

CAPÍTULO 6

ROTAS DE PRODUÇÃO DE ÉSTERES DE ETILA: UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA



<https://doi.org/10.22533/at.ed.411142514016>

Data de aceite: 28/01/2025

Deise Molinari

Doutora em Engenharia Química,
Universidade Estadual de Maringá,
Maringá, Paraná, Brasil

Ana Caroline Raimundini Aranha

Doutora em Engenharia Química,
Universidade Estadual de Maringá,
Maringá, Paraná, Brasil

Emerson Barrios Mogollón

Doutorando em Engenharia Química,
Universidade Estadual de Maringá,
Maringá, Paraná, Brasil

Lucas Silva Figueiredo

Engenheiro Químico e Especialista
de Engenharia de Petróleo e Gás,
Universidade Estadual do Oeste do
Paraná, Toledo, Paraná, Brasil

Bruno Rafael Del Rio Vieira

Doutorando em Engenharia Química,
Universidade Estadual de Maringá,
Maringá, Paraná, Brasil

RESUMO: Os ésteres de etila, utilizados como biocombustíveis e em diversas aplicações industriais, são produzidos principalmente por reações de transesterificação e esterificação. O esgotamento de fontes fósseis e a

necessidade de alternativas sustentáveis impulsionam a busca por matérias-primas renováveis e processos mais eficientes. Este estudo apresenta uma revisão bibliográfica sobre a produção de ésteres de etila, abordando diferentes rotas de síntese, catalisadores e matérias-primas, com destaque para o óleo da polpa de macaúba.

PALAVRAS-CHAVE: Ésteres de etila; Biodiesel; Rotas de Produção; Fontes Alternativas.

ETHYL ESTERS PRODUCTION ROUTES: A BIBLIOGRAPHICAL REVIEW

ABSTRACT: Ethyl esters, used as biofuels and in various industrial applications, are primarily produced through transesterification and esterification reactions. The depletion of fossil resources and the need for sustainable alternatives drive the search for renewable raw materials and more efficient processes. This study presents a literature review on the production of ethyl esters, addressing different synthesis routes, catalysts, and raw materials, with a focus on macaúba pulp oil.

KEYWORDS: Ethyl esters; Biodiesel; Production routes; Alternative sources.

INTRODUÇÃO

Os ésteres em geral, possuem diversas finalidades, como é o caso de aditivos em indústrias de alimentos, detergentes, cosméticos, indústrias farmacêuticas e ainda para biocombustíveis alternativos, como o biodiesel (Zenevicz *et al.*, 2017). O esgotamento das fontes de energia não renováveis tem impulsionado novas pesquisas por combustíveis derivados de fontes renováveis (Gama *et al.*, 2010). Dessa forma, buscam-se novos métodos para a síntese de ésteres de etila (biodiesel), principalmente métodos que utilizem condições mais brandas no processo e com uma melhor proposta ecológica.

Os ésteres são obtidos geralmente por síntese orgânica (esterificação, transesterificação ou interesterificação) ou pela extração sólido-líquido de recursos naturais (Skoronski *et al.*, 2014). O processo mais comum é a transesterificação de triacilgliceróis a partir de óleos vegetais e gorduras animais (Zenevicz *et al.*, 2017), no qual é utilizado um álcool de cadeia curta, usualmente metanol ou etanol (Hayyan *et al.*, 2013), formando ésteres metílicos ou etílicos, respectivamente, com o processo podendo ser catalisado por lipases (Skoronski *et al.*, 2014).

Apesar do sucesso industrial da rota de transesterificação, ainda existem desafios associados à sua eficiência e sustentabilidade, como a necessidade de purificação dos produtos, a recuperação de catalisadores e o consumo energético. Além disso, a escolha da matéria-prima desempenha um papel crucial na viabilidade técnica e econômica da produção de ésteres de etila. Óleos vegetais não comestíveis e resíduos industriais têm ganhado destaque como alternativas promissoras, contribuindo para a sustentabilidade do processo e a redução da competição com a cadeia alimentar (Hussain *et al.*, 2021; Mathew *et al.*, 2021).

Neste contexto, a partir de uma revisão bibliográfica narrativa, o presente estudo tem como objetivo abordar a respeito da produção de ésteres de etila, desde a obtenção da matéria-prima, até os processos produtivos.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Biodiesel

O biodiesel é uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos carboxílicos, obtidos na maioria das vezes a partir de óleos vegetais ou gorduras animais, tornando-se, desse modo, uma alternativa para os motores de ignição por compressão (Mathew *et al.*, 2021). O Ministério de Minas e Energia – MME (2024) define o biodiesel como sendo um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais, que ao serem estimulados por um catalisador, reagem quimicamente com o álcool.

Na União Europeia, o biodiesel é definido como um éster metílico produzido com base em óleos vegetais ou animais. Nos Estados Unidos de acordo com a norma ASTM D6751 (ASTM – American Society of Testing and Materials, 2002) que delimita as normas e define o biodiesel como sendo, monoalquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, produzidos a partir de óleos vegetais ou animais, para ser utilizado em motores de ciclo diesel. De acordo com a Resolução nº4 da ANP (2010), somente as misturas de ésteres de ácidos graxos superiores a 96,5 % podem ser denominadas de biodiesel.

