

Artigo

Tecnologias de Produção de Biodiesel

Ramos, L. P.;* Silva, F. R.; Mangrich, A. S.; Cordeiro, C. S.

Rev. Virtual Quim., 2011, 3 (5), 385-405. Data de publicação na Web: 22 de outubro de 2011<http://www.uff.br/rvq>

Biodiesel Production Technologies

Abstract: Biodiesel is a key component for the establishment of a sustainable energy matrix. In this work, the main biodiesel production technologies are discussed in detail, with emphasis to those that are under investigation in the Brazilian INCT of Energy and Environment. Some of the most recent achievements in this field are presented, along with what is expected to occur in the very near future.

Keywords: Biodiesel; production technologies; catalysis; alternative production processes.

Resumo

O biodiesel representa uma alternativa essencial para atender à crescente demanda energética da sociedade moderna de forma sustentável. Neste trabalho, serão discutidas de forma objetiva as principais rotas tecnológicas de produção do biodiesel e suas perspectivas de evolução em curto e médio prazo, particularmente aquelas que vêm sendo investigadas no âmbito das atividades do INCT de Energia e Ambiente.

Palavras-chave: Biodiesel; tecnologias de produção; catálise; processos alternativos.



* Centro de Pesquisa em Química Aplicada (CEPESQ), Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, 81531-980, Curitiba - PR, Brasil.

✉ luiz.ramos@ufpr.br

Tecnologias de Produção de Biodiesel

Luiz P. Ramos,^{a,*} Fabiano R. da Silva,^a Antonio S. Mangrich,^b Claudiney S. Cordeiro^a

^aCentro de Pesquisa em Química Aplicada (CEPESQ), Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, 81531-980, Curitiba - PR, Brasil.

^bLaboratório Húmus-Fértil, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, 81531-980, Curitiba - PR, Brasil.

*luiz.ramos@ufpr.br

Recebido em 17 de agosto de 2011. Aceito para publicação em 15 de outubro de 2011

- 1. Introdução**
- 2. Biodiesel: definição, origem e propriedades**
- 3. Materiais graxos utilizados na síntese do biodiesel**
- 4. Tecnologias de produção do biodiesel em meio homogêneo**
 - 4.1. Transesterificação**
 - 4.2. Esterificação**
 - 4.3. Processos híbridos**
- 5. Tecnologias de produção do biodiesel em meio heterogêneo**
- 6. Biocatálise**
- 7. Pirólise**
- 8. Perspectivas futuras**

1. Introdução

O uso de combustíveis fósseis tem aumentando consideravelmente nas últimas décadas. No entanto, estudos de prospecção realizados no final do século XX revelaram que as principais reservas de petróleo do planeta deverão se esgotar em cerca de 100 anos.¹ Embora estas reservas sejam realmente finitas, novas jazidas vêm sendo descobertas a cada dia, causando certa incerteza sobre a sua verdadeira extensão e sua real viabilidade como fonte de energia para a sociedade moderna.

Além do eventual esgotamento das reservas de petróleo e os seus reflexos na economia, também é preciso considerar os aspectos ambientais. Segundo a Organização das Nações Unidas (ONU), o uso de

combustíveis fósseis é a principal causa do aumento da concentração de gases do efeito estufa na atmosfera. Um estudo publicado pela ONU revelou que a temperatura média da Terra aumentará entre 1,8 e 4 °C até o ano de 2100 e isto deverá acelerar o derretimento das geleiras, elevar o nível do mar e provocar intensos furacões. O balanço hídrico do planeta também deverá ser alterado e o índice pluviométrico de algumas regiões mudará significativamente.²

O uso de combustíveis derivados da biomassa tem sido apontado como uma alternativa técnica capaz de minimizar estes problemas. Programas incentivando a produção e o uso de biocombustíveis foram implantados em vários países nas últimas décadas, como o etanol no Brasil e nos Estados Unidos, e o biodiesel, cuja produção industrial foi alavancada na

última década em várias regiões do planeta.³

O Brasil é pioneiro na América Latina no que diz respeito ao uso de biocombustíveis. A Lei Nº 737 de 1938 e, posteriormente, a Lei Nº 723 de 1993, versam sobre a obrigatoriedade do uso de etanol misturado à gasolina. As tentativas de utilização de biodiesel no Brasil iniciaram na década de 1970 e não foram motivadas por questões ambientais, pois estiveram muito mais relacionadas à conquista de autossuficiência energética ou como estratégia para superar crises econômicas.⁴ Em 1983, o Governo Brasileiro, motivado pelo aumento do preço do petróleo, determinou a implantação do Programa de Óleos Vegetais (Projeto OVEG), no intuito de testar o uso do biodiesel puro e em diferentes níveis de mistura ao diesel mineral. Tal iniciativa foi coordenada pelo Ministério da Indústria e Comércio (atual Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio), com forte participação das indústrias automobilísticas, de autopeças, de óleos vegetais, de combustíveis e lubrificantes, além de diferentes centros de pesquisa.⁵ Em 2002, a etanólise de óleos vegetais foi considerada como a rota principal para um programa nacional de substituição do diesel de petróleo, que foi batizado de PROBIODIESEL na Portaria MCT nº 702 de 30 de outubro de 2002.^{5,6} No entanto, este programa foi descontinuado por que não priorizava a agricultura familiar, o que veio a se tornar uma prioridade quando da readequação de seus objetivos.

Em 2 de julho de 2003, a Presidência da República instituiu, por meio de Decreto, um Grupo de Trabalho Interministerial encarregado de apresentar estudos sobre a viabilidade da utilização do biodiesel como fonte alternativa de energia automotiva. Como resultado, foi elaborado um relatório que serviu como base para a elaboração do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). A forma de implantação do PNPB foi estabelecida por meio de Decreto em 23 de dezembro de 2003, sendo que o lançamento oficial do PNPB se deu em 6 de dezembro de 2004. Em 24 de novembro de 2004, foi divulgada a Resolução da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) nº 42, que determinou a especificação nacional do biodiesel que poderia ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 2% em volume (B2). Em 13 de janeiro de 2005, a Lei 11.097 dispôs sobre a introdução do biodiesel na

matriz energética brasileira e estabeleceu que todo o diesel de petróleo comercializado no território nacional, a partir de janeiro de 2008, deveria conter 2% de biodiesel e que, em 2013, esta mistura deveria mudar para B5. No entanto, a Resolução nº 2 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada em março de 2008, determinou que o teor obrigatório de biodiesel na mistura deveria subir para 3% a partir de 1 de julho de 2008. Finalmente, razões macroeconômicas levaram o Governo Federal a antecipar o uso obrigatório da mistura B5, que começou a vigorar em 1 de janeiro de 2010 e assim vem sendo mantido até os dias atuais.⁷ Neste trabalho, serão discutidas as principais rotas tecnológicas de produção do biodiesel, bem como as perspectivas de evolução destas rotas em curto e médio prazo.

2. Biodiesel: definição, origem e propriedades

No último capítulo de seu livro intitulado “Combustíveis Líquidos”, Rudolf Diesel relata que, durante a exposição de Paris de 1900, a companhia francesa Otto demonstrou o funcionamento de um pequeno motor Diesel utilizando óleo de amendoim como combustível, sendo esta experiência tão bem sucedida que apenas alguns dos espectadores notaram o fato. Com base nestas afirmações, fica claro que não foi Rudolf Diesel quem conduziu os experimentos e nem foi ele que concebeu a ideia de se empregar óleos vegetais como combustível para motores do ciclo Diesel (Figura 1). Segundo seus próprios relatos, a ideia da utilização do óleo de amendoim partiu do governo Francês, que na época possuía grandes quantidades desta oleaginosa em colônias africanas. Desta forma, é incorreta a afirmação comumente encontrada na literatura de que Diesel desenvolveu a máquina que veio a levar seu nome para utilizar óleos vegetais como combustíveis. Na verdade, o motor Diesel foi desenvolvido por razões termodinâmicas, com o objetivo de converter de forma mais eficiente o calor gerado nas reações de combustão em trabalho.⁸

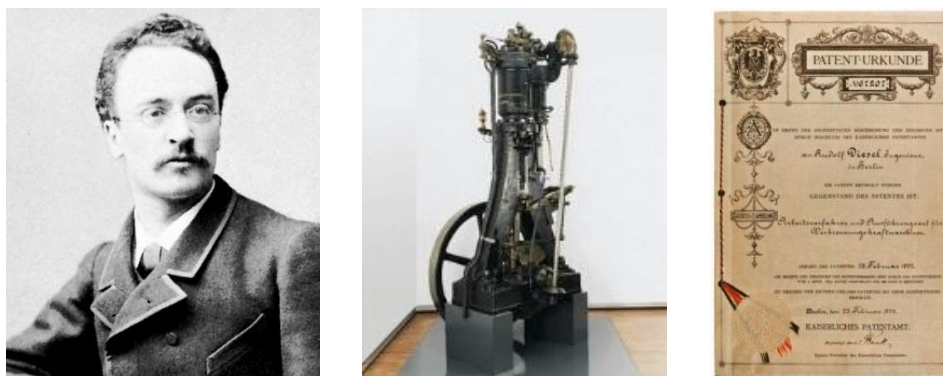


Figura 1. Rudolf Diesel (1858–1913), sua invenção e a patente de 23 de fevereiro de 1893
[Imagens de domínio público retirada do site: <http://www.wikipedia.org>]

Durante a segunda metade do século XX, o interesse por fontes alternativas de energia aumentou principalmente por fatores como: (a) problemas no abastecimento do petróleo, devido a sucessivas tensões geopolíticas em regiões do Oriente Médio que abrigam alguns dos maiores produtores e exportadores mundiais de petróleo (Arábia Saudita, Irã, Emirados Árabes Unidos, Kuwait, Iraque); (b) elevação dos preços em virtude dos custos de produção e prospecção em áreas remotas; e (c) aumento significativo do impacto ambiental decorrente do uso de fontes não renováveis de energia (combustíveis fósseis), hoje traduzido pelo aumento na temperatura média do planeta (aquecimento global), pelo perfil e nível de precipitações pluviométricas e pela ameaça à conservação das espécies animais e vegetais.⁹⁻¹¹ Portanto, seja pela exaustão das reservas ou pelos efeitos negativos causados ao meio ambiente pela utilização de combustíveis fósseis, a diversificação da matriz energética mundial se faz absolutamente imprescindível, figurando dentre as possíveis alternativas os biocombustíveis líquidos derivados de óleos vegetais (e.g., biodiesel).¹²

O primeiro relato do que hoje se denomina biodiesel é de uma patente Belga de 1937 (patente número 422.877), concedida ao pesquisador Charles Chavanne da Universidade de Bruxelas. Nesta, foi relatada a utilização de ésteres etílicos obtidos do óleo de palma por transesterificação em meio ácido (embora outros óleos vegetais e ésteres metílicos também tenham sido mencionados), ali descritos como um combustível análogo ao diesel de petróleo. Porém, o termo biodiesel foi publicado pela primeira vez em um trabalho chinês de 1988, sendo posteriormente utilizado em um artigo de 1991, momento a partir do qual se tornou de uso comum.⁸

Inicialmente, os óleos vegetais foram testados como combustíveis na sua forma *in natura*, porém, devido a sua alta viscosidade sérios problemas operacionais ocorrem, como: (a) ocorrência de gomas durante a estocagem dos óleos e diminuição da eficiência de lubrificação, devido às reações de oxidação e polimerização dos mesmos (principalmente no caso de óleos insaturados); (b) obstrução dos filtros de óleo e bicos injetores; (c) diluição parcial do combustível no lubrificante; (d) comprometimento da durabilidade do motor e aumento em seus custos de manutenção; e (e) produção de acroleína durante a combustão, uma substância altamente tóxica e cancerígena, formada pela decomposição térmica do glicerol.¹³⁻¹⁴

Neste sentido, a reação de transesterificação representa uma solução para o problema da viscosidade dos óleos vegetais, produzindo monoésteres alquílicos (biodiesel) com viscosidades cinemáticas da ordem de $4\text{--}5\text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, muito próximas à do diesel de petróleo, que apresenta valores de $1,8\text{--}3,0\text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, enquanto os óleos vegetais apresentam de $27\text{--}35\text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Desta forma, a utilização de biodiesel pode dispensar várias adaptações dos motores, como a utilização de sistemas de injeção de alta pressão ou pré-aquecimento.^{1,8,15}

