

## PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA REAÇÃO DE HIDROESTERIFICAÇÃO

### PRODUCTION OF BIODIESEL FROM HYDROSTERIFICATION REACTION

Bruna Tais Ferreira de **Mello**<sup>1</sup>, Lúcio **Cardozo Filho**<sup>2</sup>, Camila da **Silva**<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup> Doutora em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá – UEM. Pós-Doutoranda em Engenharia Química - UEM.

<sup>2</sup> Doutor em Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Professor titular da Universidade Estadual de Maringá – UEM. Professor permanente do PEQ-UEM (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química).

<sup>3</sup> Doutora em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá – UEM. Professora associada da UEM-DTC (Departamento de Tecnologia). Professora permanente do PEQ-UEM.

\* Universidade Estadual de Maringá (UEM), Departamento de Tecnologia. Avenida Ângelo da Moreira da Fonseca, nº 1800, Zona VII - Umuarama-PR. CEP: 87506-370. E-mail: camiladasilva.eq@gmail.com

Submetido em: 03/04/2020; Aceito em: 20/07/2020.

### RESUMO

Ésteres de ácidos graxos (Biodiesel) são comumente produzidos pela reação de transesterificação catalítica básica homogênea, cuja sensibilidade à presença de água e ácidos graxos livres (AGLs) na matéria-prima é um dos principais inconvenientes. A busca por processos de produção que permitem o uso de óleos vegetais com menor valor agregado é de interesse da indústria do biocombustível. Uma alternativa promissora é a hidroesterificação, cuja primeira etapa é a hidrólise de triacilgliceróis produzindo AGLs e glicerol, portanto, ao invés de diminuir a acidez da matéria-prima por meio do refino, a etapa de hidrólise aumenta propositalmente a sua acidez. Em seguida, o glicerol é removido e os AGLs são submetidos à reação de esterificação para produção dos ésteres de ácidos graxos e água como subproduto. Diante disso, neste trabalho é apresentada a revisão da literatura, com enfoque principal na produção de biodiesel a partir da hidroesterificação, bem como as matérias-primas alternativas com potencial no mercado atual. Foi possível constatar que a hidroesterificação apresenta diversas vantagens em relação à reação convencional. Se realizada em condições de alta temperatura e pressão, pode reduzir as dificuldades associadas ao uso de catalisadores, tornando-se uma alternativa promissora a ser empregada como método de produção do biodiesel.

**Palavras-chave:** Ácidos graxos livres. Biodiesel. Esterificação. Hidrólise.

### ABSTRACT

Fatty acid esters (Biodiesel) are commonly produced by homogeneous basic catalytic transesterification reaction, whose sensitivity to the presence of water and free fatty acids (FFAs) in the raw material is one of the main drawbacks.



The search for production processes that allow the use of vegetable oils with less added value is of interest to the biofuel industry. A promising alternative is hydroesterification, whose first stage is the hydrolysis of triacylglycerols, producing FFAs and glycerol products. Therefore, instead of decreasing acidity of the raw material through refining, the hydrolysis stage purposely increases its acidity. Then, glycerol is removed and the FFAs are subjected to an esterification reaction to produce fatty acid esters and water as a by-product. Therefore, this work presents a literature review, which has as main focus the production of biodiesel from hydroesterification. Alternative raw materials with potential in the current market are also presented. It was possible to verify that hydroesterification offers advantages when compared to conventional reactions. When carried out under conditions of high temperature and pressure, it can reduce the difficulties associated with the use of catalysts, becoming a promising alternative to be used as a method of biodiesel production.

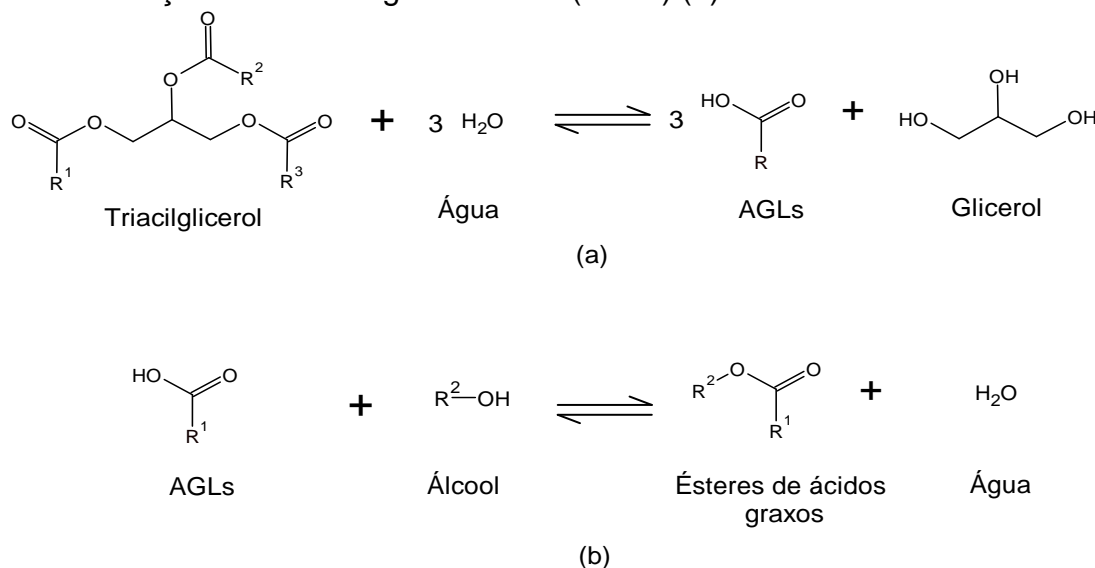
**Keywords:** Biodiesel. Esterification. Free fatty acids. Hydrolysis.

## INTRODUÇÃO

O biodiesel é classificado como combustível alternativo e renovável, que pode ser empregado na substituição total ou parcial do diesel fóssil em motores de ignição por compressão interna (RAMOS *et al.*, 2017). É produzido principalmente a partir da transesterificação, que consiste na reação de triacilgliceróis com álcoois de cadeia curta, como metanol ou etanol, na presença de catalisador na maioria das vezes alcalino homogêneo, produzindo diacilgliceróis, que posteriormente, são hidrolisados à monoacilgliceróis, os quais são finalmente hidrolisados aos ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtendo como coproduto a glicerina (STOJKOVIĆ *et al.*, 2014).

A transesterificação apresenta algumas desvantagens como a dificuldade de separação do catalisador a partir do glicerol, geração de efluentes, além de exigir a utilização de matérias-primas com alto valor agregado e com baixo teor de ácidos graxos livres (AGLs) e água, a fim de evitar a formação de sabão e reações secundárias, como a hidrólise durante a reação (SILVA; OLIVEIRA, 2014).

