

Artigo

A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel

Meneghetti, S. M. P.;* Meneghetti, M. R.; Brito, Y. C.

Rev. Virtual Quim., 2013, 5 (1), 63-73. Data de publicação na Web: 17 de janeiro de 2013

<http://www.uff.br/rvq>

Transesterification, Some Applications and Biodiesel Production

Abstract: Transesterification is a transformation with important industrial applications in areas related with polymers, coats, and fuels (fatty acids alkyl esters, biodiesel). This reaction occurs in the presence of catalysts and it is very important to control both the process parameters and the quality of raw materials. In this work the general remarks about transesterification and some examples of industrial processes based on this reaction are discussed, focusing on biodiesel production.

Keywords: Transesterification; biodiesel; biofuel.

Resumo

A reação de transesterificação, de grande aplicabilidade industrial, é também amplamente utilizada para a produção de monoésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel). Essa reação ocorre na presença de catalisadores e o controle dos parâmetros de reação e da qualidade das matérias-primas são aspectos fundamentais que devem ser considerados. Nesse trabalho são discutidas algumas informações gerais sobre a transesterificação, além de exemplos de processos industriais baseados nesse tipo de reação, focalizando sua importância na produção de biodiesel.

Palavras-chave: Transesterificação; biodiesel; biocombustível.

* Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Química e Biotecnologia, Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR), Avenida Lourival de Melo Mota, s/nº, Cidade Universitária, CEP: 57072-000, Maceió-AL, Brasil.

✉ simoni.plentz@gmail.com

A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel

Simoni P. Meneghetti,* Mario Roberto Meneghetti, Yariadner C. Brito

Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Química e Biotecnologia, Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCAR), Avenida Lourival de Melo Mota, s/nº, Cidade Universitária, CEP: 57072-000, Maceió-AL, Brasil.

* simoni.plentz@gmail.com

Recebido em 23 de novembro de 2012. Aceito para publicação em 6 de janeiro de 2013

1. Introdução
2. A Reação de Transesterificação e Algumas de Suas Aplicações
3. A Reação de Transesterificação e a Obtenção de Biodiesel
4. Considerações Finais

1. Introdução

A sociedade moderna colhe hoje os frutos dos avanços tecnológicos ocorridos ao longo de sua história. O saneamento básico, acesso aos meios de comunicação e de transporte dos mais variados, além do aumento da expectativa de vida, estão entre tais benefícios. Após a revolução industrial, o desenvolvimento de nossa sociedade requereu e requer uma demanda crescente de energia, e boa parte da consolidação desses avanços tecnológicos deveram-se à possibilidade de encontrar fontes que supriam a força motriz necessária para sustentação dos mais diversos processos industriais, agrícolas ou urbanos.

Hoje a humanidade paga um preço ambiental por esse notável desenvolvimento. Atualmente pesquisadores, técnicos e, mesmo, a sociedade em geral se depara com a necessidade premente de se encontrar

fontes de energia que substituam parcial ou totalmente as formas consideradas pouco limpas e oriundas de recursos não renováveis.

A questão da demanda energética não pode ser analisada através de um único prisma: se de um lado temos um forte apelo ambiental, por outro lado vivemos a realidade de um futuro esgotamento dessas fontes. Soma-se a isso a necessidade de muitos países pela busca da independência energética. Assim, muitas das soluções na área da energia são de caráter regional, no qual as vocações e capacidade de suprimentos de matérias-primas devem prevalecer. De fato, a geração e consumo de energia de forma sustentável não passará a curto e médio prazo por soluções globais para as questões e necessidades energéticas que hoje surgem nas mais variadas partes do mundo.

Dentro dessa gama de alternativas, para satisfazer a forte demanda de energia de

nossa sociedade, muitos países estão desenvolvendo e apoiando programas de produção e uso de biodiesel como uma alternativa energética sustentável, gerando impactos positivos em termos ambientais e econômicos.

O biodiesel é considerado como sendo uma mistura de monoésteres alquílicos de

ácidos graxos (ésteres graxos) que podem ser obtidos por esterificação de ácidos graxos ou por transesterificação de óleos e gorduras (triacilglicerídeos).¹ Na Figura 1 são apresentadas as espécies químicas mais importantes que podem ser encontradas em processos de produção de biodiesel.