O biodiesel é definido como um substituto natural e renovável do diesel de petróleo que pode ser produzido pela alcoólise de óleos vegetais e/ou gorduras animais ou pela esterificação de ácidos graxos, empregando alcoóis mono-hidroxilados de cadeia curta na presença de um catalisador que pode ser homogêneo, heterogêneo ou enzimático.¹⁶⁻¹⁸

No Brasil, este biocombustível deve atender à especificação estabelecida pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em sua Resolução ANP nº 07/2008, enquanto que, nos

Estados Unidos, vale a norma ASTM D6751 da American Society for Testing and Materials (ASTM) e na Europa, a norma EN 14214 do European Committee for Standardization (CEN).⁷⁻⁸

Atualmente o Brasil é o quarto maior produtor mundial de biodiesel, atrás apenas da Alemanha, Estados Unidos e França, respectivamente o primeiro, segundo e o terceiro colocados. Uma análise do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) revela que a soja continua sendo a principal matéria-prima utilizada, correspondendo a cerca de 77,9% da produção nacional em março de 2011, seguida do sebo bovino em 16,15%, do óleo de algodão em 3,50% e de outras matérias-primas, que contribuem com apenas 2,45% do total.⁷

3. Materiais graxos utilizados na síntese do biodiesel

Entre as principais fontes de triacilgliceróis para produção do biodiesel estão os óleos vegetais, as gorduras animais e óleos residuais como os oriundos da fritura de alimentos. Naturalmente, os triacilgliceróis estão entre os principais componentes destes, juntamente a outros componentes minoritários como ácidos graxos livres, água, esteróis, fosfolípidos e outras impurezas como produtos de reações hidrolíticas e oxidativas que, por vezes, estão

presentes nos óleos utilizados para a cocção de alimentos. Alguns destes compostos estão apresentados na Figura 2, enquanto que a Tabela 1 mostra a composição química de diversos tipos de óleos vegetais.^{4,19-21}

De uma maneira geral, monoésteres alquílicos de ácidos graxos podem ser produzidos a partir de qualquer óleo vegetal. No entanto, existem restrições a alguns tipos de óleos considerados não ideais. Uma propriedade indesejada é o alto índice de iodo, que torna o biodiesel mais susceptível à oxidação e inadequado para uso direto em motores do ciclo-diesel.^{13,22} Entretanto, este problema pode ser superado pela adição de antioxidantes.²³

Outra questão importante está relacionada às propriedades de fluxo do biodiesel a baixas temperaturas. O biodiesel produzido a partir de matérias-primas com alto teor de ácidos graxos saturados tende a apresentar problemas de solidificação quando utilizados nestas condições. Assim, as quedas bruscas de temperatura são responsáveis pelo aumento da viscosidade de ésteres saturados que, eventualmente, podem causar o entupimento dos filtros de óleo e do sistema de injeção. Este mesmo problema é observado no diesel de petróleo pela presença de materiais parafínicos, que pode ser minimizado em ambas as matrizes pelo uso de aditivos.^{24,25}

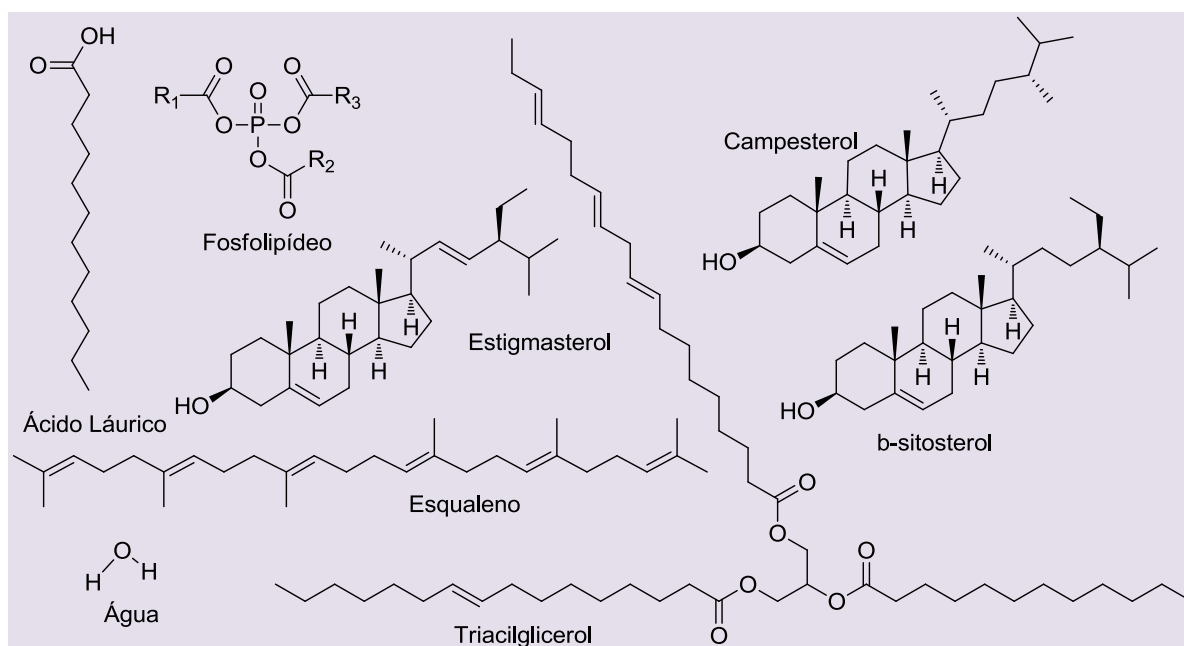


Figura 2. Substâncias comuns na composição química de óleos e gorduras (adaptado de Rabelo, 2001; Hildebrand, 1984)^{4,19}

Tabela 1. Composição química em ácidos graxos de diversos tipos de óleos vegetais.^{20,21}

Ácido graxo		Óleo vegetal								
		Soja	Milho	Algodão	Uva	Oliva	Amendoim	Palma	Cacau	Girassol
C12:0	Láurico	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
C14:0	Mirístico	0,2	0,2	0,8	0,0	0,0	0,0	0,9	0,1	0,1
C16:0	Palmítico	11,0	13,0	27,3	7,0	10,2	12,5	43,7	0,1	5,5
C16:1	Palmitoléico	0,2	0,0	0,8	0,1	0,7	0,0	0,1	0,3	0,1
C17:0	Heptadecanóico	-	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
C18:0	Estearico	4,2	2,5	2,0	3,0	2,5	2,5	4,5	44,6	4,7
C18:1	Oléico	21,8	30,5	18,3	22,1	78,1	37,9	39,8	48,1	19,5
C18:2	Linoléico	53,3	52,1	50,5	67,2	7,1	41,3	10,5	4,9	68,5
C18:3	Linolênico	7,5	1,0	0,0	0,5	0,6	0,3	0,3	0,1	0,1
C20:0	Araquídico	0,3	0,5	0,3	0,1	0,5	0,5	0,2	1,5	0,3
C20:1	Gadoléico	0,2	0,2	0,0	0,0	0,3	0,7	0,0	0,1	0,1
C22:0	Behênico	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	2,5	0,0	0,1	0,9
C22:1	Erúcico	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0
C24:0	Lignocérico	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	0,0	0,0	0,2

Os óleos vegetais, utilizados como meio de transferência de calor para a fritura de alimentos, também podem ser empregados para a síntese do biodiesel, assim como matérias graxas de elevada acidez (borras), tais como rejeitos oriundos de processos de refino e de tratamento de efluentes. Por exemplo, a Agropalma® (Belém, PA) desenvolveu tecnologia para produzir biodiesel via esterificação metílica em meio heterogêneo dos ácidos graxos presentes na borra de refino do óleo de dendê.²⁶

Os ácidos graxos de *tall oil* também figuram entre os lipídios que podem ser potencialmente aproveitados para síntese de biodiesel.²⁷ Estes são obtidos como subproduto na fabricação da pasta de celulose por processos alcalinos, mais especificamente, pelo processo sulfato. A produção mundial de *tall oil* é estimada em 1,2 milhões de toneladas por ano.²⁸ Entre os principais componentes encontrados neste material, têm-se 40-50% de resinas ácidas (ácido abiético, ácido pirâmico, etc.), 30-40% de ácidos graxos (oléico, linolênico, estearico, linoléico) e 10% de materiais insaponificáveis (hidrocarbonetos, alcoóis superiores e esteróis). Porém, o número de componentes individuais pode facilmente exceder as centenas, pois os compostos mencionados acima são facilmente passíveis de isomerização, esterificação e lactonização, dentre outras possibilidades.²⁹

O biodiesel é um componente essencial para garantir a sustentabilidade econômica e socioambiental de nossa sociedade. No entanto, o biodiesel oriundo de oleaginosas, bem como de óleos de fritura e de gordura animal, não pode atender sequer uma pequena parte da demanda global de biocombustíveis, uma vez que exigiria uma extensão proibitiva de áreas cultiváveis, mesmo para um país com dimensões continentais como o Brasil. Chisti (2007) relatou que, se o óleo de palma (palmácea de maior produtividade em óleo dentre as oleaginosas) fosse utilizado para produzir biodiesel, 24% da área cultivável dos Estados Unidos seria necessária para atender apenas 50% da demanda anual de combustível para transporte.³⁰ Assim, as microalgas surgem como matéria-prima em potencial para atender a crescente demanda mundial de biocombustíveis.³¹⁻³⁴

As microalgas necessitam apenas de energia solar e CO₂ para produzirem óleos com uma eficiência muito maior do que a obtida em plantações de oleaginosas.³⁰ Brown *et al.* (1989) demonstraram que a produtividade de óleo de muitas microalgas, por unidade de área empregada para o processo, pode ser até 100 vezes superior do que aquela obtida com oleaginosas.³⁵ Por esta razão, muitos classificam as microalgas como a única fonte de lipídeos e/ou biodiesel capaz de substituir completamente o diesel fóssil. Além disso, as microalgas possuem outras vantagens em relação às plantas convencionais: têm

custos relativamente baixos para colheita e transporte, são de fácil tratamento químico em função de suas pequenas dimensões, podem ser cultivadas sob condições impróprias para produção agrícola convencional e seu cultivo implica em menores gastos de água.³⁶

Apesar das grandes perspectivas que o cultivo de microalgas apresenta para a segurança energética de nossa sociedade, esta realidade ainda está muito distante da viabilidade comercial. Tal conclusão advém dos desafios ainda existentes para esta tecnologia emergente, que podem ser resumidos nos seguintes itens: (a) complexidade da logística de produção em larga escala; (b) dificuldades no uso de organismos geneticamente modificados em sistemas abertos, já que ainda não foi identificada uma cepa selvagem capaz de produzir biodiesel de alta qualidade; (c) alto custo na formulação dos meios de cultivo (micronutrientes); (d) complexidade no escalonamento de estratégias de produção em sistema fechado, a exemplo dos fotobiorreatores; (e) alto custo de produção em sistemas heterotróficos; (f)

alta demanda energética para secagem e extração de lipídeos; e (g) alta acidez do material lipídico isolado, algo que depende intrinsecamente da tecnologia empregada para a extração.

4. Tecnologias de produção do biodiesel em meio homogêneo

4.1. Transesterificação

O principal método de produção do biodiesel é a transesterificação.³⁷⁻³⁸ Neste processo, um mol de triacilglicerol reage com três mols de álcool, usualmente o metanol ou o etanol, na presença de um catalisador, que pode ser homogêneo, heterogêneo ou enzimático (Figura 3).