Para suprir os inconvenientes do método convencional, é proposta a reação de hidroesterificação, demonstrada pela Figura 1, que consiste em um processo de duas etapas, no qual a primeira etapa se refere a hidrólise de triacilgliceróis a fim de formar AGLs e glicerol como subproduto (Figura 1a). Após esta etapa o glicerol é removido e os AGLs são, posteriormente, esterificados na presença de um álcool gerando ésteres de ácidos graxos e água como coproduto (Figura 1b) (MINAMI; SAKA 2006; MELLO *et al.*, 2017; FONSECA *et al.*, 2018).

**Figura 1** – Reação de hidroesterificação. Hidrólise de triacilglicerol (a) seguida de esterificação dos ácidos graxos livres (AGLs) (b).

**Fonte:** os autores.

A hidroesterificação foi relatada em trabalhos na literatura utilizando catalisadores ácidos homogêneos (TAKISAWA *et al.*, 2013a; 2013b) e enzimáticos (WATANABE *et al.*, 2007; ADACHI *et al.*, 2013). No entanto, o uso de catalisadores homogêneos pode acarretar em diversos inconvenientes no processo, como produtos de menor pureza e dificuldade de separação dos ésteres ao final do processo (DABDOUB *et al.*, 2009). Dessa forma, para minimizar os problemas associados ao uso de catalisadores, a hidroesterificação pode ser conduzida utilizando a tecnologia com fluidos subcríticos e/ou supercríticos (MINAMI; SAKA 2006; MELLO *et al.*, 2017; FONSECA *et al.*, 2018). Na etapa de hidrólise pode ser utilizada água em estado subcrítico, pois nessas condições a constante dielétrica da água diminui, resultando em maior miscibilidade entre os lipídios e água (SHIN *et al.*, 2012). Em relação à etapa de esterificação, a utilização de álcool em condições pressurizadas apresenta mecanismo auto catalítico, devido à ocorrência de dissociação dos próprios AGLs na reação sob tais condições (AKGÜN *et al.*, 2010). Além disso, foi demonstrado que o método não catalítico é mais tolerante à presença de água e AGLs, quando comparado à técnica convencional (KUSDIANA; SAKA, 2004).

Dessa forma, a utilização de matérias-primas de maior acidez é um destaque a ser avaliado na produção de biodiesel. Matérias-primas consideradas de segunda e terceira geração, geralmente possuem caráter não alimentício e residual, como pinhão-manso, microalgas e óleos residuais (SINGH *et al.*, 2020). Segundo Baskar *et al.* (2017), tais matérias-primas são adaptáveis a terras áridas e semi-áridas, além de necessitar de baixa fertilidade e umidade durante a produção. Os autores também enfatizam que o desenvolvimento de oleaginosas não comestíveis na cadeia do biodiesel é fundamental para alcançar maior autossuficiência e segurança energética.

Neste contexto, este estudo se propôs apresentar uma revisão da literatura com ênfase no processo de produção de biodiesel a partir da reação

de hidroesterificação. Para isso, foi realizada uma busca a fim de retratar o método conduzido sob diferentes formas de catálise, bem como o processo não catalítico empregando elevada temperatura e pressão.

## **METODOLOGIA**

Para o desenvolvimento do presente estudo foi realizada consulta nas principais bases de dados que disponibilizam artigos científicos da área, como ScienceDirect, Web of Science e Google Acadêmico. As palavras-chave empregadas para a busca de artigos tiveram diferentes combinações, sendo utilizadas em inglês, conforme segue: Biodiesel, fatty acid esters, hydroesterification, hydrolysis, subcritical water, esterification, ethanol, pressurized conditions.

Os artigos foram selecionados de acordo com o ano de publicação, dando preferência aos mais recentes e constituintes em periódicos classificados com Qualis Capes especializado (A1-B4). Em seguida, os artigos foram adicionados ao software Mendeley® para estruturação no presente trabalho.

## **DESENVOLVIMENTO**

A indústria do biodiesel passa por constantes avanços, incluindo o aumento da produção em larga escala. Dessa forma, busca-se processos de produção alternativos à transesterificação, que permitem a utilização de matérias-primas de menor valor agregado, a fim de tornar o biodiesel mais competitivo frente ao diesel fóssil. Neste trabalho é apresentada uma breve descrição do biodiesel e das matérias-primas não convencionais com potencial a serem introduzidas na matriz de produção do biocombustível. Além disso, a hidroesterificação é demonstrada como enfoque principal, assim como a condução sob catálise homogênea e heterogênea enzimática. As vantagens do processo não catalítico utilizando fluidos subcríticos e/ou supercríticos também é relatada.

### **Biodiesel**

O biodiesel é conhecido mundialmente como alternativa promissora aos combustíveis minerais derivados de petróleo. Sua produção a partir de fontes renováveis, tais como óleos vegetais e gorduras são de grande interesse mundial. Além disso, o uso do biodiesel gera inúmeros benefícios para a sociedade, desde revitalização rural, até a criação de novos empregos e redução do aquecimento global (ARANSIOLA *et al.*, 2014).

O biodiesel é considerado mais seguro que o diesel de petróleo, uma vez que o ponto de fulgor é significativamente maior (ALPTEKIN; CANAKCI, 2009). Para o biodiesel advindo do óleo de soja, o ponto de fulgor é de aproximadamente 168 °C, em comparação com 53 °C do diesel (CANDEIA *et al.*, 2009) e -40 °C da gasolina (PARICAUD *et al.*, 2020).

Para o uso como combustível para transporte, o biodiesel é misturado e nomeado como B5, B10, B20, ou B100, em que 5, 10, 20, e 100 representam o percentual de biodiesel no diesel de petróleo. Pela Lei nº 11.097 de 13 de

janeiro de 2005, o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) autorizou a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira e determinou o uso opcional de B2 (2% de biodiesel adicionado ao diesel de petróleo) até 2008, passando então a ser obrigatório, e o uso opcional de B5 entre 2008 e 2013, sendo obrigatório a partir de então (MME, 2014). A partir de março de 2020, o percentual mínimo obrigatório de 12% de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final (B12) entrou em vigor (ANP, 2020). A medida cumpre o cronograma aprovado pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) e pode chegar até 15% em 2023 (CNPE, 2018).

O Brasil tem adotado o acréscimo gradual do percentual mínimo de biodiesel misturado ao diesel comum como estratégia de desenvolvimento desse biocombustível no país, visando estimular sua produção e trazer benefícios sociais e ambientais (MARTINS; ANDRADE Jr., 2014). Estudos demonstram que o uso de biodiesel e suas misturas têm efeito benéfico e consistente sobre as emissões de hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado (HOEKMAN; ROBBINS, 2012).