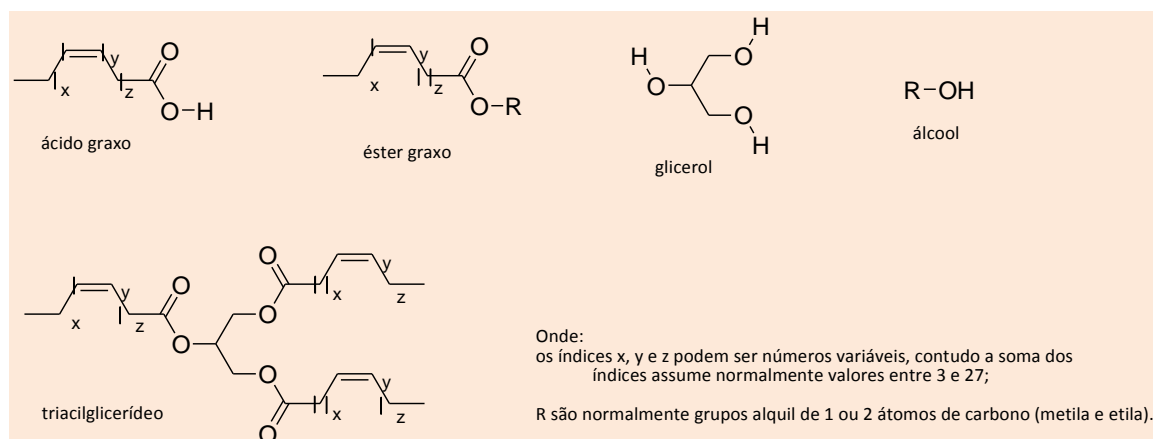


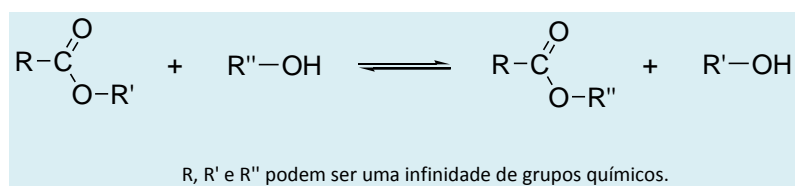
Figura 1. Espécies químicas mais importantes que podem ser encontradas em processos de produção de biodiesel

Nesse artigo abordaremos, principalmente, aspectos gerais da reação de transesterificação e alguns exemplos de suas aplicações industriais, com maior ênfase nas reações que ocorrem durante a produção de biodiesel a partir de óleos ou gorduras, em presença de alcoóis de cadeia curta e de um catalisador.

2. A Reação de Transesterificação e Algumas de Suas Aplicações

A reação química que efetivamente está relacionada à transformação de óleos ou gorduras de origem vegetal ou animal, com alcoóis de cadeia curta em biodiesel é conhecida como reação de transesterificação. A transesterificação, também conhecida como alcoólise, (Esquema 1) consiste na reação entre um éster e um álcool, com formação de outro éster e outro álcool.²

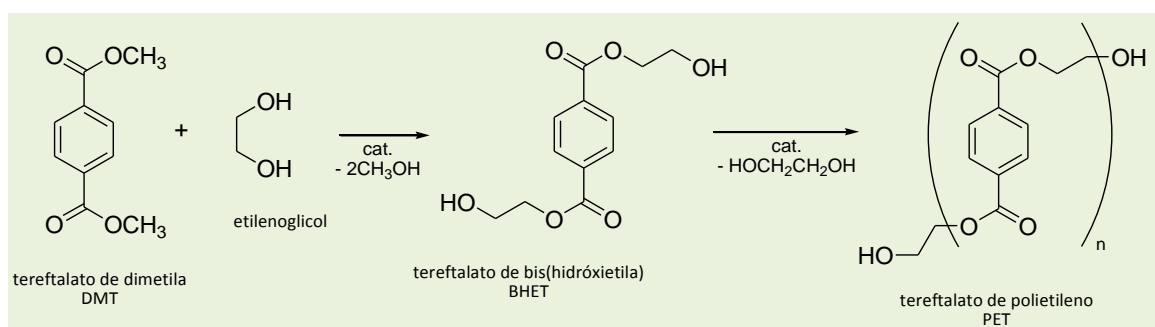
Devido a sua versatilidade, ela é utilizada em muitos processos industriais conhecidos e explorados há muitos anos. Podemos citar como exemplos os processos de obtenção do tereftalato de polietileno (PET) e de resinas alquílicas. O PET é o material a partir do qual são feitas, atualmente, grande parte das garrafas de refrigerantes e é um material que, além de possuir grande inércia química e de ser impermeável a gases, pode ser reciclado. Já as resinas alquílicas entram na composição das conhecidas tintas “a óleo”, imensamente consumidas em nosso país e por isso responsáveis por uma fatia significativa do mercado de resinas produzidas no Brasil. Seu desenvolvimento surgiu da necessidade de melhoria das propriedades de tintas que empregam materiais oriundos de óleos vegetais para sua elaboração e que tem sido utilizadas ao longo da história da humanidade.³



Esquema 1. Reação geral de transesterificação

No Esquema 2 são apresentadas as reações envolvendo a síntese do PET, na qual a primeira etapa consiste numa reação de transesterificação. Inicialmente o tereftalato de dimetila reage com o etilenoglicol formando o tereftalato de bis(hidróxieta) (BHET) e metanol. Por fim, o BHET sofre uma

reação de poliesterificação formando o PET e etilenoglicol. Essas reações ocorrem em presença de catalisadores a base de compostos metálicos, tais como sais ou complexos de zinco, chumbo, cálcio, entre outros.⁴



