 <https://doi.org/10.56238/tecavanaborda-033>

Daiara Bonini Tolazzi

Discente do curso Técnico em Química
Instituto Federal Farroupilha - Campus Panambi

Felipe Ketzer

Docente orientador Doutor em Engenharia Química
Instituto Federal Farroupilha - Campus Panambi

RESUMO

O biodiesel é um combustível biodegradável obtido a partir de recursos renováveis sustentáveis, como óleos vegetais comestíveis e não comestíveis, resíduos ou óleos reciclados e gorduras animais. É uma alternativa energética potencial para a substituição do diesel derivado do petróleo, em virtude da diminuição da poluição do ar, das mudanças climáticas, dos derramamentos de óleo,

da geração de resíduos tóxicos e do efeito estufa. Entretanto, o processo de obtenção do biodiesel pela rota metanólica convencional, majoritariamente utilizado nas indústrias, apresenta determinadas adversidades advindas da geração de glicerol em excesso, que desencadeia problemas econômicos e ambientais. Nesse sentido, a substituição do metanol por acetato de metila ou carbonato de dimetila promove a conversão de triglicerídeos em biodiesel com a geração de triacetina e carbonato de glicerol como coprodutos, respectivamente, sem a geração de glicerol. Dessa maneira, esse trabalho apresenta um levantamento sobre as técnicas e condições de produção de biodiesel sem glicerol, trazendo um panorama geral sobre o processo.

Palavras-chave: Interesterificação, Triglicerídeos, Ácidos Graxos, Carbonato de glicerol, Triacetina.

1 INTRODUÇÃO

Desde o século passado, a principal fonte de energia mundial tem sido os combustíveis derivados do petróleo, uma fonte altamente poluente e não renovável. Os desafios relacionados à utilização dessas fontes fósseis têm alavancado a busca por novas fontes alternativas de energia. A classe científica vem desenvolvendo tecnologias que permitem substituir gradualmente o combustível fóssil por fontes energéticas renováveis, como os biocombustíveis, com a finalidade de tornar a matriz energética mundial menos nociva ao meio ambiente e de diminuir o uso de fontes não renováveis.

Nesse contexto, acrescido da crise do petróleo na década de 1970, que ocasionou uma crescente busca por novas fontes, o governo brasileiro criou o programa Proálcool (Programa Nacional do Álcool), com o objetivo de estimular a produção do biocombustível etanol, visando o atendimento das necessidades do mercado interno e externo. Entretanto, o etanol não atende aos veículos de carga, pois estes utilizam como fonte energética o óleo diesel derivado do petróleo. Tendo em consideração cobrir essa deficiência, criou-se em 2004 o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) com o objetivo de implementar de forma sustentável, tanto técnica, como econômica, a produção e uso do biocombustível biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda (ALESSIO, 2017).

A produção do biodiesel é frequentemente realizada pela transesterificação ou alcoólise, a reação entre triglicerídeo e álcool, na presença de um catalisador geralmente de natureza alcalina,

originando ésteres e glicerol. No entanto, o coproduto glicerol compreende cerca de 10% em massa do total de biodiesel produzido e, devido às resoluções vigentes que priorizaram o aumento de 13% no percentual mínimo de biodiesel ao diesel (CNPE, 2018), a oferta de glicerol tem se intensificado, em excesso, implicando na carência de procura no mercado e posteriormente na queda do preço internacional pago por este.

A fim de evitar presentes problemas econômicos e ambientais, torna-se fundamental a modificação do método de produção para outra rota que demonstre ausência na formação de glicerol. Em vista disso, a utilização de ésteres como o carbonato de dimetila e o acetato de metila em substituição ao álcool metanol ou etanol podem apresentar uma saída relevante para esse problema. A reação de um triglicerídeo entre um destes ésteres ocasiona a reação de interesterificação, também chamada de reação de troca éster-éster, obtendo-se como produto dois novos ésteres (AKOH *et al.*, 2007).

Diante desse contexto, o presente trabalho apresenta como objetivo principal enfatizar o processo de produção do biodiesel sem geração de glicerol como coproduto e demonstrar os principais catalisadores e matérias primas empregados neste processo alternativo ao convencional. O estudo também relata a importância do biodiesel, suas vantagens e desvantagens.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS

Os combustíveis fósseis são originados por meio da decomposição lenta dos seres vivos animais e vegetais durante milhares de anos pela ação das bactérias, pressão e calor. A combustão e a queima dos combustíveis fósseis produzem gases poluentes, como o dióxido de carbono (CO₂), o principal causador do aquecimento global, o monóxido de carbono (CO), considerado tóxico e venenoso, além de outros gases oriundos da presença de impurezas (FOGAÇA, 2021). Outro ponto negativo é o fato destes combustíveis não serem renováveis, ou seja, as reservas são limitadas, inclusive vários estudos calculam a escassez dessas fontes ainda nesse século (PERES *et al.*, 2005). Estão inseridos nesta fonte o carvão mineral, o gás natural, o petróleo e derivados, como o óleo diesel e a gasolina (BIZERRA *et al.*, 2018).

Considerando fatores apresentados como as reservas limitadas e danos ambientais causados pela sua extração e combustão, aliados ao aumento da demanda por fontes de energia, preconizou-se a busca por alternativas viáveis para a substituição destes. Uma delas é a substituição de combustíveis fósseis por biocombustíveis, como o biodiesel em substituição ao diesel fóssil.

2.2 BIOCOMBUSTÍVEIS

Os biocombustíveis são uma fonte de energia renovável, proveniente da biomassa, que compreendem qualquer material constituído de matéria orgânica, podendo ser obtidos de plantas energéticas, de resíduos agrícolas, florestais, pecuárias (excremento dos animais), e do lixo orgânico (SOFTRUCK, 2018).

São menos nocivos ao meio ambiente, pois são livres de compostos sulfonados e não são aromáticos, diversamente dos combustíveis derivados de petróleo, que possuem muitos compostos derivados de enxofre e aromáticos em sua composição (DEMIRBAS, 2008).

A produção de matéria orgânica para os biocombustíveis requer novas áreas de terra, a fim de evitar a competição com a agricultura de alimentos, porém este fator é inalcançável para a maioria dos países. O Brasil, com mais de 90 milhões de hectares de terras disponíveis a serem utilizadas no processo de produção de biocombustíveis, se destaca por não se enquadrar a estes países e possuir um imenso potencial, podendo se tornar o componente mais importante do agronegócio brasileiro (PERES *et al.*, 2005). As principais variedades de biocombustíveis existentes são o biogás, o biometanol, o óleo vegetal puro, o bioetanol e o biodiesel, sendo o último um dos mais utilizados e o foco deste trabalho.

2.3 BIODIESEL

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, definiu o Biodiesel como sendo: “Biocombustível derivado da biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil” (ANP, 2005).