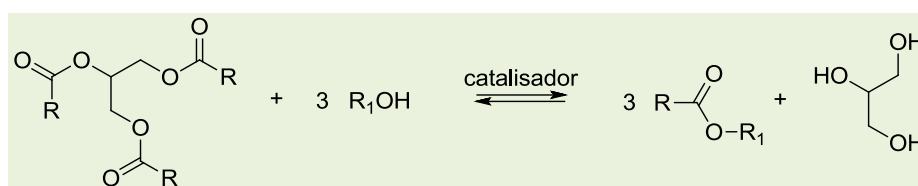


Figura 3. Alcoólise de óleos vegetais. “R” representa grupamentos alquila contendo em média de 18 a 22 carbonos e R1 é o grupamento alquila do álcool utilizado como agente de transesterificação

A transesterificação metílica de óleos vegetais em meio alcalino homogêneo é o processo mais comum de produção do biodiesel. Os alcóxidos metálicos são os catalisadores mais utilizados, sendo que estes podem ser adicionados diretamente ao meio de reação ou produzidos *in situ*, mediante a dissolução de hidróxido de sódio ou de potássio no álcool utilizado como agente de transesterificação, conforme mostra a Figura 4, em que o metanol é utilizado no alcoólise.



Figura 4. Produção *in situ* de íons alcóxidos

A adição direta de alcóxidos metálicos ao meio de reação é desejável, porque, conforme mostra a Figura 4, a reação dos íons hidróxido com o álcool gera

alcóxido e água, e esta hidrolisa ésteres graxos, diminuindo assim o rendimento da alcoólise. Os íons alcóxidos, adicionados diretamente ao meio de reação ou produzidos conforme mostrado na Figura 4, fazem um ataque nucleofílico no carbono da carbonila do triacilglicerol, levando a formação de um intermediário tetraédrico. Este intermediário elimina uma molécula de éster metílico e forma outro íon alcóxido que irá dar origem a um diacilglicerol. Com a repetição deste processo por mais dois ciclos tem-se a formação de mais duas moléculas de ésteres metílicos e uma molécula de glicerol, conforme mostra a Figura 5.

A razão molar (RM) estequiométrica de álcool e óleo na transesterificação é de 3:1 (três mols de álcool para um mol de óleo), porém, um amplo excesso de álcool, usualmente 6:1 ou 12:1, é utilizado para deslocar o equilíbrio químico a fim de maximizar a produção de ésteres graxos.³⁸⁻³⁹ A alcoólise em meio alcalino muito é sensível à presença de ácidos graxos livres, pois estes reagem com a base utilizada como

catalisador, levando a formação de sabões que inibem a alcoólise ou diminuem o rendimento do processo. Outro parâmetro relevante é a temperatura e a presença de água no meio de reação. Em tese, o aumento da temperatura deveria favorecer a cinética de reação, entretanto, de acordo com alguns autores, o processo leva a maiores rendimentos em

temperaturas brandas, como 30 ou 40 °C. Uma possível explicação para isto é que o aumento da temperatura não só favorece a cinética da reação desejada como também a de reações concorrentes, como a hidrólise.^{20,40}

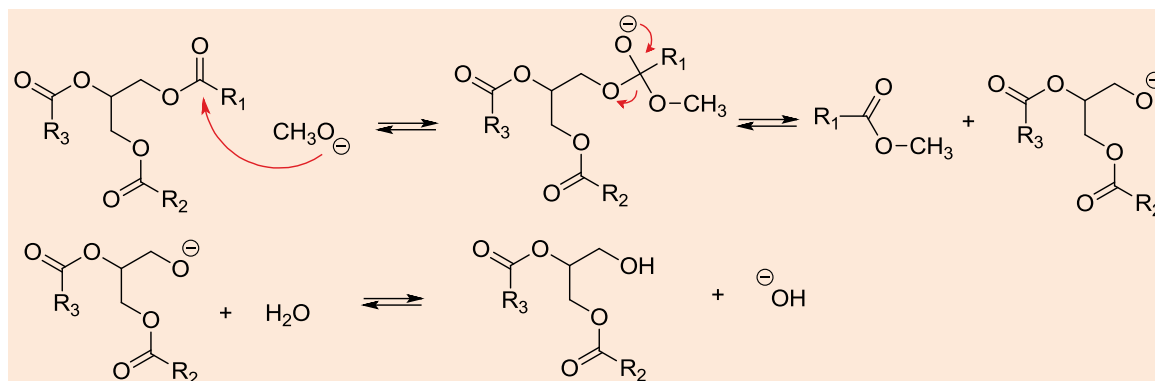


Figura 5. Mecanismo de transesterificação alcalina de óleos vegetais

A transesterificação também pode ser conduzida em meio ácido homogêneo.²² Uma vantagem evidente em relação ao uso de catalisadores alcalinos é que a quantidade de ácidos graxos livres no meio não é relevante, pois estes podem ser esterificados no mesmo vaso de reação. Isto possibilita o uso de matérias-primas de menor valor agregado no processo. Porém, a transesterificação ácida requer condições de trabalho mais enérgicas em relação à alcoólise em meio alcalino. As reações devem ser conduzidas com elevadas RM, sendo comum o uso de 30:1. Não o bastante, as reações devem ser realizadas em temperaturas próximas da temperatura de ebulição do álcool utilizado como agente de transesterificação. A cinética de reação também é menos favorecida, sendo comum o uso de pelo menos 3h de reação.

Os catalisadores mais comuns para uso na alcoólise em meio ácido são os ácidos de Brønsted-Lowry, como os ácidos sulfúrico e sulfônico.³⁹ Neste processo, o grupo carbonila do triacilglicerol é protonado, levando a formado de um carbocátion, que em seguida sofre um ataque nucleofílico de álcool e forma um intermediário tetraédrico. Após a transferência de próton, têm-se a formação de um diacilglicerol e uma molécula de éster graxo. O processo é repetido mais duas vezes, levando a formação de mais duas moléculas de ésteres graxos e um mol de glicerol, conforme mostra a Figura 6.

Devido aos diversos fatores que influenciam na síntese do biodiesel, vários pesquisadores têm desenvolvido planejamentos fatoriais com o intuito

de verificar as melhores condições de síntese dos monoésteres alquílicos. A Tabela 2 apresenta uma compilação de diversos resultados obtidos com o auxílio desta técnica analítica, em que as variáveis consideradas mais relevantes para a maior parte destes estudos foram a razão molar álcool:óleo (RM), a quantidade percentual de catalisador (C) e a temperatura (T). Em alguns trabalhos, a variável tempo (t) também foi estudada.

Os resultados apresentados na Tabela 2 ainda revelam que a melhor condição de síntese é influenciada pelo tipo de matéria-prima e pelo álcool escolhido como agente de transesterificação (metanol ou etanol). A base de Brønsted-Lowry escolhida para geração do catalisador alcóxido *in situ* também tem influência, considerando que as quantidades de base são usualmente calculadas em função da massa de óleo utilizado no processo e que a quantidade de íons hidróxido fornecida por um mol de hidróxido de potássio (KOH) é diferente da quantidade fornecida por um mol de hidróxido de sódio.⁴¹

Estudos baseados na estratégia da Tabela 2, quando desenvolvidos a uma maior abrangência, permitem o desenvolvimento de superfícies de resposta mediante as quais as se pode antecipar a influência sobre o rendimento da reação de pequenas variações em suas principais variáveis de trabalho. A Figura 7 apresenta um exemplo de superfície de resposta, que foi obtida a partir de estudos relacionados à etanólise do óleo bruto de nabo forrageiro.⁴²

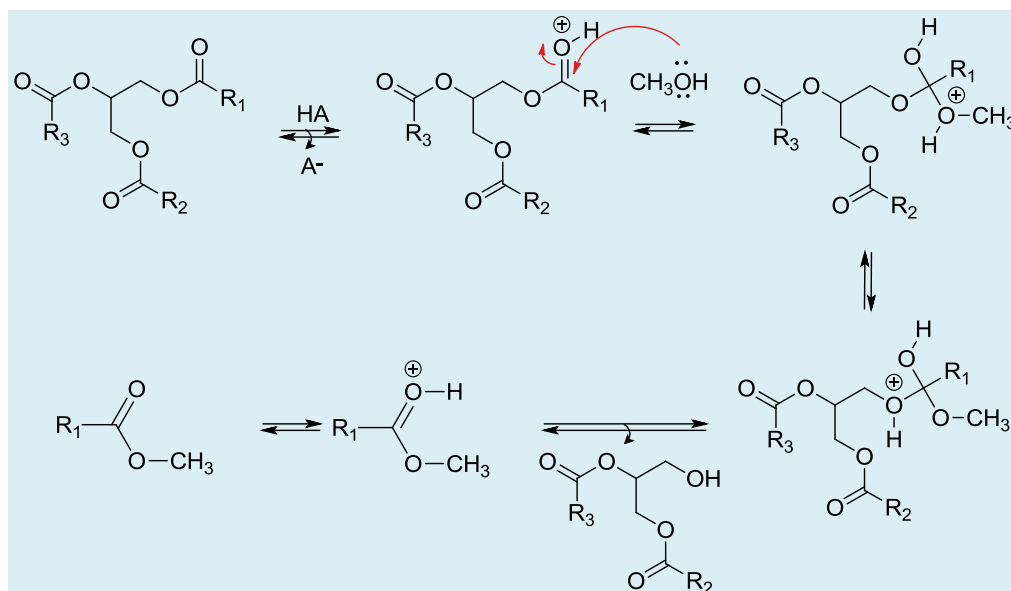


Figura 6. Mecanismo de transesterificação ácida de óleos vegetais

Tabela 2. Planejamentos fatoriais utilizados para síntese de biodiesel

Matérias-primas			Planejamento fatorial (PF)										Condição ótima				R
Óleo	Álcool	C	Tipo	RM		C (%)		T °C		t (min)		RM	C	T	t	%	
				(-)	(+)	(-)	(+)	(-)	(+)	(-)	(+)						
OV ¹	EtOH	KOH	2 ⁴	6:1	12:1	0,5	1,0	40	70	60	90	12:1	1,0	40	60	95,5	
OF ¹	EtOH	KOH	2 ⁴	6:1	12:1	0,5	1,0	40	70	60	90	12:1	1,0	40	90	95,6	
OD ²	EtOH	KOH	2 ³	6:1	14:1	0,2	1,0	40	70	-	-	12:1	0,8	40	60	94,0	
ON ³	EtOH	NaOH	2 ³	6:1	12:1	0,4	0,8	45	65	-	-	12:1	0,4	45	60	104,1	
OGO ⁴	EtOH	KOH	2 ³	5:1	7:1	0,5	1,5	20	32	-	-	5:1	1,5	32	60	97,5	
OGA ⁴	EtOH	KOH	2 ³	5:1	7:1	0,5	1,5	20	32	-	-	5:1	1,5	32	60	91,3	
OGB ⁴	EtOH	KOH	2 ³	5:1	7:1	0,5	1,5	20	32	-	-	6:1	1,5	20	60	99,5	
OF ⁵	EtOH	H ₂ SO ₄	2 ³	6:1	9:1	-	-	50	90	120	180	6:1	-	50	120	78,0	
OG ⁶	MeOH	KOH	2 ³	6:1	9:1	0,2 8	0,5 5	60	70	-	-	9:1	0,28	70	-	96,0	
OG ⁷	MeOH	NaOH	2 ²	-	-	0,5	1,5	25	65	-	-	6:1	1,0	65	480	100,0	
OC ⁸	MeOH	KOH	2 ⁴	5:1	7:1	0,8	1,2	35	55	55	75	6,5:1	1,0	48,2	65,4	83,3	
OG ⁹	MeOH	KOH	2 ³	4,5: 1	7,5:1	0,5	1,5	25	65	-	-	6:1	1,3	25	60	100,0	
OJ ¹⁰	MeOH	KOH	2 ²	-	-	0,7 5	1,2 5	20	30	-	-	6:1	1,35	25	60	83,5	

Legenda: EtOH = etanol, MeOH = metanol, C = catalisador, RM = razão molar álcool:óleo, T = temperatura, t = tempo, R = rendimento em monoésteres alquílicos, Ref. = Referência, OV = óleo de soja refinado, OF = óleo de fritura, OD = óleo de soja degomado, OG = óleo de girassol, OGO = óleo de girassol com alto teor de ácido oléico, OGA = óleo de girassol com alto teor de ácido erúico, OGB = óleo de girassol com baixo teor de ácido erúico, ON = óleo de nabo forrageiro, OC = óleo de colza com acidez de 2,29 mg KOH/g amostra. (1 Cordeiro, 2003²⁰; 2 Zagonel et al., 2004⁴³; 3 Domingos, 2005⁴⁴; 4 Bouaid et al., 2007a⁴⁵; 5 Tashtoush et al., 2003⁴⁶, em que o H₂SO₄ foi utilizado na concentração de 2,25 mol/L. 6 Antolín et al., 2001⁴⁷; 7 Vicente et al., 1998⁴⁸; 8 Yuan et al., 2008⁴⁹; 9 Vicente et al., 2007⁵⁰; 10 Bouaid et al., 2007b.⁵¹)

A Figura 8 expõe um fluxograma simplificado do processo de produção de biodiesel a partir de oleaginosas como o girassol, o nabo forrageiro e o amendoim, ou seja, matérias-primas passíveis de extração do óleo por prensagem a frio. Trata-se de um procedimento clássico onde o óleo vegetal, após um tratamento prévio (filtração, neutralização e secagem), é enviado a um reator onde, na presença de uma solução contendo o catalisador alcalino e um álcool como o metanol, é transesterificado com a subsequente produção de ésteres metílicos e co-

produtos. A qualidade do produto final é assegurada pela realização de duas etapas sequenciais de reação (donde a inclusão de dois reatores), ao que se segue uma série de operações de decantação, lavagem e secagem até a obtenção dos ésteres metílicos ou biodiesel. Vale ressaltar que este fluxograma não inclui nenhum tratamento complementar da glicerina bruta e que a reciclagem do metanol foi representada a partir dos decantadores, o que não necessariamente representa uma situação ideal de produção.