### **Matérias-primas alternativas para a produção de biodiesel**

O biodiesel pode ser produzido a partir de uma série de matérias-primas, das quais se destacam os óleos vegetais, óleos e gorduras residuais, óleos e gorduras de origem animal, dentre outras. A ampla variedade de matérias-primas disponíveis representa um dos fatores mais importantes para a produção de biodiesel, podendo atingir até 80% dos custos totais de produção e os óleos vegetais refinados com qualidade alimentar, são atualmente, as matérias-primas predominantes na indústria deste produto (SÁNCHEZ *et al.*, 2019).

O Brasil é um país com muitas diferenças regionais de clima e solo, sendo propício ao cultivo de várias oleaginosas, dentre essas, a soja ocupa lugar de destaque na produção brasileira de biodiesel, devido ao fato, do país ser o segundo maior produtor mundial (PAUMGARTTEN, 2020). Na safra de 2012/2013, a cultura ocupou uma área de 27,7 milhões de hectares, o que totalizou uma produção de 81,5 milhões de toneladas (EMBRAPA, 2014). Em 2019, o óleo de soja representou cerca de 69,8% da matéria-prima utilizada para produzir biodiesel, seguido de 16,2% de gordura bovina, 13% de outros materiais graxos e 0,9% de óleo de algodão (ANP, 2019).

Apesar da predominância, a soja não deve permanecer como a principal matéria-prima de produção do biodiesel, em decorrência da baixa produtividade de óleo por área plantada (MENDES; COSTA, 2010). O rendimento em óleo das culturas em si representa um fator importante na escolha da matéria-prima para produzir biodiesel, pois podem reduzir os custos de produção do mesmo (BALAT, 2011). A Tabela 1 apresenta a produtividade em óleo de diversas oleaginosas com potencial para a produção de biodiesel.

Segundo Atabani *et al.* (2013), a maior parte das oleaginosas com potencial para produzir biodiesel são de origem alimentícia, embora o uso extensivo de óleos alimentares pode levar a alguns impactos negativos como a escassez de alimentos e a preços mais altos, principalmente, nos países em desenvolvimento.

**Tabela 1** - Teor de óleo das espécies potencialmente produtoras de óleo.

<b>Espécie</b>	<b>Teor de óleo (%)*</b>
Algodão	18-20
Soja	18-21
Canola	34-40
Crambe	38-40
Girassol	40-47
Amendoim	40-60
Mamona	40-60
Pinhão Manso	55-60

**Notas:** \*Percentual em massa

**Fonte:** Khan *et al.* (2014), adaptado.

Há um grande número de plantas oleaginosas que produzem óleos não comestíveis, sendo aproximadamente 75 espécies que possuem cerca de 30% de óleo em suas sementes (AZAM *et al.*, 2005). As vantagens de óleos não comestíveis como matéria-prima para o biodiesel são a disponibilidade imediata, a renovabilidade, o menor teor de enxofre e compostos aromáticos, além da biodegradabilidade, enquanto as desvantagens são poucas, como a maior viscosidade, menor volatilidade e maior percentual de resíduo de carbono (BANKOVIĆ-ILIĆ *et al.*, 2012).

Óleos vegetais não comestíveis são prejudiciais para a alimentação humana, devido à presença de componentes tóxicos presentes nos mesmos (ATABANI *et al.*, 2013). Como exemplo, pode-se citar o pinhão-manso (*Jatropha curcas*), oleaginosa não alimentícia que ultimamente tem sido citada em vários trabalhos na literatura (ONG *et al.*, 2013; LUU *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2014). Com alta produtividade (1590 kg ha<sup>-1</sup>) e elevado teor de óleo nas sementes (55-60%), tem se tornado atrativo para a produção de biodiesel, por conter proteínas do tipo curcina e agentes purgativos, se tornando impróprio para o consumo humano (ONG *et al.*, 2013).

De forma similar, o crambe (*Crambe abyssinica* H.), apresenta as características semelhantes ao pinhão-manso, com elevado teor de óleo em sua semente (aproximadamente 45%) (MELLO *et al.*, 2017). A predominância ocorrente é do ácido erúico (~58%) (BRANDÃO *et al.*, 2014), um ácido graxo de cadeia longa (C22:1n-9) que quando ingerido em grandes quantidades pode causar graves problemas de saúde relacionados ao coração, como lipidose miocárdica, necrose miocárdica e fosforilação oxidativa (GOSWAMI *et al.*, 2012). A presença do ácido erúico em grande quantidade no óleo de crambe lhe confere alta estabilidade oxidativa e baixo ponto de fusão (-12 °C), tornando-se uma alternativa muito interessante para a produção de biodiesel, podendo ser utilizado com misturas de matérias-primas que apresentam qualidade inferior (SILVA *et al.*, 2013).

Em geral, matérias-primas não comestíveis também incluem os óleos e gorduras residuais e gorduras animais. As propriedades químicas e físicas desses óleos e gorduras são diferentes de óleos refinados. Isso ocorre devido às alterações durante o processo de fritura que os mesmos são submetidos.

Tais óleos possuem como desvantagem o elevado teor de AGLs e água em sua composição, além de impurezas sólidas indesejadas (SINGH *et al.*, 2020).

A utilização do óleo de cozinha usado em vez de óleo refinado para a produção de biodiesel pode ser uma forma eficaz de reduzir o custo da matéria-prima, por isso, a reutilização deste tem tanto o benefício de produzir um combustível ambientalmente benigno, como o de resolver o problema da reciclagem dos mesmos (ENWEREMADU; MBARAWA, 2009).

Outras matérias-primas graxas com grande utilidade na produção de biodiesel são os resíduos de gorduras animais, como sebo bovino, gordura suína e óleos de aves (frango) (ENCINAR *et al.*, 2011). A gordura animal, em especial o sebo bovino, é a segunda fonte de matéria-prima mais utilizada para a produção do biodiesel no Brasil (16,2%) (ANP, 2019).

Segundo o Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2014), estima-se que no Brasil sejam abatidos mais de 40 milhões de cabeças de gado por ano, das quais se extrai aproximadamente 800 milhões de quilos de sebo, logo, 50% desta produção é destinada à produção do biodiesel utilizado nos veículos brasileiros.

Além das matérias-primas não convencionais mais utilizadas já citadas anteriormente, o biodiesel pode ser obtido a partir de microalgas, devido à facilidade de seu cultivo, quantidade intracelular de lipídios, viabilidade de manipulação genética das vias metabólicas, duplicação da biomassa em um curto período de tempo e possibilidade de controlar estas condições (RAMOS *et al.*, 2011).

