANTI-OLIVEIRA *et al.*, 2011).

Quanto ao processo de hidroesterificação, a principal desvantagem consiste no elevado investimento inicial (LIMA, 2007). Em sistemas não catalíticos, o processo necessita de elevadas temperaturas e pressões, porque as reações de hidrólise nesse tipo de sistema só acontecem em temperaturas acima de 200 °C (MINAMI; SAKA, 2006). A catálise enzimática aplicada na reação de hidrólise proporciona elevadas conversões de triacilglicerídeos em ácidos graxos; entretanto, esse tipo de reação requer controle de pH e tempo de reações prolongadas. Outra desvantagem é o fato de este processo ser uma das mais novas alternativas para produção de biodiesel no Brasil, e, por isso, ainda há poucas pesquisas sobre o assunto (ENCARNAÇÃO, 2008).

5 Hidroesterificação: aspectos econômicos

Um dos maiores obstáculos para a comercialização do biodiesel está em seu preço – atualmente, o preço médio de produção do biodiesel está em torno de R\$ 2,40 por litro, enquanto o óleo diesel custa R\$ 1,80 por litro. O alto custo de produção de biodiesel pode ser explicado pelo preço de suas matérias-primas – em média, elas podem representar 50% do custo final da produção. A possibilidade de utilização de matérias-primas de menor qualidade e, conseqüentemente, com menores preços, aliadas ao processo de hidroesterificação, surge como uma alternativa viável na produção de biodiesel (BRASIL, 2015).

Segundo Encarnação (2008), metade das gorduras animais, ácidos graxos e óleos residuais possibilita atender a mais de 80% da demanda de biodiesel no Brasil. Em especial, o óleo residual apresenta um

preço significativamente mais baixo, permitindo a produção de biodiesel mais barato que o óleo diesel.

Uma unidade de hidroesterificação apresenta um investimento inicial elevado, cujos valores dependerão da tecnologia implementada e da capacidade instalada. Entretanto, apresenta custos operacionais mais baixos por demandar menor quantidade de insumos, não necessitar de pré-tratamento da matéria-prima e não requerer etapas de neutralização do biodiesel e da glicerina. De acordo com Lima (2007), o custo dos insumos em uma planta de produção de biodiesel por hidroesterificação fica em torno de US\$ 35/ton, enquanto na transesterificação é de US\$ 70/ton. Em uma planta de 100.000 ton/ano, isso representaria uma economia de US\$ 3,5 milhões/ano. Essa economia permite o retorno do capital em um curto período de tempo.

6 Biodiesel e as matérias-primas de baixa qualidade

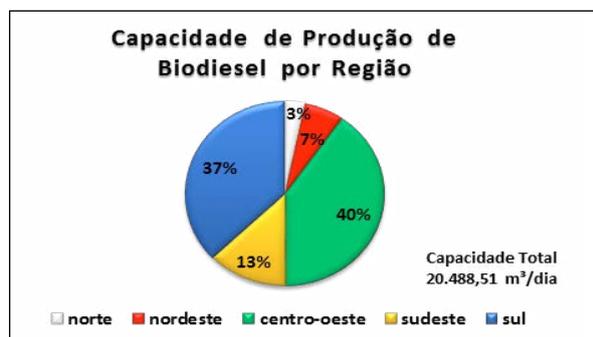
Ramos *et al.* (2011) definem que as matérias-primas graxas de baixa qualidade para produção de biodiesel são aquelas que possuem: elevada acidez e alto teor de umidade, que implicam diretamente no baixo rendimento da transesterificação alcalina comumente empregada pelas usinas; alto índice de iodo, que diminui a estabilidade oxidativa do óleo e, conseqüentemente, do biodiesel; além do alto índice de ácidos graxos saturados, que se solidificam a baixas temperaturas, implicando no entupimento do filtro dos motores. Essas características são encontradas em óleos brutos, principalmente em óleos de palma, macaúba, mamona, pinhão manso, tucum, moringa, babaçu, crambe, óleos e gorduras residuais (OGR), entre outras oleaginosas.

O biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira em 13 de janeiro de 2005 através do marco regulatório, que garantiu sua produção e uso, instituindo os percentuais mínimos da mistura diesel/biodiesel a ser comercializada, bem como os aumentos previstos para os anos posteriores, estimulando o crescimento do setor, aumentando a produtividade de acordo com a demanda do mercado. O Programa Nacional de Produção de Biodiesel (PNPB), lançado pelo Governo Federal, tem como objetivo incentivar a produção e uso desse biocombustível, buscando a sustentabilidade da cadeia produtiva, além de garantir incentivos financeiros para os produtores que adquirirem matérias-primas provenientes da agricul-

tura familiar, promovendo a inserção social através da geração de renda (FLUMIGNAN *et al.*, 2012).

Segundo o Boletim Mensal do Biodiesel, emitido pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) em setembro de 2015, “atualmente existem 55 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no País, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 20.488,51 m³/dia” (BRASIL, 2015, p. 3). Como demonstrado na Figura 3, a maior região detentora de capacidade de produção é a Região Centro-Oeste, seguida da Região Sul, as quais, somadas, detêm um total de 77% de toda a capacidade produtora do País.

Figura 3 – Capacidade de produção de biodiesel por região.

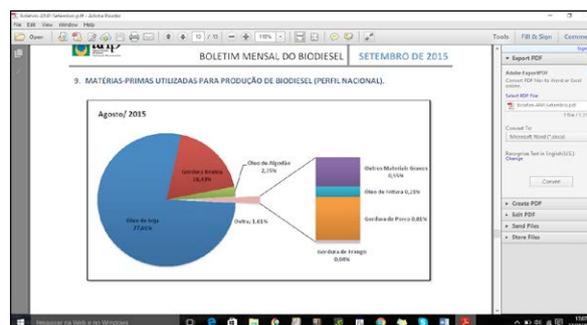


Fonte: BRASIL, 2015.

Em setembro de 2015, foram produzidos 344.038 m³ de biodiesel, sendo que a Região Centro-Oeste teve a maior contribuição para esse número, totalizando 160.360 m³; as regiões Sul, Nordeste, Sudeste e Norte produziram 130.894 m³, 32.022 m³, 17.618 m³ e 3.144 m³, respectivamente. Dentre as matérias-primas utilizadas (Figura 4), destacam-se óleo de soja (77,61%), gordura bovina (18,43%), óleo de algodão (2,35%), gordura de porco (0,81%), outros materiais graxos (0,55%), óleo de fritura (0,21%) e gordura de frango (0,04%) (BRASIL, 2015).

Diante dos fatos, fica evidente a dependência da monocultura de soja como principal fonte de matéria-prima para a produção de biodiesel. Todavia, o óleo de soja é comumente empregado na indústria alimentícia, sendo um dos principais óleos destinados ao setor. Portanto, os produtores de óleo de soja têm a possibilidade de destinar seu produto para alimentação e/ou para produção de biocombustível, o que implica na concorrência de ambos os mercados pelo mesmo produto.

Figura 4 – Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel.



Fonte: BRASIL, 2015.

Dentre as matérias-primas de baixa qualidade, destacam-se as fontes oleaginosas de óleos brutos de palma, de macaúba, de pinhão manso, de babaçu, de microalgas e os óleos e gorduras residuais (OGR).

Arruda *et al.* (2004) destacam o pinhão manso (*Jatropha curcas*) como principal fonte oleaginosa para a produção de biodiesel no semiárido nordestino. O pinhão manso destaca-se como cultura rústica, pois é capaz de produzir frutos mesmo em condições poucos favoráveis de solo, como acidez e pouca disponibilidade de nutriente, é resistente à seca e exigente em insolação. Suas sementes dispõem de cerca de 37,5 a 40% de óleo de elevada acidez.

A macaúba (*Acrocomia aculeata*) pode ser encontrada nos estados de São Paulo, Rio de Janeiro, Minas Gerais e nas regiões Centro-Oeste, Norte e Nordeste. É uma palmeira nativa que atinge entre 10 e 15 m de altura, possui cerca de 16,2% de óleo no fruto úmido e 25,5% de óleo no fruto seco (AMARAL, 2007).

