

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

INGRID AUGUSTO CANECA DA SILVA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA HIDROESTERIFICAÇÃO: UMA REVISÃO
SISTEMÁTICA**

**Bagé
2021**

INGRID AUGUSTO CANECA DA SILVA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA HIDROESTERIFICAÇÃO: UMA REVISÃO
SISTEMÁTICA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Engenharia de
Energia da Universidade Federal do
Pampa, como requisito parcial para
obtenção do Título de Bacharel em
Engenharia de Energia

Orientador: Luciano Vieceli Taveira.

**Bagé
2021**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais).

S586p Silva, Ingrid Augusto Caneca da
Produção de biodiesel via hidroesterificação: uma
revisão sistemática / Ingrid Augusto Caneca da Silva.
65 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) --
Universidade Federal do Pampa, ENGENHARIA DE ENERGIA,
2021.

"Orientação: Luciano Vieceli Taveira ".

1. Biodiesel. 2. Hidroesterificação. 3. Óleo
residual urbano. 4. Revisão sistemática. I. Título.



SERVIÇO PÚBLICO
FEDERALMINISTÉRIO
DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal do Pampa

INGRID AUGUSTO CANECA DA SILVA

PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA HIDROESTERIFICAÇÃO: UMA REVISÃO SISTEMÁTICA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia de Energia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em: 30 de setembro de 2021.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Luciano Vieceli
TaveiraOrientador
UNIPAMPA

Prof^a. Dr^a. Sabrina Neves da
SilvaUNIPAMPA

Prof^a. Dr^a. Tânia Regina de
SouzaUNIPAMPA



Assinado eletronicamente por **SABRINA NEVES DA SILVA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 30/09/2021, às 08:08, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **TANIA REGINA DE SOUZA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 30/09/2021, às 09:28, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **LUCIANO VIECELI TAVEIRA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 30/09/2021, às 09:29, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0626934** e o código CRC **142636BC**.

Dedico este trabalho a minha amada e querida família, pelo apoio incondicional na minha formação.

AGRADECIMENTO

Primeiramente agradecer a Deus, aos meus pais, Ana Cristina Augusto da Silva e Wanderley Caneca da Silva, pelo amor e apoio incondicional para que eu pudesse chegar aonde estou. Vocês são a minha maior inspiração! Agradecer aos meus irmãos, Wanderley Caneca da Silva Junior e Willis Caneca da Silva e minhas lindas sobrinhas, Geovanna Araújo Vieira de Paula e Mirela Araújo Caneca da Silva, pela força e carregamento das minhas energias quanto estavam descarregadas. Todos os meus familiares foram importantes, mas gostaria de agradecer em especial algumas pessoas que não puderam estar presentes fisicamente a esse momento, mas estão eternamente no meu coração, a minha Avó Anemilda Bento Caneca da Silva, minha Tia Cátia Rejane Silva de Melo e minha Amiga/Mãe Selma Peixoto. Obrigado por tudo! Agradecer ao meu grande amor Anderson Borges Inácio, por me aturar e sempre me apoiar no percurso da graduação. Aos meus amigos do Rio de Janeiro e do Amapá por sempre estarem presente, mesmo com toda a distância e tempo.

Ao meu orientador Luciano Vieceli Taveira, pelos ensinamentos, paciência e tempo, a todos os professores que tive o privilégio de conhecer e aprender, aos técnicos Carlos Enio Jorge Lima e o Julierme da Silva Lopes pelos incríveis ensinamentos, conversas e amizade. Ao grupo Bio&Energia, à coordenadora Cristine Machado Schwanke, pelos anos de aprendizagem, tanto como bolsista como aluna. Ao planetário da Unipampa, sobe orientação do Rafael Kimura, pela incrível experiência de ensinar a aprender sobre esse fantástico mundo que é a Astronomia, virou um hobby pessoal. Ao professor Edson Massayuki Kakuno e a famosa sala 1207 onde puder passar diversos sábados, reflexo da dádiva do compartilhamento de conhecimentos, além de outros dias. Às professoras Denice Aparecida Fontana Nisxota Menegais e Márcia Maria Lucchese por me incentivar, desde o início da graduação, a gostar ainda mais da área das exatas, a superar meus limites e que menina/mulher pode sim ser Engenheira ou qualquer outra profissão que escolher.

Os trabalhadores terceirizados, por manter a nossa universidade em pleno estado de funcionamento e segurança, sem vocês nada disso seria possível. Aos amigos/família que fiz durante o tempo da graduação no Sul, vocês são extraordinários!

E com todo meu coração, agradeço novamente a todos vocês, consegui!

“O ontem é história, o amanhã é um mistério, mas o hoje é uma dádiva. É por isso que se chama presente”.

Trecho do filme Kung Fu Panda

RESUMO

Atualmente, a produção de biodiesel é realizada predominantemente pela reação de transesterificação via catálise alcalina, porém essa reação de equilíbrio apresenta alguns problemas, como o uso somente de matéria-prima de qualidade, tendo a necessidade de um pré-tratamento antes da reação principal, se não estiver dentro dos parâmetros necessários, há a ocorrência de reações paralelas, como a saponificação, trazendo diversos prejuízos financeiros e acarretando a elevação do preço final do biocombustível. Em vista disso, vem se desenvolvendo novas tecnologias de produção, onde há a possibilidade de utilização de matéria-prima de baixa qualidade, como os óleos e gorduras residuais, sem a necessidade de uma etapa de tratamento anterior à reação principal, exemplo disso é a rota de produção via hidroesterificação. Dessa forma, o objetivo deste trabalho é a realização de uma revisão sistemática da literatura sobre a produção de biodiesel via hidroesterificação, utilizando óleos residuais urbanos como matéria-prima. A metodologia utilizada foi baseada em filtros de seleção, apenas em artigos científicos em português e inglês, nas bases de dados da *Scopus* e da *Web of Science*. Como resultado, 33 artigos foram obtidos, todos em inglês, dos quais 6 passaram por todos os filtros de seleção e 1 foi selecionado à parte, a fim de agregar conhecimento sobre o assunto. Pode-se observar que mais de 85% dos artigos selecionados são de origem nacional, demonstrando, dessa forma, o pioneirismo da produção científica brasileira sobre o assunto e que a lipase foi a mais utilizada como catalisador (biocatálise) para a produção do biodiesel pelo processo de hidroesterificação.

Palavras-Chaves: Biodiesel. Hidroesterificação. Óleo residual urbano. Revisão sistemática.

ABSTRACT

Currently the production of biodiesel is carried out predominantly by the transesterification reaction via alkaline catalysis, but this equilibrium reaction presents some problems such as the use of only high quality raw material, requiring a pre-treatment before the main reaction if it is not within the required parameters and the occurrence of parallel reactions such as saponification, which cause several financial losses and lead to an increase in the final price of the biofuel. Therefore, new production technologies have been developed, enabling the use of low quality raw material such as residual oils and fats, without the need for a treatment step prior to the main reaction, e.g., production route via hydroesterification. Thus, the aim of this work is to carry out a systematic review of the literature on the production of biodiesel by hydroesterification using urban waste oils as raw material. The applied methodology was based on a selection filter restricted to scientific articles in Portuguese and English, in the Scopus and Web of Science databases. As a result, 33 articles were obtained, all in English, of which 6 went through all selection filters and 1 was selected separately, in order to add knowledge on the subject. It can be observed that more than 85% of the selected articles are of national origin, thus demonstrating the pioneering Brazilian scientific production on the subject and that the lipase was the most used as a catalyst (biocatalysis) for the biodiesel production via hydroesterification process.

Keywords: Biodiesel. Hydroesterification. Urban waste oil. Systematic review

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Comparativo da reação de hidroesterificação e transesterificação...	31
Quadro 2 – Entrada	38
Quadro 3 – Processamento.....	39

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução da produção nacional de biodiesel (B100).....	22
Figura 2 – Produção brasileira de etanol (m ³) no período de 2019.....	23
Figura 3 – Produção nacional de biogás total por ano.....	24
Figura 4 – Comparação de forma molecular do biodiesel e do diesel.....	25
Figura 5 – Processo de produção de biodiesel (transesterificação).....	28
Figura 6 – Etapas da reação de hidroesterificação.....	29
Figura 7 – Modelo das fases do roteiro da revisão.....	37
Figura 8 – Resultado da base <i>Scopus</i>	41
Figura 9 – Resultado da base <i>Web of Science</i>	41
Figura 10 – Origem dos artigos.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características de vegetais oleaginosos.....	34
Tabela 2 – Resultado da pesquisa-ação.....	44

LISTA DE ABREVIATURAS

p – Peso

Rpm – Rotação por minuto

v – Volume

LISTA DE SIGLAS

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível

B100 – Biodiesel na proporção de 100%

FAO – Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura

Flex – Veículo automotivo movido tanto por etanol, gasolina e sua mistura

GEE – Gases do Efeito Estufa

OGRs – Óleos e Gorduras Residuais

PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	19
2.1	Biocombustíveis.....	19
2.1.1	Origem dos combustíveis.....	19
2.1.2	Biocombustíveis: contexto histórico, panorama nacional e internacional.....	19
2.1.3	Biodiesel.....	25
2.1.3.1	Vantagens e desvantagens.....	26
2.2	Tecnologias de produção de biodiesel.....	26
2.2.1	Transesterificação e esterificação.....	27
2.2.2	Hidroesterificação.....	28
2.2.3	Tipos de catálise.....	31
2.2.3.1	Catálise alcalina.....	31
2.2.3.2	Catálise enzimática.....	32
2.2.3.3	Catálise heterogênea.....	32
2.2.3.4	Catálise ácida.....	33
2.3	Produção de biodiesel: matéria-prima	33
2.3.1	Óleos vegetais.....	33
2.3.2	Óleos e gorduras residuais.....	35
3	METODOLOGIA: REVISÃO DA LITERATURA.....	37

3.1	Entrada.....	37
3.2	Processamento.....	39
3.3	Saída.....	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
4.1	Filtro 0.....	41
4.2	Filtro 1.....	42
4.3	Filtro 2.....	42
4.4	Filtro 3.....	42
4.5	Discussão.....	42
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	52
	REFERÊNCIAS.....	53
	ANEXO A – ARTIGO COMPLETO.....	57

1 INTRODUÇÃO

O uso de combustíveis fósseis ainda é predominante nos dias atuais, mesmo sendo oriundo de fonte não-renovável (esgotável) de energia, acarretando assim diversos impactos ambientais, como o efeito estufa, que já vem causando mudanças drásticas nas temperaturas em todo o globo terrestre, como inundações em regiões antes povoadas, devido ao derretimento das calotas polares, e secas em regiões que eram repletas de rios e natureza, trazendo prejuízos tanto à fauna como à flora de todas as regiões, afetando a todos que vivem no planeta.

Muitas são as tendências mundiais para combater a poluição ambiental, principalmente pelo uso de combustíveis fósseis. Acordos internacionais, como o Acordo de Paris, sobre a redução da liberação de gases do efeito estufa fizeram com que os países participantes investissem em combustíveis “limpos”, como é o caso dos biocombustíveis; porém esse não é o único problema. Com o avanço acelerado da modernização das cidades e também da industrialização, outras formas de poluição vêm ganhando grande destaque, como a contaminação de rios/bacias/lençóis freáticos por resíduos gerados pelas mesmas.

Com isso, há um grande incentivo da reutilização dos resíduos, isto é, os tornar novamente rentáveis, economicamente e ambientalmente. Esse fato levou ao desenvolvimento de novas tecnologias para produção de biocombustíveis, como as de segunda geração, que podem utilizar matéria-prima de baixa qualidade, como os resíduos citados acima, os quais têm sido cada vez mais estudados.

Em vista disso, para um melhor entendimento e verificação das tecnologias atuais e em desenvolvimento, uma revisão sistemática seria interessante e de certo modo necessária, para assim aperfeiçoar ou até mesmo desenvolver uma metodologia que consiga obter melhores rendimentos, atrelada sempre às questões econômicas e ambientais.

Desse modo, o presente trabalho apresenta, como objetivo geral, a realização de uma revisão sistemática sobre a produção de biodiesel via hidroesterificação, utilizando matérias-primas residuais urbanas. Como objetivo específico, busca a verificação do andamento das pesquisas utilizando óleo residual urbano e as metodologias utilizadas, determinando assim as tendências de produção de biodiesel via hidroesterificação, bem como possíveis alternativas que tornem os processos mais eficientes.

O trabalho está organizado em cinco seções, introdução, referencial teórico, metodologia, resultados e discussão e considerações finais.

Na seção um encontra-se a definição do tema em linhas gerais, a justificativa da escolha e os objetivos, geral e específicos.

A seção dois apresenta o referencial teórico, contendo todo o contexto da origem dos biocombustíveis, contexto histórico, panorama nacional e internacional, e a definição do biodiesel, suas vantagens e desvantagens e suas tecnologias de produção.

A seção três aborda a metodologia desenvolvida para a revisão sistemática da literatura, descrevendo todas as etapas aplicadas.

A seção quatro apresenta os artigos selecionados, uma abordagem geral e uma discussão individual de cada artigo, dando ênfase à metodologia empregada e seus resultados, visando a produção do biodiesel.

Na seção cinco descreve-se as considerações finais deste trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Biocombustíveis

Os biocombustíveis são utilizados tanto no passado quanto no presente, sempre tendo um papel importante na história. Dessa forma, nos próximos subtópicos serão abordados sua origem, contexto histórico de forma geral, e tipos de biocombustíveis, dando ênfase ao biodiesel.