A aplicação de microalgas pode ser considerada como fonte alternativa para a produção de biodiesel (PEREIRA *et al.*, 2012). Microalgas são atraentes por causa de seus elevados teores de triacilgliceróis e conteúdo de hidrocarbonetos (RAMOS *et al.*, 2011). As mesmas podem ser cultivadas pelo uso de recursos hídricos e terrestres que não interferem com a produção de culturas alimentares.

### **Processos catalíticos homogêneos**

Sabe-se que dos processos industriais de modificação de óleos e gorduras para a produção de biodiesel, a transesterificação alcalina homogênea é a mais utilizada. O processo pode alcançar elevados rendimentos em ésteres (aproximadamente 98%), em tempos de reações relativamente curtos (1 hora) (CORDEIRO *et al.*, 2011). No entanto, apresenta algumas desvantagens, tais como dificuldade de separação do catalisador a partir do glicerol, produção de águas residuais devido à presença do catalisador alcalino homogêneo e, ainda, exige a utilização de matérias-primas com alto valor agregado e baixo teor de AGLs e água, a fim de evitar a formação de sabão e reações secundárias (SILVA; OLIVEIRA, 2014).

Dessa forma, os óleos refinados utilizados para a transesterificação são relativamente caros e seus preços correspondem a cerca de 80% dos custos totais de produção de biodiesel (SÁNCHEZ *et al.*, 2019). Isto significa que os óleos vegetais mais adequados são aqueles a partir de culturas com maior produtividade por hectare e baixo custo (ROBLES-MEDINA *et al.*, 2009).

A utilização da catálise ácida é uma alternativa às reações que empregam óleos com alto teor de AGLs, uma vez que o ácido pode agir

simultaneamente na esterificação e/ou transesterificação (CORDEIRO *et al.*, 2011). No entanto, apesar da maior tolerância aos AGLs na matéria-prima, o uso de catalisadores ácidos pode tornar a transesterificação muito lenta, consumindo maior energia do processo (CARDOSO *et al.*, 2020). Na utilização dos equipamentos para a realização da transesterificação, os ácidos podem causar problemas de corrosão e produção de resíduos ácidos, com grave impacto ambiental (AGUIEIRAS *et al.*, 2014).

Uma alternativa ao método convencional é a hidroesterificação, a qual consiste em uma reação de duas etapas, a primeira sendo a hidrólise de tri-, di- e monoacilgliceróis, produzindo AGLs e glicerol e na segunda os AGLs obtidos são esterificados com um álcool, geralmente metanol ou etanol, a fim de se obter o biodiesel (MELLO *et al.*, 2017).

O processo de hidroesterificação também permite a utilização de matérias-primas graxas, independentemente do nível de acidez e de água, apresentando viabilidade para produção de biodiesel (MINAMI; SAKA, 2006). Esse fato, comparado com o processo convencional, oferece a vantagem de não gerar reações secundárias durante o processo, visto que as mesmas afetam o rendimento da reação. Além disso, o glicerol produzido na etapa de hidrólise é mais puro do que o obtido no processo de transesterificação alcalina (SOARES *et al.*, 2013), podendo ter aplicações não energéticas como matéria-prima nas indústrias de cosméticos e alimentos (MELLO *et al.*, 2017).

O uso de catalisadores homogêneos possuem baixo custo de produção, quando comparado aos catalisadores heterogêneos ou enzimáticos (ANG *et al.*, 2014). No entanto, esse tipo de catálise na hidroesterificação é menos frequente, devido à necessidade de maior tempo de reação e degradação dos ácidos graxos pela adição do catalisador em excesso (OH *et al.*, 2012).

Takisawa *et al.* (2013a), avaliando a reação de hidrólise e subsequente esterificação do óleo de microalgas, fez uso de ácido sulfúrico como catalisador na dosagem de  $200 \mu\text{L g}^{-1}$  de algas, para ambas as reações. A temperatura foi de  $130^\circ\text{C}$ , 80% de água, na razão de 1,33:1 (metanol:biomassa) e obtiveram ~90% de rendimento em ésteres metílicos.

Em outro trabalho, Takisawa *et al.* (2013b) também avaliaram a hidroesterificação do óleo de algas, sendo que na etapa de hidrólise alcançaram 40% em AGLs a  $140^\circ\text{C}$ , 80% de água, ácido sulfúrico à  $300 \mu\text{L g}^{-1}$  de alga como catalisador, em 20 minutos. Para a esterificação a temperatura foi de  $120^\circ\text{C}$ , 2% de ácido sulfúrico (em relação à massa de algas seca) em 1 hora de reação, com 79,5% de rendimento em ésteres metílicos.

### **Catálise Heterogênea Enzimática**

A rota enzimática em reações de hidroesterificação elimina os problemas causados pelos catalisadores homogêneos convencionais. As enzimas suportadas apresentam como principais vantagens a facilidade de separação do catalisador do meio reacional, a não geração de efluentes, a elevada pureza dos produtos e menor geração de subprodutos (ALVES *et al.*, 2014), além da possibilidade de reutilização das mesmas, podendo ser conduzida em temperaturas brandas, que previne a degradação dos produtos e reduz os custos energéticos (ADACHI *et al.*, 2013).



Entretanto, o uso destes catalisadores imobilizados apresenta como inconveniente a limitação na transferência de massa, uma vez que, os suportes podem dificultar o acesso dos substratos ao seu sítio catalítico (MELLO *et al.*, 2015). A produção enzimática de biodiesel é muito mais lenta do que a rota comumente empregada e alguns trabalhos reportam tal inconveniente, como descrito a seguir.

Watanabe *et al.* (2007) estudaram a hidroesterificação do óleo ácido utilizando a enzima *Candida rugosa* imobilizada e na etapa de hidrólise em larga escala (reator de 5 litros), alcançaram 92% em AGLs utilizando 20 U g<sup>-1</sup> da lipase, a 30 °C e 40% de água (em relação à massa de óleo). O hidrolisado obtido foi submetido à reação de esterificação com metanol, em uma razão de 5:1, 1% de enzima, 30 °C, resultando em 96% de ésteres em 24 horas de reação.

Adachi *et al.* (2013), na produção de biodiesel por meio de esterificação, utilizou hidrolisados do óleo de soja, obtidos enzimaticamente utilizando *Candida antarctica* (Novozyme 435) a 30 °C, em uma razão 1:2 (óleo:água). No entanto, os autores necessitaram de tempo elevado de reação (24 horas) para alcançarem >90% em AGLs. Os hidrolisados resultantes foram submetidos à reação de esterificação com a mesma enzima (10% em relação à massa dos substratos), sob razão molar de 1,5:1 (metanol:hidrolisado), 30 °C, seis horas reacionais, resultando em rendimento acima de 90% em ésteres metílicos.