Estudos do “National Biodiesel Board” (associação que representa a indústria de biodiesel nos Estados Unidos) demonstraram que a queima de biodiesel pode emitir em média 48 % menos monóxido de carbono; 47 % menos material particulado (que penetra nos pulmões); 67 % menos hidrocarbonetos. Esses percentuais variam de acordo com a quantidade de biodiesel adicionado ao diesel de petróleo (ANP, 2012). A mistura de 5 % do biodiesel ao diesel é chamada de B5, de 7 %, de B7, e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100.

De acordo com o Ministério de Minas e Energia (MME), no Brasil, todo o diesel terrestre comercializado desde março de 2024, contém 14 % de biodiesel (B14) e a partir de março 2025 terá um percentual de 15 % (B15) (MME, 2024).

Matérias-primas para a produção de ésteres

O biodiesel pode ser sintetizado a partir de uma variedade de matérias-primas, podendo estas, ser de fontes renováveis e regionais, promovendo a diversificação da matriz energética (Koreti *et al.*, 2022; Parida *et al.*, 2022; Szulczyk; Badeeb, 2022). Segundo Santin *et al.* (2017) o Brasil possui um grande potencial para o uso de matérias-primas de baixo custo, pois dispõem um grande território e diversidade climática.

Existem diferentes espécies de oleaginosas no Brasil que podem ser usadas para produzir o biodiesel, entre elas estão: mamona, dendê, canola, girassol, amendoim, soja e algodão, além das matérias-primas de origem animal, como o sebo bovino, gordura suína e de frango (Shay, 1993). Matérias-primas de origem animal são, geralmente, mais viscosas e encontram-se em estado sólido à temperatura ambiente, devido ao elevado número de ácidos graxos saturados (Hussain *et al.*, 2021; Mathew *et al.*, 2021).

O uso de óleos e gorduras não refinados, com alto teor de ácidos graxos livres, possui menor custo. O que é uma alternativa viável, uma vez que o custo da matéria-prima pode compreender mais de 75 % dos custos gerais de produção de biodiesel (Santin *et al.*, 2017). O óleo de cozinha usado é um bom exemplo, pois é fonte de triacilgliceróis e ácidos graxos, e também pode ser utilizado para a produção tradicional de biodiesel, como uma matéria-prima de baixo custo (Suzihaque *et al.*, 2022).

Outras fontes de óleo renovável são as microalgas, que utilizam a energia solar para converter o CO₂ e água em biomassa, pois são organismos fotossintéticos que se desenvolvem em ambientes aquáticos. O óleo dessa matéria-prima é conhecido por suas características físico-químicas, pois são similares às dos óleos de origem vegetal e não são utilizadas como insumos alimentícios (Carneiro *et al.*, 2018). Os óleos vegetais são encontrados em maior quantidade nas sementes e nos frutos das plantas e são classificadas como oleaginosas quando, a partir de determinados processos, o óleo é extraído e pode ser utilizado para fins comerciais (Aremu *et al.*, 2015).

Sendo assim, de modo geral, as matérias-primas básicas para a produção de biodiesel são divididas em quatro grupos: óleos vegetais (comestíveis e não comestíveis), gorduras animais, óleos de cozinha usados e algas (Praveena *et al.*, 2024; Suzihaque *et al.*, 2022). Dentre os óleos vegetais não-comestíveis pode-se destacar o óleo de polpa de macaúba.

*Óleo da polpa de Macaúba (*Acrocomia aculeata*)*

Quando o assunto é matéria-prima para a produção de biodiesel, deve-se lembrar que, apesar do biodiesel poder ser produzido a partir de diversos óleos e gorduras, 95 % da produção mundial é realizada a partir de óleos vegetais comestíveis, sendo o mais comum e utilizado, o óleo de soja. Desta forma, é necessário o estudo da produção de biodiesel a partir de outras oleaginosas que não impactem de forma significativa na produção de alimentos (César *et al.*, 2015).

Entre as matérias-primas disponíveis para este fim, o fruto da macaúba (*Acrocomia aculeata*) é promissor, devido à alta produtividade do óleo, sendo de 1500 a 5000 kg de óleo por hectare por ano, que é a segunda maior produtividade depois do óleo de palma (*Elaeis guineensis*) (Santin *et al.*, 2017). O óleo pode ser extraído tanto da amêndoia, quanto da polpa. O primeiro é rico em ácido láurico (12:0) e altamente saturado, enquanto o segundo, possui cerca de 53 % de ácido oleico (18:1) com ácidos graxos monoinsaturados, que por sua vez, conferem estabilidade oxidativa e baixo ponto de névoa ao produto final (Navarro-Díaz *et al.*, 2014). O óleo da polpa da macaúba é de coloração amarelo-alaranjado (França *et al.*, 2019), possui elevada acidez e não pode ser utilizado para consumo humano (César *et al.*, 2015).