2.1.1 Origem dos combustíveis

O homem está em constante evolução, superando a sua demanda energética à medida que precise atender suas necessidades que, nos primórdios da humanidade, eram basicamente a alimentação, fonte de iluminação noturna e aquecimento. O homem apropriou-se do uso do fogo, e com o passar dos anos desenvolveu a agricultura e a pecuária. Visando a otimização do trabalho, e com ele o aumento do nível de conforto, surgiu a demanda por novas formas de utilização energia, que foram sendo descobertas e aprimoradas (FARIAS; SELLITTO, 2011).

Segundo Farias e Sellitto (2011), ainda na era do vapor, surgiu o carvão mineral, primeiro combustível fóssil, substituindo a lenha que era empregada na combustão direta; esse combustível foi largamente utilizado na primeira revolução industrial. Logo em seguida, veio a exploração do petróleo, tendo sua utilização em automóveis, indústrias e a geração de energia.

Após o seu surgimento, a demanda foi tão intensa que ultrapassou o pico da produção previsto por Hubbert (geofísico americano), fazendo com que ocorresse crises do petróleo em 1973 e 1978, desencadeando conflitos no Oriente Médio, detentor das maiores reservas da fonte. Isso levou a discussões políticas internacionais, iniciando-se, assim, pesquisas por fontes alternativas ao petróleo, visto que ele também é uma fonte não renovável de energia (FARIAS; SELLITTO, 2011).

2.1.2 Biocombustíveis: contexto histórico, panorama nacional e internacional

Vários são os estudos que apontam o esgotamento das fontes de energia fóssil (não-renovável) para os próximos 40 ou 50 anos, levando a necessidade de buscar fontes alternativas (MELLO; PAULILLO; VIAN, 2007).

O primeiro registro da palavra biodiesel na literatura científica data de 1980, sendo encontrado na Revista *Chemical Abstracts* como o termo “bio-diesel”, que se popularizou desde então. A história da utilização de óleos vegetais e gorduras para a produção de combustíveis remonta do final do século XIX, quando Rudolf Diesel desenvolveu o primeiro motor a diesel vegetal (óleo de amendoim). Em 1900, porém, ele faleceu; e logo após, o motor original sofreu modificações para o uso de combustíveis fósseis (FERNANDES *et al.*, 2015).

Não só os óleos vegetais foram utilizados, pois o engenheiro Nikolas Otto utilizou álcool (etanol) como um biocombustível para um dos seus motores do ciclo “Otto” (TÁVORA, 2011), criando assim inéditas possibilidades com diferentes tipos de biocombustíveis.

No período em que se utilizavam derivados do petróleo como combustíveis, os óleos vegetais foram apresentados como combustíveis de emergência. Por exemplo, no Brasil, durante a Segunda Guerra Mundial, houve a proibição da exportação de óleo de algodão, pois ele seria usado como substituto do óleo diesel exportado. Houve também redução de exportação de combustíveis líquidos na Argentina, que exigiu uma maior exploração dos óleos vegetais; a China produziu diversos tipos de combustíveis a partir de fontes renováveis; há relatos que um navio de guerra japonês utilizou óleo de soja refinado como combustível (KNOTHE *et al.*, 2006).

O Brasil vem desenvolvendo pesquisas sobre a utilização dos óleos vegetais desde a década de 1920, as quais se intensificaram com a crise do petróleo. O primeiro incentivo governamental foi com a implementação do Programa Nacional de Óleos Vegetais para a Produção de Energia (Pro-Óleo) em 1950, e seus subprogramas; contudo, não houve continuidade desse programa, e apenas na metade da década de 2000 que o interesse foi retornado, devido à reestruturação da matriz energética do país dez anos após o lançamento do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). Isso fez com que o número de investimentos privados e o mercado brasileiro de biocombustíveis deixasse de ser quase inexistente para se tornar um dos maiores do mundo, junto com o Estados Unidos e a Alemanha (FERNANDES *et al.*, 2015).

A lei nº 13.263, de 23 de março de 2016, estabelece os percentuais de adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado nacionalmente (BRASIL, 2016). Atualmente o percentual obrigatório é de 13% de biodiesel, porém em abril de 2021 o

governo anunciou a redução provisória de 13% para 10%, a fim de conter o preço do diesel vendido nos postos de combustíveis; esse fato aconteceu devido às altas do dólar e do barril do petróleo, seguido da disparada do preço do biodiesel; apesar da instabilidade atual, ocasionada pela pandemia Covid-19, a lei prevê que até 2023 a percentagem do biodiesel chegue ao seu limite previsto por lei, que é de 15% misturado ao óleo diesel (LIMA, 2021).

Um outro biocombustível importante nacionalmente é o etanol. No Brasil, em meados de 1974, esse biocombustível era considerado um subproduto do açúcar, porém com a crise do petróleo e com o incentivo pelo presidente e general Ernesto Geisel, ao invés do mesmo ser considerado uma nova fonte de subsídios de energia, passou a desempenhar um papel estratégico na economia brasileira. Logo depois de intensos estudos e debates no governo sobre a relevância do uso do álcool, o mesmo estabeleceu o Decreto nº 76.593, de 14 de novembro de 1975, o Proálcool, incentivando o uso do etanol, desenvolvimento de veículos com etanol puro e misturado (flex) (BERTELLI, 2005).

Outro, e não deixando de ser tão importante como os outros tipos de biocombustíveis já citados anteriormente, é o biogás. Esse biocombustível é produzido pela digestão anaeróbica de matéria orgânica, possuindo como seu principal componente o gás metano. Com base em um relatório técnico da FAO (Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura), o primeiro biodigestor instalado no Brasil foi em novembro de 1979, do modelo chinês; esse pode ser considerado um marco na história do biogás no país e o momento em que o governo adotou medidas de incentivo, financiamento ou doações de recursos para se utilizar esse biocombustível, reduzindo assim a dependência do país em petróleo e seus derivados, devido principalmente ao segundo choque do seu preço (MARIANI, 2018).

O governo, com o objetivo de incentivar o uso e a produção de biocombustíveis, de modo geral, estabeleceu a lei nº 13.576/2017 que, segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2020a), estabelece a Política Nacional de Biocombustíveis, conhecido como RenovaBio; essa política possui os seguintes objetivos:

- Fornecer uma contribuição de grande importância para o cumprimento dos compromissos determinados pelo Brasil no âmbito do Acordo de Paris;

- Promover a expansão da atuação dos biocombustíveis na matriz energética, principalmente na regularização do abastecimento de combustíveis; e
- Garantir a previsibilidade para o mercado de combustíveis, induzindo ganhos de eficiência energética e de redução de emissões de gases causadores do efeito estufa na produção, comercialização e o uso de biocombustíveis.

O RenovaBio possui como o principal instrumento o estabelecimento de metas nacionais de descarbonização para o setor de combustíveis, aumentando assim a participação e a produção de biocombustíveis na matriz energética de transportes. Essas metas foram definidas para um período de 2019 a 2029 (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BICOMBUSTÍVEIS, 2020a).

Em relação à produção no Brasil do biodiesel (100%), a capacidade nominal é cerca de 9,2 milhões de m³, entretanto a produção nacional foi de 5,9 milhões de m³, correspondendo a 64,1% da capacidade total. Por região, o Centro-Oeste é o maior produtor de biodiesel, em volume; e por estado o Rio Grande do Sul continua sendo o maior produtor, equivalente a 27,2% do total nacional (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BICOMBUSTÍVEIS, 2020b).

A Figura 1 demonstra a evolução da produção nacional de biodiesel, desde 2010 a 2019. O aumento da produção pode ser justificado pela necessidade do mesmo, visto que a proporção de biodiesel vem aumentando com os anos, de acordo com a lei já mencionada acima.

Figura 1 – Evolução da produção nacional de biodiesel (B100)

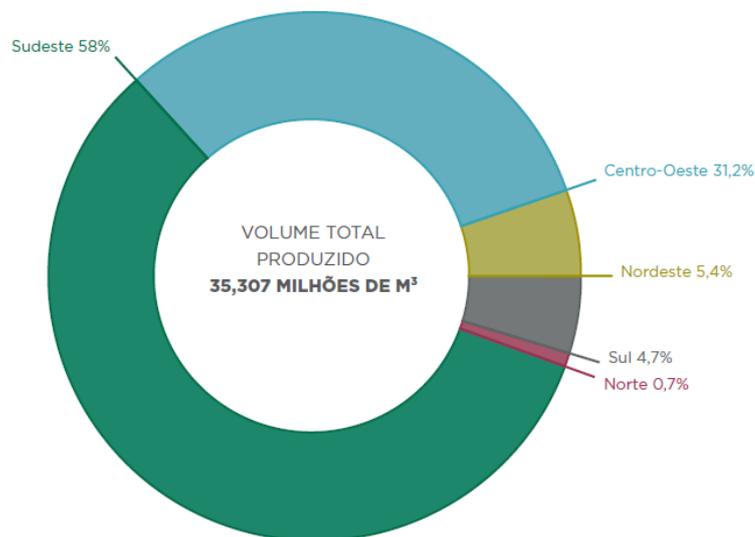


Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2020b).

Em 2019 a produção de etanol total subiu 6,9%, totalizando cerca de 35,3 milhões de m³; a taxa média anual de crescimento da produção de etanol para o período 2010-2019 foi de 2,3%. A região Sudeste foi a maior produtora, com volume de 20,5 milhões de m³, cerca de 58% da produção nacional, sendo que o estado de São Paulo foi responsável por 47,2% da produção nacional.

Na Figura 2 mostra a produção brasileira de etanol por regiões, no período de 2019, evidenciando a dominância da região sudeste na produção.

Figura 2 – Produção brasileira de etanol (m³) no período de 2019



Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2020b).

O biogás vem demonstrando ser uma fonte com grande potencial energético e, ao mesmo tempo, muito versátil quanto às matérias-primas utilizadas na sua produção.

Atualmente no Brasil se encontram em operação 638 plantas, 26 plantas em implementação e 11 plantas em reformulação/reforma, sendo que as em operação produzem cerca de 1,83 bilhões Nm³/ano de biogás, estimando-se uma produção total (com todas as plantas operando) de 2,2 bilhões Nm³/ano, conforme observado na Figura 3 (CIBIOGÁS ENERGIAS RENOVÁVEIS, 2021).

Figura 3 – Produção nacional de biogás total por ano



Fonte: CIBiogás Energias Renováveis (2021).

Os biocombustíveis, principalmente etanol e biodiesel, forneceram cerca de 3% de energia proveniente dos transportes mundialmente; porém em 2020, devido aos impactos da Covid-19, a produção global de biocombustíveis sofreu uma queda de aproximadamente de 5%. Em particular, a produção de biodiesel teve um ligeiro aumento para atender à demanda de altos níveis de mistura na Indonésia (maior produção de biodiesel do mundo), deixando o Brasil, Estados Unidos, Alemanha e França para trás, respectivamente (REN 21, 2021).

Conforme Ren 21 (2021), o Brasil é o maior empregador mundial de biocombustível, devido ao aumento da mistura obrigatória nos postos de combustíveis e incentivos governamentais; o setor passou a empregar de 249 mil para mais de 323 mil trabalhadores na área de biodiesel.

Os Estados Unidos é, atualmente, o líder na produção de etanol, seguido do Brasil, China, Canadá e Índia, respectivamente. Juntos, o Brasil e os Estados Unidos possuem cerca de 51% da produção mundial e os demais, 32%. Devido aos efeitos causados pela pandemia da Covid-19, a produção de etanol caiu 8%, sendo que 11% de queda corresponde ao seu maior produtor (REN 21, 2021).

O biogás pode ser utilizado em pequena escala nas economias em desenvolvimento como uma fonte de combustível sustentável para cozinhar, aquecimento e produção de eletricidade. A maior parte do biogás é utilizada em

sistemas de cogeração, muitas vezes estimulado por tarifas *feed-in*, onde a concessionária local de eletricidade compra o excedente de energia produzida por fontes renováveis. As instalações de biogás e biometano (um dos gases que compõe o biogás) cresceram rapidamente na Europa, cerca de pelo menos mais de 18 mil usinas de biogás, produzindo 175 TWh, e 726 usinas de biometano produzindo 64 PJ. Esse aumento é devido à crescente demanda das empresas de entrega por combustíveis limpos, aumentando tanto a produção quanto as tecnologias de produção (REN 21, 2021).

2.1.3 Biodiesel

De acordo com a Legislação Federal, nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, biodiesel é definido como um

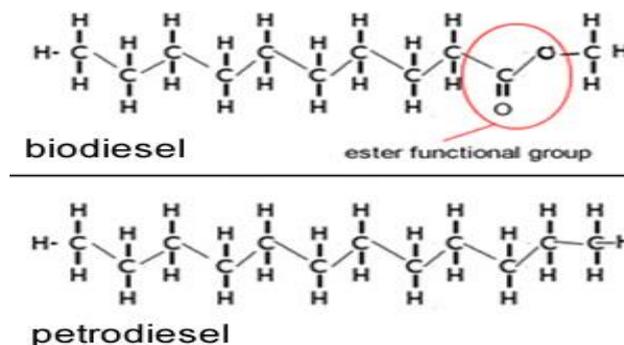
[...] biocombustível derivado de biomassa renovável para a utilização em motores de combustão interna de ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (BRASIL, 2005).

É produzido utilizando gorduras de origem animal, óleos vegetais e até resíduos de gorduras e óleo (FERNANDES *et al.*, 2015).