O biodiesel é um combustível biodegradável obtido através de recursos renováveis sustentáveis que são abundantes e disponíveis no Brasil, como óleos vegetais, gorduras animais, óleos usados e gorduras residuais. É um importante substituto natural do diesel fóssil. Quimicamente, é definido como um éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural podendo ser produzido juntamente com o glicerol, através da reação de triacilgliceróis (triglicerídeos) com etanol ou metanol, na presença de um catalisador ácido ou básico (RAMOS *et al.*, 2003).

2.3.1 A Importância do Biodiesel

O biodiesel é considerado importante, principalmente no Brasil, primordialmente por ser uma energia renovável e consideravelmente limpa, sendo proeminente no futuro energético e na possível solução para a escassez dos combustíveis fósseis. Na questão ambiental, o biodiesel é conceituado como parceiro da natureza, pois apresenta benefícios como a diminuição da poluição do ar, através da

redução significativa da emissão de monóxido de carbono, óxido de enxofre, hidrocarbonetos e outros gases poluentes, a diminuição das mudanças climáticas, dos derramamentos de óleo, da geração de resíduos tóxicos e do efeito estufa (GONÇALVES, 2007). Esses aspectos compreendem grande relevância na valorização do biodiesel, considerando o agravamento dos problemas ambientais constantemente. De maneira complementar, com a redução das impurezas do ar que respiramos, obtém-se a diminuição dos riscos de óbitos e internações provenientes disto.

O biodiesel brasileiro tem um papel social importante, pois favorece a agricultura familiar. Em 2015, o programa Selo Combustível Social, que fixa o percentual mínimo de matéria-prima da agricultura familiar a ser adquirido pelas usinas de biodiesel, atendeu a mais de 70 mil famílias e gerou R \$4 bilhões de renda a esses trabalhadores (LOVATELLI, 2017). Destaca-se também que segundo estudos realizados, para cada 1% de substituição de óleo diesel por biodiesel produzido com a participação da agricultura familiar, podem ser gerados cerca de 45 mil empregos no campo, e considera-se também que para cada um emprego criado no campo, são criados três na cidade (BIODIESELBR, 2014).

Com relação a economia nacional, o biodiesel vem retratando bons resultados, destacando-se a agregação de valor à agricultura, sobretudo à soja, que é a principal matéria prima utilizada na fabricação deste. Além disso, destacam-se a oferta de empregos no interior, o estímulo da produção de culturas pouco desenvolvidas, como a palma e a macaúba, além da contribuição na segurança energética do país e a redução da dependência da importação de diesel fóssil.

2.3.2 Biodiesel x Diesel

O biodiesel e o diesel fóssil possuem algumas diferenças, algumas delas relacionadas ao seu uso como combustível, ocasionando diversas vantagens e desvantagens entre si.

2.3.2.1 As principais vantagens do biodiesel em relação ao diesel

Em primeiro plano, a combustão do biodiesel, independentemente de sua origem, é mais pura que a combustão do diesel, ocasionando uma vantagem ambiental, considerada a circunstância mais valiosa na importância do biodiesel para o futuro da sociedade. Essa vantagem se deve pela isenção de SO₂ (dióxido de enxofre), que é o principal gás causador da chuva ácida, e de compostos aromáticos, responsáveis por variadas causas de cânceres. O diesel fóssil, por exemplo, pode possuir mais de 500 ppm de enxofre e de 20 a 40 % em massa de compostos aromáticos (DEMIRBAS, 2008; LOVATELLI, 2017). Dessa maneira, o uso do biodiesel, em um contexto geral, reduz a poluição atmosférica que seria ocasionada pela queima do diesel fóssil (CUNHA, 2010).

Além da combustão com maior grau de limpeza, o biodiesel possibilita uma combustão mais completa e eficiente, devido a sua composição química ser homogênea e de conter um teor médio de 11% de oxigênio, acarretando a diminuição de resíduos, com exceção do NO_x (DEMIRBAS, 2008). Outra vantagem está presente no número de cetano, propriedade relacionada ao poder de combustão e auto ignição, sendo essa mais elevada no biodiesel, ou seja, propicia uma melhor partida fria do motor e um aumento na vida útil deste (KNOTHE *et al*, 2006).

Considerando aspectos de transporte, manuseio ou armazenamento, o biodiesel assegura uma maior segurança, pois apresenta o ponto de fulgor maior do que o diesel. Em termos práticos, significa que o biodiesel se torna inflamável na presença de chama em uma temperatura maior que o diesel (PARENTE, 2003).

Outro ponto importante, encontra-se no aspecto socioeconômico de produção do biodiesel, levando em conta que o este é, na maioria das vezes, produzido a partir de oleaginosas, a produção desta no Brasil, por exemplo, oferece numerosos empregos tanto diretamente como indiretamente, para diversas famílias (FIGUEREDO, 2017).

Os subprodutos da produção do biodiesel podem ser usados como nutrientes para o solo agrícola. Além de que ele é constituído por carbono neutro, ou seja, o gás carbônico eliminado pela queima do biocombustível é reabsorvido pelas oleaginosas que combinado com a energia solar, alimenta o ciclo, neutralizando suas emissões (CUNHA, 2010).

2.3.2.2 Principais desvantagens do biodiesel em relação ao diesel

O biodiesel possui uma estabilidade oxidativa menor do que o diesel, isto ocorre porque há várias insaturações nas cadeias de ácidos graxos e, nessas insaturações, a probabilidade de acontecer reações de oxidação é maior. Esse tipo de reação é altamente indesejável para um combustível, resultando na perda de algumas propriedades e na dificuldade de armazenamento, manuseio e utilização. Porém o uso de antioxidantes no biodiesel, como o BHT e o TBHQ, é uma boa maneira de amenizar essa desvantagem em relação ao diesel (KUMAR, 2017).

No fator econômico, o custo de produção do biodiesel, infelizmente, é mais elevado em relação ao do diesel, podendo variar dependendo da matéria prima e da área utilizada. Porém, os governos e iniciativas podem investir no desenvolvimento de pesquisas a fim de diminuir este custo (DEMIRBAS, 2008).

No inverno, o biodiesel pode apresentar alguns problemas com a temperatura, consequentes do ponto de névoa – temperatura em que o líquido, por refrigeração, começa a ficar turvo – pois o biodiesel apresenta um ponto maior que o diesel. Isso significa que o biodiesel se cristaliza em uma temperatura menor que o diesel fóssil, resultando em problemas na fluidez – dificuldade do líquido de

escoar livremente – e no motor. O iminente risco de entupimento faz com que a ANP regule, na resolução nº45, o ponto de entupimento em regiões frias. Porém, como solução, pode ser realizado um pré-aquecimento do óleo, o uso de aditivos ou a mistura com óleo diesel para diminuir essa temperatura (KNOTHE *et al.*, 2006; BIODIESELBR, 2011).

O biodiesel precisa de uma maior quantidade de massa para gerar a mesma quantidade de energia, quando em combustão, do que o diesel, pois o biodiesel apresenta um calor específico menor. Entretanto, esta diferença é baixa, cerca de 5%, e o fato de a combustão do diesel deter maior eficiência iguala tal problema (KNOTHE *et al.*, 2006).