Quanto à sua planta, é uma palmeira, pertencente à família *Arecaceae*, arborescente e nativa das florestas tropicais da América do Sul e de fácil adaptação (Santin *et al.*, 2017). Segundo Teles *et al.* (2011) a espécie apresenta ampla distribuição geográfica, ocorrendo na América tropical e subtropical, desde o sul do México e Antilhas até o sul do Brasil, chegando ao Paraguai e Argentina. O crescimento das plantas se desenvolve após três anos e permanece produtivo por mais de cem anos (César *et al.*, 2015). Outras características importantes são a alta resistência a pragas, a variações de temperatura e a capacidade de crescer em áreas com baixa pluviosidade (Santin *et al.*, 2017).

Estudos reforçam o potencial do óleo de polpa de macaúba na produção de ésteres. Santin *et al.* (2017) empregaram o óleo de polpa de macaúba e etanol na proporção molar de 1:9, na produção enzimática de biodiesel livre de solventes, com o uso de 20 % de concentração de enzima comercial Novozym 435 em relação a massa de óleo. A reação ocorreu em sistema de ultrassom com potência em 132 W, a 65 °C, com rendimentos de 75,2 % em 30 min de reação. Os autores também utilizaram peneira molecular para absorver o excesso de água produzida durante o processo de transesterificação do óleo de macaúba e um planejamento experimental para avaliar as variáveis do processo.

Souza *et al.* (2016) realizaram um delineamento experimental para estudar a reação de esterificação do óleo de polpa de macaúba com alta acidez (55,2 mg KOH g⁻¹), em reator pressurizado (pressão = 70 psi e agitação = 350 rpm), utilizando etanol (razão molar em relação a massa de óleo = 8 – 12 %) e ácido sulfúrico (1,0 – 1,5 %) como catalisador, em temperatura de 100 - 115°C, por 180 min, e conseguiram rendimento de 93,9 % em ésteres de etila.

Aguieiras *et al.* (2014) por sua vez, realizaram a hidroesterificação do óleo de polpa de macaúba. Na primeira etapa de hidrólise, foi utilizada enzima vegetal obtida de sementes de mamona (7,8 U por g de óleo) que, produziu 99,6 % de ácidos graxos livres em 6 h, com posterior reação de esterificação enzimática a 40 °C, com etanol (razão molar etanol: AGL 2:1) e catalisada por sólido fermentado seco de torta de babaçu com lipase de *Rhizomucor miehei* (15,1 U por g de AGL), na qual o resultado obtido foi de 91 % de conversão em 8 h de reação, sem solventes. Na produção dos ésteres de biodiesel, além da qualidade do material graxo, deve-se considerar também o acceptor acila do álcool empregado no processo.

Aceptores acila utilizados na produção de biodiesel

Assim como a fonte de material graxo é importante na qualidade do biodiesel, outra matéria-prima essencial é o acceptor acila que participa da reação para a formação dos ésteres alquílicos. No caso de moléculas de triacilglicerol, os acceptores acila são utilizados como substitutos do glicerol e nos casos em que há moléculas de ácidos graxos livres, atuam como sintetizadores de monoésteres (Li *et al.*, 2013).

Os álcoois mais utilizados como acceptores acila na produção de biodiesel são o metanol, etanol, propanol, isopropanol, 2-propanol, n-butanol e isobutanol. Entre estes álcoois, metanol e etanol são os mais baratos e produzidos em maior escala e, portanto, são os mais empregados, principalmente, na produção industrial de biodiesel (Szczesna-Antczak *et al.*, 2009). Segundo Ghesti *et al.* (2012) no Brasil, o etanol é um álcool mais barato que o metanol devido à sua alta produção a partir da biomassa da cana-de-açúcar. Neste sentido, o biodiesel produzido com etanol (ésteres de etila) pode ser visto como um combustível totalmente renovável.

Apesar disto, o metanol é o mais utilizado por apresenta maior reatividade, porém, o mesmo é produzido a partir de derivados de petróleo, é altamente tóxico e não renovável. O etanol é conhecido como um álcool menos reativo, quando comparado ao metanol. Deste modo, o etanol é muitas vezes oferecido à reação de produção de ésteres em maior quantidade estequiométrica, ou seja, acima de 1:3. O processo de separação também pode ser mais trabalhoso, pois o mesmo tem maior dispersão na glicerina (Li *et al.*, 2013).

Todavia, Flexor *et al.* (2018) reportam que, existem aspectos favoráveis à rota etílica como a autossuficiência nacional, maior potencial de geração de empregos, menor toxicidade que o metanol e a sustentabilidade da produção renovável. Verma *et al.* (2016) também citam como vantagens do uso do etanol na produção do biodiesel, o maior número de cetano e lubricidade, além de ser mais solúvel nos óleos ou gorduras utilizados como fontes de materiais graxos, diminuindo assim a restrição à difusão mássica dos reagentes. Para Flexor *et al.* (2018) a adoção dessa rota é uma forma de substituir a rota metílica (com o uso de metanol importado) pelo etanol, com ganhos para a cadeia da soja e para a balança comercial brasileira.