### **Produção de Biodiesel a partir da Hidroesterificação não-catalítica**

Um fluido em estado supercrítico é definido como uma substância em temperatura e pressão acima de seu ponto crítico. No regime de transição de gás-líquido, o fluido supercrítico apresenta uma combinação de propriedades de gases e líquidos, que o torna adequado para o desenvolvimento de novos processos (WEN *et al.*, 2009).

Os benefícios ambientais da utilização de fluidos supercríticos em processos industriais mostram o seu potencial de substituição dos solventes orgânicos convencionais, que podem ser prejudiciais para o ambiente. Portanto, a tecnologia supercrítica faz parte dos conceitos de química verde, uma vez que, são vários os benefícios que fluidos como CO<sub>2</sub> e água subcrítica e/ou supercrítica podem trazer para a saúde humana, como o fato de não serem cancerígenos, atóxicos, não inflamáveis e termodinamicamente estáveis (POLLET *et al.*, 2014). Outra vantagem refere-se às excelentes propriedades de transferência de calor que o fluido possui (CONIGLIO *et al.*, 2014).

Atualmente os fluidos em condições subcríticas ou supercríticas, são aplicados em vários processos desenvolvidos para escala comercial em indústrias farmacêutica, alimentícia e têxtil. Os avanços na pesquisa continuam a investigar sua capacidade de novas aplicações, como o uso na produção de biodiesel (KNEZ *et al.*, 2014).

A maioria dos estudos se concentra em utilizar como álcoois metanol e etanol, na faixa de temperatura entre 250-400 °C e pressão entre 10-30 MPa (YUJAROEN *et al.*, 2009). Embora o método seja atraente por várias razões, os desafios em relação ao mesmo incluem as elevadas proporções de álcool necessárias na reação e as condições de processo extremamente elevadas

(ARANSIOLA *et al.*, 2014). Durante as condições supercríticas, a constante dielétrica do álcool diminui, tornando-se mais fácil a interação com os triacilgliceróis, a fim de formar uma fase homogênea entre os dois reagentes (PINNARAT; SAVAGE, 2010).

Assim, a reação para produção de biodiesel pode alcançar conversões elevadas em um curto período de tempo, eliminando a presença de catalisadores. Além disso, a separação do glicerol se torna mais fácil, sendo este obtido com maior pureza, quando comparado ao glicerol oriundo do método convencional (TAN; LEE, 2011).

A literatura reporta em sua grande maioria, trabalhos que dizem respeito à reação de transesterificação utilizando álcool pressurizado (SILVA *et al.*, 2011; ABDALA *et al.*, 2014a; SILVA *et al.*, 2014), com poucos relatos da reação em duas etapas. Esta, por sua vez, foi estudada inicialmente por Kusdiana e Saka (2004), a fim de obter condições moderadas de temperatura e pressão. Na etapa de hidrólise os autores alcançaram 90% de rendimento em AGLs, utilizando razão molar de 1:4 (óleo de colza:água), temperatura de 270 °C, pressão de 5-20 MPa, em 20 minutos de reação. Para a esterificação metílica, a conversão foi completa a 300 °C, em 12 minutos.

Minami e Saka (2006) também foram pioneiros em estudar o processo de produção de biodiesel em duas etapas, utilizando óleo de colza em reator contínuo e obtiveram conversões >90% à 320 °C e 20 MPa. Para a etapa de esterificação, os autores utilizaram 270 °C, 20 MPa e razão molar de 1:8 (óleo:metanol) obtendo conversão de 95% dos AGLs.

Micic *et al.* (2015) avaliaram a influência das variáveis operacionais na reação de hidroesterificação em condições pressurizadas. Os autores alcançaram cerca de 98% de AGLs, sob pressão de 12 MPa, 250 °C e 1:20 razão molar óleo:água. Os ésteres obtidos na esterificação metílica dos hidrolisados chegaram a 93,2%, em 15 minutos de reação, temperatura de 270 °C e 8,1 MPa.

Recentemente, Mello *et al.* (2017) realizaram a hidroesterificação do óleo de crambe em condições pressurizadas, cujos resultados para a etapa de hidrólise subcrítica indicaram que temperatura de 320 °C, adição de *n*-hexano como cosolvente em 75%, razão mássica óleo:água em 1:1 em 14 minutos, favoreceu a formação de AGLs. Em seguida a esterificação do hidrolisado com etanol pressurizado proporcionou elevado teor de ésteres, chegando a 98%.

No estudo de Fonseca *et al.* (2018) os dados para a hidroesterificação do óleo residual de fritura indicaram que para a etapa de hidrólise subcrítica a temperatura de 320 °C e tempo de residência de 12 minutos, resultaram em ~92% de AGLs. A elevada conversão de AGLs foi alcançada na etapa de esterificação, chegando a ~96% a 300 °C em 10 minutos.

### **Hidrólise subcrítica**

O uso da água como meio de reação subcrítico tem sido utilizada em vários estudos de hidrólise de óleos vegetais (ALENEZI *et al.*, 2009; ALENEZI *et al.*, 2010a) e extração de lipídeos a partir de biomassa (NGUYEN *et al.*, 2013), com o objetivo de diminuir o uso de solventes orgânicos, visando a busca por processos econômicos e seguros.

A água no estado subcrítico (100-374 °C e 4-22 MPa) apresenta capacidade de dissolver matérias-primas lipídicas, uma vez que o aumento da temperatura e pressão provoca alterações significativas nas propriedades da água (SEREEWATTHANAWUT *et al.*, 2008). Além disso, alterações na viscosidade, capacidade calorífica e difusão influenciam na densidade de soluções aquosas (POLLET *et al.*, 2014). Deve-se notar que as propriedades físico-químicas da água no ponto crítico são alteradas continuamente e a dependência da temperatura do produto iônico de água é medida a uma pressão constante (DANESHVAR *et al.*, 2012).

Na região subcrítica (250 °C e 25 MPa) a constante de ionização da água atinge um valor máximo ( $K_w \sim 10^{-11}$ ), que é mil vezes maior do que o valor em condições normais (SEREEWATTHANAWUT *et al.*, 2008). Por conseguinte, a água subcrítica é uma fonte rica de íons  $H^+$  e  $OH^-$ , podendo ser empregada não apenas como um solvente polar, mas também como um catalisador ácido ou básico. Isto oferece grandes perspectivas para a realização de diversas reações catalíticas e hidrólise subcrítica (GALKIN; LUNIN, 2005).

Conforme há o aumento da temperatura, o valor da constante dielétrica da água é minimizado (SANTOS *et al.*, 2017), ou seja, nas condições normais de temperatura e pressão (25 °C e 0,1 MPa), a água é um solvente polar com sua constante dielétrica igual a  $\sim 79$ . No entanto, em seu ponto crítico (374 °C e 22 MPa), a constante diminuiu para  $\sim 1$  (GALKIN; LUNIN, 2005).