Quimicamente, o biodiesel é um éster monoalquílico de ácidos graxos derivado de lipídios de ocorrência natural. A compatibilidade com o diesel convencional o caracteriza como uma alternativa capaz de atender à maior parte da frota de veículos a diesel já existente no mercado, sem qualquer necessidade de investimento tecnológico no desenvolvimento de motores (CHRISTOFF, 2006).

A Figura 4 mostra um comparativo entre biodiesel e diesel de forma molecular.

Figura 4 – Comparação de forma molecular do biodiesel e do diesel



Fonte: Dynamicscience, ([2021]).

Segundo testes realizados no biodiesel proveniente de óleos novos e usados, a redução da emissão de Gases de Efeito Estufa (GEE) com o uso do biodiesel puro (B100) é considerável, estando na ordem de 78%, quando se utiliza metanol na produção (CHRISTOFF, 2006).

A diversificação das matérias-primas para obtenção do biodiesel, no Brasil, constitui um dos muitos diferenciais para a estruturação do PNPB, com muitas oleaginosas com potencial para serem exploradas.

2.1.3.1 Vantagens e desvantagens

A utilização de biocombustíveis tem tanto vantagens quanto desvantagens.

As vantagens são a menor emissão de gases poluentes, como enxofre, durante a combustão, pois o biodiesel é isento desse elemento; contribui para o aumento de empregos na zona rural; reduz a dependência de fontes de origem fóssil; fonte renovável; grandes áreas de cultivo disponíveis no Brasil; menor investimento financeiro em pesquisa; redução de alguns tipos de resíduos; apresenta melhor lubricidade; manuseio e armazenamento mais seguro, devido ao alto ponto de fulgor; poucas ou nenhuma alterações necessárias nos motores atuais e pode utilizar como matéria-prima óleos e gorduras que já foram utilizados, dando um descarte mais apropriado (SILVA; MORAES-KONRADT, 2012).

Além de ser uma alternativa ao petróleo, o biodiesel pode ser empregado como solvente de tintas e adesivos químicos, como óleo de limpeza para peças e máquinas, lubrificantes, entre outras utilidades (TEIXEIRA; TAOUIL, 2010).

Por outro lado, a produção de um biocombustível consome muita energia e utiliza um volume alto de água na produção; causa esgotamento da capacidade produtiva do solo; pode ocasionar um aumento nos preços dos alimentos, por causa da “disputa” entre se produzir alimentos ou biocombustíveis; e também pode ameaçar a biodiversidade, ao se plantar vegetais apenas destinados para o biodiesel.

2.2 Tecnologias de produção de biodiesel

Devido, principalmente, à viscosidade, não se consegue utilizar óleo *in natura* diretamente no motor. Com isso, existem diversos métodos, tecnologias para obtenção do biodiesel, que é um “óleo” muito menos viscoso.

Dentre os métodos existentes pode-se citar a microemulsificação e a pirólise.

A microemulsificação é definida como uma dispersão equilibrada de microestruturas fluidas ópticamente isotrópicas, que se forma espontaneamente através de dois líquidos normalmente imiscíveis e moléculas anfifílicas, que apresentam características de possuírem uma região hidrofílica que é solúvel em meio aquoso e uma região hidrofóbica que é insolúvel em água, porém solúvel em lipídios e solventes orgânicos. Os combustíveis baseados nesse método são chamados de híbridos (LORA; VENTURINI, 2012).

A pirólise ou craqueamento térmico é a conversão de uma substância em outra com ou sem auxílio de um catalisador; ela envolve o aquecimento na ausência de ar, ou oxigênio, e a quebra de ligações químicas de substâncias complexas, originando outro produto com moléculas pequenas. Em um óleo de soja, o craqueamento diminui a viscosidade, aumenta o número de cetano e também o poder calorífico, propriedades essas que qualificam o biodiesel (LORA; VENTURINI, 2012).

A metodologia mais utilizada para a produção de biodiesel é a reação de transesterificação, seguida à esterificação. Além dessas, existe a hidroesterificação, que será abordada com mais detalhe posteriormente na seção 2.2.2.

2.2.1 Transesterificação e esterificação

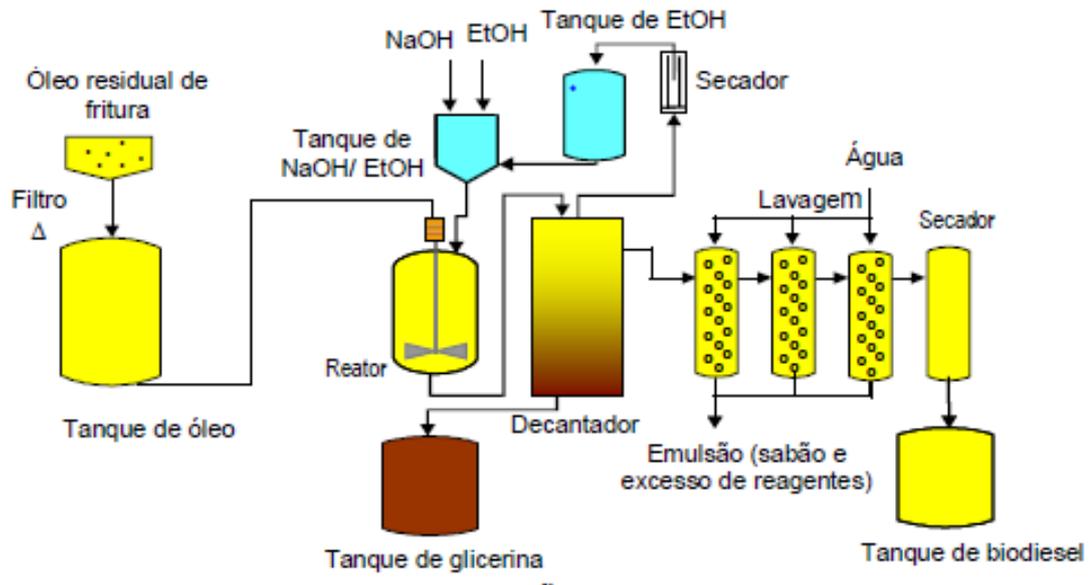
Como já abordado anteriormente, o método mais utilizado para se obter biodiesel é o de transesterificação, mas antes de analisar o método, é preciso diferenciar as reações de esterificação e transesterificação. A primeira realiza a conversão de ácidos graxos livres em ésteres e água, enquanto a segunda realiza a conversão de triglicerídeos, um tipo de éster mais complexo, em ésteres e glicerol; os ésteres obtidos por transesterificação são conhecidos como biodiesel. A esterificação pode ser considerada uma reação de pré-tratamento de óleos e gorduras com um teor de ácidos graxos livres elevado para reduzir reações paralelas, como a de saponificação, produzindo biodiesel diretamente a partir dos ácidos graxos livres em uma reação conhecida como esterificação de Fischer (LORA; VENTURINI, 2012).

A reação de transesterificação visa retirar o glicerol do triglicerídeo e substituí-lo por um álcool menor. Essa reação é de equilíbrio, não ocorre em um passo, necessita da ação de um catalisador na reação, o que acaba elevando o custo do biodiesel devido à sua utilização e a separação depois, porém pode ocorrer que, na

mistura final dos triglicerídeos originais, acabe não reagindo, podendo formar produtos indesejados na reação, como sabão. Isso levou ao desenvolvimento de diversos tipos de catalisadores, para diversos tipos de matéria-prima, como o catalisador heterogêneo, que forma uma fase insolúvel, podendo ser reutilizado e não contaminando o produto; ele será abordado com detalhamento mais adiante na seção 2.2.3.3 (CORTEZ; LORA; OLIVARES GOMES, 2008).

Na Figura 5, observa-se um diagrama mostrando o processo de produção de biodiesel via transesterificação.

Figura 5 – Processo de produção de biodiesel (transesterificação)



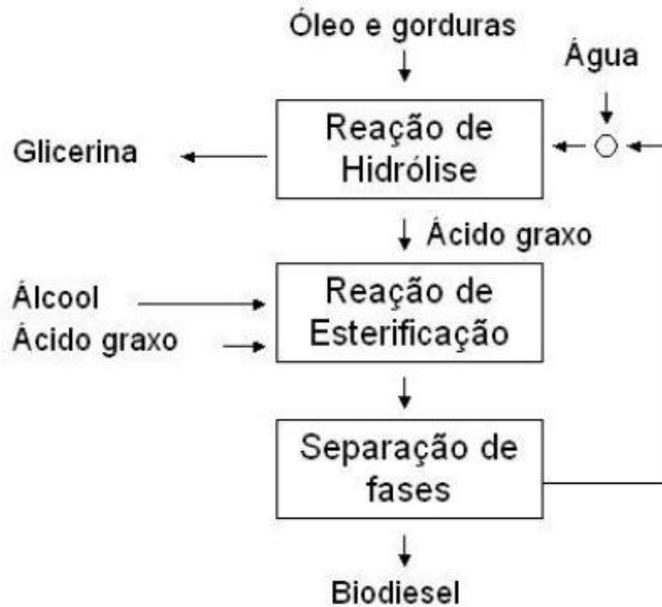
Fonte: Christoff (2006).

2.2.2 Hidroesterificação

Uma alternativa plausível de viabilizar a produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras residuais (OGRs), que são matérias-primas de baixa qualidade, é o processo de hidroesterificação; onde toda matéria-prima é transformada em biodiesel, independente do índice de acidez e da umidade. Esse processo possui esse grande diferencial se comparado com os processos convencionais, como a transesterificação (ENCARNAÇÃO, 2008; SANTOS, 2016).

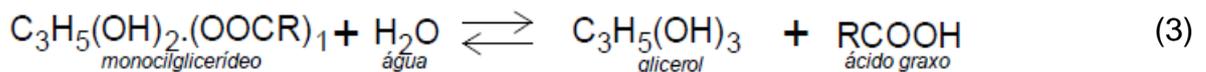
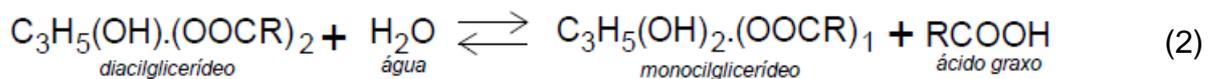
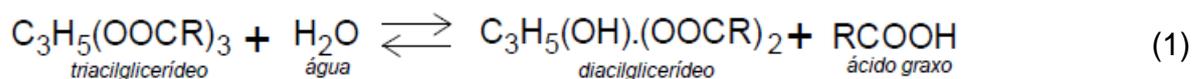
Essa metodologia de produção realiza duas reações, a hidrólise e em seguida a esterificação, conforme a Figura 6.

Figura 6 – Etapas da reação de hidroesterificação



Fonte: Encarnação (2008).

Como já mencionado anteriormente, a primeira etapa é a da hidrólise, que consiste em uma reação química entre a água e o OGRs (mono-, di-, e triacilgliceróis), tendo como produto ácidos graxos livres e glicerol de alta grau de pureza, mostrado nas equações abaixo (SANTOS, 2016).



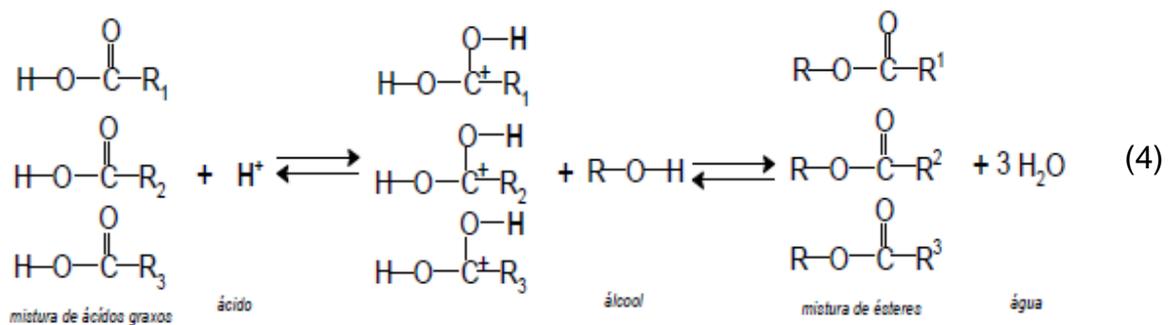
A hidrólise de óleos e gorduras é uma reação de equilíbrio que se caracteriza por um aumento gradual na velocidade da reação, causado pelo aumento da solubilidade da água nos acilglicerídeos. Os principais fatores que afetam essa reação

são: temperatura, tipo de catalisador (quando for utilizado) e teor de água no meio reacional (SANTOS, 2016).

As reações de hidrólise não catalítica ocorrem no estado subcrítico da água, temperaturas em torno de 250 a 349°C ou supercrítico, com temperaturas superiores a 350°C; o aumento da temperatura na reação diminui a constante dielétrica da água de 80 para 25, aproximando-se de substâncias não polares (SANTOS, 2016).

Segundo Santos (2016), a constante de ionização da água, no estado subcrítico, é cerca de 10, três ordens de magnitude maior do que em condições ambientais; essa constante é diretamente proporcional ao aumento da concentração de íons de hidrogênio, aumentando a velocidade da reação de hidrólise. O uso de água nas condições de sub e supercrítica tem demonstrado capacidade de atingir resultados semelhantes aos que empregam o uso de catálise na reação.

A segunda etapa é a da esterificação, mostrada na Equação 4, que consiste em esterificar os ácidos graxos gerados na hidrólise, na presença de um álcool (metanol ou etanol) junto com um catalisador ácido, resultando no éster metílico ou etílico (biodiesel), dependendo do álcool utilizado (SANTOS, 2016).