Portanto, devido à necessidade de reduzir os custos e prevenir a poluição do ambiente, o uso do etanol, derivado de materiais renováveis, pode ser a melhor escolha para ser utilizado para a síntese de biodiesel (Szczesna-Antczak *et al.*, 2009).

Processo de produção de biodiesel

Além do tipo de matéria-prima utilizada na fabricação do biodiesel, a rota de transformação química escolhida para a produção dos ésteres alquílicos, que dão origem ao biodiesel, também possui grande importância.

Transesterificação e esterificação

Existem várias tecnologias e muitos procedimentos para a produção de biodiesel como microemulsões, pirólise (craqueamento térmico) (Abbaszaadeh *et al.*, 2012), por rotas supercríticas (Demirbas, 2007; Luque; Melero, 2012; Saka; Isayama, 2009), hidroesterificação (Aguieiras *et al.*, 2014), até as mais utilizadas como transesterificação, mais especificamente a alcoólise, e a esterificação (Suarez *et al.*, 2009).

Entre as alternativas, a transesterificação é a melhor escolha, devido às características físicas dos ésteres de ácidos graxos (biodiesel) gerados serem muito próximos aos do óleo diesel e o processo ser relativamente simples (Demirbas, 2007).

A transesterificação é a reação química que ocorre entre os triacilgliceróis e um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador para produzir uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos, conforme Figura 1. Os álcoois de cadeia curta comumente utilizados são o metanol, etanol, propanol e butanol. O metanol e o etanol são os mais empregados e de menores custos, no caso do Brasil como comentando, o etanol é o álcool mais barato e viável, devido à sua alta produção a partir da cana-de-açúcar e por ser renovável (Knothe *et al.*, 2005).

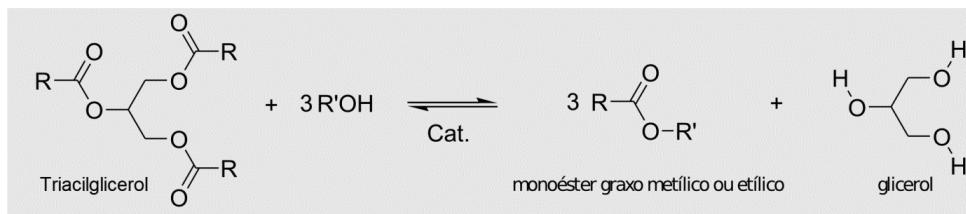


Figura 1- Reação de transesterificação para a produção de biodiesel.

Adaptado de: Meneghetti *et al.* (2013).

A estequiometria da reação requer 3 mols de álcool e 1 mol de triacylglycerol (razão molar álcool: óleo é 3:1) para dar origem a 3 mols de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos e 1 mol de glicerol. Isto leva a três reações reversíveis consecutivas, em que o monoacilglicerol e diacilglicerol são produtos intermediários (Enweremadu; Mbarawa, 2009; Vicente *et al.*, 2004). O processo de transesterificação de fontes lipídicas envolve uma sequência consecutiva de três reações reversíveis, como as etapas ilustradas na Figura 2. Dessa maneira, em primeiro lugar, triacylglycerois são convertidos em diacilglicerols (etapa 1), que, posteriormente, são convertidos em monoacilglicerols (etapa 2), que, enfim, são transformados em glicerol e moléculas de ésteres (etapa 3) (Freedman *et al.*, 1986).

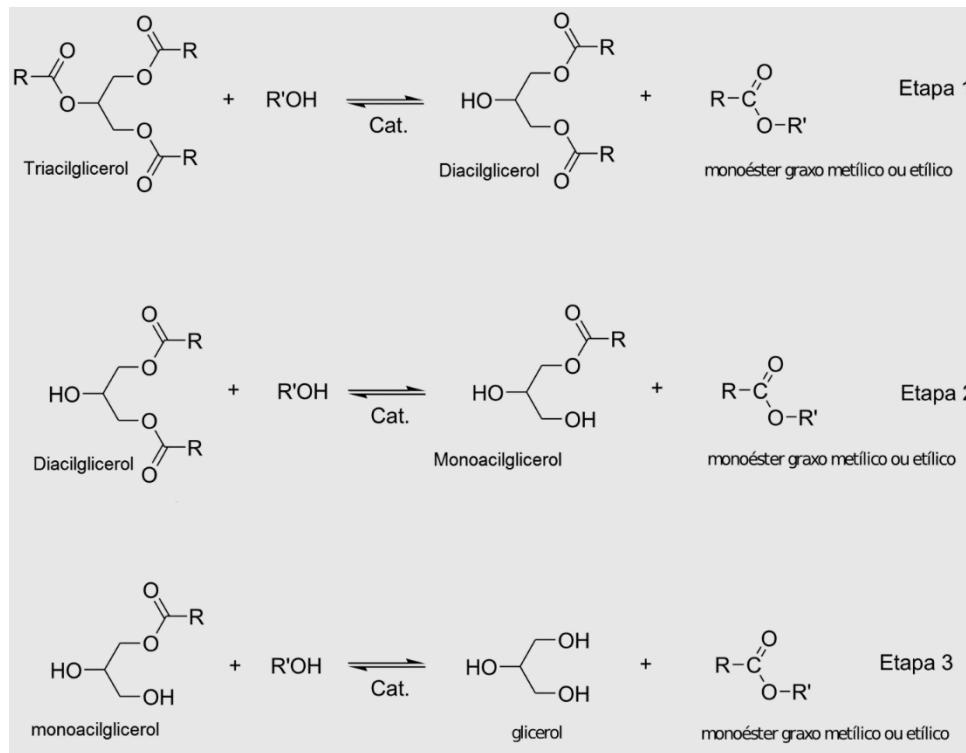


Figura 2 - Etapas da reação de transesterificação para a produção de biodiesel.