Outra cultura que se destaca é a palmeira *Elaeis guineensis*, da qual se produz o óleo de palma, conhecido em sua forma bruta como azeite de dendê. Essa palmeira vem ganhando espaço para empregar seus óleos como matéria-prima para produção de biodiesel, uma vez que possui uma das maiores produtividades por área – 10 vezes maior que a do óleo de soja. É vastamente cultivada na Bahia, onde encontram-se condições climáticas e de solo ideais para seu desenvolvimento. Dos frutos da palmeira oleaginosa, obtêm-se óleo de palma, proveniente do mesocarpo do fruto, rico em ácido palmítico (40,9 a 47,5%) e ácido oleico (36,4 a 41,2%), e o óleo de palmiste, extraído da amêndoa, com alto teor de ácido láurico (40 a 50%), resultando em características físico-químicas diferentes entre si (SAMPAIO, 2011).

Segundo Conceição *et al.* (2012), a plantação de microalgas para produção de óleo é muito vantajosa em termos de cultivo por área, quando comparada com outras oleaginosas, além de possuir uma taxa de crescimento elevada e potencial de sequestro de gás carbônico. As microalgas são cultivadas em tanques, demandando água para suporte físico, reprodução e crescimento.

Além dessas oleaginosas, encontradas em diferentes regiões do país, os OGR são outra fonte de matéria-prima para a produção de biodiesel, com as vantagens do baixo custo para sua aquisição e da minimização da contaminação da água por óleos, o que faz da reciclagem uma alternativa viável para as usinas e a sociedade. Todavia, trata-se de uma matéria-prima de baixa qualidade que contém impurezas, necessitando de tratamento adequado antes de ser submetida à síntese do biodiesel (FERNANDES *et al.*, 2008).

7 Aplicações da hidroesterificação em matérias-primas de baixa qualidade

Na Tabela 2, pode-se observar resumidamente as aplicações da hidroesterificação em matérias-primas de baixa qualidade.

Minami e Saka (2006) patentearam um processo de produção de biodiesel por hidroesterificação utilizando condições subcríticas da água e metanol, temperatura de 270 °C e pressão de 20 MPa. Os resultados demonstraram que é possível produzir mais que 90% (m/m) de ácidos graxos com 60 minutos de reação na etapa de hidrólise e 94% (m/m) de éster com 40 minutos de reação na etapa de esterificação, sem a adição de nenhum catalisador.

Sousa *et al.* (2010) extraíram um extrato enzimático da semente de pinhão manso para utilizar na produção de biodiesel por hidroesterificação. As lipases extraídas foram utilizadas como catalisadores nas reações de hidrólise do óleo de palma bruto e refinado, óleo de oliva, resíduo ácido, óleo de mamona bruto, óleo de pinhão manso, óleo de macaúba e sebo animal. Para todos os óleos, a conversão em ácidos graxos foi maior que 90% em duas horas de reação de hidrólise. Na esterificação dos ácidos graxos, foi utilizado um catalisador heterogêneo Nb_2O_5 e o produto da reação foi analisado segundo especificações governamentais. O processo de hidroesterificação utilizando a combinação de catalisador enzima/químico produziu um biodiesel de alta qualidade,

semelhante ao obtido por transesterificação alcalina tradicional, com teores de ésteres maiores que 97%.

Cavalcanti-Oliveira *et al.* (2011) estudaram o processo de produção de biodiesel por meio da utilização da lipase *Thermomyces lanuginosus* – Novozymes na reação de hidrólise do óleo de soja, combinada com o catalisador Nb_2O_5 na reação de esterificação. A lipase demonstrou ótima atividade e converteu 89% dos triacilglicerídeos em ácidos graxos, e na etapa de esterificação converteu 92% em éster.

Talukder *et al.* (2010) estudaram o uso de óleo residual para a produção de biodiesel por hidroesterificação, utilizando catálise enzimática para a hidrólise e química para a esterificação. A lipase de *Candida rugosa* hidrolisou 99% do óleo após 10 horas de reação. Os ácidos graxos foram convertidos em biodiesel por esterificação química usando Amberlyst 15, com uma conversão de 99% em biodiesel, obtida após 2 horas. Nesse trabalho, houve uma perda da atividade enzimática na hidrólise e o rendimento caiu para 92% depois de quatro ciclos.