A combustão de biodiesel libera mais NO_x do que a do diesel, este problema está relacionado com o deslocamento no intervalo de injeção do combustível que existe ao utilizar o biodiesel em um motor diesel. Há muito a ser estudado sobre possíveis medidas que podem ajudar a diminuir essas emissões, tornando as economicamente viáveis, porém o aumento do número de cetano, através da adição de peróxido di-terc-butílico ou de nitrato de 2-etil-hexila, ou a mistura do biodiesel com componentes aromáticos, mostram-se como opções (KNOTHE *et al.*, 2006).

Outro ponto é a ausência relativa de pontos para o abastecimento, comparando com o diesel regular, que pode ser encontrado em qualquer lugar. Mas acredita-se, que com o desenvolvimento do biodiesel, esta desvantagem seja diminuída com o tempo (CUNHA, 2010).

2.4 MATÉRIAS PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O biodiesel pode ser produzido a partir de uma grande variedade de matérias primas, como óleos vegetais comestíveis, óleos vegetais não comestíveis, resíduos ou óleos reciclados e gorduras animais (LIM; TEONG, 2010), além de ser amplamente utilizado em diversos países, logo, o tipo de matéria prima empregado em cada local se distingue, pois depende de uma série de fatores que vão desde a disponibilidade dos recursos, o clima regional, a localização geográfica, a condição do solo, as práticas agrícolas, até a qualidade e a tecnologia de produção (ATABANI *et al.*, 2012).

O biodiesel pode se dividir em gerações a partir da matéria prima utilizada no processo de produção. A primeira geração refere-se ao biodiesel proveniente de matérias primas comestíveis, como óleo de soja, o óleo de palma, o óleo de girassol, o óleo de coco e o óleo de amendoim. A segunda geração usa como matéria prima as culturas não-comestíveis, como o óleo de pinhão manso, o óleo de rícino (mamona), o óleo de nim, entre outros. E a terceira geração são os provenientes das algas e resíduos de óleos e gorduras (SINGH *et al.*, 2020).

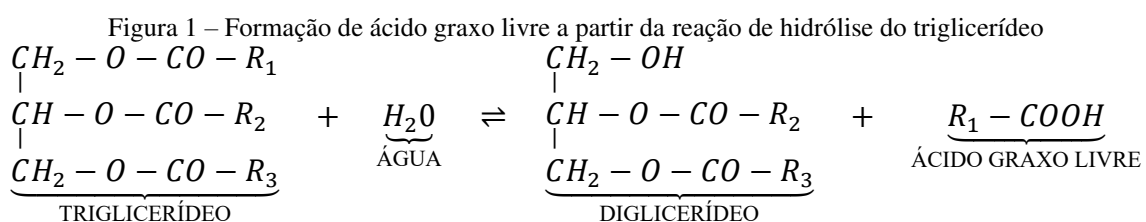
No Brasil, a principal matéria prima utilizada nas usinas de produção de biodiesel é a soja, um óleo vegetal comestível, que se refere a um percentual de participação de aproximadamente 70%, seguido pela gordura animal bovina com um percentual de aproximadamente 13%, segundo dados da

ANP (2018). Outras matérias primas também empregadas, em menor relevância, são a gordura de suína, o óleo de algodão, os materiais graxos (misturas de matérias primas tradicionais em tanque e reprocessamento de subprodutos gerados na produção de biodiesel), o óleo de fritura, a gordura de frango, o óleo de palma e o óleo de milho (ANP, 2018).

As culturas comestíveis são consideradas as principais fontes de aplicação no mundo, contudo, utilizar de fontes comestíveis torna dispendioso a produção de biodiesel, além de que se a tendência do aumento da demanda de biodiesel for mantida, o uso demasiado dessa fonte tem potencial para gerar problemas em relação ao suprimento de alimentos (YESILYURT e CESUR., 2020). Portanto, com o objetivo de reduzir esse custo na produção, potenciais substitutos são as culturas não comestíveis, que podem ser produzidas em grande escala a um preço relativamente mais barato (GEBREMARIAM; MARCHETTI, 2018). Sendo exemplos de matérias primas alternativas, o pinhão-manso, a mamona, o tabaco, o crambe e o nabo forrageiro (POSTAUE et al., 2019).

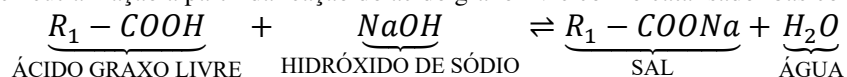
A produtividade das diferentes culturas disponíveis pode ser avaliada em termos de volume de óleo produzido por hectare cultivado, logo, percebe-se que determinadas culturas consolidadas no Brasil, como a soja, possuem produtividade média relativamente baixa, aproximadamente 500 litros por hectare, quando em comparação com outras matérias, pouco empregadas, como a palma, que apresenta cerca de 6000 litros de óleo por hectare e o pinhão-manso que produz aproximadamente 1900 litros por hectare (STOYTCHIEVA; MONTERO, 2011).

O custo elevado e a disponibilidade limitada de algumas matérias-primas são questões críticas para o avanço na produção de biodiesel, pois em alguns casos o custo pode chegar a ser de 1,5 a 2 vezes maior que o diesel de petróleo, inviabilizando sua produção. (YIN *et al.*, 2015; BOUAID *et al.*, 2016). Este custo elevado se deve principalmente ao processo de refino dos óleos, cujo o objetivo é a remoção de água e de ácidos graxos livres, pois a água leva a formação de ácidos graxos livres pela reação de hidrólise dos triglicerídeos (Figura 1) e os ácidos graxos, quando em presença de catalisadores básicos, levam à reação de saponificação (Figura 2), ocasionando a diminuição do rendimento da reação e o consumo do catalisador, além de tornar a separação das fases inviável.



Fonte: NIZA *et al.*, 2013

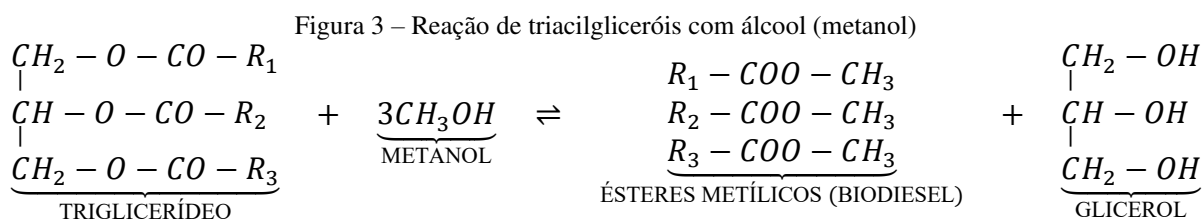
Figura 2 – Reação de neutralização a partir da reação do ácido graxo livre com o catalisador básico (Hidróxido de sódio)



FONTE: LEUNG *et al.*, 2010

2.5 PROCESSO DE OBTENÇÃO CONVENCIONAL DO BIODIESEL

O processo de produção convencional do biodiesel é a transesterificação ou alcoólise (Figura 3), que consiste na reação entre um éster, o triglicerídeo e um álcool, metanol ou etanol resultando na formação de outro éster metílico ou etílico, o biodiesel, e outro álcool, o glicerol (ENCARNAÇÃO, 2008). Nesse processo, a matéria prima deve estar adequada a parâmetros de umidade e acidez aceitáveis para o processo, a fim de evitar a formação de produtos saponificados que diminuem a eficiência da conversão. O álcool é adicionado em excesso na reação, para permitir a formação de uma fase separada de glicerol e deslocar o equilíbrio para um máximo rendimento de biodiesel, devido ao caráter reversível da reação.