A água a alta pressão proporciona maior miscibilidade dos compostos orgânicos, mesmo os materiais hidrofóbicos como os óleos. Esta miscibilidade se mostra muito importante para uma hidrólise rápida e completa (KING *et al.*, 1999). Diversos trabalhos na literatura reportam o uso da água no estado subcrítico como meio reacional em reações de hidrólise de óleos vegetais, visando a utilização dos AGLs para produtos de elevado valor agregado.

Alenezi *et al.* (2009) investigaram a hidrólise do óleo de girassol em água subcrítica sob fluxo contínuo, razão óleo:água de 1:1, 20 MPa, sem uso de solvente e obtiveram  $\sim 60\%$  de rendimento em AGLs a 300 °C e 13 minutos de reação, no entanto, utilizando 270 °C o rendimento foi de  $\sim 10\%$ . Os autores explicam que na reação de hidrólise os rendimentos obtidos são mais baixos no início da reação e em temperaturas mais baixas esse efeito pode ocorrer com maior frequência devido à baixa solubilidade da água em óleo. Em altas temperaturas há uma maior solubilidade entre as fases, fazendo com que os percentuais de AGLs obtidos aumentem.

Estudando a hidrólise contínua do óleo de soja em água subcrítica sem uso de solvente, Ryu *et al.* (2014) obtiveram melhores resultados sob pressão de 12 MPa a 294 °C e 22 minutos, com rendimento em AGLs de  $\sim 96\%$ . Segundo os autores, o acréscimo da temperatura e tempo de reação proporcionam aumento de até 95% no rendimento, no entanto, a pressão não influenciou o mesmo. Isso significa que a uma pressão mais baixa (até 15 MPa) é possível converter óleo de soja em AGLs.

Alenezi *et al.* (2010a), estudando a hidrólise subcrítica do óleo de girassol, obtiveram elevada conversão em AGLs ( $>90\%$ ) em 15 minutos, 350 °C, 20 MPa e razão água:óleo de 1:1. Os autores verificaram que a reação de hidrólise é fortemente afetada pela temperatura, tempo de reação e razão

óleo:água. A hidrólise é uma reação reversível (Figura 1a) e necessita de razão estequiométrica 1:3 (óleo:água), uma vez que, o excesso de água deve ser utilizado para facilitar o alcance do equilíbrio (RYU *et al.*, 2014).

### **Esterificação em condições pressurizadas**

A utilização de álcoois, em condições subcríticas ou supercríticas, em reações de esterificação, surge como uma alternativa viável aos problemas associados com catalisadores na produção de biodiesel. Além disso, o processo em condições elevadas de temperatura e pressão apresenta alta tolerância à impurezas e permite o uso de matérias-primas de baixa qualidade.

Pinnarat e Savage (2010) investigaram a esterificação do ácido oleico em condições subcríticas de reação. Os autores utilizaram etanol como acil acceptor, pois pode ser produzido a partir de biomassa, é menos tóxico do que o metanol e algumas propriedades do biodiesel, como seu ponto de turbidez, pode ser melhorado pela utilização de álcoois de cadeias mais longas (PINNARAT; SAVAGE, 2010), além disso, foi atingida conversão completa dos AGLs à 5,2 MPa, 320 °C e razão molar 10:1 (álcool:óleo).

Abdala *et al.* (2014b) avaliaram a esterificação do ácido oleico em etanol supercrítico e obtiveram conversões maiores de 90%, em 300 °C, 20 MPa, razão ácido oleico:etanol de 1:6, em 20 minutos de reação. Os efeitos da temperatura e pressão foram positivos na reação, favorecendo a conversão.

Yujaroen *et al.* (2009) avaliaram o efeito das condições operacionais sobre a reação de esterificação dos ácidos graxos de palma utilizando metanol supercrítico e relataram que razão molar de 1:6, 10-15 MPa, temperatura de 300 °C e 30 minutos de reação, proporcionam 95% de conversão. Os autores destacam que as condições amenas na reação de esterificação são mais eficientes, quando comparadas à reação de transesterificação com metanol supercrítico.

Alenezi *et al.* (2010b) reportaram a esterificação de AGLs, sob temperaturas de 250-320 °C e pressão de 10 MPa. Os autores concluíram que o aumento da razão molar óleo:metanol de 1:0,7 a 1:3 aumentou o rendimento em ésteres de 50% a 90%, obtido pela esterificação não catalítica de AGLs com metanol supercrítico em 270 °C e 20 minutos de reação.

A esterificação dos AGLs demonstra-se como uma técnica promissora na obtenção de ésteres. Arelada à etapa de hidrólise, pode ser tornar propícia para substituição do método convencional de transesterificação. A Tabela 2 apresenta as principais vantagens e limitações da hidroesterificação em comparação com o método comumente empregado na produção do biodiesel, de acordo com relatos dos estudos reportados neste trabalho.

**Tabela 2** - Comparação dos métodos de hidroesterificação e transesterificação convencional para produção de biodiesel.

<b>Método</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Limitações</b>
<b>Hidroesterificação</b>	<b>Catalítica Ácida</b>	Não ocorre saponificação Rendimentos elevados
	<b>Catalítica Enzimática</b>	Temperaturas moderadas Fácil recuperação das enzimas
	<b>Não catalítica</b>	Tolerante à presença de AGLs Rendimentos elevados
<b>Transesterificação Convencional</b>		Sensível à presença de água Corrosivo
		Alto custo das enzimas Inativação das enzimas na presença de álcool Baixa segurança devido as condições de operação Degradação dos produtos de interesse
		Sensível à presença de AGLs e água Dificuldade de recuperação do catalisador

**Fonte:** os autores.

## CONCLUSÃO

A revisão da literatura apresentada procurou demonstrar a importância das matérias-primas alternativas com potencial para a produção de biodiesel, sendo possível destacar como foco de estudo, os óleos não comestíveis, a fim de verificar a viabilidade do biocombustível advindo dos mesmos e a não competição com o setor de alimentos, um dos maiores inconvenientes da indústria atualmente.

A produção de biodiesel a partir da reação em duas etapas, (hidroesterificação) foi apresentada de forma detalhada. Pode-se constatar que esta apresenta vantagens, quando comparada às reações convencionais. Nessas condições, o uso da água no estado subcrítico para a etapa de hidrólise e de etanol em condições pressurizadas para a etapa de esterificação pode ser apontado como alternativa viável para substituição dos métodos que fazem uso de catalisadores.

O fato de serem encontrados poucos trabalhos na literatura que utilizam a hidroesterificação em condições pressurizadas sem o uso de catalisadores e da utilização de matérias-primas alternativas às de primeira geração, justifica o interesse na busca pela obtenção de uma tecnologia econômica e alternativa para a produção de biodiesel.