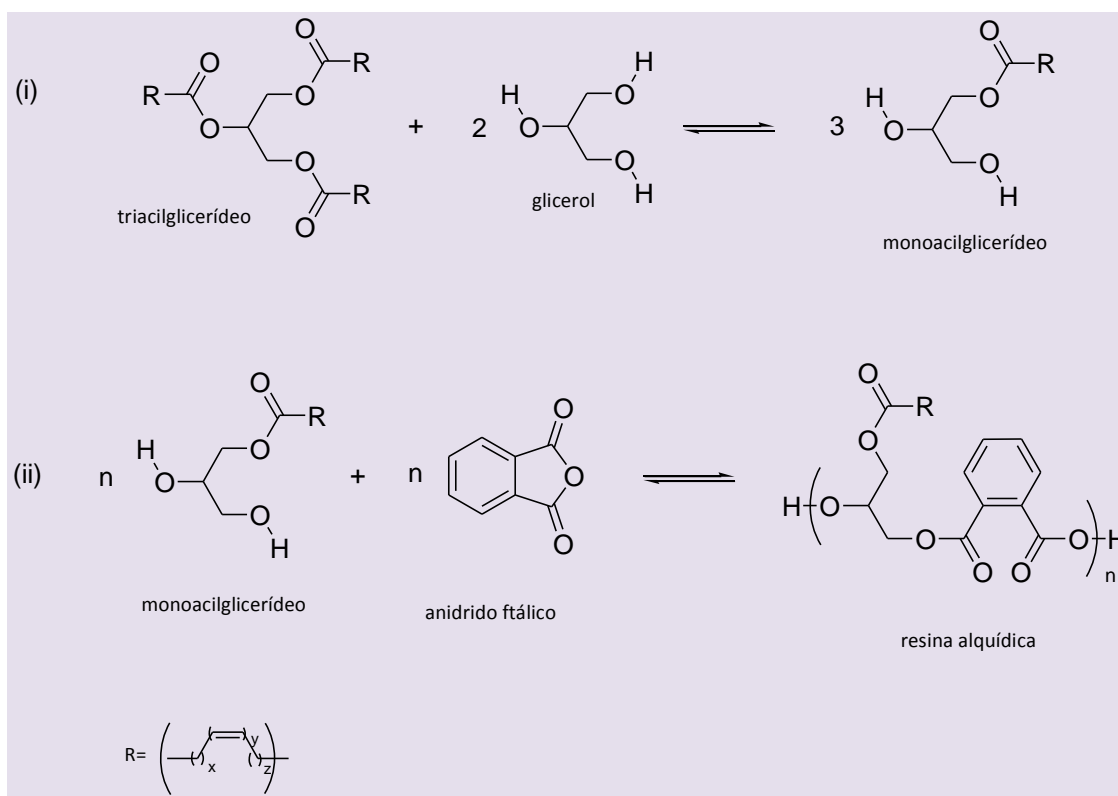
Esquema 2. Reações de obtenção do tereftalato de polietileno (PET)

No Esquema 3 é apresentado o processo químico, ilustrado, respectivamente, pelas reações i e ii, que ocorre durante a síntese de resinas alquídicas (alcoólise). Nela se observa a transesterificação de um triacilglicerídeo (um óleo vegetal nesse caso) que ocorre em presença de polialcoóis (glicerol, pentaeritritol, etc.) (ver reação i). Em seguida, o produto formado na primeira etapa, um monoacilglicerídeo, sofre reação de poliesterificação (ver ii).

A etapa de transesterificação para a produção de resinas alquídicas é normalmente catalisada por bases de Brønsted, como hidróxido de lítio, óxido de cálcio, carboxilatos de lítio e óxido de chumbo (litargírio). Já a etapa de

poliesterificação é catalisada por compostos de estanho (IV).⁵ No caso da catálise em meio básico, a espécie ativa formada é um alcóxido.⁶ Quando estas reações são assistidas por complexos contendo sítios ácidos de Lewis, considera-se um mecanismo no qual as espécies ativas são geradas pela coordenação a um sítio vacante de um metal ou complexo metálico.¹

Os exemplos anteriores ilustram muito bem a importância da reação de transesterificação para obtenção de produtos que fazem parte de nosso dia a dia e tem uma importância vital no atendimento dos quesitos utilidade e conforto, que norteiam nossa sociedade.