Fonte: Adaptação de Pullen e Saeed (2015)

O catalisador da reação pode ser: de caráter básico, como NaOH, KOH, carbonatos ou alcóxidos; de caráter ácido, como HCl, H₂SO₄ e HSO₃-R; ou com enzimas, as lipases. Porém, a reação ocorre de maneira mais rápida, com maior rendimento e seletividade com o uso de um catalisador alcalino do que na presença da mesma quantidade com um catalisador ácido, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos, sendo os catalisadores mais eficientes KOH e NaOH.

O produto da reação de transesterificação resulta em duas fases, o glicerol – fase mais pesada – e o biodiesel – fase mais leve. Ambas as fases estão contaminadas com excesso de álcool, água e catalisador. A separação do glicerol e do biodiesel ocorre por decantação e/ou por centrifugação. Os ésteres e o glicerol devem ser purificados. O biodiesel produzido é lavado e dele devem ser retirados contaminantes como o catalisador, o glicerol e o álcool que podem estar presentes no produto. O glicerol também apresenta água, o álcool e as impurezas inerentes à matéria prima, podendo ser purificado a fim de obter a porcentagem de pureza desejada.

2.5.1 Geração do coproduto Glicerol

O glicerol bruto é o coproduto da produção de biodiesel por transesterificação, através da reação entre triglicerídeos com álcoois como metanol, etanol, butanol entre outros. Estima-se a formação de aproximadamente 10% dessa em massa do total de biocombustível produzido. Em 2019, avalia-se que tenham sido geradas cerca de 0,6 milhão de toneladas, sendo dessas aproximadamente 283 mil toneladas exportadas, 2,8% inferior ao ano anterior e a receita obtida com a exportação desse glicerol bruto foi de 46,3 milhões de dólares, também apresentando declínio ao ano anterior, cerca de 52,7% a menos, devido à maior oferta do produto no mercado estar implicando na queda do preço internacional pago pelo glicerol (EPE, 2020).

Atualmente o glicerol é utilizada em diversas indústrias, como na farmacêutica, na cosmética, na indústria de cigarros, na indústria têxtil e na indústria alimentícia, além de também ser utilizada para consumo animal (ENCARNAÇÃO, 2008). No entanto, apesar da existência de comércio para o glicerol, o aumento significativo em sua disponibilidade gera problemas para o mercado financeiro, além de o processo de purificação do glicerol obtida como coproduto do biodiesel ser inviável em pequenas e médias indústrias produtoras deste, dessa maneira o excesso de glicerol deixa de ser apenas um problema econômico e passa a ser, também, um problema ambiental. (LEONETI *et al.*, 2012; UPRETY *et al.*, 2016).

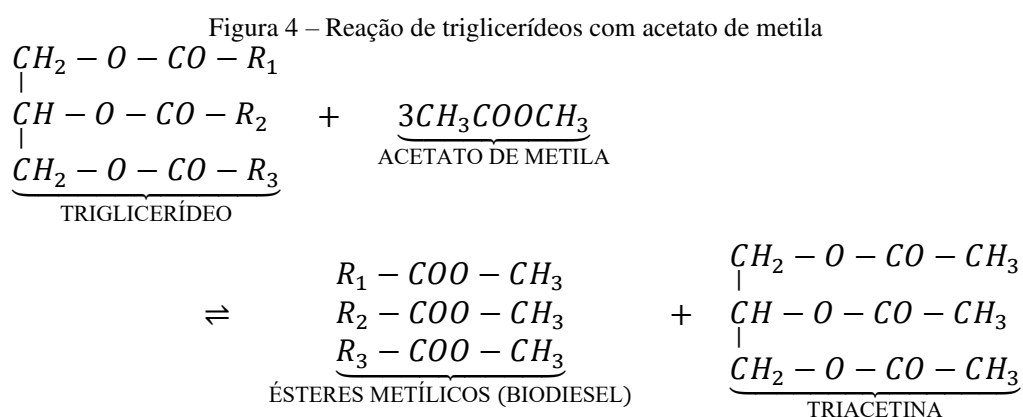
2.6 PRODUÇÃO DE BODIESEL SEM GLICEROL

Em decorrência do excesso de produção de glicerol originado pelo processo de transesterificação do biodiesel e as dificuldades em seu processo, presume-se que o comércio para este coproduto tende a saturação. Torna-se, portanto, indispensável encontrar uma rota de produção que demonstre ausência de formação de glicerol. Em vista disso, a utilização de ésteres como o carbonato de dimetila e o acetato de metila em substituição ao álcool metanol ou etanol podem apresentar uma saída relevante para esse problema. A reação de um triglicerídeo entre um destes ésteres ocasiona a reação de interesterificação, também chamada de reação de troca éster-éster, obtendo-se como produto dois novos ésteres. (AKOH *et al.*, 2007).

Em um estudo realizado por Goembira e Saka (2012), foram comparados 12 tipos de ésteres carboxílicos, como acetato de metila, acetato de etila, acetato de propila, acetato de isopropila, e entre outros. O óleo utilizado como matéria prima foi o de canola, e, dentre os ésteres testados, o acetato de metila foi o que proporcionou um maior rendimento ao produto – 97,7% considerando a mistura de ésteres e triacetina – mostrando a eficiência desse reagente.

2.6.1 Conversão de triglicerídeos com acetato de metila e etila

Na reação de interesterificação do biodiesel através do acetato de metila, uma molécula de triglicerídeo reage com três de acetato de metila, resultando na formação de três moléculas de biodiesel e uma de triacetina (triacetato de glicerol) (Figura 4). Como intermediários são formados monoglicerídeo de acetina e monoglicerídeo de diacetina, diglicerídeo de monoacetina, monoacetina e diacetina (RIBEIRO *et al.*, 2018; VISIOLI *et al.*, 2018). Dessa maneira, o éster formado como coproduto é a triacetina, não ocorrendo a formação do glicerol.



Fonte: Saka e Isayama (2009), Tan et al. (2019).