Rocha *et al.* (2010) utilizaram óxido de nióbio na hidroesterificação de biodiesel proveniente de soja e mamona, com rendimento de hidrólise de 83% para mamona e 85% para soja. Os ácidos graxos obtidos do processo de hidrólise foram esterificados, obtendo conversão de 88% para mamona e 85% para soja.

Cárdenas (2013) realizou a hidroesterificação de óleo de macaúba utilizando catalisadores ácidos heterogêneos, zeólita H-USY (CBV760) e nióbia fosfatada (H_3PO_4/Nb_2O_5), obtendo uma conversão de hidrólise de 85% com a zeólita e de 99% com a nióbia fosfatada. Na esterificação, a zeólita resultou em conversão de 88%, enquanto para a nióbia fosfatada a conversão foi de 91%.

Diaz *et al.* (2013) hidroesterificaram óleo obtido da microalga *Scenedesmus dimorphus*. Na primeira etapa (hidrólise), não utilizaram nenhum catalisador e obtiveram uma conversão em ácidos graxos de 84%. Na reação de esterificação, utilizaram o catalisador heterogêneo óxido de nióbio (Nb_2O_5) e obtiveram rendimento de éster de 95%.

Tabela 2 – Aplicações da hidroesterificação em matérias-primas de baixa qualidade.

Matérias-Primas	Condições Reacionais		Catalisador	Rendimento Reacional (m/m)	Autor Publicação	Ano Publicação
	Hidrólise	Esterificação				
Óleo de Canola	Razão Água:Óleo 1:1 (v/v) T = 250 a 320 °C P = 20 MPa Tempo Reacional 60 min	Razão Ácidos Graxos:Metanol 1:1 a 5:1 (v/v) T = 280 a 380 °C P = 20 MPa Tempo Reacional 40 min	Processo não catalítico em condições supercríticas	94%	Minami e Saka	2006
Óleo de Palma Óleo de Oliva Óleo de Mamona Óleo de Pinhão Manso Óleo de Macaúba Sebo Animal	Concentração do Catalisador: 10% (m/v) pH = 8.0 T = 40 °C Tempo Reacional 120 min	Razão Ácidos Graxos:Metanol 1:3 (m:m) Concentração do Catalisador: 20% (m/m) T = 200 °C Tempo Reacional 120 min	Hidrólise -Lipase (extraída das sementes de pinhão manso) Esterificação (Nb ₂ O ₅)	> 97%	Sousa <i>et al.</i>	2010
Óleo Residual	Razão Água:Óleo 1:1 a 3:1 (v/v) Concentração do Catalisador: 0 a 0,1 (m/m) pH = 6.8 – 7.4 T = 30 °C Tempo Reacional 10 horas	Razão Ácidos Graxos:Metanol 1:1 a 4:1 Concentração do Catalisador: 0,2 a 0,4g T = 60 °C Tempo Reacional 1 a 7 horas	Hidrólise (<i>Candida rugosa</i>) Esterificação (Amberlyst 15)	99%	Talukder <i>et al.</i>	2010
Óleo de Soja	Razão Água:Óleo 1:1 (v/v) Concentração do Catalisador: 0 a 7,7% (v/v) T = 47 a 63 °C Tempo Reacional 19 horas	Razão Ácido Graxos:Metanol 1:3 Razão Ácido Graxos: Etanol 1:4 Concentração do Catalisador: 20% (v/v) T = 200 °C Tempo Reacional 60 min.	Hidrólise - Lipase <i>Thermomyces lanuginosus</i> – Novozymes Esterificação (Nb ₂ O ₅)	92% metanol 82% etanol	Cavalcanti-Oliveira <i>et al.</i>	2011
Óleo de Soja e Mamona	Razão Água:Óleo 5:1 a 20:1 (mol) Concentração do Catalisador: 0 a 20% (m/m) T = 250 a 300 °C Tempo Reacional 60 min	Razão Ácidos Graxos:Metanol 1:1 a 3:1 (mol) Concentração do Catalisador: 0 a 20% (m/m) T = 150 a 200 °C Tempo Reacional 60 min	Óxido de Nióbio (Ni ₂ O ₃)	85% (Soja) 88% (Mamona)	Rocha <i>et al.</i>	2010
Óleo de Macaúba	Razão Água:Óleo 4:1 a 14:1 (mol) T = 152 a 300 °C Concentração do Catalisador: 0 a 24% Agitação 700 rpm Tempo Reacional 2 horas	Razão Ácidos Graxos:Metanol 1,7:1 e 3,3:1 (mol) T = 133 a 217 °C Concentração do Catalisador: 0 a 24% Agitação 700 rpm Tempo Reacional 2 horas	Zeólita H – USY	88%	Cárdenas	2013
			H ₃ PO ₄ /Nb ₂ O ₅	91%		