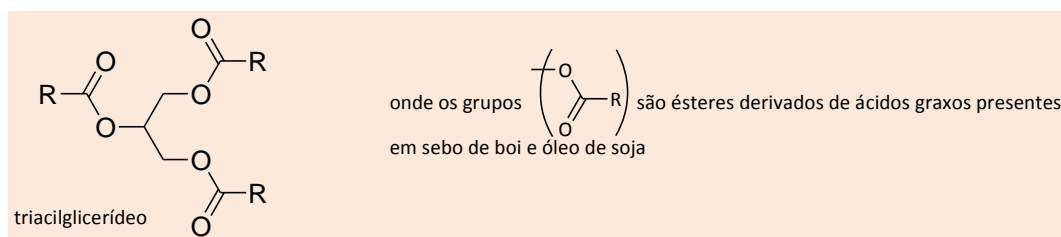
Esquema 3. Reações de obtenção de resinas alquídicas

O Biodiesel, recentemente, tem ocupado posição de destaque no debate de questões nacionais, tanto na imprensa quanto na literatura técnico-científica. Ele de fato é hoje considerado um biocombustível que a partir da aplicação de políticas corretas, pode constituir-se em uma fonte de energia alternativa de grande importância na matriz energética brasileira. Em nosso país, em 04 de dezembro de 2004, o Governo Federal lançou o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), envolvendo diversos ministérios, para a “implementação de forma sustentável, tanto técnica, como econômica, da produção e uso do Biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda”.⁷

Mais uma vez a reação de transesterificação aparece como atriz principal na geração de um insumo importantíssimo para a nossa sociedade. Isso porque a maioria dos processos industriais, de obtenção de biodiesel, emprega tal reação, a qual será discutida em mais detalhes a seguir.

3. A Reação de Transesterificação e a Obtenção de Biodiesel

O biodiesel, composto por monoésteres de ácidos graxos, pode ser obtido por esterificação de ácidos graxos com monoálcoois de cadeia curta, porém a principal rota de obtenção utilizada industrialmente, em nosso país e no mundo, é a transesterificação de triacilglicerídeos.¹ Esses últimos são os compostos majoritários encontrados em óleos e gorduras de origem animal ou vegetal, como por exemplo, sebo bovino e óleo de soja (Esquema 4), sendo que, atualmente, essas duas matérias-primas são largamente empregadas para produção de biodiesel no Brasil.^{8,9} Um aspecto importante a salientar é que o biodiesel também pode ser produzido a partir de matérias-primas residuais ricas em triacilglicídeos, tais como os óleos de fritura ou resíduos industriais ou urbanos, o que sem dúvida gera um impacto positivo em questões ambientais.¹⁰



| Composição em ácidos graxos para triacilglicerídeos de óleo de soja | | | Composição em ácidos graxos para triacilglicerídeos de sebo bovino | | |
|---|-----------|---|--|-----------|---|
| | Estrutura | Porcentagem presente no glicerídeo ^a | | Estrutura | Porcentagem presente no glicerídeo ^a |
| - | C<14 | < 0,1 | Ácido Mirístico | C14:0 | 1,0 – 6,0 |
| Ácido Mirístico | C14:0 | < 0,5 | Ácido Palmítico | C16:0 | 20,0 – 37,0 |
| Ácido Palmítico | C16:0 | 7,0 - 14,0 | Ácido Palmitoleico | C16:1 | 1,0 – 9,0 |
| Ácido Palmitoleico | C16:1 | < 0,5 | Ácido Margárico | C17:0 | 1,0 – 3,0 |
| Ácido Esteárico | C18:0 | 1,4 - 5,5 | Ácido Esteárico | C18:0 | 25,0 – 40,0 |
| Ácido Oleico (Ômega 9) | C18:1 | 19,0 - 30,0 | Ácido Oleico (Ômega 9) | C18:1 | 31,0 – 50,0 |
| Ácido Linoleico (Ômega 6) | C18:2 | 44,0 - 62,0 | Ácido Linoleico (Ômega 6) | C18:2 | 1,0 – 5,0 |
| Ácido Linolênico (Ômega 3) | C18:3 | 4,0 - 11,0 | | | |
| Ácido Araquídico | C20:0 | < 1,0 | | | |
| Ácido Eicosenoico | C20:1 | < 1,0 | | | |
| Ácido Behênico | C22:0 | < 0,5 | | | |

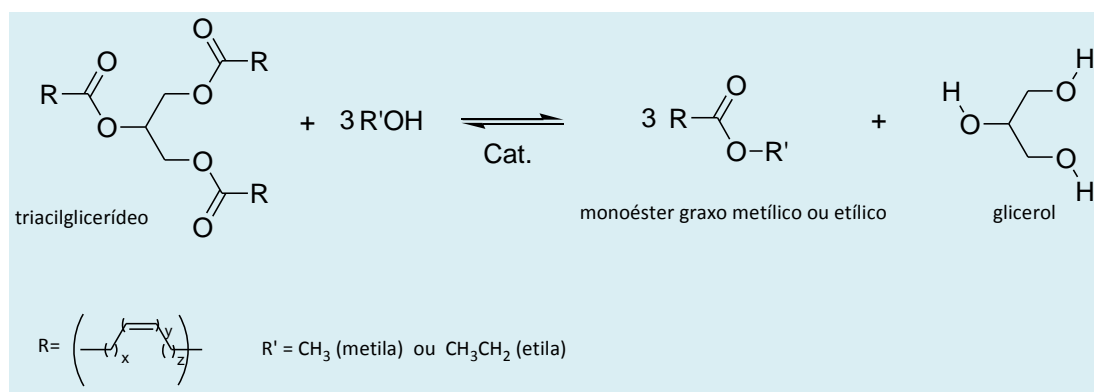
^aPhysical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes - AOCS.