A triacetina possui grande aplicação como aditivo oxigenado. Sendo assim, o coproduto dessa reação pode permanecer incorporado à mistura, sem necessidade de separação. Outro aspecto positivo é que a análise da estequiometria da reação de formação através do acetato de metila demonstra ser possível encontrar rendimentos teóricos de 125%, em vez dos 100% das reações que utilizam o metanol como receptor acila, diretamente pela quantidade de triacetina formada e mantida na solução (SAKA e ISAYAMA, 2009; CAMPANELLI *et al.*, 2010; NIZA *et al.* 2011; DONÁ *et al.*, 2013; GOEMBIRA e SAKA, 2015).

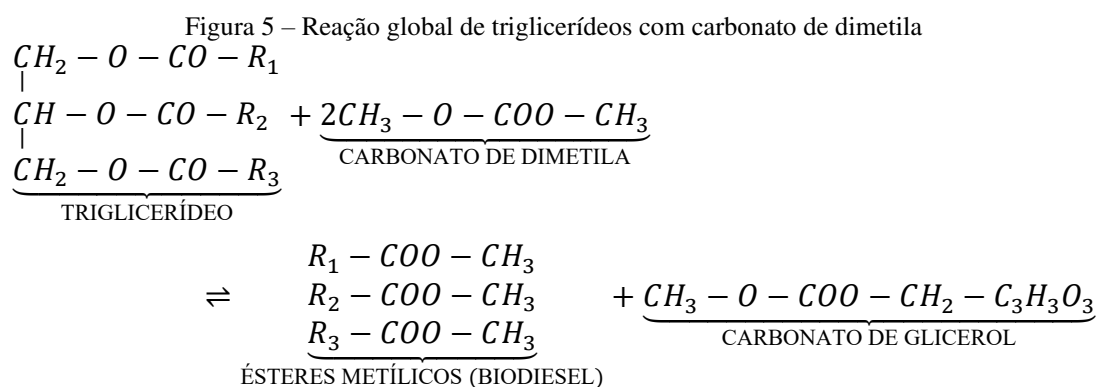
O acetato de etila também pode ser empregado na reação de interesterificação substituindo o acetato de metila. Segundo o estudo de Sootchiewcharna *et al.* (2015), a reação de produção de biodiesel a partir de óleo de palma refinado com acetato de etila em estado supercrítico em um microreator compreende três etapas, que acontecem simultaneamente: o triglicerídeo reage com o acetato de etila gerando os ésteres etílicos de ácidos graxos (FAEE) e o diglicerídeo monoacetil; FAEE e o monoglicerídeo diacetil são gerados a partir do diglicerídeo monoacetil e o acetato de etila; o FAEE e a triacetina são gerados a partir de monoglicerídeo diacetil e acetato de etila.

2.6.2 Conversão de triglicerídeos com carbonato de dimetila e dietila

Do mesmo modo, a utilização de carbonato de dimetila ou dietila também vem sendo aplicada com sucesso na reação de interesterificação do biodiesel, obtendo-se como coproduto o carbonato ou o dicarbonato de glicerol, que agrega maior valor em comparação com o glicerol convencional e proporciona um aumento no rendimento da reação tornando o processo mais rentável e competitivo. Além de garantir melhores propriedades de lubrificação em relação ao biodiesel convencional, devido a miscibilidade da fase carbonato de dimetila/biodiesel com o carbonato de glicerol, este também pode ser facilmente separado da mistura por filtração ou centrifugação e depois, empregado em indústrias farmacêuticas, cosméticas e plásticas (FABBRI *et al.*, 2007; CELANTE, 2017).

O carbonato de dimetila é considerado menos tóxico que o metanol, podendo ser fabricado através de métodos industriais não-nocivos ao meio ambiente através de dióxido de carbono (CO₂) e fontes renováveis (FABBRI *et al.*, 2007). Apesar de ser um composto relativamente mais caro que o metanol, a sua eficiência é aumentada por não resultar na formação de glicerol como coproduto.

O uso de carbonato de dimetila na reação de interesterificação com um triglicerídeo requer 2 mols de carbonato de dimetila para cada 1 mol de triglicerídeo, a fim de produzir 3 mols de biodiesel e 1 mol de dicarbonato de glicerol (Figura 5). Esse processo apresenta duas etapas: na primeira, os triglicerídeos reagem com o carbonato de dimetila formando 2 mols de biodiesel junto com um intermediário, o carbonato de glicerol de ácido graxo; e na segunda etapa, o intermediário continua reagindo com o carbonato de dimetila sendo convertido em mais 1 mol de biodiesel e formando o carbonato de glicerol na presença de excesso de carbonato de dimetila (RATHORE *et al.*, 2014). Simplificadamente esse processo resulta em uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos e ésteres cíclicos de carbonato de glicerol, como o carbonato de glicerol de ácidos graxos e/ou o carbonato de glicerol (FABBRI *et al.*, 2007).

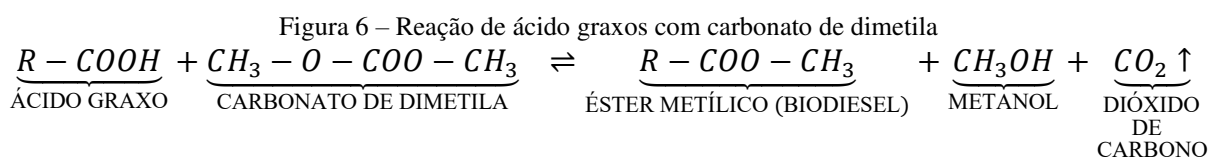


Fonte: Adaptado de Fabbri *et al.*, 2007 e Rathore *et al.*, 2014

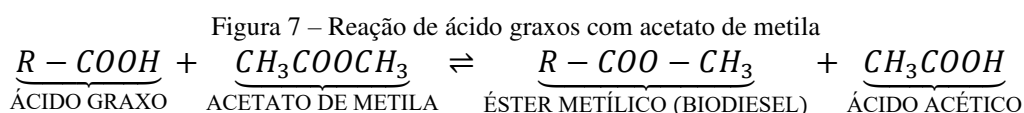
2.6.3 Conversão de ácidos graxos com ésteres

A reação de esterificação ocorre quando o ácido graxo presente na matéria prima reage com ésteres para a formação de biodiesel. Ácidos graxos livres são formados a partir da decomposição dos triglicerídeos constituintes dos óleos vegetais e estão presentes em maior ou menor quantidade em matérias primas não refinadas. O fato de ésteres como carbonato de dimetila ou acetato de metila reagirem tanto com triglicerídeos quanto como ácidos graxos torna interessante a utilização na produção de biodiesel a partir de matérias-primas ácidas ou refinadas, aumentando a aplicação.