(continua)

(continuação)

Matérias-Primas	Condições Reacionais		Catalisador	Rendimento Reacional (m/m)	Autor Publicação	Ano Publicação
	Hidrólise	Esterificação				
Óleo de Microalgas	Razão Água:Óleo 3:1 a 5:1 (mol) T = 200 a 300 °C Tempo Reacional 11 horas	Razão Ácidos Graxos:Metanol 1:3 Concentração do Catalisador: 20% (m/m) T = 200 °C Tempo Reacional 60 min.	Nb ₂ O ₅	95%	Diaz <i>et al.</i>	2013
Óleo de Soja Óleo de Macaúba	Razão Água:Óleo 1:1 (mol) T = 200 °C Concentração do Catalisador: 4% (m/m) Agitação 800 rpm P = 13,6 bar Tempo Reacional 180 a 300 min.	Razão Álcool:Óleo 3,5:1 (mol) T = 200 °C Concentração do Catalisador: 4% (m/m) Agitação 800 rpm P = 18,6 bar Tempo Reacional 180 a 300 min.	ICdO e ISnO (óleo de soja) ISnO (óleo de macaúba)	84% (soja) 90% (macaúba)	Alves <i>et al.</i>	2014
Óleo de Macaúba	Razão Água:Óleo 1:1 (v/v) Concentração do Catalisador: 2,5% (m/v) pH = 4.0 T = 30 °C Tempo Reacional 24 a 72 horas	Razão Ácidos Graxos:Etanol 1:1 a 15:1 (mol) Quantidade de Catalisador: 11,7 g T = 40 °C Tempo Reacional 6 horas	<i>Rhizomucor miehei</i> (Lipozyme RM IM) <i>Candida antarctica</i> (Novozyme 435)	92%	Agueiras <i>et al.</i>	2014
Óleo	Razão Água:Óleo 5:1 a 1:25 (mol) T = 200 a 300 °C Tempo Reacional 120 min	Razão Ácidos Graxos:Metanol 1:45 (mol) T = 270 °C Tempo Reacional 15 min	Processo não catalítico em condições super-críticas	93%	Micic <i>et al.</i>	2015

Alves *et al.* (2014) utilizaram nanopartículas magnéticas compostas por óxidos mistos de ferro/cádmio (ICdO) e ferro/estanho (ISnO) para hidrolisar, transesterificar e esterificar o óleo de soja e seus ácidos graxos. A conversão da esterificação para o ISnO foi de 84% após 1 hora de reação a 200 °C, enquanto a hidrólise e a transesterificação apresentaram maiores conversões devido a suas densidades de sítios ativos de Lewis. Para avaliar a qualidade do catalisador em matérias-primas de baixa qualidade, foi avaliado o catalisador ISnO na produção de biodiesel de macaúba, obtendo uma conversão de 90% de metil-ésteres em 3 horas de reação.

Agueiras *et al.* (2014) utilizaram catálise enzimática na produção de biodiesel por hidroesterificação. As lipases *Rhizomucor miehei* (Lipozyme RM IM) e

Candida antarctica (Novozyme 435) foram utilizadas como catalisadores nas reações de hidrólise de óleo de macaúba e esterificação de seus ácidos graxos. Após 24 horas de hidrólise, a conversão de ácidos graxos foi de 99,9%. O rendimento da esterificação foi de 75%, 91% e 92% após 24, 48 e 72 horas de reação, respectivamente.