^aRDC Nº482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária - ANVISA.

Esquema 4. Estrutura geral de um triacilglicerídeo e composição porcentual dos ácidos graxos presentes na estrutura do óleo de soja e do sebo bovino

Os primeiros relatos de produção de biodiesel por transesterificação datam de 1937,¹¹ desde então, há a disposição um grande número de estudos sobre reações de transesterificação, empregando diferentes matérias-primas.^{1,12,13} De fato, o processo de obtenção de biodiesel, por transesterificação, envolve a reação de triacilglicerídeos com alcoóis de cadeias curtas em presença de um catalisador, dando origem a ésteres de ácidos graxos (Esquema 5). Normalmente a transesterificação dos triacilglicerídeos é realizada em presença de metanol como

agente de alcoólise, pois a reação ocorre com maior eficácia na presença desse álcool. Por outro lado, o uso do etanol, apesar das taxas de reação mais lentas (quando comparado ao metanol) torna-se atrativo sob o ponto de vista estratégico e ambiental. O etanol possui características singulares que são vantajosas para sua utilização na produção de biodiesel no Brasil, pois além da reconhecida capacidade de produção desse insumo no país, o etanol possui baixa toxicidade e é produzido a partir de fontes renováveis, como cana de açúcar.¹⁴



Esquema 5. Reação geral de transesterificação para obtenção de biodiesel

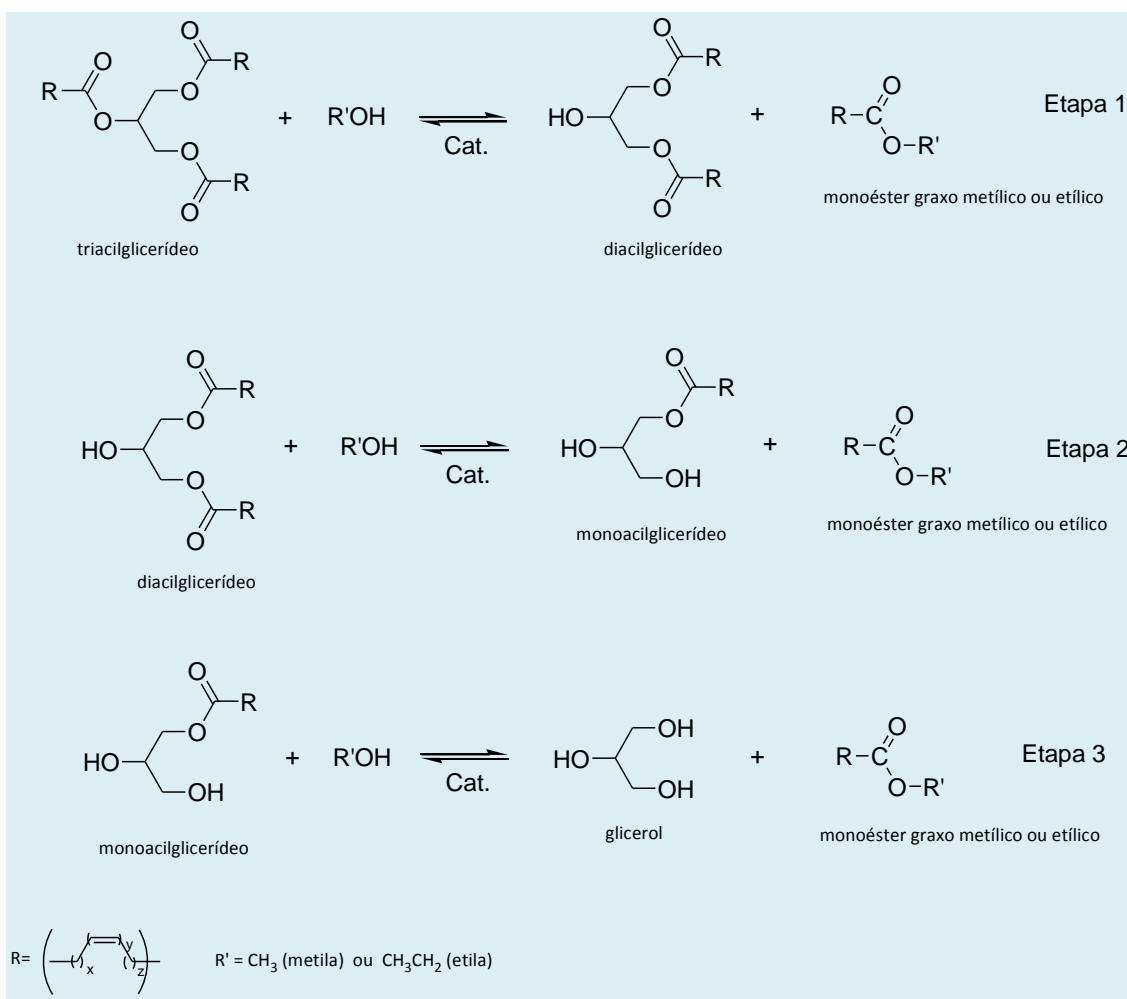
É amplamente aceito que o mecanismo da reação de transesterificação ocorre em três etapas consecutivas e reversíveis, nas quais são formados os ésteres desejados (biodiesel), e diacylglicerídeos e monoacylglicerídeos como intermediários (Esquema 6).¹⁵ Apesar da estequiometria geral da equação requerer três mols do álcool para cada mol de triacylglicerídeo, a reversibilidade das reações envolvidas faz com que seja necessário o emprego de um excesso de álcool no meio de reação para promover um aumento no rendimento em ésteres.