Adaptado de: Meneghetti *et al.* (2013).

Em virtude da reversibilidade da reação, muitas vezes o excesso de álcool é utilizado para favorecer o deslocamento do equilíbrio para a formação do produto (biodiesel) (Enweremadu; Mbarawa, 2009). O processo produz glicerol, que depois é separado por decantação ou centrifugação, podendo ser purificado para uso em aplicações nas áreas farmacêutica, de cosméticos e de alimentos (Vicente *et al.*, 2004).

Além da transesterificação, existe também a esterificação, que tem como produtos ésteres de ácidos graxos e água, pois a mesma ocorre pela reação direta dos ácidos graxos livres com um álcool de cadeia curta, em presença de catalisador. A estequioimetria da reação é de 1:1, pois requer 1 mol de álcool e 1 mol de ácido graxo livre, para dar origem a 1 mol de ésteres metílico ou etílico de ácido graxo. Este processo difere da reação de transesterificação por não apresentar os passos intermédios de clivagem das cadeias de ácidos graxos a partir da estrutura da glicerina, pois a transesterificação é um processo reacional onde ocorre uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, como explicado (Silva *et al.*, 2019). A reação de esterificação é representada pela Figura 3.

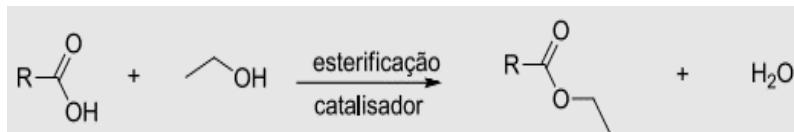


Figura 3 – Reação de esterificação dos ácidos graxos para a produção de biodiesel.

Adaptado de: Meneghetti *et al.* (2013).

Rotas catalíticas para a produção de ésteres de etila (biodiesel)

O catalisador desempenha o papel de diminuir a energia de ativação da reação, permitindo, assim, condições reacionais mais brandas de temperatura e pressão, quando comparadas às reações não catalisadas (Meher *et al.*, 2006). Sem a presença dos catalisadores a velocidade da reação é muito lenta, por isso, há a necessidade do desenvolvimento de tecnologias alternativas que possam resolver estes problemas (Tan; Lee, 2011). A reação de transesterificação e esterificação pode ser catalisada tanto por catalisadores químicos que envolvem catalisadores ácidos ou básicos (homogêneos e heterogêneos), por processos não catalíticos com o uso do metanol supercrítico e pela catálise biológica, que envolve catalisadores enzimáticos (Luque; Melero, 2012).

A maior parte dos processos de produção em escala industrial utiliza catalisadores alcalinos homogêneos como o NaOH e o KOH, devido as vantagens como baixa temperatura da reação (40 °C a 70 °C), elevada disponibilidade dos catalisadores a preços menores, quando comparado aos demais e elevado rendimento em biodiesel em um curto período (25 min a 3 h) (Borugadda; Goud, 2012). Como por exemplo, o trabalho desenvolvimento por Reyero *et al.* (2015), para produção de biodiesel do óleo de girassol, quando observaram um rendimento em ésteres de 99,8% em apenas 25 min, com 0,10 % de catalisador NaOH em relação à massa de óleo, razão molar óleo:etanol de 1:24, a 50 °C e 400 rpm de agitação.

A desvantagem é que torna obrigatório um pré-tratamento do óleo para que possuam a mínima acidez possível, devido à alta sensibilidade destes catalisadores aos ácidos graxos livres (AGL). Estes reagem com catalisadores alcalinos para formar sabões, dificultando a separação do glicerol e reduzindo o rendimento. O custo do óleo corresponde a cerca de 80 % dos custos de produção do biodiesel (Luque; Melero, 2012). Existe ainda o uso de catalisadores alcalinos heterogêneos como os óxidos de metais alcalinos terrosos com destaque para o óxido de cálcio (CaO), o qual possui elevada atividade catalítica e pode ser produzido a partir de materiais relativamente baratos (Mohamed *et al.*, 2015). Porém, o mesmo ainda possui algumas desvantagens como o envenenamento dos sítios ativos, quando expostos ao ar ambiente, à presença de elevadas quantidades de ácidos graxos livres e à possível lixiviação do catalisador (Saifudin *et al.*, 2015).