A grande vantagem da hidroesterificação perante a transesterificação é que o ácido graxo livre é reagente na mesma reação, não sendo uma limitação em termos de especificação de matéria-prima (COPPINI, 2017). O Quadro 1 compara as reações de hidroesterificação e transesterificação.

Quadro 1 – Comparativo da reação de hidroesterificação e transesterificação

HIDROESTERIFICAÇÃO	TRANSESTERIFICAÇÃO
Uso de qualquer tipo de matéria-prima graxa, com qualquer acidez e umidade (custo mais baixo)	Uso de matérias primas refinadas, com acidez (0,1 mg NaOH/g, máx.) e umidade (0,1 % v/v, máx.) (custo mais alto)
Permite o uso de borra de neutralização como matéria-prima (proveniente de outros processos)	Não permite o uso de borra de neutralização como matéria-prima
Maior velocidade de reação, capacidade produtiva maior	Menor velocidade de reação, capacidade produtiva menor
Na esterificação apenas água é gerada como subproduto, sendo ainda totalmente reaproveitada	Gera sabões, o que afeta o rendimento da produção e dificulta a separação biodiesel/glicerol.
Maior pureza do biodiesel obtido, sem a necessidade de lavagem, requerendo apenas secagem	O diesel contém contaminantes (sabões) e requer sua purificação (etapa de lavagem com centrifuga)
Alta pureza do glicerol obtido, com baixo custo de purificação. Glicerol considerado de grau alimentício	Glicerol contém contaminantes (sabões, sal, resíduos graxos) difíceis de separar, com alto custo de processo (não pode ser considerado de grau alimentício)
Custo operacional 50% menor, permitindo retorno do capital em tempo menor, e justificando o investimento inicial maior	Alto custo de produção
Não requer tratamento de efluente, pois não tem resíduos líquidos e sólidos	Requer tratamentos de efluente
Grande simplicidade de operação (pouco operadores)	Requer grande quantidade de operadores

Fonte: Autora (2021). Adaptado de Santos *et al.* (2015).

2.2.3 Tipos de catálise

Existe quatro tipos de catálise que podem ser utilizadas para produção do biodiesel, porém seu uso depende do tipo de matéria-prima, pois cada catálise tem suas características, assim como suas vantagens e desvantagens. Nos subtópicos posteriores serão abordados, de formas simplificada, cada tipo de catálise.

2.2.3.1 Catálise alcalina

Uma catálise muito utilizada é a alcalina, onde a reação é catalisada por metais alcalinos, alcóxidos e hidróxidos, bem como por carbonatos de sódio e potássio; esses catalisadores apresentam elevado rendimento na obtenção de biodiesel com alta qualidade a partir de óleos vegetais, porém se houver uma significativa quantidade de ácidos graxos livres ou água na matéria-prima, a mesma não é convertida apenas em biodiesel, mas também em sabão, pois o catalisador

acaba reagindo com esses ácidos ou água; logo, para usar o catalisador alcalino, os glicerídeos e o álcool precisam ser anidros (LORA; VENTURINI, 2012).

A retirada desse catalisador exige uma técnica difícil que acarreta custos extras no produto final, mas o álcool e a glicerina são facilmente recuperados (LORA; VENTURINI, 2012).

2.2.3.2 Catálise enzimática

A catálise enzimática é realizada com lipases de organismo vivos, como as de fungos e bactérias; esse tipo de catálise está sendo proposta para superar as desvantagens da produção convencional de biodiesel (ácida e alcalina) e vem se mostrando promissora. Nela o glicerol é facilmente retirado, os ácidos graxos livres contidos nos óleos são completamente convertidos em ésteres metílicos e o tratamento das águas residuais não é necessário, porém esse tipo de processo é desenvolvido em laboratório, onde os aspectos e as condições da reação estão sendo aperfeiçoados (LORA; VENTURINI, 2012) .

Esses catalisadores são divididos em dois grupos: extracelulares, extraídos de células vivas e depois purificados (único disponível no comércio); e os intracelulares, produzidos dentro das células, mas ainda não foi descoberto uma tecnologia para extraí-los. As lipases podem ser utilizadas em meio aquoso e não aquoso, atingindo uma conversão de 90% com a temperatura variando de 30 e 50°C. O principal problema desse processo é o alto custo das lipases (LORA; VENTURINI, 2012).

2.2.3.3 Catálise heterogênea

Na catálise heterogênea, diferente dos outros tipos, os catalisadores não são dissolvidos em álcool ou óleo, são sólidos, facilitando recuperação dos mesmos no final da reação. Eles superam alguns dos principais problemas do uso de catalisadores homogêneos, que são a necessidade de purificação e o tratamento de efluentes contaminados. O glicerol produzido é incolor e com pureza elevada, em torno de 95% (LORA; VENTURINI, 2012).

2.2.3.4 Catálise ácida

No processo de transesterificação utiliza-se também a catálise ácida, preferivelmente feita com ácidos sulfônico e sulfúrico; esses catalisadores produzem elevados rendimentos em alquil-ésteres (biodiesel), mas as reações são lentas. Esse tipo de catalisador é muito utilizado no processo de esterificação, como um pré-tratamento da matéria-prima; como já explicado acima. A esterificação transforma os ácidos graxos livres em um monoésteres mais água; a razão molar e a quantidade de catalisador a ser usada na reação de pré-tratamento são calculadas de acordo com o conteúdo inicial de ácidos graxos livres da matéria-prima. O principal problema é a formação de água, pois quando os ácidos graxos livres reagem com o álcool, a água também é formada, junto com o monoésteres, de modo a inibir a conversão de ácidos graxos livres em ésteres (LORA; VENTURINI, 2012).

As reações de transesterificação catalisadas por ácidos são executadas com elevadas razões molares de álcool/óleo, temperaturas e pressões de baixas a moderadas e com altas concentrações de catalisador (LORA; VENTURINI, 2012).

Segundo Lora e Venturini (2012), os rendimentos de ésteres não aumentam proporcionalmente com o aumento da relação molar; por exemplo, na transesterificação de óleo de soja com metanol usando ácido sulfúrico, a formação de ésteres melhorou de 77%, usando uma relação de metanol: óleo de 3,3:1 para 87,8% com uma relação molar de 6:1; relações molares mais elevadas melhoram o rendimento, mas o valor máximo da relação molar é de 30:1, onde o rendimento chega a 98,4%.

2.3 Produção de biodiesel: matéria-prima

A matéria-prima para produção de biodiesel é muito variável, desde óleos vegetais até sebo/gordura animal. Nos próximos subtópicos serão abordadas essas matérias-primas, de forma geral.

2.3.1 Óleos vegetais

Os óleos vegetais podem ser classificados da seguinte maneira: óleos vegetais convencionais, como o óleo de soja, no Brasil e nos Estados Unidos, o óleo

de girassol e canola, na Europa, coco nas Filipinas e óleo de palma na Indonésia; óleos vegetais alternativos de espécies vegetais que se adaptam a determinada região, como as espécies de *Camelina sativa* e *Jatropha curcas*; óleos vegetais geneticamente modificados, para melhorar a produção; óleos de outras fontes, que têm lipídios com composições semelhantes às dos óleos vegetais, como os óleos proveniente de algas, microalgas, bactérias e fungos (LORA; VENTURINI, 2012).

O método de produção de biodiesel depende diretamente das características intrínsecas que cada cultura de oleaginosa possui, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 – Características de vegetais oleaginosos

Espécie	Origem do óleo	Teor de óleo (%)	Rendimento (t óleo/ha)
Dendê/Palma	Amêndoa	22,0	3,0 – 6,0
Coco	Fruto	55,0 – 60,0	1,3 – 1,9
Babaçu	Amêndoa	66,0	0,1 – 0,3
Girassol	Grão	38,00- 48,0	0,5 – 1,9
Colza/Canola	Grão	40,0 – 48,0	0,5 – 0,9
Mamona	Grão	45,0 – 50,0	0,5 – 0,9
Amendoim	Grão	40,0 – 43,0	0,6 – 0,8
Soja	Grão	18,0	0,2 – 0,4
Algodão	Grão	15,0	0,1 – 0,2

Fonte: Autora (2021). Adaptado de Oliveira e Ramalho (2006).

No Brasil, a oleaginosa mais utilizada é a soja, embora ela não tenha o melhor teor de óleo, conforme mostrado na Tabela 1, porém em questões de cultivo, o país é um dos grandes produtores, trazendo assim grandes vantagens no seu uso.

2.3.2 Óleos e gorduras residuais

Óleos residuais, como o óleo de fritura, e gordura animal, como sebo de vaca ou porco, são considerados matérias-primas mais baratas que as outras, pois são oriundas de processos domésticos, comerciais e industriais; porém, para a sua utilização se faz necessário um pré-tratamento, se a metodologia convencional das usinas for a empregada, tornando o processo como um todo mais custoso do que com óleos virgens.

A fonte dessa matéria-prima vem de lanchonetes, cozinhas industriais, comerciais e domésticas, onde se pratica a fritura de alimentos; indústrias nas quais se processam frituras de produtos alimentícios, como salgadinhos e várias outras modalidades de petiscos; esgotos municipais, onde a nata sobrenadante é rica em matéria graxa, da qual pode se extrair óleos e gorduras; águas residuais de processos de certas indústrias alimentícias, como as de pescado, de couro, etc. (PARENTE, 2003).

O ato de fritar pode ser definido como o aquecimento do óleo/gordura a temperaturas variando de 160 a 220° na presença de ar durante longos períodos. Nesse processo de fritura ocorrem alterações físico-químicas no óleo/gordura, como o aumento da viscosidade, aumento do calor específico, a diminuição do número de iodo, mudança na tensão superficial, mudança no aspecto da cor, aumento da acidez (devido aos ácidos graxos), odor desagradável e o aumento da tendência do óleo em formar espuma (DIB, 2010).

Óleos residuais são muitas vezes descartados de forma errônea em pias e vasos sanitários, indo direto para esgoto, causando entupimento dos encanamentos e filtros na Estação de Tratamento de Esgoto, o encarecimento do tratamento e ainda poluindo e desoxigenando a água. Isso se deve à falta de comunicação e/ou à carência na disseminação de ideias ambientais (DIB, 2010).

Segundo Dib (2010), os despejos de águas contaminadas com óleos alimentares usados na linha de água têm como consequência a diminuição da concentração de oxigênio presente na água superficial, principalmente pelo fato deste tipo de águas residuais conterem substância consumidoras de oxigênio (material orgânico biodegradável), que ao serem descarregadas nos cursos de água, além de contribuírem para um aumento considerável da carga orgânica, provocam em curto prazo uma degradação da qualidade do meio receptor.

É também surpreendente os volumes ofertados de sebo de animais, especialmente de bovino, nos países produtores de carnes e couros, como é o caso do Brasil (PARENTE, 2003).

3 METODOLOGIA: REVISÃO DA LITERATURA

O presente trabalho é caracterizado como uma pesquisa com base nos procedimentos técnicos do tipo bibliográfico, visto que o mesmo utilizará ferramentas de pesquisa, como *Strings* de busca, critérios de inclusão e exclusão, busca por bases entre outros, conforme descrito posteriormente.

Para o desenvolvimento, utilizará a método de pesquisa de revisão sistemática RBS *Roadmap* (Revisão Bibliográfica Sistemática *Roadmap*) proposto por Conforto, Amaral e Silva (2011) e adaptado pela autora, onde se propõe um roteiro de pesquisa-ação dividido em três etapas: entrada, processamento e saída; essas etapas são análogas aos estudos iniciais sobre os sistemas de controle eletrônico. A Figura 7 mostra as três etapas da RBS *Roadmap*.

Figura 7 – Modelo das fases do roteiro da revisão



Fonte: Autora (2021). Adaptado de Conforto; Amaral; Silva (2011).

3.1 Entrada

Primeiramente é definido o assunto, como a entrada de dado para o início da revisão bibliográfica sistemática da literatura; em seguida, a definição das ferramentas de busca, como os operadores lógicos, denominadas *strings* de busca, critérios de seleção/exclusão, etc. Mas antes da definição dessas fases, fez-se uma pesquisa rápida pelo assunto para se identificar padrões, como as palavras-chaves mais utilizadas, para assim direcionar os estudos (CONFORTO; AMARAL; SILVA, 2011).

No Quadro 2, foram definidas as fases que a pesquisa precisa conter para obtenção dos resultados esperados.

Quadro 2 – Entrada

Entrada	
Fases	Descrição
1.1 Problema	<ul style="list-style-type: none"> • Identificação dos andamentos das pesquisas sobre produção de biodiesel via hidroesterificação.
1.2 Objetivo	<ul style="list-style-type: none"> • Identificar as metodologias empregadas; • Identificar os trabalhos mais citados; e • Identificar o país de origem.
1.3 Fontes Primárias	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Web of Science</i>; e • <i>Scopus</i>.
1.4 Strings de busca	<ul style="list-style-type: none"> • Definido a partir de uma revisão prévia da literatura simples não sistemática para identificar as palavras-chaves mais utilizadas pelo tema; <ul style="list-style-type: none"> ○ Palavras-chaves: Hidroesterificação (<i>Hydroesterification</i>, em inglês) e Biodiesel; ○ <i>String</i> utilizada: <i>AND</i>.
1.5 Critérios de inclusão/exclusão	<ul style="list-style-type: none"> • Período de 2011 a 2021 (até 06 de agosto); • Idioma: português e inglês; • Artigos completos publicados em periódicos; e • Pesquisas com ênfase na descrição da metodologia aplicada e utilizando matéria-prima de baixa qualidade.
1.6 Cronograma	<ul style="list-style-type: none"> • Entrada: julho de 2021; • Processo: agosto de 2021; e • Saída: setembro de 2021.