Micic *et al.* (2015) otimizaram a reação de hidroesterificação em condições sub-críticas e concluíram que, para se obter elevadas conversões de triacilglicerídeos em ácidos graxos, com economia no processo, as melhores condições são: pressão de 12 MPa, temperatura de 250 °C e razão molar água:óleo de 1:20. Nessas condições, foi possível obter 98% de conversão na hidrólise e 93% (m/m) de ésteres na etapa de esterificação.

8 Considerações finais

O processo de hidroesterificação, tecnologia considerada de segunda geração, é a mais moderna alternativa na produção de biodiesel. Esse processo permite o uso de quaisquer matérias-primas graxas de baixa qualidade, definidas como sendo misturas de ácidos graxos e derivados, novos ou residuais, que apresentem elevados teores mássicos de ácidos graxos e água. Essas matérias-primas são totalmente transformadas em biodiesel, independentemente da acidez e da umidade que possuem. Esse é um grande diferencial quando comparado ao processo convencional de transesterificação.

Nesta revisão, pudemos demonstrar o estado da arte da aplicação do processo de hidroesterificação na produção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixa qualidade, em especial óleos brutos de palmáceas (como a macaúba, palma e/ou babaçu) e óleos e gorduras residuais oriundos de atividades industriais, urbanas ou domésticas. Dessa forma, o processo de hidroesterificação para a produção de biodiesel a partir de matérias-primas não convencionais pode consistir em uma alternativa sustentável, econômica e ambientalmente e ecologicamente favorável.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Processo 487393/2013-1), ao CEMPEQC e à FUNDUNESP pela concessão de bolsas e recursos financeiros.

REFERÊNCIAS

AGUIEIRAS, E. C. G. *et al.* Biodiesel production from *Acrocomia aculeata* acid oil by (enzyme/enzyme) hydroesterification process: use of vegetable lipase and fermented solid as low-cost biocatalysts. **Fuel**, v. 15, p. 315-321, 2014.

ALVES, M. B. *et al.* Cadmium and tin magnetic nanocatalysts useful for biodiesel production. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 12, p. 2304-2313, 2014.

AMARAL, F. P. **Estudo das características físico-químicas dos óleos da amêndoa e polpa de macaúba [*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart]**. 2007. 52 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu, SP, 2007.

ARANDA, D. A. G. *et al.* The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 22, n. 7, p. 709-716, 2009.

ARCEO, A. A. **Produção de biodiesel mediante o processo de hidroesterificação da biomassa das microalgas *Scenedesmus dimorphus* e *Nannochloropsis oculata***. 2012. 205 f. Tese (Doutorado em Ciências em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

ARRUDA, F. P. *et al.* Cultivo do pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) como alternativa para o semi-árido nordestino. **Revista Brasileira de Oleaginosas e Fibrosas**, v. 8, n. 1, p. 789-799, 2004.

BRASIL. Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014. Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 25 set. 2014. Seção 1, p. 3. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2014/Lei/L13033.htm>. Acesso em: 20 set. 2015.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim Mensal do Biodiesel**: setembro de 2015. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=77873&m=boletim%20mensal%20do%20biodiesel&t1=&t2=boletim%20mensal%20do%20biodiesel&t3=&t4=&ar=0&ps=1&1445283369447>>. Acesso em: 10 out. 2015.

CÁRDENAS, D. A. V. **Produção de biodiesel de óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) via hidroesterificação**. 2013. 184 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

CARDOSO, A. L. **Estudo cinético das reações de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Lewis e de Brønsted para produção de biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2008.

CAVALCANTI-OLIVEIRA, E. A. *et al.* Study of soybean oil hydrolysis catalyzed by *Thermomyces lanuginosus* lipase and its application to biodiesel production via hydroesterification. **Enzyme Research**, v. 2011, 8 p., 2011.

CONCEIÇÃO, R. C. *et al.* Caracterização composicional e transesterificação de óleo de microalga: uma abordagem computacional. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1336-1342, 2012.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 1, p. 14-34, 2009.

DEMIRBAS, A.; DINCER, K. Sustainable green diesel: a futuristic view. **Energy Sources, Part A**, v. 30, n. 13, p. 1233-1241, 2008.

DIAZ, G. C. *et al.* Biodiesel by hydroesterification of oil from the microalgae *Scenedesmus dimorphus*. **Letters in Organic Chemistry**, v. 10, n. 4, p. 263-268, 2013.

ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação: uma avaliação econômica**. 2008. 144 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

FERNANDES, R. K. M. *et al.* Biodiesel a partir de óleo residual de fritura: alternativa energética e desenvolvimento socioambiental. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO: A integração de cadeias produtivas com a abordagem da manufatura sustentável, 28., 2008, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: ABEPRO, 2008. 10 p.

FLUMIGNAN, D. L. *et al.* Avanços brasileiros no desenvolvimento de normas técnicas analíticas para certificação e controle da qualidade de biodiesel. In: LEMOS, E. G. M.; STRADIOTTO, N. R. (Orgs.). **Bioenergia: Desenvolvimento, Pesquisa e Inovação**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2012. p. 889-943.

GARCIA, C. M. *et al.* Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 14, p. 6608-6613, 2008.

HOLLIDAY, R. L.; KING, J. W.; LIST, G. R. Hydrolysis of vegetable oils in sub- and supercritical water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 3, p. 932-935, 1997.

KNOTHE, G. *et al.* (Eds.). **Manual do Biodiesel**. Tradução Luiz Pereira Ramos. São Paulo: Blucher, 2006. 340 p.

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

LEMOS, E. G. M.; STRADIOTTO, N. R. (Orgs.). **Bioenergia: desenvolvimento, pesquisa e inovação**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2012. 1072 p.

LIMA, L. L. **Produção de biodiesel a partir da hidroesterificação dos óleos de mamona e soja**. 2007. 206 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

LIN, L. *et al.* Biodiesel production from crude rice bran oil and properties as fuel. **Applied Energy**, v. 86, n. 5, p. 681-688, 2009.

MACHADO, S. A. **Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) pela rota etílica**. 2013. 135 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, SP, 2013.

MICIC, R. D. *et al.* Optimization of hydrolysis in subcritical water as a pretreatment step for biodiesel production by esterification in supercritical methanol. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 103, p. 90-100, 2015.

MILLS, V. H.; MCCLAIN, K. Fat hydrolysis. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 41, n. 9, p. 1982-1985, 1949.

MINAMI, E.; SAKA, S. Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process. **Fuel**, v. 85, n. 17, p. 2479-2483, 2006.

NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION – NASA. **NASA, NOAA find 2014 warmest year in modern record**. Nasa New Releases, 2015. Disponível em: <<http://www.nasa.gov/press/2015/january/nasa-determines-2014-warmest-year-in-modern-record/#.VL5RekF91Y>>. Acesso em: 19 jan. 2015.

PANDEY, A. *et al.* (Eds.). **Biofuels**: alternative feedstocks and conversion processes. Amsterdam: Elsevier, 2011. 609 p.

QUINTELLA, C. M. *et al.* Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 793-808, 2009.

RAMOS, L. P. *et al.* Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011.

ROCHA, L. L. L. *et al.* Production of biodiesel by a two-step niobium oxide catalyzed hydrolysis and esterification. **Letters in Organic Chemistry**, v. 7, n. 7, p. 571-578, 2010.

SAMPAIO, K. A. **Desacidificação por via física de óleo de palma**: efeito da composição do óleo, das perdas de compostos nutracêuticos e cinéticas de degradação. 2011. 144 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2011.

SILVA, P. R. F.; FREITAS, T. F. S. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir o combustível. **Ciência Rural**, v. 38, n. 3, p. 843-851, 2008.

SOUSA, J. S. *et al.* Application of lipase from the physic nut (*Jatropha curcas* L.) to a new hybrid (enzyme/chemical) hydroesterification process for biodiesel production. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 65, n. 1, p. 133-137, 2010.

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, n. 3, p. 2016-2019, 2010.

TAN, K. T.; LEE, K. T. Biodiesel production in supercritical fluids. In: PANDEY, A. *et al.* (Eds.). **Biofuels**: alternative feedstocks and conversion processes. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2011. p. 339 -352.

TEIXEIRA, E. L. **Produção de biodiesel através de hidroesterificação do óleo de andiroba (Carapa guianensis, Aubl.) via Catálise Heterogênea Ácida**. 2011. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará, Belém, PA, 2011.