## REFERÊNCIAS

ABDALA, A. C. A. *et al.* Effect of additives in the reaction medium on noncatalytic ester production from used frying oil with supercritical ethanol. **Energy & Fuels**, v. 28, p. 3122-3128, 2014a.

ABDALA, A. C. A. *et al.* Continuous catalyst free esterification of oleic acid in compressed ethanol. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2014, p. 1-5, 2014b.

ADACHI, D. *et al.* Production of biodiesel from plant oil hydrolysates using an *Aspergillus oryzae* whole-cell biocatalyst highly expressing *Candida antarctica* lipase B. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 410-416, 2013.

AGUIEIRAS, E. C. G. *et al.* Biodiesel production from *Acrocomia aculeata* acid oil by (enzyme/enzyme) hydroesterification process: Use of vegetable lipase and fermented solid as low-cost biocatalysts. **Fuel**, v. 135, p. 315-321, 2014.

AKGÜN, N.; YAPRAKÇI, A.; CANDEMİR, C. Esterification of olive acid oil in supercritical methanol. **European Journal Lipid Science and Technology**, v. 112, p. 593-599, 2010.

ALENEZI, R. *et al.* Continuous flow hydrolysis of sunflower oil for biodiesel. **Energy Sources**, v. 32, p. 460-468, 2010a.

ALENEZI, R. *et al.* Hydrolysis kinetics of sunflower oil under subcritical water conditions. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, p. 867-873, 2009.

ALENEZI, R. *et al.* Esterification kinetics of free fatty acids with supercritical methanol for biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 51, p. 1055–1059, 2010b.

ALPTEKİN, E.; CANAKCI, M. Characterization of the key fuel properties of methyl ester – diesel fuel blends. **Fuel**, v. 88, p. 75–80, 2009.

ALVES, J. S. *et al.* *Combi-lipase* for heterogeneous substrates: a new approach for hydrolysis of soybean oil using mixtures of biocatalysts. **The Royal Society of Chemistry**, v. 4, p. 6863–6868, 2014.

ANG, G. T.; TAN, K. T.; LEE, K. T. Recent development and economic analysis of glycerol-free processes via supercritical fluid transesterification for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 61-70, 2014.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E

BIOCOMBUSTÍVEIS. Óleo diesel brasileiro passa a conter mínimo de 12% de biodiesel. **ANP**, 2020. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/noticias/5633-oleo-diesel-brasileiro-passa-conter-minimo-12-biodiesel>. Acesso em: 17/06/2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. ANP. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2019**. Rio de Janeiro, 2019. 264p. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/5237-anuario-estatistico-2019>. Acesso em: 03/04/2020.

ARANSIOLA, E. F. *et al.* A review of current technology for biodiesel production: State of the art. **Biomass and Bioenergy**, v. 61, p. 276-297, 2014.

ATABANI, A. E. *et al.* Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 211-245, 2013.

AZAM, M.; WARIS, A.; NAHAR, N. M. Prospects and potential of fatty acid methyl esters of some non-traditional seed oils for use as biodiesel in India. **Biomass and Bioenergy**, v. 29, p. 293–302, 2005.

BALAT, M. Potential alternatives to edible oils for biodiesel production – A review of current work. **Energy Conversion and Management**, v. 52, p. 1479-1492, 2011.

BANKOVIĆ-ILIĆ, I. B.; STAMENKOVIĆ, O. S.; VELJKOVIĆ, V. B. Biodiesel production from non-edible plant oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 3621– 3647, 2012.

BASKAR, G. *et al.* Non-edible oil seeds: Potential Source for Biodiesel Production. **International Journal of Industrial Engineering**, v. 1, p. 183-187, 2017.

BRANDÃO, A. G. *et al.* Initial development of crambe due to sowing in different depths. **African Journal of Agricultural Research**, v. 9, p. 927-930, 2014.

CANDEIA, R. A. *et al.* Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel – diesel blends. **Fuel**, v. 88, p. 738–743, 2009.

CARDOSO, T. S. *et al.* Uma revisão da utilização de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel. **Brazilian Applied Science Review**, v. 4, p. 240–276, 2020.

CONIGLIO, L. *et al.* Biodiesel via supercritical ethanolsis within a global analysis “feedstocks-conversion-engine” for a sustainable fuel alternative. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 43, p. 1-35, 2014.

CONSELHO NACIONAL DE POLÍTICA ENERGÉTICA (CNPE). **Resolução Nº 16, de 29 de outubro de 2018**. Dispõe sobre a evolução da adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel em qualquer parte do território nacional. Disponível em: [http://www.mme.gov.br/documents/36074/265770/Resolucao\\_16\\_CNPE\\_29-10-18.pdf/03661cf7-007d-eb99-10b4-61ee59c30941](http://www.mme.gov.br/documents/36074/265770/Resolucao_16_CNPE_29-10-18.pdf/03661cf7-007d-eb99-10b4-61ee59c30941). PDF. Acesso em: 02/04/2020.

CORDEIRO, C. S. *et al.* Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (Biodiesel). **Química Nova**, v. 34, p. 477–486, 2011.

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

DANESHVAR, S. *et al.* Application of subcritical water for conversion of macroalgae to value-added materials. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 77-84, 2012.

EMBRAPA, Soja (2014). Disponível em [www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1](http://www.embrapa.br/soja/cultivos/soja1). Acesso em: 27/03/2020.

ENCINAR, J. M. *et al.* Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty acid content. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 10907–10914, 2011.

ENWEREMADU, C. C.; MBARAWA, M. M. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 2205-2224, 2009.

FONSECA, J. M. *et al.* Ethyl esters from waste oil: Reaction data of non-catalytic hydroesterification at pressurized conditions and purification with sugarcane bagasse ash. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 4988-4996, 2018.

GALKIN, A. A.; LUNIN, V. V. Subcritical and supercritical water: a universal medium for chemical reactions. **Russian Chemical Reviews**, v. 74, p. 21-35, 2005.

GOSWAMI, D.; BASU, J. K.; DE, S. Optimal hydrolysis of mustard oil to erucic acid: A biocatalytic approach. **Chemical Engineering Journal**, v. 182, p. 542-548, 2012.

HOEKMAN, S. K.; ROBBINS, C. Review of the effects of biodiesel on NOx emissions. **Fuel Processing Technology**, v. 96, p. 237-249, 2012.

KHAN, T. M. Y. *et al.* *Ceiba pentandra*, *Nigella sativa* and their blend as prospective feedstocks for biodiesel. **Industrial Crops and Products**, v. 65, p. 1-7, 2014.