Os catalisadores ácidos homogêneos como ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido sulfônico e os catalisadores ácidos heterogêneos como zeólicas, óxidos inorgânicos, resinas trocadoras de íons são menos sensíveis aos AGL e podem conduzir simultaneamente a reação de esterificação e transesterificação. No entanto, a reação se torna mais lenta e exige maior tempo de reação e maiores temperaturas (acima de 70 °C) (Borugadda; Goud, 2012; Demirbas, 2007). Os catalisadores ácidos homogêneos ainda podem provocar a corrosão dos equipamentos e necessitam de elevadas quantidades de álcool na reação (melhores rendimentos com razões molares acima de 1:10), além de difícil separação do meio reacional (Borugadda; Goud, 2012; Mohamed *et al.*, 2015). Entre as desvantagens apresentadas pelo uso de catalisadores ácidos heterogêneos pode-se citar a elevada quantidade de álcool (melhores rendimentos com razões molares acima de 1:10), tempo reacional relativamente longo (cerca 60 h) e alto custo do catalisador (Borugadda; Goud, 2012; Saifudin *et al.*, 2015).

A rota por catálise enzimática, por sua vez, utiliza enzimas lipases, cuja função biológica é de catalisar a hidrólise de gorduras e de óleos vegetais, com a subsequente liberação de ácidos graxos livres, diacilglicerol, monoacilglicerol e glicerol livre. A catálise ocorre sob condições brandas de reação e sem a geração de subprodutos, com uma recuperação fácil do biodiesel. O catalisador, se imobilizado, pode ser reutilizado, contribuindo assim para reduzir o consumo de energia e a geração de resíduos, quando comparado com o processo químico convencional de catálise básica (Luque; Melero, 2012).

Este tipo de catálise na produção de ésteres supera as desvantagens apresentadas pelos catalisadores químicos. Entretanto, ainda existem restrições, devido principalmente, aos elevados custos apresentados por esses biocatalisadores e tempo reacional requerido no processo (Ghaly *et al.*, 2010). Porém, são biodegradáveis e, consequentemente, são menos poluentes do que os catalisadores químicos.

Outra vantagem do uso de biocatalisadores enzimáticos é em relação à quantidade de água e ácidos graxos livres na reação, pois também são capazes de atuar nestas condições, além do fato da quantidade de álcool necessária na reação ser menor (1:3 a 1:9) (Borugadda; Goud, 2012; Ghaly *et al.*, 2010).

Szczesna-Antczak *et al.* (2009) comentam que em muitos casos, o excesso molar de álcool pode aumentar o rendimento da reação, mas também pode inativar a enzima. Alguns estudos mostram que é possível obter um bom rendimento em ésteres com o uso de razão molar estequiométrica de 1:3. Soumanou e Bornscheuer (2003) obtiveram um bom rendimento na síntese enzimática de ésteres quando utilizaram concentração estequiométrica de 1:3, atingindo rendimento de 72 % em 24 h quando o processo foi catalisado pela lipase immobilizada de *P. fluorescens*. Shimada *et al.* (2002) observaram inativação de lipase de *C. antarctica* por metanol e etanol quando a razão molar álcool: óleo foi maior que 1:3.

CONCLUSÃO

A produção de ésteres de etila, particularmente o biodiesel, apresenta-se como uma alternativa promissora e sustentável frente aos desafios associados à escassez de recursos fósseis e à necessidade de redução de impactos ambientais. A análise das diferentes matérias-primas destacou o potencial do óleo da polpa de macaúba como uma opção viável, devido à sua alta produtividade e características físico-químicas favoráveis, especialmente em regiões tropicais como o Brasil.

Além disso, o estudo de processos catalíticos enzimáticos e a aplicação de tecnologias avançadas, como a ultrassonificação e a hidroesterificação, demonstraram ser estratégias eficientes para aumentar os rendimentos e a sustentabilidade do processo de produção do biodiesel.

Embora a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais comestíveis ainda domine o mercado, a diversificação para matérias-primas não comestíveis, como o óleo de macaúba, é essencial para mitigar impactos na cadeia alimentar e promover maior viabilidade econômica. Por fim, as análises destacam a importância da integração entre pesquisa e desenvolvimento tecnológico para superar as limitações existentes, consolidando o biodiesel como uma alternativa viável e sustentável aos combustíveis fósseis.

REFERÊNCIAS

- ABBASZADEH, A.; GHOBADIAN, B.; OMIDKHAH, M. R.; NAJAFI, G. Current biodiesel production technologies: A comparative review. *Energy Conversion and Management*, v. 63, p.138–148, 2012.
- AGUIEIRAS, E. C.; CAVALCANTI-OLIVEIRA, E. D.; DE CASTRO, A. M.; LANGONE, M. A.; FREIRE, D. M. Biodiesel production from *Acrocomia aculeata* acid oil by (enzyme/enzyme) hydroesterification process: use of vegetable lipase and fermented solid as low-cost biocatalysts. *Fuel*, 135, 315-321, 2014.
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biodiesel: Biocombutíveis**. 2012. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/>> Acesso em: 09 set. 2017.
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução nº4**. 2010. Disponível em: <http://www.udop.com.br/download/legislacao/comercializacao/juridico_legiscalcao/res_4_proporcao_mistura_biodiesel.pdf> Acesso em: 19 jan. 2020.