Fonte: Autora (2021). Adaptado de Conforto; Amaral; Silva (2011).

Para acessar as bases de dados, utilizou-se o portal do periódico da Capes, com acesso ao Cafe da instituição (Unipampa), podendo assim acessar os artigos de acesso livre e restritos das mesmas.

3.2 Processamento

Após a definição das fases da etapa de entrada da pesquisa, segue a etapa do processamento. Nesta etapa inicia-se o processo de busca dos artigos completos, conforme o Quadro 3. O processo de busca e análise dos artigos nas bases já definidas devem ser muito bem definidos e seguidos rigorosamente (CONFORTO; AMARAL; SILVA, 2011).

Quadro 3 – Processamento

Processamento	
Filtros	Descrição
2.1 Filtro 0	<ul style="list-style-type: none"> Utilização das <i>Strings</i> de busca e critérios de inclusão/exclusão.
2.2 Filtro 1	<ul style="list-style-type: none"> Leitura do título, palavras-chaves e resumos dos resultados anteriores, mantendo aqueles que se enquadram no objetivo da pesquisa e excluindo os demais.
2.3 Filtro 2	<ul style="list-style-type: none"> Leitura título, palavras-chaves, resumo, introdução e conclusão, mantendo aqueles que se enquadram no objetivo da pesquisa e excluindo os demais.
2.4 Filtro 3	<ul style="list-style-type: none"> Leitura completa do artigo, mantendo aqueles que se enquadram no objetivo da pesquisa e excluindo os demais.

Fonte: Autora (2021). Adaptado de Conforto; Amaral; Silva (2011).

No Quadro 3, foram definidos os filtros para a realização da pesquisa, e assim selecionar os artigos de acordo com o objetivo pré-determinado.

3.3 Saída

A última etapa do RBS *Roadmap* consiste no arquivamento e organização dos artigos selecionados através dos filtros utilizados na etapa anterior.

Os artigos selecionados serão organizados pelas seguintes informações: base, número de citação, matéria-prima, etapa hidrólise e esterificação, país de origem, entre outras.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

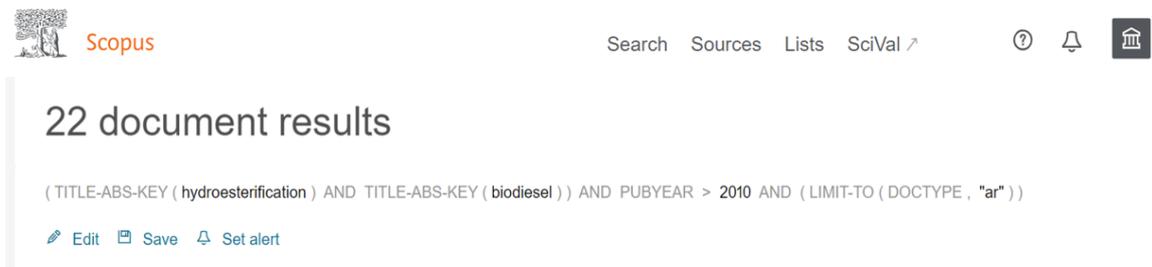
Os resultados obtidos, seguindo a metodologia descrita neste trabalho, estão apresentados nos subtópicos a seguir, separados por filtros e discussão.

4.1 Filtro 0

Com a aplicação das *Strings* de busca e critérios de inclusão/exclusão nas bases selecionadas observou-se que ao utilizar as palavras-chaves em português nenhum resultado foi encontrado. Em inglês, obtêm-se na base *Scopus* e *Web of Science* cerca de 52 artigos no total, sendo 22 na *Scopus* e 30 na *Web of Science*; nesses artigos observou-se 19 duplicidades entre as duas bases de busca. Com a eliminação das duplicidades, o novo total de artigos resultante foi de 33. A partir desse resultado, aplicou-se o filtro 1, para a seção dos artigos desejáveis para a pesquisa.

A Figura 8 mostra o resultado da pesquisa na base *Scopus* e os critérios utilizados.

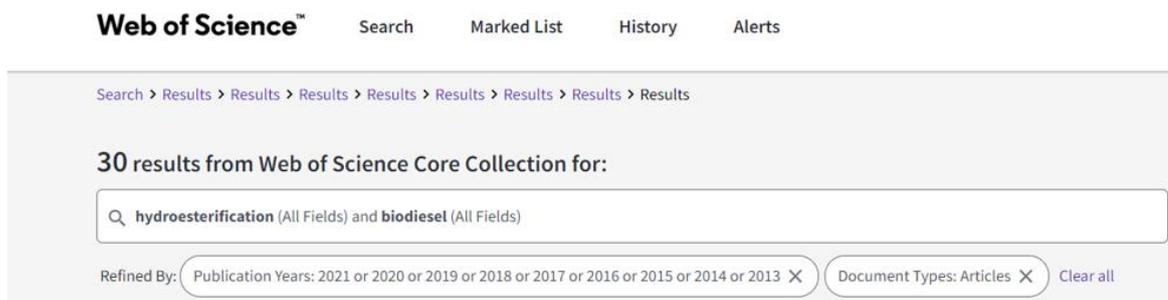
Figura 8 – Resultado da base *Scopus*



Fonte: Scopus (2021).

A Figura 9 mostra o resultado da pesquisa na base *Web of Science* e os critérios utilizados.

Figura 9 – Resultado da base *Web of Science*



Fonte: Web of Science (2021).

4.2 Filtro 1

O filtro 1 é a leitura do título, palavras-chaves e resumo. A partir disso, verificou-se se o artigo realmente se enquadrava na produção de biodiesel a partir de matérias-primas residuais urbanas (óleos). Como resultado, foram obtidos 7 artigos dentro dos parâmetros citados na metodologia. Sendo assim, é possível prosseguir para o próximo filtro.

4.3 Filtro 2

O filtro 2 é a leitura do título, palavras-chaves, resumo, introdução e conclusão. Com isso, os mesmos 7 artigos do filtro 1 permaneceram nos parâmetros propostos. Com isso, eles seguem para o último filtro.

4.4 Filtro 3

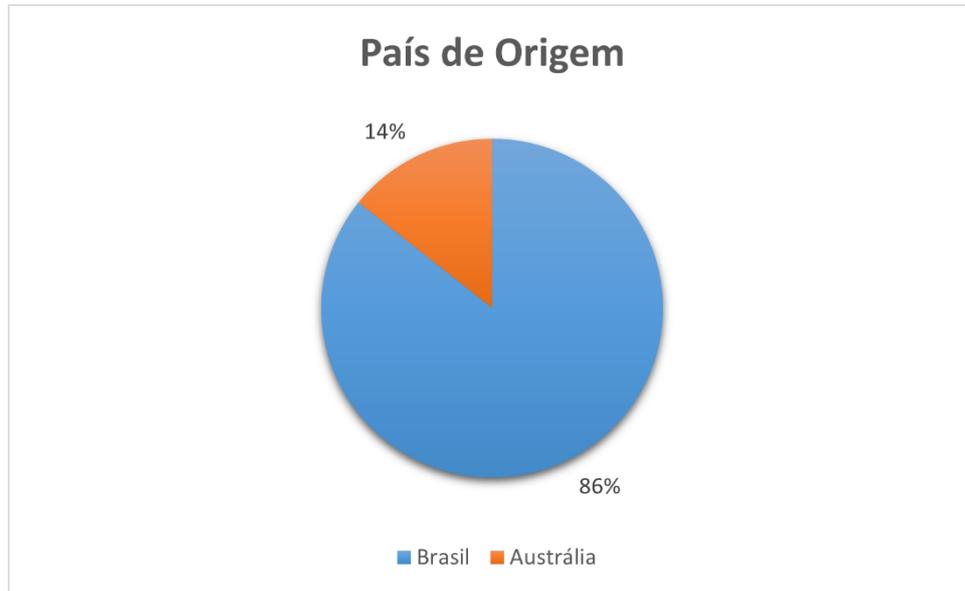
O filtro 3 é a leitura completa do artigo. Desse modo é possível verificar todos os detalhes sobre cada artigo aqui analisado. Como resultado, foram selecionados 6 artigos para serem levados à próxima etapa, sendo esta a discussão dos mesmos. Contudo, apesar de não se encaixar com o objetivo central da pesquisa, um artigo em particular será incluindo, a fim de agregar conteúdo referente ao objetivo deste trabalho, totalizando 7 artigos a serem discutidos, dando ênfase à metodologia de produção dos ésteres.

4.5 Discussão

Antes de adentrar na discussão das características técnicas dos artigos científicos selecionados, individualmente, um dado importante e que se destacou na pesquisa foi o país de origem dos artigos.

A Figura 10 mostra o predomínio brasileiro na produção de pesquisa na rede internacional científica, tornando-se o pioneiro em pesquisa relacionada à produção de biodiesel via hidroesterificação utilizando matéria-prima residual urbana.

Figura 10 – Origem dos artigos



Fonte: Autora (2021).

Sobre os tipos de catálises utilizados em cada etapa da produção do biodiesel, a hidrólise a enzimática foi a mais utilizada, com cerca de 71% dos trabalhos, a heterogênea e o estado crítico da água com 14%. Na etapa da esterificação, 57% utilizaram a enzimática, 14% a heterogênea e 14% o estado crítico e ácida. Isso demonstra que a utilização de lipases como catalisadores está sendo muito pesquisada, devido aos avanços tecnológicos que diminuíram o seu preço, a ausência da reação de saponificação e possibilidade de reutilização com poucas perdas da eficiência do processo, quando a lipase é imobilizada.

Para um melhor comparativo e entendimento dos artigos aqui discutidos, foi desenvolvida a Tabela 2, com as principais informações da metodologia utilizada (a que obteve melhor rendimento), além de autores, origem do artigo, ano e número de citações. Os artigos foram organizados em ordem crescente, a partir das bases retiradas e número de citações que eles receberam, conforme disponibilizado nas mesmas.

Tabela 2 – Resultado da pesquisa-ação

(continuação)

Base	Nº de Citação	Matéria-prima	Etapa Hidrólise				Etapa Esterificação					Referência	Ano	País
			Catálise e concentração	Razão óleo e solução aquosa	Temperatura, tempo de reação, velocidade de rotação/agitação	Conversão (%)	Catálise e concentração	Álcool	Razão molar óleo hidrolisado e álcool	Temperatura, tempo de reação, velocidade de rotação/agitação	Conversão (%)			
Scopus	22	Resíduo de óleo de cozinha	<i>Lipase T. lanuginosa</i> imobilizada (TLL) razão enzima/meio de reação of 1:100, p/v (peso/volume)	1:4, v/v (volume/volume)	30 °C 24 h 300 rpm	quase 90 % de conversão após 9 h 94% após 12 h cerca de 100 % após 24 h	<i>Lipase C. antarctica type B</i> imobilizada (CALB) 10% em peso enzima/ óleo hidrolisado	Etanol anidro	Óleo: álcool 1:7	40 °C 12 h agitação não especificado	cerca de 90 % após 6 h	Vescovi, V. <i>et al.</i>	2016	Brasil
Scopus	8	Resíduo de óleo de cozinha	Água subcrítica	Água: óleo (molar) 100:1	250 °C 2h (120 minutos) 700 rpm	Análises indicam altos rendimentos 95% de ácido graxo livre (em peso)	Ácido sulfúrico 1% p/p (peso/peso de ácido graxo livre)	Metanol	Ácidos graxos livres: metanol 1:3	65°C 1h rotação não informada	98.5%	dos Santos, L. K. <i>et al.</i>	2017	Brasil
Scopus	6	Resíduos de óleo de cozinha e outros óleos	Zeólita H-BEA (SAR = 12,5)	Óleo: água 1:3 v/v (volume/volume)	100° C 3h 250 rpm	aprox. 35 %	Zeólita H-Y (SAR = 6)	Metanol	Ácido graxo: metanol 1:3	66°C 2h 250 rpm	aprox. =>75%	Mowla, O.; Kennedy, E.; Stockenhuber, M.	2018	Austrália

Tabela 2 – Resultado da pesquisa-ação

(conclusão)

Scopus	2	Resíduos de óleo de soja na cozinha (WCO)	GCL-I (extrato bruto), produzido por fermentação submersa 4,85 U / grama de reação da mistura	WCO de 44,1% Água de 55,9% (aprox.)	40° C 80 minutos 900 rpm	100%	Lipase <i>Pseudomonas fluorescens</i> (PFL), imobilizado em estireno-divinilbenzeno (SDB) via adsorção física 15% massa/volume	Etanol anidro	Ácidos graxos livres: etanol 1:1,5	40°C 12h 200 rpm	94.1 ± 0.5%	Costa, M. J. <i>et al.</i>	2020	Brasil
Scopus	1	Resíduos de óleo de cozinha	Lipase Eversa® Transform 2.0 0,5% em peso de lipase foi adicionado	2,0% em peso de água Metanol foi adicionado metanol: óleo 4,5:1	40°C 4h 1700 rpm	Não analisou	Lipase Eversa® Transform 2.0 0,2% em peso de lipase foi adicionado	Metanol	Óleo: metanol 1:1,8 40% em t = 0 h, 30% em t = 0,75 h e 30% em t = 1,5 h Adição de água 2,0% em peso de água	40°C 4h 1700 rpm	96.2%	Wancura, J. H. C. <i>et al.</i>	2021	Brasil
Web of Science	12	Óleo de soja refinado e Óleo de fritura	Lipase Lipozyme TL IM 10% em peso em relação ao peso total do substrato	Óleo: água 1:20 molar	40°C 2h 300 rpm Potência do ultrassom 132 W (100%)	61 % em peso	Lipase Novozym 435 10 g	Etanol (Álcool Etilico)	Óleo: etanol 1:6	65°C 9 minutos e 170 minutos Não mencionou a velocidade	9 minutos = 79% 170 minutos = 68%	Zenevicz, M. C. P. <i>et al.</i>	2017	Brasil
Web of Science	8	Óleo usado	Água subcrítica	Óleo: água 1:1 50% de n-hexano (em relação à massa de óleo)	320 °C 12 minutos Pressão fixa de 15 Mpa	91.68 ± 0.08%	Supercrítica	Etanol	Ácido graxo: etanol 1:15	300 °C 20 minutos Pressão fixa de 15 Mpa	73.91 ± 0.13%	Fonseca, J. M. <i>et al.</i>	2018	Brasil

Fonte: Autora (2021).