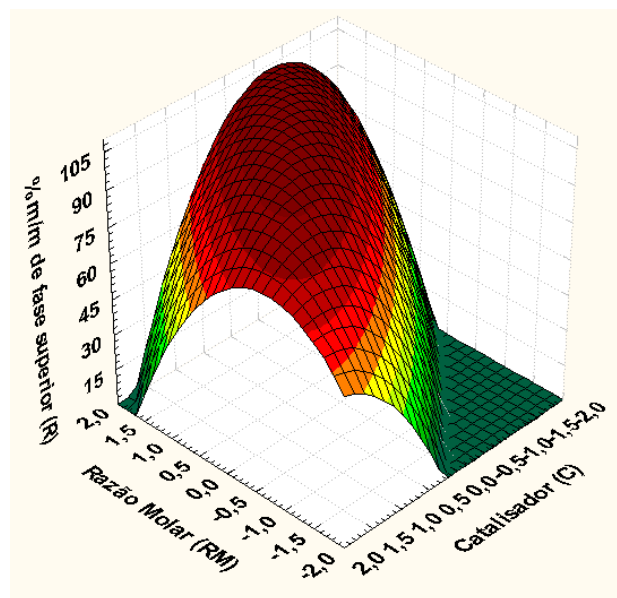


Figura 7. Superfície de resposta obtida em estudos de etanólise do óleo bruto de nabo forrageiro

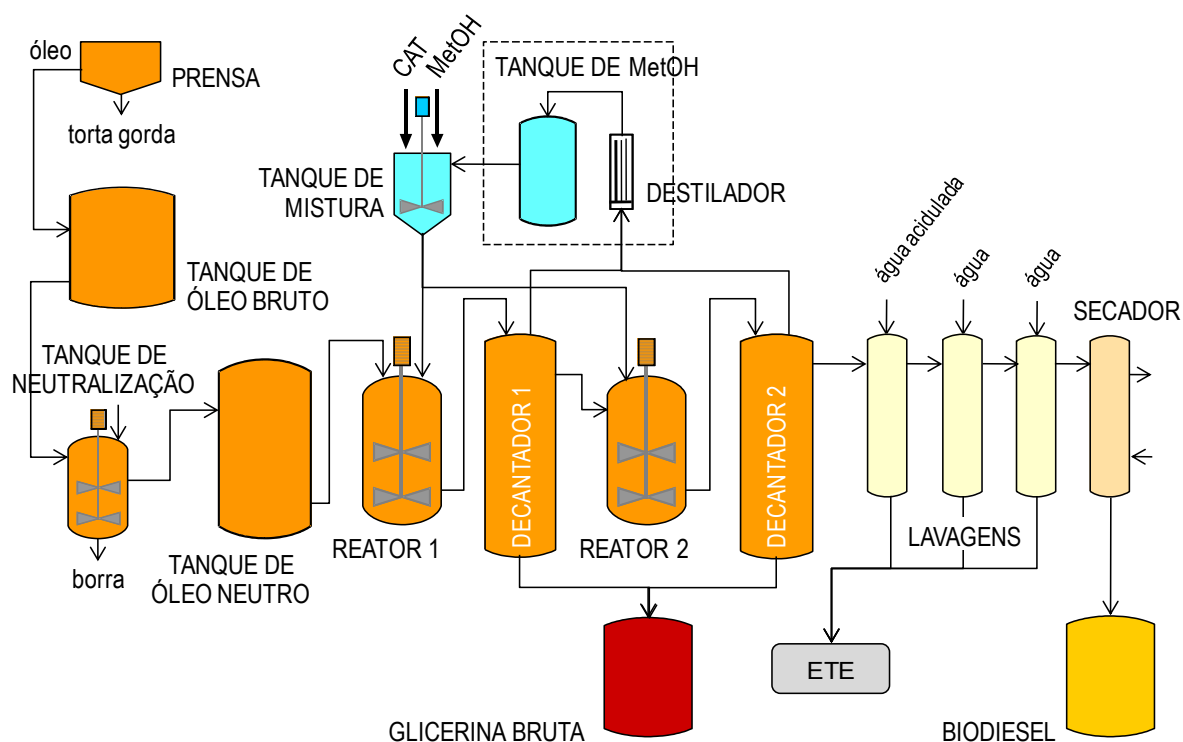


Figura 8. Fluxograma simplificado para o processo para produção de biodiesel via catálise homogênea em meio alcalino

4.2. Esterificação

Processos de esterificação de ácidos graxos assumem grande importância para a produção de biodiesel ao serem consideradas rotas tecnológicas baseadas em matérias-primas de alta acidez. Portanto, o uso de reações de esterificação está usualmente associado ao desenvolvimento de processos híbridos, conforme explanado na próxima seção deste artigo, mesmo porque ácidos graxos representam matérias-primas de alto valor agregado, dificilmente compatível com a realidade do setor de biocombustíveis.

Estudos cinéticos da reação de esterificação metílica de ácidos graxos, utilizando o ácido sulfúrico

como catalisador, mostraram que o estado de equilíbrio do sistema pode ser atingido em menos de 1h de reação, variando-se adequadamente as condições experimentais.²⁷ A Figura 9 mostra o mecanismo de esterificação de ácidos graxos, onde R e R₁ representam, respectivamente, as cadeias carbônicas hidrofóbicas do ácido graxo e do álcool.⁵² O mecanismo mostra que a protonação do grupo carbonila do ácido que leva à formação um carbocátion, que posteriormente sofre um ataque nucleofílico do álcool R₁-OH, produzindo um intermediário tetraédrico que, por sua vez, elimina água e leva à formação do éster e à regeneração do catalisador H⁺.

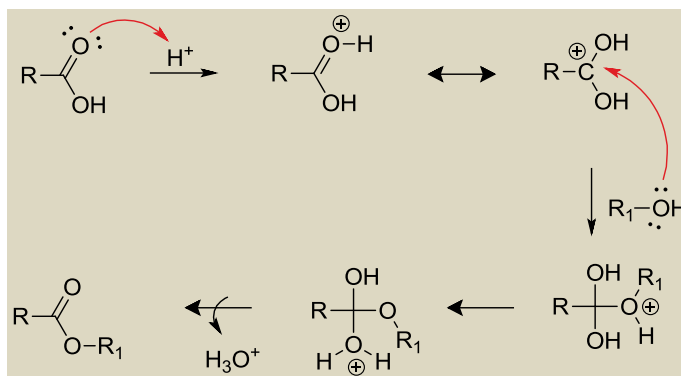


Figura 9. Mecanismo de esterificação de ácidos graxos

4.3. Processos híbridos

Atualmente, o custo da matéria-prima é a variável que mais onera o processo de produção do biodiesel. Desta forma, processos que possibilitem o uso de materiais graxos alternativos, como os óleos vegetais brutos, borras de refino e óleos utilizados em frituras, são de grande interesse científico e industrial. Conforme já citado, o processo de produção do biodiesel por transesterificação em meio alcalino é o mais comum, entretanto, este processo é bastante sensível à presença de ácidos graxos livres no meio de reação. Para contornar este problema, dois processos, que podem ser realizados em meio homogêneo, têm sido propostos: (a) a esterificação seguida da transesterificação, (b) a esterificação simultaneamente à transesterificação e (c) a hidrólise seguida de esterificação (ou hidroesterificação).

Como dito acima, a cinética de catálise ácida da esterificação metílica de ácidos graxos atinge uma situação de equilíbrio químico em menos de 1h.²⁷ Desta forma, óleos residuais de elevada acidez ou

mesmo borras de refino de óleos vegetais podem ser convertidos em biodiesel utilizando-se um processo de esterificação, seguido de uma pré-purificação para retirar o catalisador ácido e água oriundos da reação para, em seguida, serem convertido em biodiesel por um processo clássico de transesterificação em meio alcalino. É importante ressaltar que a cinética de esterificação ácida é mais favorecida do que a cinética de transesterificação ácida. Desta forma, os ácidos graxos livres presentes no material graxo podem ser rapidamente convertidos em ésteres metílicos ou etílicos.^{22,27} A transesterificação dos triacilgliceróis remanescentes também pode atingir uma situação de equilíbrio químico em menos de 1h.^{22,43}

Esforços também vêm sendo realizados para viabilizar a produção de biodiesel por meio de reações simultâneas de esterificação e transesterificação, mediante a utilização de catalisadores heterogêneos. Suarez *et al.* (2010), utilizaram óxido de cádmio (CdO) em reações de esterificação de ácidos graxos oriundos do óleo de soja e de transesterificação do óleo de soja refinado, sendo o CdO ativo para ambas.⁵³ Os melhores resultados foram obtidos a 200 °C e RM

material graxo:metanol:catalisador de aproximadamente 1:32:0,14. Nestas condições experimentais, a conversão atingiu aproximadamente 90% para a esterificação e 75% para a transesterificação em um tempo de 2h. Este catalisador foi ainda testado frente a uma amostra real de óleo da polpa de macaúba contendo uma acidez de 66%, o que tornou possível a avaliação simultânea de sua atividade em reações de esterificação e transesterificação. Os experimentos foram realizados em duas etapas sequenciais empregando uma razão molar óleo de macaúba:metanol:catalisador de 1:32:0,14 a 200 °C por 2h, sendo que as conversões em monoésteres foram da ordem de 71% na primeira etapa e 98% na segunda etapa de reação.

Brugnago e colaboradores empregaram carboxilatos de zinco bifuncionais em reações simultâneas de esterificação e transesterificação de óleo de palma contendo 40% de uma mistura de

ácidos graxos de ocorrência natural (AGOP).⁵⁴ O comportamento deste sistema catalítico foi otimizado por meio de um planejamento fatorial 2^2 com projeção em estrela, no qual foram avaliados os efeitos das principais variáveis do processo: razão molar álcool:ácido graxo (RM_{AG}) e porcentagem de catalisador (CAT) em relação à massa da AGOP. O tempo e a temperatura de reação foram fixados em 2h e 140 °C, respectivamente, e a pressão interna do reator correspondeu à pressão de vapor do metanol na temperatura de reação. Por meio desta estratégia, foi possível verificar que as condições ótimas de reação foram de 4% de CAT e RM_{AG} de 4:1 e que os modelos quadráticos, desenvolvidos a partir do planejamento, geraram superfícies de resposta estatisticamente válidas cujas tendências confirmaram os dados obtidos experimentalmente (Figura 10).