AREMU, M. O.; IBRAHIM, H.; BAMIDELE, T. O. Physicochemical characteristics of the oils extracted from some Nigerian plant foods – A Review. **Chemical and Process Engineering Research**, v. 32, p. 36-52, 2015.

ASTM. **Standard Specification for Biodiesel Fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels**. 2002. Disponível em: <<https://cdn.standards.iteh.ai/samples/14967/64df50f02d4f4c339c723735a9774a5b/ASTM-D6751-02.pdf>> Acesso em: 24 jan. 2025.

BORUGADDA, V. B.; GOUD, V. Biodiesel production from renewable feedstocks: status and opportunities. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 16, p. 4763-4784, 2012.

CARNEIRO, G. A.; SILVA, J. J. R.; DE ASSIS OLIVEIRA, G.; PIO, F. P. B. Use of microalgae for biodiesel production. **Research, Society and Development**, v. 7, n. 5, p. 01-12, 2018.

CÉSAR, A. DA S.; ALMEIDA, F. DE A.; DE SOUZA, R. P.; SILVA, G. C.; ATABANI, A. E. The prospects of using *Acrocomia aculeata* (macaúba) a non-edible biodiesel feedstock in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 49, p. 1213–1220, 2015.

DERMIRBAS, A. Recent developments in biodiesel fuels. **International Journal of Green Energy**, v. 4, p.15–26, 2007.

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.

FLEXOR, G.; KATO, K. Y. M.; DO SOCORRO LIMA, M.; ROCHA, B. N. Dilemas institucionais na promoção dos biocombustíveis: o caso do programa nacional de produção e uso de biodiesel no Brasil. **Cadernos do Desenvolvimento**, v. 6, n. 8, p. 329-354, 2018.

FRANÇA, A. T. R.; STEVANATO, N.; IWASSA, I. J.; DA SILVA, C. Avaliação do perfil do óleo da polpa de macaúba perante ensaios termoxidativos. **E-xacta**, v. 12, n. 1, p. 55-64, 2019.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil 1. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 63, n. 10, p. 1375-1380, 1986.

GAMA, P. E.; GIL, R. A. S. S.; LACHTER, E. R. Produção de biodiesel através de transesterificação *in situ* de sementes de girassol via catálise homogênea e heterogênea. **Química Nova**. Rio de Janeiro: PublISBQ, v. 33, n. 9, p. 1859-1862, 2010.

GHALY, A. E.; DAVE, D.; BROOKS, M. S.; BUDGE, S. production of biodiesel by enzymatic transesterification: review. **American Journal of Biochemistry and Biotechnology**, vol. 6, p. 54-76, 2010.

GHESTI, G. F.; MACEDO, J. L. D.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. Produção de biodiesel via transesterificação étilica com zeólitas básicas. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 119-123, 2012.

HAYYAN, A; HASHIM, M.A; MJALLI, F. S; HAYYAN, M; ALNASHEF, I. M. A novel phosphonium-base deep eutectic catalyst for biodiesel production from low grade crude palm oil. **Chemical Engineering Science**, v. 92, p. 81-88, 2013.

HUSSAIN, F.; ALSAHRANI, S.; ABBAS, M. M.; KHAN, H. M.; JAMIL, A.; YAQOOB, H.; SOUDAGAR, M. E. M.; IMRAN, M.; AHMAD, M.; MUNIR, M. Waste Animal Bones as Catalysts for Biodiesel Production; A Mini Review. **Catalysts**, v. 11, n. 5, p. 630, 2021.

KNOTHE G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; **The Biodiesel Handbook**. AOCS Press: Champaign, Illinois, 2005.

KORETI, D.; KOSRE, A.; JADHAV, S. K.; CHANDRAWANSHI, N. K. A comprehensive review on oleaginous bacteria: an alternative source for biodiesel production. **Bioreources and Bioprocessing**, v. 9, n. 47, 2022.

LI, Q.; XU, J.; DU, W.; LI, Y.; LIU, D. Ethanol as the acyl acceptor for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 25, p. 742-748, 2013.

LUQUE, R.; MELERO, J. A. **Advances in Biodiesel Production: Processes and Technologies**, p. 1-8, 2012.

MATHEW, G. M.; RAINA, D.; NARISSETTY, V.; KUMAR, V.; SARAN, S.; PUGAZHENDI, A.; SINDHU, R.; PANDEY, A.; BINOD, P. Recent advances in biodiesel production: Challenges and solutions. **Science of The Total Environment**, v. 794, 2021.

MEHER, L.C; SAGAR, D. V.; NAIK, Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 10, p. 249-266, 2006.

MENEGHETTI, S. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 63-73, 2013.

MME – Ministério de Minas e Energia. **Mistura de 14% de biodiesel no diesel começa a valer nesta sexta-feira**. 2024. Disponível em: <<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/mistura-de-14-de-biodiesel-no-diesel-comeca-a-valer-nesta-sexta-feira>> Acesso em: 24 jan. 2025.