A transesterificação para a produção de biodiesel ocorre na presença de catalisadores do tipo bases e ácidos de Brønsted, sendo os principais exemplos os hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos e os ácidos sulfúrico, fosfórico, clorídrico e organossulfônicos.¹

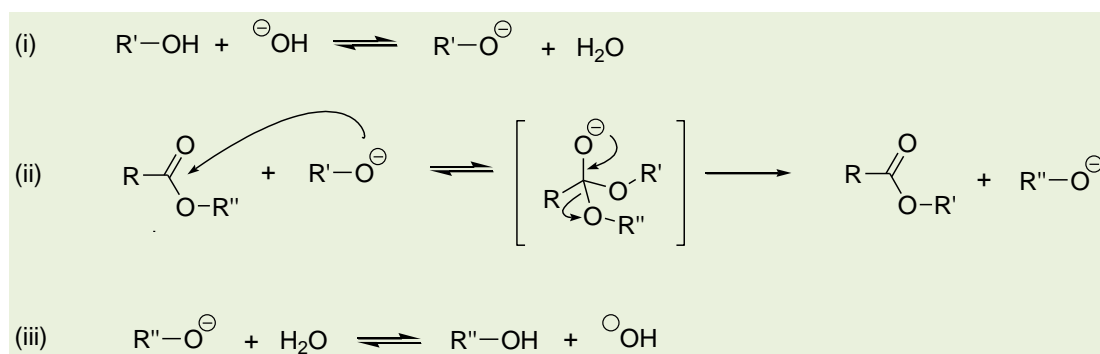
A utilização de catalisadores básicos de Brønsted, como os hidróxidos e metóxidos, requer o emprego de matérias-primas puras, pois se essas possuírem grande teor de ácidos graxos livres, esses reagem com o catalisador, levando à formação de sabões. Essa saponificação, além de causar consumo de catalisador, é inconveniente, pois dá origem à formação de emulsões, fato esse

que dificulta a purificação do biodiesel (separação dos ésteres e glicerina) ao final da reação. A presença de água, formada durante a reação ou presente nas matérias-primas, conduz à hidrólise dos ésteres presentes (triacylgliceróis, diacylgliceróis, monoacylgliceróis e monoésteres) conduzindo à formação de ácidos graxos livres e a consequente saponificação desses, como mencionado anteriormente.^{16,17}

O mecanismo amplamente aceito para a transesterificação de triacylglicerídeos com alcoóis em presença de bases de Brønsted é apresentado na Esquema 7. Inicialmente é formada a espécie ativa (alcóxido) pela reação do álcool com a base, veja reação (i). Após, as carbonilas dos acilglicerídeos sofrem gradualmente ataque nucleofílico do alcóxido produzido anteriormente, formando intermediários tetraédricos, veja reação (ii). A partir de um rearranjo destes intermediários, há a formação de um éster e outro alcóxido, o qual, após a desprotonação do ácido conjugado da base, formado na reação (i), regenera a base de partida. Esse mecanismo ocorre sucessivamente, até que praticamente todos os tri-, di- e monoacylglicerídeos sejam transformados em ésteres alquílicos e glicerol.¹²



Esquema 6. Etapas reacionais envolvidas na transesterificação de triacilglicerídeos



Esquema 7. Mecanismo aceito para a transesterificação de triglicerídeos, onde B é uma base de Brønsted¹⁷

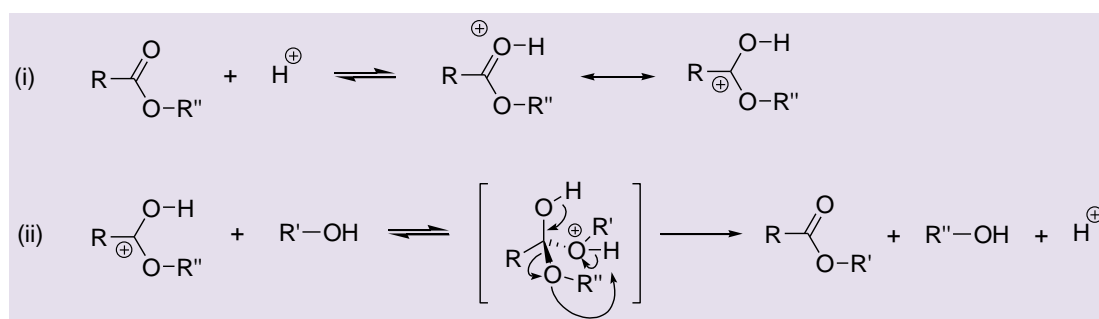
Os catalisadores básicos mais utilizados industrialmente são os hidróxidos de sódio e potássio. Nesse caso, concomitante com a formação do alcóxido, equação (i) da Esquema 6, ocorre à formação de água, que