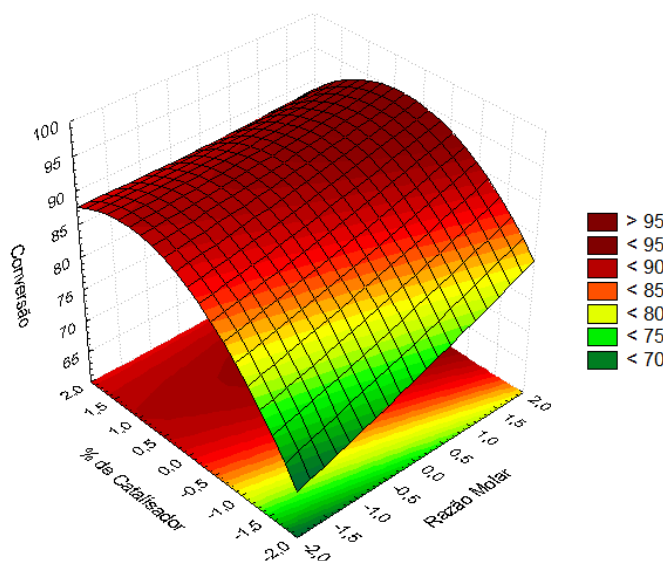


Figura 10. Superfície de resposta relativa à conversão total da mistura de ácidos graxos e óleo de palma em ésteres metílicos

Outro tipo de tratamento de óleos de elevada acidez é a hidroesterificação.^{55,56} Neste processo, a quantidade de ácidos graxos livres ou a quantidade de água presentes no material graxo não é importante, porque a primeira etapa do processo é a hidrólise dos triacilgliceróis (Figuras 11 e 12). Em seguida, o glicerol e a água são separados do meio e os ácidos graxos são submetidos a um processo de esterificação. Estes ácidos graxos livres podem ser facilmente convertidos

em biodiesel por um processo de esterificação, que pode ser realizado em meio homogêneo ou heterogêneo. As principais vantagens deste processo são a obtenção de uma fase glicérica mais límpida, facilitando assim o uso do glicerol em outros processos e a produção de um biodiesel isento de contaminação com acilgliceróis.

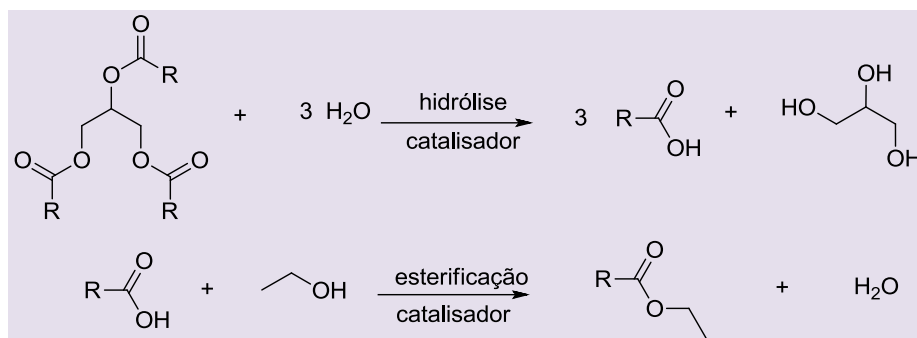


Figura 11. Etapas do processo de hidroesterificação. (a) Hidrólise dos triacilgliceróis e; (b) esterificação dos ácidos graxos. R representa grupamentos alquila. O etanol foi utilizado como exemplo de agente de esterificação

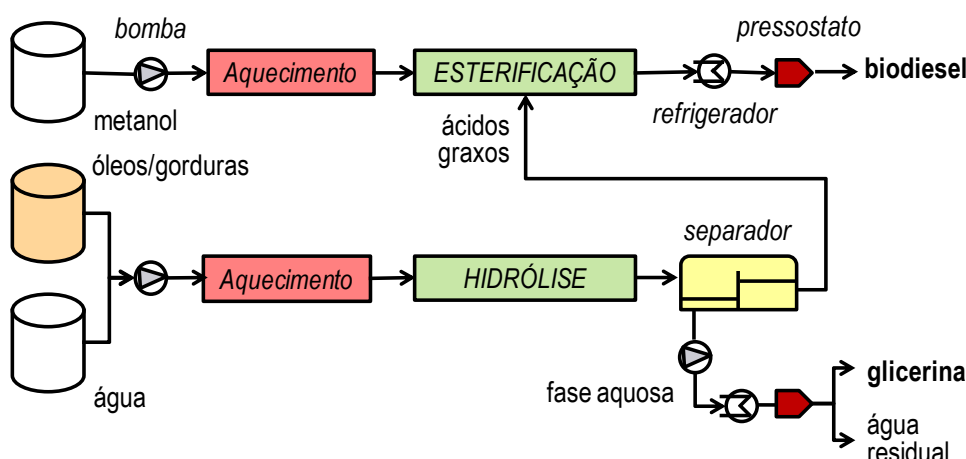


Figura 12. Fluxograma simplificado do processo de hidroesterificação de materiais graxos de elevada acidez

5. Tecnologias de produção do biodiesel em meio heterogêneo

O processo tradicional de produção do biodiesel por transesterificação alcalina em meio homogêneo requer várias etapas de purificação para que os monoésteres assim produzidos obedeçam aos parâmetros recomendados pela Resolução ANP 7 de 19/03/2008. Por esta razão, catalisadores heterogêneos podem ser utilizados na produção do biodiesel com notórias vantagens técnicas e ambientais, pois idealmente facilitam a purificação dos monoésteres, possibilitam a reutilização do catalisador sólido e minimizam a geração de resíduos.⁵⁷ Além disso, a recuperação e purificação da glicerina produzida na alcoólise são consideravelmente simplificadas.

Várias classes de compostos químicos têm sido propostos como catalisadores em potencial para a produção do biodiesel e, entre estes, pode-se citar: zeólitas, óxidos inorgânicos, sais inorgânicos, compostos de coordenação, resinas trocadoras de íons, líquidos iônicos, ácidos orgânicos, bases

orgânicas, hidróxidos duplos lamelares (HDLs) e óxidos estruturas oriundos da calcinação de HDLs, hidroxissais lamelares e carboxilatos lamelares.³⁸ Em geral, a ação catalítica destes materiais se deve a sítios ácidos de Brønsted-Lowry e/ou a sítios ácidos ou básicos de Lewis.

Prótons, oriundos de sólidos que apresentam acidez de Brønsted-Lowry, são capazes de protonar a carbonila de ácidos graxos e/ou acilgliceróis, levando a formação de carbocátions. Estes sofrem um ataque nucleofílico de alcoóis utilizados como agentes de esterificação e/ou transesterificação, levando a formação de monoésteres graxos (Figura 13).³⁸

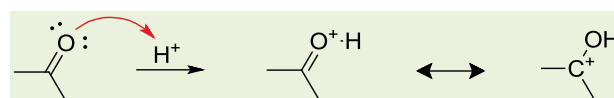


Figura 13. Protonação do grupo carbonila de materiais graxos por um ácido de Brønsted-Lowry

As resinas trocadoras de íons são exemplos típicos de materiais utilizados como catalisadores heterogêneos de Brønsted-Lowry para produção de

biodiesel. A alcoólise utilizando estes materiais requer elevadas razões molares, temperaturas próximas à ebulição do álcool utilizado como agente de transesterificação (refluxo) e tempo de reação relativamente longos. Como exemplo, Soldi e colaboradores (2009) desenvolveram catalisadores poliméricos a partir da sulfonação do poliestireno linear de materiais recicláveis (copos e garrafas descartáveis) e os empregaram na alcoólise dos óleos de soja e de milho, além de sebo bovino.⁵⁸ Na etanólise do óleo de soja (acidez de 0,1 mg KOH/g de amostra), sob RM álcool:óleo de 100:1 e 20 mol% de catalisador, foram obtidas conversões de 85%, enquanto que o uso de metanol, nas mesmas condições de reação, forneceu conversões acima de 94%. Na etanólise do óleo de milho bruto (acidez de 1,3 mg KOH/g de amostra), foram obtidas conversões de 75% e, ao se empregar sebo bovino (acidez de 53 mg de KOH/g de amostra), o percentual de conversão decresceu para 70%.

A zeólita do tipo H β é outro tipo de catalisador ácido de Brønsted-Lowry que pode ser utilizado na produção do biodiesel. Uma zeólita H β , cuja razão molar Si/Al não foi fornecida pelos autores, propiciou rendimentos de 59% quando foi empregada na metanólise do óleo de *Pongamia pinnata*, sendo que a reação foi conduzida a 120 °C por 24h com RM de 10:1.⁵⁹

A Figura 14 mostra a ação de catalisadores que possuem sítios ácidos de Lewis.³⁸ A carbonila dos ácidos graxos e/ou acilgliceróis são adsorvidas na superfície do catalisador devido à interação ácido-base entre par de elétrons do oxigênio carbonílico e o metal presente na estrutura do catalisador. Isto aumenta a densidade de carga positiva no carbono carbonílico, potencializando o ataque nucleofílico do álcool utilizando como agente de esterificação e/ou de transesterificação.

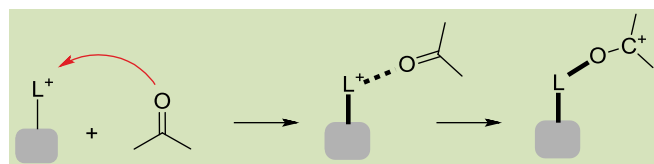


Figura 14. Interação ácido-base entre o grupo carbonila com o sítio ácido de um catalisador de Lewis. “L” representa um sítio ácido de Lewis

Os carboxilatos de zinco são exemplos de estruturas que possuem sítios ácidos de Lewis e podem ser empregados em reações de esterificação de ácidos graxos. Cordeiro e colaboradores (2008)

utilizado o laurato de zinco na esterificação metílica do ácido láurico. O melhor resultado foi 97,4% de conversão a 140 °C, com RM foi de 4:1 e 2h de reação.¹⁸

Aranda e colaboradores (2009) utilizam o óxido de nióbio como catalisador heterogêneo para a esterificação de ácidos graxos derivados do refino do óleo de palma com metanol e etanol.⁶⁰ Em um procedimento típico, foram utilizados 307 g de ácidos graxos, 3,2% de catalisador e 149 mL de metanol ou 215 mL de etanol. Os experimentos foram conduzidos em reator pressurizado a 130 °C, com rendimentos da ordem de 80 e 20% nas reações de esterificação com metanol e etanol, respectivamente. Tal processo, patenteado por este mesmo grupo de pesquisa, serviu como base tecnológica para a instalação de uma unidade industrial de produção de biodiesel no Estado do Pará.

Sólidos catalíticos que possuem sítios básicos de Lewis também podem ser utilizados na produção de biodiesel. Neste caso, há uma interação ácido-base se dá entre o sítio básico e hidrogênio da hidroxila do álcool utilizado como agente de transesterificação (Figura 15). Esta interação favorece o ataque nucleofílico do par de elétrons não ligantes do oxigênio da hidroxila alcoólica sobre o carbono do grupo carbonila do éster reagente, já que há um aumento na densidade de carga negativa no oxigênio supracitado.³⁸

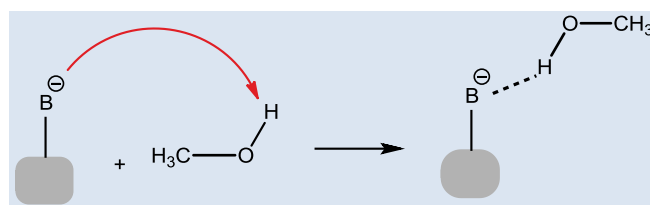


Figura 15. Interação ácido-base entre o álcool utilizando como agente de transesterificação e o sítio básico de um catalisador de Lewis. “B” representa um sítio básico de Lewis

As guanidinas são exemplos de catalisadores que possuem sítios básicos de Lewis e podem ser utilizadas na produção de biodiesel.⁶¹ Schuchardt e colaboradores (1995) obtiveram rendimentos superiores a 90% na metanólise do óleo de colza utilizando como catalisador 1 mol% de 1,5,7-triazobicyclo-[4.4.0]-dec-5-eno e RM metanol:óleo de 6,86:1 a 70 °C sob refluxo por 1h. No entanto, rendimentos de 96% foram obtidos ao se aumentar a

quantidade de catalisador para 2 mol% e o tempo de reação para 3h.