MOHAMED, O.; BENSAHEB, F.; BANO, H.; BEHI, S.; JARRAR, M. Evaluating the role of the appropriate catalysts on the efficacy of biodiesel production from waste cooking oil. **Scholars Academic Journal of Biosciences**, v. 3, p. 468-47, 2015.

NAVARRO-DÍAZ, H. J.; GONZALEZ, S. L.; IRIGARAY, B.; VIEITEZ, I., JACHMANIÁN, I.; HENSE, H.; OLIVEIRA, J. V. Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: Characterization and Ester conversion by the supercritical method. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 93, p. 130–137, 2014.

PARIDA, S.; SINGH, M.; PRADHAN, S. Biomass wastes: A potential catalyst source for biodiesel production. **Bioresource Technology Reports**, v. 18, 2022.

PRAVEENA, V.; MARTIN, L. J.; MATIJOSIUS, J.; ALOUI, F.; PUGAZHENDHI, A.; VARUVEL, E. G. A systematic review on biofuel production and utilization from algae and waste feedstocks – a circular economy approach. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 192, 2024.

REYERO, I.; ARZAMENDI, G.; ZABALA, S.; GANDÍA, L. M. Kinetics of the NaOH catalyzed transesterification of sunflower oil with ethanol to produce biodiesel. **Fuel Processing Technology**, v. 129, p. 147–155, 2015.

SAIFUDDIN, N.; SAMIUDDIN, A.; KUMARAN, P. A review on processing technology for biodiesel production. **Trends in Applied Sciences Research**, v. 10, p. 1-37, 2015.

SAKA, S.; ISAYAMA, Y. A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate. **Fuel**, v. 88, n. 7, p. 1307-1313, 2009.

SANTIN, C. M. T.; SCHERER, R. P.; NYARI, N. L. D.; ROSA, C. D.; DALLAGO, R. M.; OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. V. Batch esterification of fatty acids charges under ultrasound irradiation using *Candida antarctica* B immobilized in polyurethane foam. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 87, n. 3, p. 234- 240, 2014.

SHAY, E. G. Diesel fuel from vegetable oils: Status and opportunities. **Biomass and Bioenergy**, v. 4, n. 4, p. 227-242, 1993.

SHIMADA, Y.; WATANABE Y.; SUGIHARA A.; TOMINAGA Y. Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 17, p. 133-42, 2002.

SILVA, A. L.; FARIAS, A. F. F.; COSTA, A. C. F. M. Evaluation of thermal treatment on magnetic catalyst Ni 0.5 Zn 0.5 Fe2 O4 and its catalytic activity in biodiesel production by simultaneous transesterification and esterification of frying oil. **Cerâmica**, v. 65, n. 373, p. 13-27, 2019.

SKORONSKI, E.; PADOIN, N.; SOARES, C.; FURIGO JR, A. Stability of immobilized *Rhizomucor miehei* lipase for the synthesis of pentyl octanoate in a continuous packed bed bioreactor. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 3, p. 633-641, 2014.

SOUMANOU, M. M.; BORNSCHEUER, U. T. Improvement in lipase-catalyzed synthesis of fatty acid methyl esters from sunflower oil. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 33, p. 97-103, 2003.

SOUZA, G. K.; SCHEUFELE, F. B.; PASA, T. L. B.; ARROYO, P. A.; PEREIRA, N. C. Synthesis of ethyl esters from crude macauba oil (*Acrocomia aculeata*) for biodiesel production. **Fuel**, v. 165, p. 360-366, 2016.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: Desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, p. 768-775, 2009.

SUZIHAQUE, M. U. H.; ALWI, H.; IBRAHIM, U. K.; ABDULLAH, S.; HARON, N. Biodiesel production from waste cooking oil: A brief review. **Materials Today: Proceedings**, v. 63, p. 490-495, 2022.

SZCZESNA-ANTCZAK, M.; KUBIAK, A.; ANTCZAK, T.; BIELECKI, S. Enzymatic biodiesel synthesis - Key factors affecting efficiency of the process. **Renewable Energy**, v. 34, p. 1185-1194, 2009.

SZULCZYK, K. R.; BADEEB, R. A. Nontraditional sources for biodiesel production in Malaysia: The economic evaluation of hemp, jatropha, and kenaf biodiesel. **Renewable Energy**, v. 192, p. 759-768, 2022.

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.

TELES, H. D. F.; PIRES, L. L.; GARCIA, J.; ROSA, J. Q. S.; FARIAS, J. G.; NAVES, R. V. Ambientes de ocorrência natural da macaúba. **Pesqui. Agropecu. Trop.**: Goiânia, v. 41, n. 4, p. 595-601. 2011.

VERMA, P.; SHARMA, M. P.; DWIVEDI, G. Impact of alcohol on biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 56, p. 319-333, 2016.

VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACII, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, v. 92, p. 297-305, 2004.

ZENEVICZ, M. C. P.; JACQUES, A.; OLIVEIRA, D.; FURIGO, A.; VALÉRIO, A.; OLIVEIRA, J. V. A two-step enzymatic strategy to produce ethyl esters using frying oil as substrate. **Industrial Crops and Products**, v. 108, p. 52-55, 2017.