KING, J. W.; HOLLIDAY, R. L.; LIST, G. R. Hydrolysis of soybean oil in a subcritical water flow reactor. **The Royal Society of Chemistry**, v. 1, p. 261-264, 1999.

KNEZ, Z. *et al.* Industrial applications of supercritical fluids: A review. **Energy**, v. 77, p. 235-243, 2014.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. Two-step preparation for catalyst-free biodiesel fuel production. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 113, p. 781-791, 2004.

LUU, P. D. *et al.* Production of biodiesel from Vietnamese *Jatropha curcas* oil by a co-solvent method. **Bioresource Technology**, v. 173, p. 309-316, 2014.

MARTINS, C.; ANDRADE-JR, P. P. Produção de biodiesel no brasil: estratégia de sustentabilidade social, econômica e ambiental. **Sustainable Business International Journal**, v. 40, p. 1-16, 2014.

MELLO, B. T. F. *et al.* Hydroesterification of crambe oil (*Crambe abyssinica* H.) under pressurized conditions. **Industrial Crops and Products**, v. 97, p. 110-119, 2017.

MELLO, B. T. F.; RODRIGUES, G. M.; SILVA, C. Hidrólise enzimática do óleo de crambe (*Crambe abyssinica* H.) assistida por ultrassom. **E-xacta**, v. 8, p. 77-85, 2015.

MENDES, A. P. A.; COSTA, R. C. **Mercado brasileiro de biodiesel e perspectivas futuras**. BNDES, 2010. 28p.

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

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

MINISTERIO DA AGRICULTURA, PECUARIA E ABASTECIMENTO - MAPA. **Benefícios ambientais da produção e do uso do biodiesel**. Brasília, 2014. 36p.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME. **Boletim mensal dos combustíveis renováveis**. Dezembro, 2014.

NGUYEN, P. L. T. *et al.* A study on the mechanism of subcritical water treatment to maximize extractable cellular lipids. **Biomass and Bioenergy**, v. 59, p. 532-539, 2013.

OH, P. P. *et al.* A review on conventional technologies and emerging process intensification (PI) methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 5131-5145, 2012.

ONG, H. C. *et al.* Production and comparative fuel properties of biodiesel from non-edible oils: *Jatropha curcas*, *Sterculia foetida* and *Ceiba pentandra*. **Energy Conversion and Management**, v. 73, p. 245-255, 2013.

PARICAUD, P.; NDJAKA, A.; CATOIRE, L. Prediction of the flash points of multicomponent systems: Applications to solvent blends, gasoline, diesel, biodiesels and jet fuels. **Fuel**, v. 263, p. 116534, 2019.

PAUMGARTTEN, F. J. R. Pesticides and public health in Brazil. **Current Opinion in Toxicology**, v. 22, p. 7–11, 2020.

PEREIRA, C. M. P. *et al.* Biodiesel renovável derivado de microalgas: avanços e perspectivas tecnológicas. **Química Nova**, v. 35, p. 2013-2018, 2012.

PINNARAT, T.; SAVAGE, P. E. Noncatalytic esterification of oleic acid in ethanol. **Journal of supercritical fluids**, v. 53, p. 53-59, 2010.

POLLET, P. *et al.* Solvents for sustainable chemical processes. **Green Chemistry**, v. 16, p. 1034-1055, 2014.

RAMOS, L. P. *et al.* Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Revista Virtual de Química**, v. 9, p. 317–369, 2017.

ROBLES-MEDINA, A. *et al.* Biocatalysis: Towards ever greener biodiesel production. **Biotechnology Advances**, v. 27, p. 398-408, 2009.

RYU, J. H. *et al.* Process optimization of fatty acids production from soybean oil via continuous subcritical water-mediated hydrolysis. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 47, p. 399-405, 2014.

SÁNCHEZ, N. *et al.* Biodiesel Production from Castor Oil by Two-Step Catalytic Transesterification: Optimization of the Process and Economic Assessment. **Catalysts**, v. 9, p. 1–16, 2019.

SANTOS, L. K. *et al.* Experimental factorial design on hydroesterification of waste cooking oil by subcritical conditions for biodiesel production. **Renewable Energy**, v. 114, p. 574–580, 2017.

SEREEWATTHANAWUT, I. *et al.* Extraction of protein and amino acids from deoiled rice bran by subcritical water hydrolysis. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 555–561, 2008.

SHIN, H. Y. *et al.* Thermal stability of fatty acids in subcritical water. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 98, p. 250-253, 2012.

SILVA, C. *et al.* Continuous catalyst-free production of esters from *Jatropha Curcas* L. oil under supercritical ethanol. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, p. 727-735, 2014.

SILVA, C. *et al.* Non-catalytic production of fatty acid ethyl esters from soybean oil with supercritical ethanol in a two-step process using a microtube reactor. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, p. 526-532, 2011.

SILVA, C.; OLIVEIRA, J. V. Biodiesel production through non-catalytic supercritical transesterification: Current state and perspectives. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, p. 271-285, 2014.

SILVA, R. T. B. *et al.* Nitrogen top dressing application and growing season of crambe cultivated on two crop year. **Journal of Food, Agriculture & Environment**, v. 11, p. 1463-1466, 2013.

SINGH, D. *et al.* A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. **Fuel**, v. 262, p. 116553, 2020.

SOARES, D. *et al.* Biodiesel production from soybean soapstock acid oil by hydrolysis in subcritical water followed by lipase-catalyzed esterification using a fermented solid in a packed-bed reactor. **Biochemical Engineering Journal**, v. 81, p. 15-23, 2013.

STOJKOVIĆ, I. J. *et al.* Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 1-15, 2014.

TAKISAWA, K. *et al.* Simultaneous hydrolysis-esterification of wet microalgal lipid using acid. **Bioresource Technology**, v. 149, p. 16-21, 2013a.

TAKISAWA, K. *et al.* Hydrolysis for direct esterification of lipids from wet microalgae. **Bioresource Technology**, v. 144, p. 38-43, 2013b.

TAN, K. T.; LEE, K. T. A review on supercritical fluids (SCF) technology in sustainable biodiesel production: Potential and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 2452-2456, 2011.

WATANABE, Y. *et al.* Enzymatic production of fatty acid methyl esters by hydrolysis of acid oil followed by esterification. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, p. 1015-1021, 2007.

WAZILEWSKI, W. T. *et al.* Study of the methyl crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) and soybean biodiesel oxidative stability. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 207-212, 2013.

WEN, D.; JIANG, H.; ZHANG, K. Supercritical fluids technology for clean biofuel production. **Progress in Natural Science**, v. 19, p. 273-284, 2009.

YUJAROEN, D. *et al.* Esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) in supercritical methanol: effect of hydrolysis on reaction reactivity. **Fuel**, v. 88, p. 2011–2016, 2009.