O sólido obtido a partir da impregnação de 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG) em sílica também foi utilizado na metanólise do óleo de soja.⁶² O emprego de 0,5 g deste catalisador na alcoólise de 10,0 g de óleo de soja com 1,5 g de metanol a 80 °C forneceu rendimento de 86,7% em 3h de reação. A redução da massa de catalisador para 0,2 g promoveu uma queda de 3% no rendimento e, em experimentos de reuso, o catalisador mostrou-se ativo por 9 ciclos de reação, com rendimento de próximo de 62% nos últimos testes.

A Figura 16 representa os mecanismos recentemente propostos para reações em meio heterogêneo envolvendo a esterificação de ácidos graxos e a transesterificação de óleos vegetais com ácidos e bases de Lewis, respectivamente.³⁸ A Figura

16A (esterificação) propõe a adsorção do ácido graxo na superfície do catalisador que, devido à interação ácido-base entre a carbonila do ácido graxo e o metal presente no catalisador, favorece o ataque nucleofílico do álcool com a consequente formação de um intermediário tetraédrico. Este intermediário elimina água e com a dessorção do monoéster, a superfície do catalisador é reativada para um novo ciclo de reação. De modo análogo, a Figura 16A (transesterificação) sugere a interação entre o sítio básico de Lewis e uma molécula do álcool favorece o ataque nucleofílico do oxigênio do álcool ao carbono da carbonila do éster reagente, com a consequente formação de um intermediário tetraédrico que vai dar origem a outra molécula de éster e um íon alcóxido. O alcóxido remove um próton da superfície do catalisador, com a formação de outra molécula de álcool, regenerando assim o sítio básico para um novo ciclo catalítico.

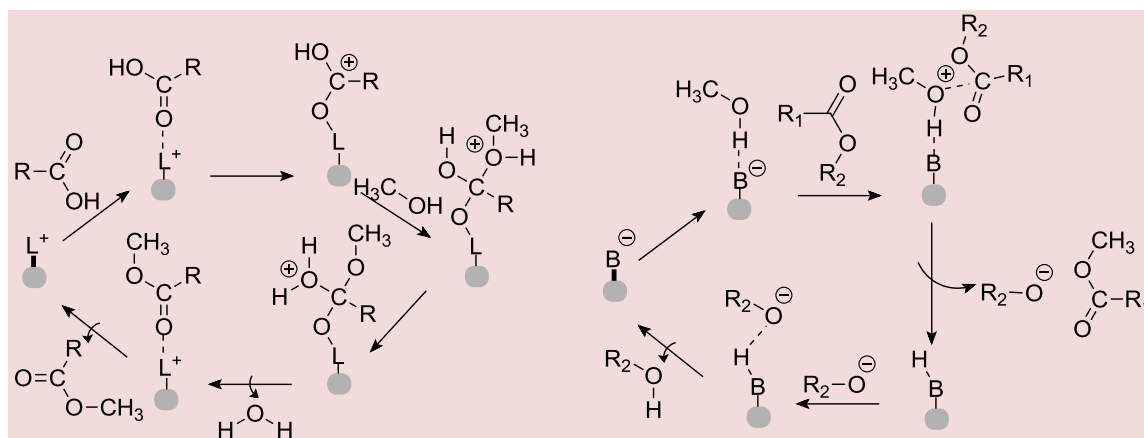


Figura 16. Mecanismos de reação em meio heterogêneo: (A) esterificação, onde “L” representa o sítio ácido de Lewis e “R”, o radical do ácido graxo; (B) transesterificação em meio heterogêneo, onde “B” representa o sítio básico de Lewis, “R” e “R1” são radicais

6. Biocatálise

Os biocatalisadores empregados em processos enzimáticos são as lipases (glicerol éster hidrolases, E.C. 3.1.1.3), enzimas cuja função biológica é a de catalisar hidrólise de gorduras e óleos, liberando ácidos graxos livres, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e glicerol livre. No entanto, dependendo das condições, estas enzimas também podem atuar como catalisadores de reações de acidólise, aminólise, alcoólise (transesterificação), esterificação e interesterificação. Enquanto biocatalisadores, as lipases apresentam vantagens importantes sobre os catalisadores clássicos, como a especificidade, a regiosseletividade e a enantioseletividade, que

permitem a catálise de reações com um número reduzido de subprodutos, com baixo custo no tratamento de resíduos e necessitando de condições brandas de temperatura e pressão.⁶³

Devido ao seu alto poder catalítico, a utilização de lipases vem aumentando na última década em diferentes campos de aplicação, podendo ser utilizadas em uma variedade de segmentos biotecnológicos, como na indústria de alimentos (desenvolvimento de aromas e maturação de queijos), de detergentes, farmacológicas (síntese de naxopreno e ibuprofeno), agroquímica (inseticidas e pesticidas) e oleoquímica (hidrólise de óleos e gorduras, síntese de biosurfactantes).^{64,65}

As lipases estão presentes em diversos organismos, incluindo animais evoluídos, plantas,

fungos e bactérias, onde desempenham um papel chave na biodegradação de lipídeos. Dependendo da fonte, as lipases podem ter massa molecular variando entre 20 a 75 kDa, pH ótimo na faixa entre 4 a 9 e atividade em temperaturas desde ambiente até 70°C. Estas enzimas são usualmente estáveis em soluções aquosas neutras à temperatura ambiente apresentando, em sua maioria, atividade máxima entre 30 e 40 °C. Contudo, sua termoestabilidade varia consideravelmente em função da origem, sendo as lipases microbianas as que possuem maior estabilidade térmica.⁶⁶

Atualmente, o processo de produção comercial de biodiesel é fundamentalmente realizado por via química, mas a rota enzimática tem despertado grande interesse na comunidade científica. Um aspecto comum a estes processos é a busca pela otimização das condições de reação, de modo a lhes conferir características que os tornem viáveis e disponíveis para aplicações industriais. Entretanto, dentre algumas desvantagens essencialmente econômicas, o processo enzimático, uma vez otimizado, poderá apresentar vantagens muito interessantes em relação ao processo químico.

As lipases podem ser obtidas a partir de fontes animais (lipases pancreáticas, hepáticas e gástricas), vegetais e microbianas (bactérias e fungos). Inicialmente, foram obtidas a partir do pâncreas de animais e usadas como auxiliar digestivo para consumo humano.⁶⁶ No entanto, em função do alto custo associado ao isolamento e purificação de lipases microbianas e de origem animal, a aplicação destas enzimas em processos industriais tem sido limitada a casos onde o produto apresenta alto valor agregado.

Para tentar equacionar este problema, vários estudos têm sido orientados ao uso de lipases vegetais, principalmente porque o seu custo de produção é significativamente menor. Além disso, as lipases vegetais também podem apresentar outras vantagens, pois além de possuírem elevada seletividade e especificidade (em alguns casos, similares às microbianas), não exigem um alto grau de purificação e podem ser obtidas com grande facilidade no mercado, na forma de extratos brutos.⁶⁷

Uma das enzimas de origem vegetal que desempenha importante papel na indústria é a papaína, que vem se transformando em excelente fonte de divisas para os países produtores. A papaína pode ser definida como uma proteína enzimática encontrada no látex do mamoeiro (*e.g.*, *Carica papaya* L.), quer nos frutos verdes, quer em outras partes da planta (tronco e folhas). Em tese, trata-se de uma enzima proteolítica (catalisa a hidrólise de

ligações peptídicas das proteínas) que de seu uso resulta, inicialmente, a liberação de uma mistura de peptídeos e, como produto final, uma mistura dos aminoácidos que compunham o substrato protéico. O termo papaína é usado comercialmente para referir-se à papaína crua, que é o látex do mamoeiro desidratado e que, na verdade, trata-se de uma mistura de enzimas proteolíticas que inclui a quimopapaína e a lisozima.⁶⁸ Outros autores também têm constatado a presença de lipases na papaína bruta do mamoeiro e sua presença está certamente relacionada com a hidrólise de metabólitos secundários importantes para o metabolismo da planta.⁶⁹ No entanto, essa atividade lipolítica não foi detectada em enzimas comerciais refinadas, do tipo papaína, ω -papaína e quimopapaína, provavelmente porque as lipases foram eliminadas e/ou desnaturadas durante o processo de purificação.⁶⁷

Enzimas microbianas são tradicionalmente obtidas por processos de fermentação submersa (FS). Entretanto, a fermentação no estado sólido (FES), onde os teores de água não são superiores a 70%, pode apresentar algumas vantagens em relação à FS. Os metabólitos são normalmente produzidos em uma forma concentrada, facilitando o seu processo de recuperação do meio de fermentação. Nas últimas décadas, a FES vem sendo utilizada na obtenção de uma variedade de metabólitos primários e secundários de grande interesse econômico.⁷⁰

A FES também apresenta menor custo porque, além da simplicidade e economicidade do processo, em termos de espaço, meio, equipamentos e consumo de energia, pode utilizar como matéria-prima alguns tipos de resíduos agrícolas e agroindustriais geralmente descartados pela indústria.⁷¹ Como, durante a FES, os microrganismos utilizam estes materiais insolúveis para seu crescimento e metabolismo, a difusão de seu uso pode representar uma alternativa para a destinação destas enormes fontes de poluição ambiental. Por outro lado, a FES pode se tornar um processo vantajoso para o Brasil, dada a sua grande base agrícola e florestal, vasta dimensão territorial, excelentes características climáticas e grande capacidade para produzir recursos renováveis em larga escala.

A produção de lipases fúngicas por FES é relativamente difícil, o que justifica a existência de poucos trabalhos na área relatando bons rendimentos de produção. A co-produção de grandes quantidades de proteases, principalmente no caso de fungos, é parcialmente responsável por estes baixos rendimentos por causar uma eventual perda de atividade por hidrólise de lipases extracelulares.

Assim, o cultivo de bactérias pode ser uma alternativa interessante para a FES. Uma cepa bacteriana de *B. cepacia*, isolada por Lima *et al.* (2004), produz bons rendimentos de lipases tanto em FS quanto em FES, utilizando como substratos o farelo de girassol e a casca de trigo e, como indutor, o óleo de oliva.⁷² Resultados preliminares também indicaram que esta enzima apresenta alta estabilidade em sistemas aquo-restritos, o que representa um grande potencial para o seu emprego em síntese orgânica.

Uma das características imprescindíveis para a utilização de enzimas em meios aquo-restritos é a sua estabilidade e atividade em solventes orgânicos polares e apolares, o que nem sempre é fácil de ser atingido, considerando que este não é o seu meio natural de ação. Experimentos prévios realizados em laboratório com a lipase de *B. cepacia*, incubando-se a enzima por 1h em diferentes solventes, demonstraram que, nos solventes polares estudados (etanol, isopropanol e acetona), a enzima apresentou ativação até a proporção de 80% (v/v) de solvente em água, sendo que a maior ativação se deu em etanol (atividade residual de $195 \pm 23\%$). Com 100% de solvente orgânico, a atividade decresceu para todos os solventes, com exceção do isopropanol, que apresentou atividade residual de $97 \pm 18\%$. Em solventes apolares como tolueno, n-hexano, n-heptano e isooctano a 100% (v/v), a enzima apresentou maior ativação em n-heptano (atividade residual de $121 \pm 6\%$), sendo que não foi observada ativação somente em isooctano. Esta boa estabilidade em solventes tanto hidrofóbicos quanto hidrofílicos é inédita para uma lipase. Outra característica importante da lipase de *B. cepacia* foi a sua capacidade de conduzir reações de esterificação com boa eficiência.⁷²

Outro aspecto diretamente associado ao emprego de enzimas em bioprocessos é a imobilização. A imobilização é um processo pelo qual enzimas (ou células) podem ser transformadas em catalisadores heterogêneos. O biocatalisador é confinado em uma determinada matriz, através da qual a solução do substrato é percolada com a subsequente liberação do produto, livre do catalisador e de qualquer contaminação residual.