Quando um ácido graxo reage com o carbonato de dimetila, por exemplo, há a formação de éster metílico (biodiesel), metanol e dióxido de carbono como produtos (Figura 6) (ALESSIO, 2007). Por outro lado, quando a reação ocorre entre o ácido graxo e o acetato de metila, há a formação de éster metílico e ácido acético (Figura 7) (SAKA e ISAYAMA, 2009; TAN *et al.* 2011, CAMPANELLI *et al.*, 2010). Este ácido acético produzido na reação anterior reage com os triglicerídeos, ocorre a formação de novos ácidos graxos livres e de triacetina (SAKA *et al.*, 2010), e assim os novos ácidos graxos resultantes podem reagir com o acetato de metila e formar metil ésteres e ácido acético novamente. O ácido acético na reação de esterificação do triglicerídeo com acetato de metila demonstra ação positiva sobre a triacetina, pois aumenta moderadamente o rendimento global da reação, e também auxilia na reação atuando como um catalisador ácido e como um cosolvente, melhorando a solubilidade entre os reagentes e facilitando a reação (GO *et al.*, 2014). Além disso, em pequenas quantidades promove a síntese e a degradação térmica de metil ésteres, sendo sua dinâmica na reação bastante complexa (CAMPANELLI *et al.*, 2010).



Fonte: Adaptado de Alessio, 2017



FONTE: Saka e Isayama, 2009; Tan *et al.* 2011, Campanelli *et al.*, 2010

Em decorrência da possibilidade de conversão tanto de triglicerídeos quanto de ácidos graxos em biodiesel de maneira satisfatória, torna-se possível a utilização de fontes de triglicerídeos com altos teores de ácidos graxos livres para a reação, não necessitando de refinação, que ocasiona uma diminuição do custo total de produção e uma elevação na competitividade do produto frente ao diesel.

2.7 CATALISADORES PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

A técnica de produção de biodiesel através da conversão de triglicerídeos e ácidos graxos pode acontecer a partir de uma série de rotas, reagentes e catalisadores diferentes. Os catalisadores são utilizados para acelerar a reação, sem, no entanto, serem consumidos. Estes apenas alteram a velocidade promovendo um mecanismo reacional diferente para a reação sem afetar o equilíbrio químico (VIEIRA, 2011). A reação de interesterificação pode ser desempenhada por catalisadores homogêneos, heterogêneos ou enzimáticos.

A catálise homogênea, emprega compostos líquidos de natureza ácida ou alcalina, como álcalis de sódio ou potássio ou ainda ácidos graxos fortes, sendo amplamente utilizada em decorrência do seu baixo custo e rendimentos elevados em curtos períodos de tempo, porém, essa requer etapas de neutralização e purificação após a reação, que acaba gerando uma grande quantidade de efluentes e impossibilitando a recuperação do catalisador (BASKAR e AISWARYA, 2016).

A catálise heterogênea utiliza compostos sólidos de natureza ácida, alcalina ou anfótero (ácida e básica), como hidrotalcitas, zeólitas entre outros (SIMÕES, 2016; RIBEIRO, 2017). Apesar de apresentar menores velocidades em relação à anterior e de requerer altas pressões, temperaturas e razões de solvente para óleo, possui a vantagem de ser facilmente removida do meio reacional através de operações unitárias simples, como a filtração ou o peneiramento, evitando a geração de efluentes e contribuindo para sua redução e reutilização em reações posteriores (OLIVEIRA, 2014; RIBEIRO, 2017).

Um fator determinante na escolha do catalisador está entrelaçado à escolha da matéria prima, pois para matérias primas de menor custo que são ricas em ácidos graxos livres, torna-se inviável o uso de catalisadores básicos, devido à grande formação de sabão que resulta em várias etapas de separação e purificação, elevando o valor final do produto. Nesse sentido, catalisadores ácidos possibilitam a reação e aumentam o rendimento do produto final. No entanto, apresentam tempo de reação maior e aumentam a formação de quantidades consideráveis de água, que pode conduzir à formação de novos ácidos graxos livres pela reação de hidrólise com o éster produzido (LOTTERO *et al.*, 2005; KUSDIANA e SAKA, 2004). Os catalisadores válidos para matérias primas de caráter ácido se diversificam entre sólidos ácidos – como o caulim, os óxidos de dos mais variados materiais, e resinas de troca iônica – e catalisadores sólidos mistos – como hidrotalcitas, zeólitas, óxidos mistos.

Por fim, a catálise enzimática proporciona um aumento na velocidade da reação de 10^8 a 10^{12} vezes, permite o controle sobre a distribuição posicional dos ácidos graxos no produto final, devido à seletividade e regioespecificidade das lipases – enzimas utilizadas (GIOIELLI, 1998), e necessita de condições amenas de temperatura e pressão (SOUSA *et al.*, 2015). Entretanto, proporciona um custo de produção mais elevado, assim como a dificuldade na fabricação em maior escala, devido à

necessidade de um controle cuidadoso dos parâmetros reacionais e a lentidão da reação (NASCIMENTO *et al.*, 2019). As lipases mais utilizadas são oriundas de fungos e bactérias, pois são fáceis de produzir em quantidades de massa em razão da sua natureza extracelular (GUPTA *et al.*, 2004).

3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com esta pesquisa foi possível concluir que o biodiesel apresenta potencial para o futuro da matriz energética mundial e que pode ser uma possível solução para a escassez dos combustíveis fósseis. No entanto, visto que o processo de produção convencional do biodiesel desencadeia tanto problemas econômicos como ambientais, uma grande alternativa para solucionar estes, é a substituição através do processo de interesterificação.

A reação de interesterificação do biodiesel surge como uma técnica promissora, na qual um éster triglicérido de óleo vegetal reage com outro éster, um acetato ou um carbonato, obtendo-se dois novos ésteres, eliminando a formação do coproduto antes em excesso, o glicerol. Por ser uma técnica relativamente nova, ainda está em expansão no mercado, sendo alvo de pesquisas e testes em laboratórios.

Constata-se que o biodiesel pode ser produzido a partir de uma grande variedade de matérias primas, como óleos vegetais comestíveis, óleos vegetais não comestíveis, resíduos ou óleos reciclados e gorduras animais, e a reação pode ser catalisada tanto por catalisadores homogêneos ou heterogêneos como por enzimáticos, a fim de se obter as melhores conversões.

Ademais, os receptores acima mostram-se ésteres proeminentes na reação de interesterificação, pois, convertem tanto triglicéridos como ácidos graxos em biodiesel, de maneira satisfatória, tornando possível a utilização de fontes de triglicéridos com altos teores de ácidos graxos livres, não necessitando de refinação, que ocasiona uma diminuição no custo total de produção e uma elevação na competitividade do produto frente ao diesel.

Conclui-se então que o emprego do biodiesel sem geração de glicerol, além de agregar diversas vantagens sobre o tradicional, principalmente pelo coproduto gerado permanecer incorporado à mistura, sem necessidade de separação, aumentando também o rendimento, equivale a um processo mais limpo, renovável, rentável e competitivo, sendo uma alternativa propícia para o atual mercado energético.

REFERÊNCIAS

Agricultura familiar, emprego e o lado social do biodiesel. Biodieselbr, 2014. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/biodiesel/social/aspectos-sociais>>. Acesso em: 05/11/2021.