O trabalho do Vescovi *et al.* (2016) tinha como objetivo a investigação da produção de biodiesel via hidroesterificação enzimática, utilizando lipases imobilizadas (sólidas) nas duas reações, visando sua reutilização; empregando como álcool o etanol, pois o mesmo é mais solúvel em óleos e ésteres do que metanol e é oriundo de biomassa (fonte renovável), produzindo assim um biocombustível sustentável.

A reação de hidrólise foi realizada em 24 h a 30°C em um ambiente fechado em um reator de 0,3 litros controlado termostaticamente e com agitação mecânica de 300 rpm. Utilizou-se 60 mL de óleo residual, 240 mL de água destilada (razão óleo/água de 1:4 v/v) e 3 gramas de lipase imobilizada TLL (razão enzima/meio da reação de 1:100 p/v). Após a reação, a mistura foi filtrada, para a retirada do biocatalisador, e as fases separadas por centrifugação. Após isso, o óleo hidrolisado foi lavado com água destilada com temperatura em torno de 60°C e seco por peneiras moleculares (VESCOVI *et al.*, 2016).

A reação de esterificação foi realizada a 40°C em frascos fechados com agitação. O meio reacionário foi composto por 15 g de óleo hidrolisado, 21,06 g de etanol anidro (razão ácido/álcool de 1:7 molar), 1,5 g de lipase imobilizada CALB (10% em peso, enzima/óleo hidrolisado) e 1,5 g de peneiras moleculares (para filtração). No final, o biocatalisador foi recuperado por filtração e a fase do biodiesel foi obtida por centrifugação. O biodiesel foi lavado com água destilada quente e seco em forno de 130°C por 2 h. Os produtos das reações foram analisados, tanto na reação de hidrólise quanto na esterificação (VESCOVI *et al.*, 2016).

Como resultado, a hidrólise foi bem rápida, alcançando cerca de 90% de conversão após 9 h de reação, e foi aumentando gradativamente até atingir 100% após 24 h. Na esterificação, os autores também descrevem que a reação foi muito rápida, com cerca de 90% de conversão após 6 h em 40°C, a qual ao longo da reação não aumentou significativamente depois de 12 h (VESCOVI *et al.*, 2016).

Como conclusão do trabalho os autores explicam que a utilização de enzimas foi eficiente e atraente do ponto de vista industrial. Os mesmos explicam que se faz necessário uma otimização dos processos de produção, para adequar as especificações exigidas para a venda do biocombustível (VESCOVI *et al.*, 2016).

Dos Santos *et al.* (2017) apresentam uma aplicação fatorial para avaliar a influência dos parâmetros sobre a reação de hidrólise; também era objetivo a determinação da relação entre os ácidos graxos livres (hidrólise) e o biodiesel

(esterificação). Com isso, eles propõem uma estratégia inovadora na cadeia produtiva de biodiesel que visa o uso sustentável de matéria-prima de baixa qualidade.

Com o uso do fatorial experimental, conseguiu-se obter a análise de regressão da hidrólise com a melhor razão molar (água/óleo de 100:1), temperatura (250°C), tempo de reação (120 minutos) e velocidade de agitação (700 rpm). Feito isso, utilizou-se o estado crítico da água, tornando desnecessário o uso de catalisadores. Na esterificação, utilizou-se catálise ácida (ácido sulfúrico) 1% de peso de ácidos graxos, razão molar ácido/metanol de 1:3, temperatura de 65°C por 1h. Após a reação, a mistura foi transferida para um funil de separação e resfriada até a temperatura ambiente.

Os resultados da hidrólise ficaram similares aos apresentados na análise dos parâmetros com 95% de conversão, comprovando assim que o modelo proposto é consistente e concisos. No processo de esterificação o rendimento foi de 98,5 % de conversão. Conforme a resolução da ANP, o biodiesel produzido pode ser comercializado como combustível ou queimado para cogeração de energia, por estar dentro dos padrões existentes (DOS SANTOS *et al.*, 2017).

Este trabalho também levou em conta os aspectos econômicos do processo. Em comparação com a transesterificação, o custo da hidroesterificação é de 35 dólares por toneladas, enquanto a transesterificação custa 70 dólares; em uma produção de cem mil toneladas por ano, isso representaria uma economia de 35 milhões de dólares por ano, portanto haveria retorno do dinheiro. Entretanto, a hidroesterificação possui um elevado custo inicial, e os valores vão depender da tecnologia implementada e da capacidade instalada (DOS SANTOS *et al.*, 2017).

Seguindo a ordem dos artigos da Tabela 5, o trabalho de Mowla, Kennedy e Stockenhuber (2018) não passou do filtro 3, porém se mostrou pertinente em agregar conhecimentos a mais a este trabalho. O artigo tem como o objetivo de tentar obter entendimento dos impactos da mudança de várias condições de operação e parâmetros experimentais, tendo como objetivo principal determinar as condições ideais para maiores conversões de óleo, utilizando zeólita (catalisador heterogêneo), em biodiesel via hidroesterificação. A principal matéria-prima utilizada é o óleo de soja, porém foram utilizados mais quatro óleos, e dentre eles o óleo residual de cozinha, que será discutido adiante.

Na metodologia, depois de analisar diversas condições e parâmetros, a melhor condição obtida na reação de hidrólise foi com a temperatura de 100°C,

catalisador H-BEA (sar com 12,5) com 5% do peso de óleo ou ácido graxo, taxa de agitação de 250 rpm e razão óleo/água de 1:3 em volume. Na esterificação, aplicou-se a temperatura de 66°C, catalisador H-Y (sar com 6) com a mesma quantidade da hidrólise, taxa agitação de 250 rpm e razão óleo hidrolisado/metanol de 1:3 em volume (MOWLA; KENNEDY; STOCKENHUBER, 2018).

Como resultado utilizando o óleo residual, a hidrólise obteve aproximadamente 35% de conversão e na esterificação aproximadamente 75%. Os autores colocam que as taxas de conversão e reação são semelhantes para todos os tipos de óleos, independente do teor de umidade e do nível de acidez das matérias-primas (MOWLA; KENNEDY; STOCKENHUBER, 2018).

Com isso, Mowla, Kennedy e Stockenhuber (2018) concluíram que os principais fatores que requerem uma otimização para obtenção do melhor desempenho catalítico são a temperatura e a taxa de agitação, para o óleo de soja, mas como mencionado acima, as taxas de conversão e reação são semelhantes para diferentes óleos. Também explicaram que o uso de concentração inadequada de água e álcool resulta em conversão incompleta durante a hidrólise e a esterificação, respectivamente; exceder os valores estequiométricos não aumenta o nível de conversão e, em muitos casos, pode até ser prejudicial ao rendimento geral.

O trabalho de Costa *et al.* (2020) visa avaliar a produção de biodiesel via rota de hidroesterificação utilizando óleo de soja residual de fritura (WCO) e lipases como biocatalisadores em ambas as etapas.

Na metodologia, foi realizada uma otimização na reação de hidrólise através de software e obtidos os seguintes parâmetros: temperatura (40°C), agitação (900 rpm), tempo (80 minutos), catalisador GCL-1 (*Geotrichum candidum*, produzida por fermentação submersa, concentração 4,4 U/g de mistura da reação) e fração molar de WCO (44,1%). Antes da próxima etapa, os FFA (ácidos graxos livres) foram lavados duas vezes com água destilada e separados do glicerol por decantação, depois eles foram secos. Na esterificação, os parâmetros também foram investigados a fim de se obter maiores conversão. Com isso, os parâmetros obtidos foram: temperatura (40°C), agitação (200 rpm), tempo (9 horas), catalisador (*Pseudomonas fluorescens* (PFL) imobilizado em estireno-divinilbenzeno, concentração de 15% massa/volume), fração molar 1:1,5 (WCO hidrolisado/etanol) (COSTA *et al.*, 2020).

Como resultado, obteve-se a conversão da reação de hidrólise de 100% em 80 minutos e na reação de esterificação 94.1 ± 0.5%, sem traços de mono-, di- e

triacilglicerol ou glicerol livre. Assim, os autores concluíram que a otimização da etapa de hidrólise permitiu conversão completa em um curto espaço de tempo. De acordo com a literatura; na etapa de esterificação a lipase apresentou uma estabilidade e uma atividade e possibilitaram o seu reuso em 6 ciclos consecutivos de 9 horas cada, sem perdas significativas de eficiência, além de permanecer ativa com diferentes proporções de óleo e etanol. Logo, essa rota de produção que os autores propuseram demonstrou ser uma rota muito promissora (COSTA *et al.*, 2020).

Wancura *et al.* (2021) relatam em seu trabalho os resultados de produção semi-contínua de biodiesel através do óleo residual de cozinha, em escala piloto, via hidroesterificação usando dois tipos de lipases comerciais líquidas. O objetivo foi analisar o desempenho do processo e a viabilidade econômica, propondo consolidar a rota enzimática como alternativa promissora.

Na metodologia, foram utilizados três processos, processo 1 utilizou o catalisador Eversa® Transform e o processo 2 e 3 o catalisador Eversa® Transform 2.0. O primeiro e o segundo processo são conduzidos com as reações em uma única etapa (hidrólise e esterificação), e no processo 3 em duas etapas (hidrólise e depois esterificação). O emprego de reação em uma etapa oferece algumas vantagens operacionais, como o alto grau de substrato disperso, estrutura de equipamento simples e simplicidade de operação e fácil controle da reação (WANCURA *et al.*, 2021).

O processo que obteve melhores rendimentos foi o 3 (dividido em 2 etapas). Com isso, visando analisar a melhor metodologia aplicada, serão abordados os parâmetros do processo 3, que são: peso da lipase, adicionada por etapas (0,5% em peso do óleo residual na hidrólise e 0,2% em peso na esterificação); em ambas as etapas a temperatura foi de 40°C; o metanol foi adicionado com uma razão álcool/óleo nas duas etapas (4,5:1 na hidrólise e mais 1,8:1 na esterificação), além disso, o álcool precisou ser acrescentado aos poucos, 40% em tempo de 0 h, 30% em tempo de 0,75 h e 30% em tempo de 1,5 h, isso para não desativar o biocatalisador; a razão em peso de água 2% em peso; tempo de 4 h para cada etapa; e 100 ppm de NaOH foi adicionado para neutralizar possíveis ácidos presentes (WANCURA *et al.*, 2021).

O resultado da conversão da hidrólise não foi descrito no corpo do texto, mas em uma das imagens no trabalho (figura 5 do artigo) foi colocado com aproximadamente 15% em peso. A conversão da esterificação foi cerca de 96,2 %. Dessa forma, os autores concluíram que a utilização de lipases líquidas na produção

de biodiesel em escala foi um sucesso, e que é possível aumentar o rendimento com a configuração da reação em duas etapas; ambos os biocatalisadores não apresentaram diferenças significativas no teor de ácido graxo livres; os custos de operação envolvendo o processo 3 apresentaram um retorno líquido positivo, no entanto, a aplicação de matéria-prima de baixa qualidade é fundamental para a técnica enzimática; o custo operacional foi reduzido de 0,05 dólares por kg de biodiesel, considerando que em operações longas, o metanol não reagido possa ser recuperado e reutilizado no processo. Assim, considerando a simplicidade da operação, essa é uma técnica que se mostrou atraente para ser aplicada em escala industrial (WANCURA *et al.*, 2021).

A pesquisa de Zenevicz *et al.* (2017) relata a estratégia de produção de biodiesel por rota enzimática via hidroesterificação utilizando banho de ultrassom assistido, sendo a hidrólise de modo descontínuo, seguido da esterificação de modo contínuo. Com isso, os autores possuem como objetivo investigar essas novas alternativas da produção de ésteres, como a descrito acima.

A metodologia empregada na hidrólise dispõe dos seguintes parâmetros: razão molar óleo e água de 1:20, concentração da *Lipozyme* TL IM (lipase) de 10% em peso total do substrato, agitação de 300 rpm, temperatura de 40°C e tempo de 2 h, sendo que a reação aconteceu em banho maria no equipamento de ultrassom com potência máxima (132 Watts). Na esterificação, utilizou-se todo o substrato da hidrólise (ácido graxo livre e gliceróis) com uma taxa de alimentação de 2,5 mL/minutos, o mesmo equipamento de ultrassom, com a potência máxima (132 Watts), tempo de reação de zero a 170 minutos, temperatura de 65°C, agitação em rpm não mencionada, concentração 1% em peso da *Novozym* 435 (10g) e razão óleo e álcool de 1:6 (ZENEVICZ *et al.*, 2017).