Os métodos de imobilização são extremamente variados e estão disseminados, tanto em aplicações industriais, como em procedimentos de análise. Estes podem ser divididos em dois grandes blocos: métodos em que a enzima fica retida no interior da matriz de imobilização e métodos em que a enzima se encontra sobre a superfície do suporte. Relativamente aos métodos em que a enzima fica retida no interior do

suporte, a imobilização pode ocorrer pela formação de uma estrutura porosa na presença da enzima, a qual fica aprisionada na matriz tridimensional, ou pela introdução da enzima em uma membrana porosa previamente formada. Em ambos os casos, a enzima fica embebida em um “gel” que deverá possuir porosidade adequada, permitindo a difusão dos substratos e produtos enquanto que a enzima permanece retida no interior da matriz. A imobilização na superfície do suporte pode resultar da adsorção da enzima ao suporte sólido, devido a interações fracas do tipo dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio e interações iônicas ou hidrofóbicas, ou ainda da ligação covalente da enzima ao suporte. Na imobilização por ligação covalente, a enzima fica irreversivelmente ligada ao suporte, obtendo-se com isso um conjugado estável que não se dissocia durante a imobilização. No entanto, as condições necessárias à formação de uma ligação covalente podem levar a alterações na estrutura tridimensional da enzima, produzindo preparações com baixa atividade catalítica.

O processo de imobilização por adsorção é mais simples e envolve interações enzima-suporte mais suaves e menos específicas, obtendo-se preparações enzimáticas com atividades catalíticas elevadas e rendimentos de imobilização também elevados. A principal desvantagem da imobilização por adsorção se deve a possíveis perdas de enzima, que poderão ocorrer durante a utilização da preparação enzimática no meio reacional. Os suportes sólidos utilizados são constituídos por vários tipos de materiais, que vão desde o vidro com porosidade controlada, óxido de alumínio, sílica, Celite, resinas do tipo Sepharose, a polímeros como agarose, poliamida, polipropileno e polietileno. A escolha do método de imobilização e do tipo de suporte depende essencialmente de dois fatores: das características peculiares da enzima e das condições de uso da enzima imobilizada. Dada a variabilidade desses fatores, não existe um método geral de imobilização, nem um suporte que possa ser considerado de aplicação universal.

Embora a produção de biodiesel por transesterificação catalisada por enzimas ainda não tenha sido desenvolvida comercialmente, grandes progressos têm sido publicados em artigos e patentes. Os aspectos comuns desses estudos consistem em otimizar as condições de reação (solvente, temperatura, pH, tipo de micro-organismo que gera a enzima, etc.) em ordem satisfatória de características que estabeleçam uma aplicação industrial. Porém, o rendimento e tempo de reação ainda são desfavoráveis em comparação com a catálise alcalina.³⁷⁻³⁹

7. Pirólise

A produção de biodiesel também pode ser realizada por diversos processos térmicos, tais como a pirólise, o craqueamento, o hidrocrackeamento (processo H-Bio) e o eletrocraqueamento.⁵³ Por outro lado, combustíveis sintéticos de vários tipos podem ser produzidos a partir da gaseificação da biomassa, donde os seus principais produtos, H₂ e CO (syngas), são combinados através do processo de Fischer-Tropsch. Desta forma, diversos tipos de misturas de hidrocarbonetos líquidos podem ser produzidos, como óleo diesel, gasolina, querosene de aviação, gasóleo e lubrificantes.

A pirólise é a conversão de uma estrutura química orgânica em outra por meio de calor, em deficiência de oxigênio e na presença ou na ausência de catalisador. A pirólise de gorduras tem sido pesquisada por mais de 100 anos, especialmente nos países onde não há depósitos de petróleo.⁷³ Muitos pesquisadores estudaram a pirólise de triacilgliceróis para obtenção de combustíveis adequados para motores Diesel, já que a decomposição térmica destes produtos produz alcanos, alcenos, alcadienos e compostos aromáticos com grupos ácidos carboxílicos.^{74,75} A pirólise de biomassa pode ser usada para produzir uma combinação de gases, biocarvão (biochar) e bio-óleo, cada qual com seu potencial econômico para a produção de energia.

As fontes de biomassa para pirólise incluem resíduos da agropecuária, sólidos orgânicos urbanos, restos de resíduos verdes urbanos ou da agroindústria, palha e cascas de arroz, caule de algodão, palha de milho, palha de trigo, cascas de coco, bagaço e palha de cana e de sorgo, casca de girassol, sabugo e caule de milho, serragem, cavacos, galhos e cascas de pinus e eucalipto, restos de fábrica de bambu, rejeitos das indústrias de papel e celulose, de chá e de turfa e, ultimamente, da biomassa de microalgas produzida após extração de seus lipídeos.⁷⁶

Na Superintendência da Industrialização do Xisto – Petrobras, em São Mateus do Sul, PR, onde existe uma planta piloto e uma grande unidade industrial de pirólise, além do xisto são também pirolisados pneus para a geração de óleo combustível e gás. Assim, os processos de pirólise são muito utilizados para geração de energia e outros produtos úteis a partir de diversos resíduos, muitos dos quais, potenciais poluidores ambientais.

Como dito anteriormente, os principais produtos da pirólise dos resíduos citados são o biogás, o bio-

óleo e o biocarvão. O biogás produzido na pirólise pode ser usado como combustível ou como gás de síntese para a produção de combustíveis sintéticos por síntese de Fischer-Tropsch. O bio-óleo, conhecido como petróleo verde, pode ser separado em diversas frações a exemplo do que ocorre com o petróleo. O biocarvão pode ser usado como condicionador orgânico de solos para melhorar a fertilidade e sequestrar carbono, como fonte de energia térmica em processos de combustão, e outros usos, como na preparação de catalisadores para esterificação e transesterificação na produção de biodiesel conforme será mostrado abaixo. Segundo dito acima, fontes de biomassa, como resíduos agrícolas, são precursores muito bons para a produção de combustíveis como os aqui mencionados. Estes combustíveis, novos e renováveis, são alternativas importantes para os combustíveis fósseis convencionais. A recuperação de energia a partir destes resíduos sólidos tem se concentrado em processos termoquímicos como a combustão direta, gaseificação e pirólise. Desses processos, a pirólise tem recebido atenção crescente nos últimos anos como uma rota aceitável para consumo de resíduos, de forma ambiental, técnica e economicamente viáveis. No processo de pirólise as condições podem ser direcionadas para maximizar a produção tanto de gases, como de bio-óleos ou de biocarvão, dependendo do produto pretendido. Grande parte do interesse recente no biocarvão, no entanto, deve-se ao seu potencial como condicionador orgânico de solos e para o sequestro de carbono, devido à alta estabilidade de sua estrutura química.⁷⁷

Entre os outros usos, é adequado citar a preparação de catalisadores heterogêneos de transesterificação para uso na produção de biodiesel. Yu *et al.* (2011) desenvolveram um catalisador heterogêneo baseado em biocarvão para transesterificação de óleo de canola.⁷⁷ As amostras de biocarvão foram tratadas a 450, 675 e 875 °C com KOH e, em seguida, sulfonadas usando H₂SO₄ fumegante. O desempenho catalítico foi determinado por meio da transesterificação de óleo de canola com metanol. Os resultados indicaram que o rendimento máximo foi obtido com o catalisador pirolisado nas temperaturas entre 675 e 875 °C. As maiores temperaturas de carbonização causaram reorientação crescente dos planos de carbono do biocarvão em direção a uma estrutura gráfica, aumentando a área da superfície do material. O estudo de Yu *et al.* (2011) se baseou em trabalho anterior de Dehkhoda *et al.* (2010), que confirmou a eficácia de biochar sulfonado para esterificação de ácidos graxos na produção de biodiesel.⁷⁸

Outra metodologia utilizada para a preparação do catalisador é a da funcionalização de materiais como finos de carvão vegetal, o que tem se tornado um grande desafio químico. Entre os agentes de funcionalização são usados o radical $\cdot\text{OH}$, obtido em reação de Fenton, as misturas $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ e a H_2O_2 catalisada por SeO_2 . O radical $\cdot\text{OH}$ gerado no processo Fenton é oxidante orgânico forte. Como o carvão vegetal é um material resistente ao ataque químico, ao invés de degradá-lo completamente, ocorre à oxidação da superfície do carvão, modificando-o de modo a torná-lo mais ativo cataliticamente devido aos grupamentos OH superficiais. Atualmente, esforços estão sendo envidados para testar estes materiais como catalisadores heterogêneos de esterificação e transesterificação.

8. Perspectivas futuras

Muitos autores consideram que o ciclo do biodiesel de primeira geração, derivado de matérias-primas nobres como óleos e gorduras neutras, está chegando ao fim. Independentemente da legitimidade ou não desta hipótese, seu principal argumento reside na disponibilidade e alto custo da matéria-prima e suas implicações em relação à segurança alimentar. Neste sentido, tecnologias de segunda e terceira gerações vêm emergindo para a produção de ésteres graxos a partir de fontes lipídicas não alimentícias como óleos de descarte e materiais graxos residuais, muitas vezes baseando-se em processos alternativos aliados à catálise heterogênea, à destilação reativa e à hidroesterificação. Paralelamente, processos térmicos vêm sendo aprimorados para produzir hidrocarbonetos da fitobiomassa vegetal, com ênfase na pirólise de materiais lignocelulósicos e de matérias graxos como os descritos acima. Vale ressaltar que estas tecnologias alternativas podem ser baseadas em processos catalíticos ou não catalíticos que, no primeiro caso, podem ser homogêneos, heterogêneos ou híbridos. Há, portanto, uma grande atividade científica e tecnológica ainda associada à produção de biodiesel em suas diferentes formas. No entanto, processos fermentativos de segunda geração, muito pouco abordados neste artigo, vêm se despontando com grande vigor no meio científico e as primeiras unidades de demonstração já começam a ser montadas, a exemplo da produção de farneseno a partir de sacarose da cana. Fortemente baseados em engenharia genética e biologia sintética, estas iniciativas representam uma quebra de paradigma de grandes proporções para o futuro da humanidade.

Rev. Virtual Quim. | Vol 3 | | No. 5 | | 385-405 |

Portanto, assim como em outras áreas como a produção de alcoóis combustíveis de segunda e terceira gerações (etanol e butanol), a produção de carboidratos fermentescíveis de baixo custo vem assumindo uma importância estratégica cada vez maior. Será interessante testemunhar a disputa já antecipada entre processos térmicos e biológicos (incluindo aqui os fermentativos e os essencialmente enzimáticos) e nesta contenda, caberá acima de tudo os resultados de viabilidade econômica. Quiçá estejamos atentos a estes movimentos para mantermos a competitividade nacional em tema de tamanha importância estratégica, permitindo com que o Brasil continue a ser referência no desenvolvimento de tecnologias sustentáveis sobre as quais o homem possa continuar a sua missão sem agredir o ambiente, muitas vezes de forma praticamente irreversível. Este é o nosso dever como cidadãos e a nossa motivação como cientistas do INCT de Energia e Ambiente.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, à FINEP, à CAPES e à Fundação Araucária pela concessão de bolsas e recursos financeiros, bem como ao comitê gestor do INCT de Energia e Ambiente pela iniciativa.

Referências Bibliográficas

- ¹ Schuchardt, U.; Ribeiro, M. *Quim. Nova* **2001**, *24*, 247. [CrossRef]
- ² Sítio da Organização das Nações Unidas (ONU). Disponível em <<http://www.un.org/english/>>. Acesso em: 11 maio 2011.
- ³ Cordeiro, C. S.; Ramos, L. P. Em *Biodiesel in South America*; Knothe, G.; Krahl, J.; Gerpen, J.V., eds.; AOCS Press: Linois, 2010, cap. 8.3.
- ⁴ Rabelo, I. D.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil, 2001. [Link]
- ⁵ Ramos, L. P.; Wilhelm, H. M. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2005**, *121*, 807. [CrossRef]
- ⁶ Soares, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P. *Quim. Nova* **2007**, *30*, 2068. [CrossRef]
- ⁷ Sítio da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Disponível em <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 1 Julho 2011.
- ⁸ Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J.; Ramos, L. P.;

Manual de Biodiesel, 1a. ed., Edgard Blücher: São Paulo, 2006.