como discutido anteriormente, conduzirá às reações de hidrólise e saponificação. Por esta razão, uma boa opção é a utilização de alcóxidos de metais alcalinos no lugar dos

hidróxidos, pois não ocorre formação de água.^{18,19}

Como já dito anteriormente, transesterificações podem ser catalisadas tanto por bases quanto por ácidos, contudo, o emprego de catalisadores ácidos de Brønsted geram grandes inconvenientes durante o processo de produção de biodiesel, principalmente, à corrosão dos equipamentos industriais e às baixas taxas de conversão, quando comparadas a sistemas que empregam bases de Brønsted como catalisadores.²⁰

No Esquema 8 é mostrado o mecanismo aceito para a reação de transesterificação de triacilgliceróis com alcoóis em meio ácido.¹² Uma carbonila, por exemplo, de um triacilglicerídeo, sofre um ataque eletrofílico do H^+ , conforme a reação (i), formando um carbocátion. A seguir, este carbocátion sofre um ataque nucleofílico de uma molécula do álcool, formando um intermediário tetraédrico. Então, ocorre a formação de, neste caso, um diacilglicerídeo e um éster graxo, juntamente com a regeneração da espécie H^+ . Por processos semelhantes serão formados os monoacilglicerídeos e glicerol.



Esquema 8. Mecanismo de transesterificação de triglicerídeos em meio ácido

Cabe salientar que os ácidos de Brønsted são excelentes catalisadores de esterificação e uma opção no caso de matérias-primas que apresentam alto teor de ácidos livres é o uso combinado das duas classes de catalisadores convencionais. Inicialmente faz-se uma esterificação dos ácidos graxos livres presentes em presença de ácidos de Brønsted, seguida da transesterificação dos triglicerídeos em presença de catalisadores básicos de Brønsted.²¹

Outra possibilidade é a utilização de enzimas, tais como as lipases, que podem catalisar a transesterificação de triacilgliceróis. Porém, essas possuem um custo elevado e as condições adequadas e viáveis, para a condução da alcoólise em nível industrial, das mais diversas fontes de triacilglicerídeos, ainda são objeto de pesquisas.^{22,23}

Alternativamente, muitos trabalhos vêm sendo realizados no sentido de se buscar sistemas catalíticos que não ofereçam os

problemas apresentados pelos sistemas mencionados acima. Uma das possibilidades é a utilização de catalisadores heterogêneos que possam ser reciclados e reutilizados nos processos, que nesse caso, poderiam operar em regime contínuo.²⁴ Tais catalisadores podem conter em sua estrutura sítios básicos e/ou ácidos de Brønsted ou sítios ácidos de Lewis. Um exemplo desse tipo de catalisador são os óxidos metálicos sulfatados, que têm sido amplamente estudados. Nesse caso, um grande inconveniente está ligado à possibilidade de lixiviação da espécie sulfato para o meio de reação.^{25,26} Outra alternativa está baseada na utilização de espécies que contenham somente sítios ácidos de Lewis.²⁴ Nesse caso, sistemas homogêneos ou heterogêneos têm sido estudados com resultados muito promissores, tais como àqueles baseados em complexos de estanho(II)²⁷ e complexos de estanho(IV).²⁸

Finalmente, outro exemplo de aplicação da transesterificação que merece destaque,

consiste na glicerólise de óleos ou gorduras. Nesse caso, o glicerol - que é coproduto da cadeia produtiva do biodiesel (ver Esquema 5)- reage com triacilgliceróis visando à obtenção de mono e diacilgliceróis. Os monoacilgliceróis têm aplicação como surfactantes não-iônicos nas indústrias farmacêuticas, de alimentos e de cosméticos.²⁹ Já os diacilgliceróis são utilizados também como emulsificantes não-iônicos e agentes texturizadores, além de poderem integrar dietas alimentares.³⁰

4. Considerações Finais

A reação de transesterificação tem papel importante na obtenção de vários insumos necessários à nossa sociedade atual, como polímeros e biocombustíveis, como apresentado e discutido nesse artigo. Existem muitas outras aplicações para essa reação química, extremamente versátil, e estudos científicos ou técnicos dos processos que envolvam a mesma são sempre de grande valor. Esses podem abranger, além do desenvolvimento de catalisadores, a investigação de matérias-primas alternativas que garantam à sustentabilidade dos processos industriais e permitam a obtenção de produtos feitos “sob medida” para atender às exigências mercadológicas e às especificações técnicas.^{31,32}

Agradecimentos

Os autores agradecem às diferentes agências que financiam as pesquisas do Grupo de Pesquisas Rede de Estudos em Oleoquímica (CNPq, FINEP, FAPEAL, FAPDF), ao INCT-CATÁLISE e em especial a CAPES (PROCAD 2005, Projeto nº 0023051; e PROCAD NF 2009, Projeto nº 735/2010) que permitiram a mobilidade de alunos e professores das equipes. Os autores agradecem também ao CNPq e CAPES pelas bolsas de pesquisa concedidas aos

pesquisadores e alunos de graduação e pós-graduação.