Aka, s., *et al.* New process for catalyst-free biodiesel production using subcritical acetic acid and supercritical methanol. Fuel, v. 89, p. 1442-1446, 2010. Doi: 10.1016/j.fuel.2009.10.018.

Akoh, c. C. *Et al.* Enzymatic approach to biodiesel production. Journal of agricultural and food chemistry. 10.1021/jf071724y, 2007.

Alessio, c. Estudo científico da produção de ésteres metílicos com dimetil carbonato catalisada por fosfato de nióbio. Orientadora: prof.^a. Dr.^a fernanda de castilhos. 2017. Dissertação (mestrado em engenharia química) - programa de pós-graduação em engenharia química, universidade federal de santa maria, rs, 2017.

Anp - agência nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis. Lei n° 11.097, 2005. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel>> acesso em: 05/11/2021.

Anp - agência nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis. Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel, n° 734/2018, 2018. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biodiesel/if/im-2018/processamento-materias-primas-2018.xlsx/view>>. Acesso em: 05/11/2021.

Atabani, a. E. *Et al.* A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. Renewable and sustainable energy reviews. V. 16, n. 4, p. 2070– 2093, 2012.

Baskar, g., aishwarya, r. Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks. Renewable and sustainable energy reviews, v. 57, p. 496-504, 2016.

Biocombustíveis: o que é, vantagens e desvantagens. Softruck blog, 2018. Disponível em: <<https://blog.softruck.com/2018/06/04/biocombustiveis-o-que-e-vantagens-e-desvantagens/>>. Acesso em: 05/11/2021.

Bizerra, a. M. C., queiroz, j. L. A., coutinho, d. A. M. O impacto ambiental dos combustíveis fósseis e dos biocombustíveis: as concepções de estudantes do ensino médio sobre o tema. Educação ambiental. V. 13, n. 3, p. 299-315, 2018.

Bouaid, a., *et al.* Effect of free fatty acids contents on biodiesel quality. Pilot plant studies. Fuel, v. 174, p. 54-62, 2016. Doi: 10.1016/j.fuel.2016.01.018.

Campanelli, p.; banchemo, m.; manna, l. Synthesis of biodiesel from edible, non-edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification. Fuel, v. 89, p. 3675-3682, 2010. Doi: 10.1016/j.fuel.2010.07.033.

Celante, d. Transesterificação de óleo de soja com carbonato de dimetila catalisada por metóxido de potássio. Orientadora: prof.^a. Dr.^a fernanda de castilhos. 2017. Dissertação (mestrado em engenharia química) - curso de pós graduação em engenharia química, universidade federal de santa maria, rs, 2017.

Cnpe - conselho nacional de política energética. Resolução nº 16, de 29 de outubro de 2018. Dispõe sobre a evolução da adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional. Disponível em: <<http://antigo.mme.gov.br/web/guest/conselhos-e-comites/cnpe/resolucoes/resolucoes-2018>>. Acesso em: 18/11/21.

Cunha, I. Biodiesel vantagens e desvantagens. Alfacoop. P. 1-2, 2010.

Demirbas, A. Biodiesel a realistic fuel alternative for diesel engines. Springer-verlag london limited, london. N.1 p. 1-208, 2008.

Doná, G., *et al.* Biodiesel production using supercritical methyl acetate in a tubular packed bed reactor. Fuel processing technology, v. 106, p. 605-610, 2013. Doi: 10.1016/j.fuproc.2012.09.047.

Encarnação, A. P. G. Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica. Orientador: donato a.g. aranda, ph.d. 2008. Dissertação (mestrado em ciências) - programa de pós-graduação em tecnologia de processos químicos e bioquímicos, da escola de química da universidade federal do rio de janeiro, ufrj, 2008.

Epe. Análise da conjuntura dos biocombustíveis. Ano 2019. Rio de janeiro: epe - empresa de pesquisa energética, ministério de minas e energia, jul. 2020.

Fabbri, D., *et al.* Properties of a potential biofuel obtained from soybean oil by transesterification with dimethylcarbonate. Fuel, v. 86, p. 690-697, 2007. Doi: 10.1016/j.fuel.2006.09.003.

Figueredo, I. M. Biodiesel de soja e girassol: avaliação da estabilidade oxidativa por rancimat e dsc. Orientadora: rios, maria alexsandra de souza. 2017. Trabalho de conclusão de curso (graduação em engenharia de petróleo) - curso de engenharia de petróleo, universidade federal do ceará, fortaleza, 2017.

Fogaça, Jennifer Rocha Vargas. "combustíveis fósseis"; brasil escola. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/quimica/combustiveis-fosseis.htm>. Acesso em 22 de setembro de 2021.

Gebremariam, S.N., Marchetti, J.M. Economics of biodiesel production: review. Energy conversion and management. V. 168, p. 74-84, 2018.

Gioielli, Luiz Antonio. Interesterificação de óleos e gorduras. Rev. Eng. Alim, v. 4, n. 21, 1998.

Go, A.W., *et al.* Transesterification of soybean oil with methanol and acetic acid at lower reaction severity under subcritical conditions. Energy conversion and management, v. 88, p. 1159-1166, 2014. Doi: 10.1016/j.enconman.2014.03.014.

Goembira, F.; Saka, S. Advanced supercritical methyl acetate method for biodiesel production from pongamia pinnata oil. Renewable energy, v. 83, p. 1245-1249, 2015. Doi: 10.1016/j.renene.2015.06.022.

Goembira, F., Saka, S. Optimization of biodiesel production by supercritical methyl acetate. Bioresource technology. 131c. 47-52. 10.1016/j.biortech.2012.12.130, 2012.

Gonçalves, M. A. B., Nogueira, R. G. O efeito estufa pode ser reduzido com a produção e a utilização do biodiesel?. Processos químicos. V. 5, p. 51-59, 2007.

Gupta, r., gupta, n., rathi, p. Bacterial lipase: an overview of production, purification and biochemical properties. *Appl microbiol biotechnol.* V. 64, p. 763-781, 2004.

Knothe, g. Et al. *Manual de biodiesel.* Blucher. V. 1, p. 1-352, 2006.

Kumar, n. Oxidative stability of biodiesel: causes, effects and prevention. *Fuel.* V. 190, p. 328-350, 2017.

Kusdiana, d.; saka, s. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresource technology,* v. 91, p. 289-295, 2004. Doi: 10.1016/s0960-8524(03)00201-3.

Leoneti, a.b.; aragão-leoneti, v.; de oliveira, s.v.w.b. glycerol as a by-product of biodiesel production in brazil: alternatives for the use of unrefined glycerol. *Renewable energy,* v. 45, p. 138-145, 2012. Doi: 10.1016/j.renene.2012.02.032.

Leung, d.y.c.; wu, w.; leung, m.k.h. a review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied energy,* vol. 87, p. 1083-1095, 2010;

Lim, s.; teong, l. K. Recent trends, opportunities and challenges of biodiesel in malaysia: an overview. *Renewable and sustainable energy reviews.* V.14, n. 3, p. 938-954, 2010.