⁹ Shay, E. G. *Biomass and Bioenergy* **1993**, 4, 227. [CrossRef]

¹⁰ Peterson, C. L.; Hustrulid, T. *Biomass and Bioenergy* **1998**, 14, 91. [CrossRef]

¹¹ World Oil Outlook. [Link]

¹² Ramos, L. P. *Revista BiodieselBR* **2007**, 1, 20.

¹³ Ramos, L. P.; Kucek, K. T.; Domingos, A. K.; Wilhelm, H. M. *Biotechnologia: Ciência e Desenvolvimento* **2003**, 31, 28. [Link]

¹⁴ Felizardo, P. M. G., Produção de Biodiesel A Partir de Óleos Usados de Fritura. Disponível em: <<http://pt.scribd.com/doc/38894145/felizardo-2003>>. Acesso em: 5 junho 2011.

¹⁵ Silva, F. R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2009. [Link]

¹⁶ Kucek, K. T.; Oliveira, M. A. F. C.; Wilhelm, H. M.; Ramos, L. P. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2007**, 84, 385. [CrossRef]

¹⁷ Sreeprasanth, P. S.; Srivastava, R.; Srinivas, D.; Ratnasamy, P. *Appl. Catal., A* **2006**, 314, 148. [CrossRef]

¹⁸ Cordeiro, C. S.; Arizaga, G. G. C.; Ramos, L. P.; Wypych, F. *Catal. Commun.* **2008**, 9, 2140. [CrossRef]

¹⁹ Hildebrand, D. H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, 61, 552. [CrossRef]

²⁰ Cordeiro, C. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil, 2003. [Link]

²¹ Alander, J.; Anderson, A. C.; Bagge, C.; Bringsarve, K.; Hjorth, M.; Johansson, M.; Granroth, B.; Norberg, S.; Pedersen, M.; Persson, M.; Wennermark, B.; Wennermark, M.; *Handbook of Vegetable Oils and Fats*, 2a. Ed., AarhusKarlshamn AB: Sweden, 2007.

²² Canacki, M; Gerpen, J. V. *Trans. Am. Soc. Agric. Eng.* **1999**, 42, 1203. [Link]

²³ Domingos, A. K.; Vecchiatto, W.; Wilhelm, H. M.; Ramos, L. P. *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, 18, 416. [CrossRef]

²⁴ Kucek, K. T.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2004. [Link]

²⁵ Soldi, R. A.; Oliveira, A. R. S.; Barbosa, R.; César-Oliveira, M. A. F. *Eur. Polym. J.* **2007**, 43, 3671. [CrossRef]

²⁶ Teixeira, C. M., Microalga como Matéria-prima para

a Produção de Biodiesel. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/agricultura/MicroalgaComo.pdf>>. Acesso em: 1 julho 2011.

²⁷ Pisarello, M. L.; Cordeiro, C. S.; Querini, C. A.; *Anales del XV Congreso Argentino de Catálisis*, La Plata, Buenos Aires, 2007.

²⁸ Prakash, C. B., A critical Review of Biodiesel as a Transportation Fuel in Canada. Disponível em: <<http://www.ec.gc.ca/default.asp?lang=En&n=FD9B0E51-1>>. Acesso em: 15 junho 2011.

²⁹ Bokis, C. P.; Chen, C. C.; Orbey, H. *Fluid Phase Equilib.* **1999**, 155, 193. [CrossRef]

³⁰ Chisti, Y. *Biotechnol. Adv.* **2007**, 25, 294. [CrossRef]

³¹ Roessler, P. G.; Brown, L. M.; Dunahay, T. G.; Heacox, D. A.; Jarvis, E. E.; Schneider, J. C.; Talbot S. G.; Zeiler K. G. Em *Genetic-engineering Approaches for Enhanced Production of Biodiesel Fuel from Microalgae*; ACS Symposium Series 566.; American Chemical Society: Washington DC, 1994, cap. 13.

³² Sawayama S.; Inoue S.; Dote Y.; Yokoyama S. -Y. *Energy Convers. Manage.* **1995**, 36, 729. [CrossRef]

³³ Gavrilescu, M.; Chisti, Y. *Biotechnol. Adv.* **2005**, 23, 471. [CrossRef]

³⁴ Banerjee, A.; Sharma, R.; Chisti, Y.; Banerjee, U. C. *Crit. Rev. Biotechnol.* **2002**, 22, 245. [CrossRef]

³⁵ Brown, M. R.; Jeffrey, S. W.; Garland, C. D.; *Nutritional Aspects as Microalgae Used in Mariculture: A Literature Review*, 1a. ed., CSIRO Marine: California, 1989.

³⁶ Sheehan, J.; Dunahay, T.; Benemann, J.; Roessler, P. A Look Back at the U. S. Department of Energy's Aquatic Species Program - Biodiesel from Algae. Disponível em: <<http://www.nrel.gov/biomass/pdfs/24190.pdf>>. Acesso em: 19 junho 2011.

³⁷ Narasimharao, K.; Lee, A.; Wilson, K. J. *Biobased Mater. Bioenergy* **2007**, 1, 19. [CrossRef]

³⁸ Cordeiro, C. S.; Silva, F. R.; Wypych, F.; Ramos, L. P. *Quim. Nova* **2011**, 34, 477. [CrossRef]

³⁹ Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M. *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, 9, 199. [CrossRef]

⁴⁰ Zagonel, G. F.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2000. [Link]

⁴¹ Vicente, G.; Martínez, M.; Aracil, J. *Bioresour. Technol.* **2004**, 92, 297. [CrossRef]

⁴² Domingos, A. K.; Saad, E. B.; Wilhelm, H. M.; *Rev. Virtual Quim.* |Vol 3| |No. 5| |385-405|

- Ramos, L. P. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 1837. [CrossRef]
- ⁴³ Zagonel, G.; Peralta-Zamora, P.; Ramos, L. P. *Talanta* **2004**, *63*, 1021. [CrossRef]
- ⁴⁴ Domingos, A. K.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2005. [Link]
- ⁴⁵ Bouaid, A.; Bajo, L.; Martinez, M.; Aracil, J. *Process Saf. Environ. Prot.* **2007**, *85*, 378. [CrossRef]
- ⁴⁶ Tashtoush, G. M.; Al-Widyan, M. I.; Al-Jarrah, M. M. *Energy Convers. Manage.* **2004**, *45*, 1. [CrossRef]
- ⁴⁷ Antolín, G.; Tinaut, F. V.; Briceño, Y.; Castaño, V.; Pérez, C.; Ramírez, A. I. *Bioresour. Technol.* **2001**, *83*, 1. [CrossRef]
- ⁴⁸ Vicente, G.; Coteron, A.; Martinez, M.; Aracil, J. *Ind. Crops Prod.* **1998**, *8*, 29. [CrossRef]
- ⁴⁹ Yuan, X.; Liu, J.; Zeng, G.; Shi, J.; Tong, J.; Huang, G. *Renewable Energy* **2008**, *33*, 1678. [CrossRef]
- ⁵⁰ Vicente, G.; Matinez, M.; Aracil, J. *Bioresour. Technol.* **2007**, *98*, 1724. [CrossRef]
- ⁵¹ Bouaid, A.; Martinez, M.; Aracil, J. *Chem. Eng. J.* **2007**, *134*, 93. [CrossRef]
- ⁵² Smith, M. B.; March, J.; *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*, 6a. ed., Wiley: New York, 2007.
- ⁵³ Suarez, P. A. Z.; Santos, A. L. F.; Rodrigues, J. P.; Alves, M. B. *Quim. Nova* **2009**, *32*, 768. [CrossRef]
- ⁵⁴ Brugnago, R. J.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2011.
- ⁵⁵ Leão, L. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2009. [Link]
- ⁵⁶ Gomes, M. M. R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2009. [Link]
- ⁵⁷ Faria, W. L. S.; Carvalho, L. M.; Monteiro Júnior, N.; Vieira, E. C. Constantino, A. M.; Silva, C. M.; Aranda, D. A. G.; *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise*, Angra dos Reis, Brasil, 2003.
- ⁵⁸ Soldi, R. A.; Oliveira, A. R. S.; Ramos, L. P.; César-Oliveira, M. A. F. *Appl. Catal., A* **2009**, *361*, 42. [CrossRef]
- ⁵⁹ Karmee, S. K.; Chadha, A. *Bioresour. Technol.* **2005**, *96*, 1425. [CrossRef]
- ⁶⁰ Aranda, D. A. G.; Gonçalves, J. A.; Peres, J. S.; Ramos, A. L. D.; Melo, C. A. R.; Antunes, O. A. C.; Furtado, N. C.; Taft, C. A. *J. Phys. Org. Chem.* **2009**, *22*, 709. [CrossRef]
- ⁶¹ Schuchardt, U.; Vargas, R. M.; Gelbard, G. J. *Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *99*, 65. [CrossRef]
- ⁶² Faria, E. A.; Ramalho, H. F.; Marques, J. S.; Soares, P. A. Z.; Prado, A. G. S. *Appl. Catal., A* **2008**, *338*, 72. [CrossRef]
- ⁶³ Facioli, N. L.; Gonçalves, L. A. G. *Quim. Nova* **1998**, *21*, 16. [CrossRef]
- ⁶⁴ Krieger, N.; Taipa, M. A.; Melo, E. H. M.; Lima-Filho, J. L.; Aires-Barros, M. R.; Cabral, J. M. S. *Bioprocess Eng.* **1999**, *20*, 59. [CrossRef]
- ⁶⁵ Pandey, A.; Benjamin, S.; Soccol, C. R.; Nigam, P.; Krieger, N.; Thomaz-Soccol, V. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **1999**, *29*, 119. [CrossRef]
- ⁶⁶ Castro H. F.; Mendes, A. A.; Santos, J. C.; Aguiar, C. L. *Quim. Nova* **2004**, *27*, 146. [CrossRef]
- ⁶⁷ Caro, Y.; Villeneuve, P.; Pina, M.; Reynes, M.; Graille, J. J. *Am. Oil Chem. Soc.* **2000**, *77*, 89. [CrossRef]
- ⁶⁸ Melo, W. J.; Melo, G. M. P.; Melo, V. P.; *Carbohidratos*, 1a. ed., FUNEP: Jaboticabal, 1997.
- ⁶⁹ Giordani, R.; Moulin, A.; Verger, R. *Phytochemistry* **1991**, *30*, 1069. [CrossRef]
- ⁷⁰ Mitchell, D. A.; Berovic, M.; Krieger, N. *Biotechnol. Annu. Rev.* **2002**, *8*, 183. [CrossRef]
- ⁷¹ Mitchell, D. A.; Von Meien O. F.; Krieger, N. *Biochem. Eng. J.* **2003**, *13*, 137. [CrossRef]
- ⁷² Lima, V. M. G.; Krieger, N.; Mitchell, D. A.; Baratti, J. C.; Fillippis, I.; Fontana, J. D. *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2004**, *31*, 53. [CrossRef]
- ⁷³ Yusuf, N. N. A. N.; Kamarudin, S. K.; Yaakub, Z. *Energy Convers. Manage.* **2011**, *52*, 2741. [CrossRef]
- ⁷⁴ Narayan, C. M.; *Vegetable Oil as Engine Fuels - Prospect and Retrospect*, 1a. ed., Proceedings on Recent Trends in Automotive Fuels: Nagpur, 2002.
- ⁷⁵ Canakci, M.; Ozsezen, A.N.; Arcaklioglu, E.; Erdil, A. *Expert. Syst. Appl.* **2009**, *36*, 9268. [CrossRef]
- ⁷⁶ Yoder, J.; Galinato, S.; Granatstein, D.; Garcia-Perez, M. *Biomass and Bioenergy*, **2011**, *35*, 1851. [CrossRef]
- ⁷⁷ Lehmann, J.; Joseph S.; *Biochar for environmental management: Science and Technology*, 1a. ed., Routledge: London, 2009.
- ⁷⁸ Yu, J. T.; Dehkhoda, A. M.; Ellis, Naoko. *Energy Fuels* **2011**, *25*, 337. [CrossRef]
- ⁷⁹ Dehkhoda, A. M.; West, A. H.; Ellis, N. *Appl. Catal., A* **2010**, *382*, 197. [CrossRef]