Referências Bibliográficas

- ¹ Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R. *Quím. Nova* **2007**, *30*, 667. [CrossRef]
- ² Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B.; *Química Orgânica*, 8a. ed., LTC: São Paulo, 2006.
- ³ Mello, V. M.; Suarez, P. A. Z. *Rev. Virtual Quím.* **2012**, *4*, 12. [link]
- ⁴ Parshall, G. W.; Iltel, S. D.; *Homogeneous Catalysis*, 2a. ed., Wiley Interscience: New York, 1992.
- ⁵ Eckey, E. W. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1956**, *33*, 575. [CrossRef]
- ⁶ Wolf, K.-H.; Kuster, B.; Herlinger, H.; Tschang, C.-J.; Schrollmeyer, E. *Angew. Makromol. Chem.* **1978**, *68*, 23. [CrossRef]
- ⁷ Sítio do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/programa/historico.html>>. Acesso em: 01 julho 2012.
- ⁸ Moretto, E.; Fett, R.; *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais*, 1a. ed., Livraria Varela: São Paulo, 1998.
- ⁹ Sítio de Campestre Indústria e Comércio de Óleos Vegetais Ltda. Disponível em: <<http://campestre.com.br>>. Acesso em: 02 setembro 2009.
- ¹⁰ Oliveira, L. B.; de Araujo, M. S. M.; Rosa, L. P.; Barata, M.; La Rovere, E. L. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2008**, *12*, 883. [CrossRef]
- ¹¹ Chavanne, C. G., *Belgian Patent 422, 877 1937* (CA 1938, 32:4313).
- ¹² Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M. J. *Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 199. [CrossRef]
- ¹³ Pinto, A. C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A. P.; de Andrade, J. B. *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 1313. [CrossRef]
- ¹⁴ Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P.; Barbosa, D. C.; Serra, T. M. *BiodieselBR.* **2009**, *10*, 62. [link]

- ¹⁵ Freedman, B.; Butterfield, R. O.; Pryde, E. H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1986**, *63*, 1375. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Ma, F.; Clements, L. D.; Hanna, M. A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 3768. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Liu, K.-S.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1994**, *71*, 1179. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf C. R.; Silva, E. C.; Lima, G. E. S.; Coimbra, M. A.; Soletti, J. I.; Carvalho, S. H. V.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2006**, *83*, 819. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf C. R.; Silva, E. C.; Lima, G. E. S.; Silva, L. L.; Serra, T. M.; Cauduro, F.; de Oliveira, L. G. *Energy Fuels* **2006**, *20*, 2262. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2006**, *10*, 248. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Keim, G. I.; *US 2,383,601 1945* (CA 1946, 40:4617)
- ²² Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda H. *J. Biosci. Bioeng.* **2001**, *92*, 406. [[CrossRef](#)]
- ²³ Iso, M.; Chen, B; Eguchi, M.; Kudo, T.; Shrestha S. J. *Mol. Catal. B: Enzym.* **2001**, *16*, 53. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P. *Energy Environ. Sci.*, **2009**, *2*, 1258. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ De Almeida, R. M.; Noda, L. K.; Gonçalves, N. S.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R. *Appl. Catal. A*, **2008**, *347*, 100. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Garcia, C. M. ; Teixeira, S. ; Marciniuk, L. L. ; Schuchardt, U. *Bioresour. Technol.*, **2008**, *99*, 6608. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Abreu, F. R.; Lima, D. G.; Hamu, E. H.; Einloft, S.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2003**, *80*, 601. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Ferreira, D. A. C.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P.; Wolf, C. R. *Appl. Catal. A*, **2007**, *317*, 58. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Dos Santos, N. B. L.; Rezende, M. J. C. *Rev. Virtual Quim.* **2012**, *4*, 118. [[link](#)]
- ³⁰ Fregolente, P. B. L.; Pinto, G. M. F.; Wolf-Maciel, M. R.; Maciel Filho, R.; Batistella, C. B. *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1539. [[CrossRef](#)]
- ³¹ De Oliveira, J. S.; Leite, P. M.; de Souza, L. B.; Mello, V. M.; Silva, E. C.; Rubim, J. C.; Meneghetti, S. M. P.; Suarez, P. A. Z. *Biomass Bioenergy* **2009**, *33*, 542. [[CrossRef](#)]
- ³² Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Serra, T. M.; Barbosa, D. C.; Wolf, C. R. *Energy Fuels* **2007**, *21*, 3746. [[CrossRef](#)]