Como resultado da hidrólise obteve-se uma conversão de 61 % em peso e a esterificação com 79% em peso após 9 minutos, após 170 minutos a conversão caiu para 68%. Os autores atribuem a queda de conversão ao teor de umidade dentro da coluna da reação, uma vez que os ésteres formados podem sofrer hidrólise (reação reversível) e gerar ácido graxo livre. De modo geral, os autores descreveram que a utilização da hidroesterificação enzimática é uma boa alternativa para produção contínua de biodiesel de matéria-prima de baixo custo (ZENEVICZ *et al.*, 2017). A utilização do ultrassom também se mostrou interessante, visto que diminuiu o tempo das reações.

A última pesquisa a ser discutida é a da Fonseca *et al.* (2018), onde o objetivo principal é a produção de ésteres de óleos usados e a purificação dos mesmos com cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, porém só será abordada a produção, que é o foco deste trabalho.

A metodologia empregada da produção do biodiesel é a do estado crítico nas duas etapas da produção. Na hidrólise foram utilizados os seguintes parâmetros: razão molar óleo e água 1:1, 50% da massa de óleo de n-hexano (solvente) pressão de 15 MPa (Mega Pascal), temperaturas de 290, 305, e 320°C e tempos de 9, 12, 14 e 20 minutos. Após a reação, agitação de 3500 rpm por 15 minutos para a separação das fases. Na etapa de esterificação, aplicou-se a razão óleo hidrolisado e álcool de 1:15, temperaturas de 250, 275 e 300°C, mesma pressão da etapa de hidrólise, tempos de 10, 20, 30 e 40 minutos. Após a reação, foi adicionado 2 mL de n-hexano e 2 mL de água destilada, depois centrifugado com a mesma velocidade de hidrólise para a separação das fases (FONSECA *et al.*, 2018).

O melhor resultado obtido, na reação de hidrólise, foi com a temperatura de 320°C, alcançando o equilíbrio em 12 minutos de reação, e com conversão de $91.68 \pm 0.08\%$ de FFA (ácidos graxos livres). Na esterificação, após alguns ensaios, obteve-se a conversão de 96,42% e o teor de éster de 73.91% alcançado com a temperatura de 300°C após 20 minutos de reação (FONSECA *et al.*, 2018). Desse modo, a utilização dessa metodologia aplicada atingiu valores de conversão superiores a 90% nas duas etapas de produção, utilizando matéria-prima de baixa qualidade, mostrando assim ser uma metodologia atraente a ser mais estudada, visando a possibilidade de aplicação em escala industrial.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho cumpriu com o cronograma proposto inicialmente, assim como o objetivo geral e objetivos específicos, onde o geral foi a revisão sistemática da literatura sobre a produção de biodiesel via hidroesterificação utilizando resíduos urbanos (óleos), onde foram encontrados e discutidos 7 artigos; nos específicos, os artigos discutidos trouxeram uma nova perspectiva da utilização de matéria-prima de baixa qualidade e o uso de duas etapas (hidrólise e esterificação) como solução para a não necessidade de pré-tratamento da matéria-prima, além de produzir um glicerol com um valor de mercado muito mais elevado do que obtido pela transesterificação, por ser mais puro.

Pode-se constatar que há uma grande pesquisa no uso de biocatalisadores (lipases) para esse tipo de via de produção de ésteres, sendo que a principal vantagem é a não ocorrência da reação de saponificação, visto que essa é uma reação paralela que ocorre na reação de transesterificação (a mais utilizada para produção de biodiesel) se não houver um pré-tratamento adequado da matéria-prima utilizada, trazendo prejuízo na cadeia produtiva.

Dos artigos analisados, três estudaram e analisaram os parâmetros e sua influência nas reações, principalmente na hidrólise (dois trabalhos na hidrólise e um nas duas etapas), melhorando a eficiência dessa rota de produção. Dois trabalhos apresentaram um levantamento econômico da implementação utilizando a hidroesterificação, sendo que todos concluíram que há uma economia monetária com a sua utilização, em comparação com a transesterificação.

Este trabalho demonstrou a grande importância de um estudo mais profundo e sistemático da literatura, visando explorar quais os estudos que mais estão sendo elaborados, o porquê, e possibilitando uma nova “porta” da pesquisa ainda não abordada.

Visto isso, uma sugestão de trabalhos futuros seria um estudo mais aprofundado sobre as lipases, tanto líquidas quanto imobilizadas (sólidas), listando suas características, assim como determinar qual o melhor para cada tipo de reação, observando que nenhum trabalho utilizou a mesma lipase na etapa de hidrólise e esterificação. Outra sugestão seria um estudo sobre quando é melhor utilizar a lipase líquida e a sólida, sendo que a primeira é economicamente mais viável que a segunda, porém a segunda tem a vantagem de poder ser reutilizada na produção.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **RenovaBio**. Rio de Janeiro: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2020a. Disponível em: <https://bit.ly/3kd0LpO>. Acesso em: Acesso em: 28 jun. 2021.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Brasília: Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2020, 2020-. ISSN 1983-5884 versão *online*. Disponível em: <https://bit.ly/2XkJdyU>. Acesso em: 9 jul. 2021b.

BERTELLI, Luiz Gonzaga. A verdadeira história do proálcool. **O Estado de São Paulo**, São Paulo, 2005, nov. 2005. Economia & Negócios, p.15. Disponível Em: <https://bit.ly/3tlzWwH>. Acesso em: 28 jun. 2021. Não compreendi se coloco assim ou de outra forma, se não souber das informações.

BRASIL. **Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016**. Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. Brasília, DF: Presidência da República, [2016]. Disponível em: <https://bit.ly/3jUqzqq>. Acesso em: Acesso em: 9 jul. 2021

CHRISTOFF, Paulo. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial estudo de caso**: Guaratuba, litoral paranaense. 2006. 82 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Tecnologia) – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento e o Instituto de Engenharia do Paraná: Curitiba, 2006. Disponível em: <https://bit.ly/3lujegS>. Acesso em: 3 jul. 2021.

CIBIOGÁS ENERGIAS RENOVÁVEIS. **Biogás data**. [S./], 2021. Disponível em: <https://bit.ly/2WZZnyc>. Acesso em: 9 jul. 2021.

CONFORTO, Edivaldo Carlos; AMARAL, Daniel Capaldo; SILVA, Sérgio Luis Da. Roteiro para revisão bibliográfica sistemática: aplicação no desenvolvimento de produtos e gerenciamento de projetos. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO DE DESENVOLVIMENTO DE PRODUTO – CBGDP, 8., 2011, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre, RS, 2012. Disponível em: <https://bit.ly/3zVtpRN>. Acesso em: 20 jul. 2021.

COPPINI, Mariane. **Produção de ésteres metílicos por hidroesterificação enzimática de óleo residual e frigorífico de aves**. 2017. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Universidade Comunitária da Região de Chapecó, Chapecó, 2017. Disponível em: <https://bit.ly/3zdNaTB>. Acesso em: 20 jul. 2021.

CORTEZ, Luis Augusto Barbosa; LORA, Electo Eduardo Silva; OLIVARES GOMES, Edgardo. **Biomassa para energia**. 1. ed. Campinas: Unicamp, 2008. ISBN 978-85-268-0783-9.

COSTA, Matheus J *et al.* Enzymatic biodiesel production by hydroesterification using waste cooking oil as feedstock. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 157, set. 2020. DOI: 10.1016/j.cep.2020.108131. Disponível em: <https://bit.ly/3Aq9fPS>. Acesso em: 10 ago. 2021

DIB, Fernando Henrique. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um motor-gerador**. 2010. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2010. Disponível em: <https://bit.ly/3jRByRI>. Acesso em: 3 jul. 2021.

DOS SANTOS, Letícia Karen *et al.* Experimental factorial design on hydroesterification of waste cooking oil by subcritical conditions for biodiesel production. **Renewable Energy**, v. 114, p. 574–580, jul. 2017. DOI: 10.1016/j.renene.2017.07.066. Disponível em: <https://bit.ly/3974rTN>. Acesso em: 10 ago. 2021

ENCARNAÇÃO, Ana Paula Gama. **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica**. 2008. 144 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <https://bit.ly/39dGDgM>. Acesso em: 22 jul. 2021.

FARIAS, Leonel Marques; SELLITTO, Miguel Afonso. Uso da energia ao longo da história: evolução e perspectivas futuras. **Revista Liberato**, v. 12, n. 17, p. 7–16, abr. 2011. Disponível em: <https://bit.ly/3lvgznl>. Acesso em: 22 jul. 2021.

FERNANDES, Fábio Matos *et al.* Biodiesel no mundo e no brasil: situação atual e cenários futuros. *In*: CONGRESSO SOBRE GERAÇÃO DISTRIBUÍDA E ENERGIA NO MEIO RURAL, 10., 2015, São Paulo. **Anais ...** São Paulo: Universidade Federal de São Paulo. Disponível em: <https://bit.ly/3zvtpRN>. Acesso em: 20 jul. 2021.

FONSECA, Jhessica Marchini *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, n. 4, p. 4988–4996, jul. 2018. DOI: 10.1016/j.jece.2018.07.044. Disponível em: <https://bit.ly/3EuBnEj>. Acesso em: 10 ago. 2021

KNOTHE, Gerhard; GERPEN, Jon Van; KEAHL, Jürgen; RAMOS, Luiz Pereira. **Manual do biodiesel**. 1. ed. São Paulo: Blucher, 2006. ISBN: 9788521204053.

LIMA, Bianca. **Governo anuncia redução de 13% para 10% da mistura de biodiesel no diesel a fim de conter os preços**. Brasília: GloboNews, 2021. Disponível em: <https://glo.bo/3BRlwgM>. Acesso em: 9 jul. 2021.

LORA, Electo Eduardo Silva; VENTURINI, Osvaldo José. **Biocombustíveis**. 1. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2012. v. 1.

MARIANI, Leidiane. **Biogás: diagnóstico e propostas de ações para incentivar seu uso no Brasil**. 2018. 144 f. Tese (Doutorado em Planejamento de Sistemas

Energéticos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2018. Disponível em: <https://bit.ly/3zhzS8q>. Acesso em: 28 jun. 2021.

MELLO, Fabiana Ortiz Tanoue de; PAULILLO, Luiz Fernando; VIAN, Carlos Eduardo de Freitas. O biodiesel no Brasil: panorama, perspectivas e desafios. **Revista Informações Econômicas**, v. 37, n. 1, p. 28–40, jan. 2007. Disponível em: <http://www.iea.sp.gov.br/ftp/iea/ie/2007/tec3-0107.pdf>. Acesso em: 28 jun. 2021.

MOWLA, Omid; KENNEDY, Eric; STOCKENHUBER, Michael. Hydroesterification of bio-oils over HZSM-5, BETA and Y zeolites. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 20, n. 4, p. 727–738, set. 2018. DOI: 10.1007/s10098-017-1423-0. Disponível em: <https://bit.ly/3AdUQGL>. Acesso em: 10 ago. 2021

OLIVEIRA, Antônio Jorge de; RAMALHO, José. **Plano nacional de agroenergia 2006 - 2011**. 2. ed. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2006. Disponível em: <https://bit.ly/3nBa2du>. Acesso em: 3 jul. 2021. ISBN85-7383-357-2.

PARENTE, Expedito José de Sá. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. 1 ed. Fortaleza: Tecbio, 2003. Disponível em: <https://bit.ly/3lwKED1>. Acesso em: 3 jul. 2021.

REN 21. **Renewables 2021 Global Status Report**. Paris: REN21 *Secretariat*. 2021. *E-book*. ISBN 978-3-948393-03-8. Disponível em: <https://bit.ly/3CkFgK1>. Acesso em: 9 jul. 2021.

SANTOS, Leticia Karen Dos. **Avaliação da aplicação do processo de hidroesterificação na produção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixa qualidade**. 2016. 136 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Câmpus de Araraquara, Araraquara, 2016. Disponível em: <https://bit.ly/39ogBb7>. Acesso em: 3 jul. 2021.

SANTOS, Leticia Karen dos *et al.* Estado da arte da aplicação do processo de hidroesterificação na produção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixa qualidade. **Revista Principia**, p. 178–190, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.18265/1517-03062015v1n28p178-190>. Disponível em: <https://bit.ly/3AfzFnt>. Acesso em: 3 jul. 2021.

SCOPUS. **Resultado da busca**. [S.l.]: Scopus, 2021. Disponível em: <https://bit.ly/3jUMn5p>. Acesso em: 6 ago. 2021.

SILVA, Josiany da Mata; MORAES-KONRADT, Leila Cristina. Vantagens e desvantagens dos biocombustíveis e dos combustíveis fósseis. *In: SEMINÁRIO DE EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA DA UEMS – SEMEX, 10., 2012, Anais do 10º SEMEX*. [S.l.]: Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul. Disponível em: <https://bit.ly/3EptQqi>. Acesso em: 28 jun. 2021.

TÁVORA, Fernando Lagares. História e economia dos biocombustíveis no Brasil. [Brasília]: Centro de Estudos da Consultoria do Senado, 2011-. ISSN 1983-0645 Disponível em: <http://www.senado.gov.br/conleg/centroaltosestudios1.html>. Acesso em: 28 jun. 2021.

TEIXEIRA, Milena Carvalho; TAOUIL, Desiely Silva Gusmão. Biodiesel: uma energia alternativa e verde. **Revista Vértice**, v. 12, n. 3, p. 17 – 40, set./dez. 2010. Disponível em: <https://bit.ly/3nHOICS>. Acesso em: 28 jun. 2021.