Lotero, e., *et al.* Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Industrial & engineering chemistry research,* v. 44, p. 5353-5363, 2005. Doi: 10.1021/ie049157g.

Lovatelli, carlo. Porque o biodiesel é importante para o clima e para a economia. Coalizão brasil clima, florestas e agricultura, 2017. Disponível em: <<https://www.coalizaobr.com.br/home/index.php/component/content/article/101-artigos/379-porque-o-biodiesel-e-importante-para-o-clima-e-para-a-economia-carlo-lovatelli-13-1-2017?itemid=1675>>. Acesso em: 05/11/2021.

Nascimento, j. L. P., et al. Produção de biodiesel via interesterificação: revisão bibliográfica de um método promissor no mercado de biocombustíveis. Congresso nacional de pesquisa e ensino em ciências, 2019.

Niza, n.m., *et al.* Comparison and optimisation of biodiesel production from jatropha curcas oil using supercritical methyl acetate and methanol. *Chemical papers,* v. 65, p. 721-729, 2011. Doi: 10.2478/s11696-011-0063-9.

Oliveira, s. A. Avaliação cinética e potencial do nb205 obtido a partir de um complexo de nióbio para formação de oleato de metila através da reação de esterificação do ácido oleico. Orientador: prof. Dr. Carlson pereira de souza. Dissertação (mestrado em engenharia química) - programa de pós graduação em engenharia química, universidade federal do rio grande do norte - ufrn, 2014.

Parente, e. J. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. *Tecbio, fortaleza.* P. 1-66, 2003.

Peres, j. R. R., junior, e. F., gazzoni, d. L. Biocombustíveis: uma oportunidade para o agronegócio brasileiro. *Política agrícola.* N. 1, p. 31-41, 2005.

Postaue, n., *et al.* Continuous catalyst-free interesterification of crambe oil using methyl acetate under pressurized conditions. *Energy conversion and management.* V. 187, p. 398-406, 2019.

Postaue, n., trentini, c. P., silva, c. Produção de biodiesel com metil acetato pressurizado sem geração de glicerol. *Revista uningá review*. V. 34, n. 3, p 14-28, 2019.

Propriedades físicas e químicas do biodiesel. Biodieselbr, 2011. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/biodiesel/especificacoes/biodiesel-propriedades-fisicas-quimicas>>. Acesso em: 05/11/2021.

Pullen, j.; saeed, k. Investigation of the factors affecting the progress of base-catalyzed transesterification of rapeseed oil to biodiesel fame. *Fuel processing technology*, v. 130, p. 127-135, 2015. Doi: 10.1016/j.fuproc.2014.09.013

Ramos, l. P., *et al.* Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e socio-ambiental para o brasil. *Biocologia ciência & desenvolvimento*. N.31, p. 28-37, 2003.

Rathore, v., *et al.* Glycerin-free synthesis of jatropha and pongamia biodiesel in supercritical dimethyl and diethyl carbonate. *Industrial & engineering chemistry research*, v. 55, p. 10525-10533, 2014. Doi: 10.1021/ie5011614.

Ribeiro, j. S. Avaliação da interesterificação catalítica de óleo de macaúba com acetato de metila. Orientadora: prof.^a. Dr^a fernanda de castilhos. 2017. Dissertação (mestrado em engenharia química) - programa de pós-graduação em engenharia química, universidade federal de santa maria, 2017.

Ribeiro, j.s., *et al.* Synthesis of methyl esters and triacetin from macaw oil (*acrocomia aculeata*) and methyl acetate over γ -alumina. *Industrial crops & products*, v. 124, p. 84–90, 2018. Doi: 10.1016/j.indcrop.2018.07.062.

Saka, s.; isayama, y.; a new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate. *Fuel*, v. 88, p. 1307-1313, 2009. Doi: 10.1016/j.fuel.2008.12.028.

Simões, s. S. Produção catalítica de biodiesel de soja sem glicerol. Orientadora: prof.^a. Dr^a fernanda de castilhos. 2016. Dissertação (mestrado em engenharia química) - programa de pós-graduação em engenharia química, universidade federal de santa maria, 2016.

Singh, d., *et al.* A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. *Fuel*. V. 262, n. 116553, 2020. Doi: 10.1016/j.fuel.2019.116553.

Sootchiewcharn, n., attanatho, l., reubroycharoen, p. Biodiesel production from refined palm oil using supercritical ethyl acetate in a microreactor. *Energy procedia*. 10.1016/j.egypro.2015.11.560, p. 697 – 703, 2015.

Sousa, g. S. *Et al.* Catálise enzimática: uma estratégia promissora na produção de biodiesel. *Universidade unigranrio*. V. 1, p. 159-169, 2015.

Stoytcheva, m.; montero, g. Biodiesel: feedstocks and processing technologies. Editora intech, rijeka – croácia, 2011. 469 p. Isbn 978-953-307-713-0.

Tan, k.t.; lee, k.t.; mohamed, a.r. prospects of non-catalytic supercritical methyl acetate process in biodiesel production. *Fuel processing technology*, v. 92, p. 1905-1909, 2011. Doi: 10.1016/j.fuproc.2011.05.009.

Tan, s.x., *et al.* State of the art review on development of ultrasound-assisted catalytic transesterification process for biodiesel production. *Fuel*, v. 235, p. 886–907, 2019. Doi: 10.1016/j.fuel.2018.08.021.

Uprety, b.k., *et al.* Biodiesel production using heterogeneous catalysts including wood ash and the importance of enhancing byproduct glycerol purity. *Energy conversion and management*, v. 115, p. 191-199, 2016. Doi: 10.1016/j.enconman.2016.02.032.

Useda, a. A., wypych, f., cordeiro, c. S. Estudos preliminares da interesterificação do óleo de soja com acetato de metila catalisada por materiais lamelares. *Revista matéria*, v. 25, nº 03, e-12820, 2020.

Vieira, s. S. Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos. Orientadora: dr.^a zuy maria magriotis. 2011. Dissertação (mestrado em agroquímica) - programa de pós graduação em agroquímica, universidade federal de lavras, brasil, 2011.

Visioli, l.j., *et al.* Esters production in continuous reactor from macauba pulp oil using methyl acetate in pressurized conditions. *The journal of supercritical fluids*, v. 140, p. 238–247, 2018. Doi: 10.1016/j.supflu.2018.06.018.

Yesilyurt, m.k.; cesur, c. Biodiesel synthesis from *styrax officinalis* l. Seed oil as a novel and potential non-edible feedstock: a parametric optimization study through the taguchi technique. *Fuel*, v. 265. N. 117025, 2020. Doi: 10.1016/j.fuel.2020.117025.

Yin, x., *et al.* Biodiesel production from soybean oil deodorizer distillate enhanced by counter-current pulsed ultrasound. *Ultrasonics sonochemistry*, v. 23, p. 53-58, 2015. Doi: 10.1016/j.ultsonch.2014.08.020.