VESCOVI, Vinicius *et al.* Lipase-catalyzed production of biodiesel by hydrolysis of waste cooking oil followed by esterification of free fatty acids. **JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 93, n. 12, p. 1615–1624, set. 2016. DOI: 10.1007/s11746-016-2901-y. Disponível em: <https://bit.ly/3Eejbo>. Acesso em: 10 ago. 2021

WANCURA, João H. C. *et al.* Semi-continuous production of biodiesel on pilot scale via enzymatic hydroesterification of waste material: process and economics considerations. **Journal of Cleaner Production**, v. 285, out. 2021. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.124838. Disponível em: <https://bit.ly/3kcCtfJ>. Acesso em: 10 ago. 2021

WEB OF SCIENCE. **Resultado da busca**. [S.l.]: Web of Science, 2021. Disponível em: <https://bit.ly/3DWEhRM>. Acesso em: 6 ago. 2021.

ZENEVICZ, Mara Cristina P. *et al.* A two-step enzymatic strategy to produce ethyl esters using frying oil as substrate. **Industrial Crops and Products**, v. 108, p. 52–55, jun. 2017. DOI: 10.1016/j.indcrop.2017.06.018. Disponível em: <https://bit.ly/3tHO9Ks>. Acesso em: 10 ago. 2021.

ANEXO A – ARTIGO COMPLETO

PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA HIDROESTERIFICAÇÃO: UMA REVISÃO SISTEMÁTICA PRODUCTION OF BIODIESEL VIA HISROESTERIFICATION: A SYSTEMATIC REVIEW

Ingrid Augusto Caneca da Silva*

Luciano Vieceli Taveira **

RESUMO

Atualmente, a produção de biodiesel é realizada predominantemente pela reação de transesterificação via catálise alcalina, porém essa reação de equilíbrio apresenta alguns problemas, como o uso somente de matéria-prima de qualidade, tendo a necessidade de um pré-tratamento antes da reação principal, se não estiver dentro dos parâmetros necessários, há a ocorrência de reações paralelas, como a saponificação, trazendo diversos prejuízos financeiros e acarretando a elevação do preço final do biocombustível. Em vista disso, vem se desenvolvendo novas tecnologias de produção, onde há a possibilidade de utilização de matéria-prima de baixa qualidade, como os óleos e gorduras residuais, sem a necessidade de uma etapa de tratamento anterior à reação principal, exemplo disso é a rota de produção via hidroesterificação. Dessa forma, o objetivo deste trabalho é a realização de uma revisão sistemática da literatura sobre a produção de biodiesel via hidroesterificação, utilizando óleos residuais urbanos como matéria-prima. A metodologia utilizada foi baseada em filtros de seleção, apenas em artigos científicos em português e inglês, nas bases de dados da Scopus e da Web of Science. Como resultado, 33 artigos foram obtidos, todos em inglês, dos quais 6 passaram por todos os filtros de seleção e 1 foi selecionado à parte, a fim de agregar conhecimento sobre o assunto. Pode-se observar que mais de 85% dos artigos selecionados são de origem nacional, demonstrando, dessa forma, o pioneirismo da produção científica brasileira sobre o assunto e que a lipase foi a mais utilizada como catalisador (biocatálise) para a produção do biodiesel pelo processo de hidroesterificação.

Palavras-Chaves: Biodiesel. Hidroesterificação. Óleo residual urbano. Revisão sistemática.

ABSTRACT

Currently the production of biodiesel is carried out predominantly by the transesterification reaction via alkaline catalysis, but this equilibrium reaction presents some problems such as the use of only high quality raw material, requiring a pre-treatment before the main reaction if it is not within the required parameters and the occurrence of parallel reactions such as saponification, which cause several financial losses and lead to an increase in the final price of the biofuel. Therefore, new production technologies have been developed, enabling the use of low quality raw material such as residual oils and fats, without the need for a treatment step prior to the main reaction, e.g., production route via hydroesterification. Thus, the aim of this work is to carry out a systematic review of the literature on the production of biodiesel

* Discente – Bacharel em Engenharia de Energia Campus Bagé – Universidade Federal do Pampa.

E-mail: ingridcaneca@hotmail.com

**Docente – Campus Bagé – Universidade Federal do Pampa. E-mail:

lucianotaveira@unipampa.edu.br

by hydroesterification using urban waste oils as raw material. The applied methodology was based on a selection filter restricted to scientific articles in Portuguese and English, in the Scopus and Web of Science databases. As a result, 33 articles were obtained, all in English, of which 6 went through all selection filters and 1 was selected separately, in order to add knowledge on the subject. It can be observed that more than 85% of the selected articles are of national origin, thus demonstrating the pioneering Brazilian scientific production on the subject and that the lipase was the most used as a catalyst (biocatalysis) for the biodiesel production via hydroesterification process.

Keywords: Biodiesel. Hydroesterification. Urban waste oil. Systematic review.

1 INTRODUÇÃO

O uso de combustíveis fósseis ainda é predominante nos dias atuais, mesmo sendo oriundo de fonte não-renovável (esgotável) de energia, acarretando assim diversos impactos ambientais, como o efeito estufa, que já vem causando mudanças drásticas nas temperaturas em todo o globo terrestre, como inundações em regiões antes povoadas, devido ao derretimento das calotas polares, e secas em regiões que eram repletas de rios e natureza, trazendo prejuízos tanto à fauna como à flora de todas as regiões, afetando a todos que vivem no planeta.

Muitas são as tendências mundiais para combater a poluição ambiental, principalmente pelo uso de combustíveis fósseis. Acordos internacionais, como o Acordo de Paris, sobre a redução da liberação de gases do efeito estufa fizeram com que os países participantes invistam em combustíveis “limpos”, como é o caso dos biocombustíveis; porém esse não é o único problema.

Com o avanço acelerado da modernização das cidades e também da industrialização, outras formas de poluição vêm ganhando grande destaque, como a contaminação de rios/bacias/lençóis freáticos por resíduos gerados pelas mesmas.

Há um grande incentivo da reutilização dos resíduos, isto é, os tornar novamente rentáveis, economicamente e ambientalmente. Esse fato levou ao desenvolvimento de novas tecnologias para produção de biocombustíveis, como as de segunda geração, que podem utilizar matéria-prima de baixa qualidade, os quais tem sido cada vez mais estudados.

Uma alternativa plausível de viabilizar a produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras residuais (OGRs), que são matérias-primas de baixa qualidade, é o processo de hidroesterificação; onde toda matéria-prima é transformada em biodiesel, independente do índice de acidez e da umidade. Esse processo possui esse grande diferencial se comparado com os processos convencionais, como a transesterificação (ENCARNAÇÃO, 2008; SANTOS, 2016).

Essa metodologia de produção realiza duas reações, a hidrólise e em seguida a esterificação; a hidrólise, que consiste em uma reação química entre a água e o OGRs (mono-, di-, e triacilgliceróis), tendo como produto ácidos graxos livres e glicerol de alta grau de pureza; a esterificação consiste em esterificar os ácidos graxos gerados na hidrólise, na presença de um álcool (metanol ou etanol) junto com um catalisador ácido, resultando no éster metílico ou etílico (biodiesel), dependendo do álcool utilizado (SANTOS, 2016).

Em vista disso, para um melhor entendimento e verificação das tecnologias atuais e em desenvolvimento, uma revisão sistemática seria interessante e de certo modo necessária, para assim aperfeiçoar ou até mesmo desenvolver uma

metodologia que consiga obter melhores rendimentos, atrelada sempre às questões econômicas e ambientais.

Desse modo, o presente trabalho apresenta, como objetivo geral, a realização de uma revisão sistemática sobre a produção de biodiesel via hidroesterificação, utilizando matérias-primas residuais urbanas. Como objetivo específico, busca a verificação do andamento das pesquisas utilizando óleo residual urbano e as metodologias utilizadas, determinando assim as tendências de produção de biodiesel via hidroesterificação, bem como possíveis alternativas que tornem os processos mais eficientes.

2 METODOLOGIA

O presente trabalho é caracterizado como uma pesquisa com base nos procedimentos técnicos do tipo bibliográfico, visto que o mesmo utilizará ferramentas de pesquisa, como Strings de busca, critérios de inclusão e exclusão, busca por bases entre outros, conforme descrito posteriormente.

Para o desenvolvimento, utilizará a método de pesquisa de revisão sistemática RBS Roadmap (Revisão Bibliográfica Sistemática Roadmap) proposto por Conforto, Amaral e Silva (2011) e adaptado pela autora, onde se propõe um roteiro de pesquisa-ação dividido em três etapas: entrada, processamento e saída; essas etapas são análogas aos estudos iniciais sobre os sistemas de controle eletrônico.

Primeiramente é definido o assunto, como a entrada de dado para o início da revisão bibliográfica sistemática da literatura; em seguida, a definição das ferramentas de busca, como os operadores lógicos, denominadas strings de busca, critérios de seleção/exclusão, etc. Mas antes da definição dessas fases, fez-se uma pesquisa rápida pelo assunto para se identificar padrões, como as palavras-chaves mais utilizadas, para assim direcionar os estudos (CONFORTO; AMARAL; SILVA, 2011).

Tabela 1 – Entrada

(continuação)

Entrada	
Fases	Descrição
1.1 Problema	<ul style="list-style-type: none"> Identificação dos andamentos das pesquisas sobre produção de biodiesel via hidroesterificação.
1.2 Objetivo	<ul style="list-style-type: none"> Identificar as metodologias empregadas; Identificar os trabalhos mais citados; e Identificar o país de origem.
1.3 Fontes Primárias	<ul style="list-style-type: none"> <i>Web of Science</i>; e <i>Scopus</i>.

Tabela 1 – Entrada

		(conclusão)
1.4 Strings de busca		<ul style="list-style-type: none"> • Definido a partir de uma revisão prévia da literatura simples não sistemática para identificar as palavras-chaves mais utilizadas pelo tema; <ul style="list-style-type: none"> ○ Palavras-chaves: Hidroesterificação (<i>Hydroesterification</i>, em inglês) e Biodiesel; ○ <i>String</i> utilizada: <i>AND</i>.
1.5 Critérios de inclusão/exclusão		<ul style="list-style-type: none"> • Período de 2011 a 2021 (até 06 de agosto); • Idioma: português e inglês; • Artigos completos publicados em periódicos; e • Pesquisas com ênfase na descrição da metodologia aplicada e utilizando matéria-prima de baixa qualidade.
1.6 Cronograma		<ul style="list-style-type: none"> • Entrada: julho de 2021; • Processo: agosto de 2021; e • Saída: setembro de 2021.

Fonte: Autora (2021). Adaptado de Conforto; Amaral; Silva (2011).

Após a definição das fases da etapa de entrada da pesquisa, segue a etapa do processamento. Nesta etapa inicia-se o processo de busca dos artigos completos, conforme a Tabela 2. O processo de busca e análise dos artigos nas bases já definidas devem ser muito bem definidos e seguidos rigorosamente (CONFORTO; AMARAL; SILVA, 2011).

Tabela 2 – Processamento

Processamento	
Filtros	Descrição
2.1 Filtro 0	<ul style="list-style-type: none"> • Utilização das <i>Strings</i> de busca e critérios de inclusão/exclusão.
2.2 Filtro 1	<ul style="list-style-type: none"> • Leitura do título, palavras-chaves e resumos dos resultados anteriores, mantendo aqueles que se enquadram no objetivo da pesquisa e excluindo os demais.
2.3 Filtro 2	<ul style="list-style-type: none"> • Leitura título, palavras-chaves, resumo, introdução e conclusão, mantendo aqueles que se enquadram no objetivo da pesquisa e excluindo os demais.
2.4 Filtro 3	<ul style="list-style-type: none"> • Leitura completa do artigo, mantendo aqueles que se enquadram no objetivo da pesquisa e excluindo os demais.

Fonte: Autora (2021). Adaptado de Conforto; Amaral; Silva (2011).

A última etapa do RBS Roadmap consiste no arquivamento e organização dos artigos selecionados através dos filtros utilizados na etapa anterior. Os artigos selecionados serão organizados pelas seguintes informações: base, número de citação, matéria-prima, etapa hidrólise e esterificação, país de origem, entre outras.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Resultados

Com a aplicação das Strings de busca e critérios de inclusão/exclusão nas bases selecionadas observou-se que ao utilizar as palavras-chaves em português nenhum resultado foi encontrado. Em inglês, obtêm-se na base Scopus e Web of Science cerca de 52 artigos no total, sendo 22 na Scopus e 30 na Web of Science; nesses artigos observou-se 19 duplicidades entre as duas bases de busca. Com a eliminação das duplicidades, o novo total de artigos resultante foi de 33. A partir desse resultado, aplicou-se o filtro 1, para a seleção dos artigos desejáveis para a pesquisa.

O filtro 1 é a leitura do título, palavras-chaves e resumo. A partir disso, verificou-se se o artigo realmente se enquadrava na produção de biodiesel a partir de matérias-primas residuais urbanas (óleos). Como resultado, foram obtidos 7 artigos dentro dos parâmetros citados na metodologia. Sendo assim, é possível prosseguir para o próximo filtro.

O filtro 2 é a leitura do título, palavras-chaves, resumo, introdução e conclusão. Com isso, os mesmos 7 artigos do filtro 1 permaneceram nos parâmetros propostos. Com isso, eles seguem para o último filtro.

O filtro 3 é a leitura completa do artigo. Desse modo é possível verificar todos os detalhes sobre cada artigo aqui analisado. Como resultado, foram selecionados 6 artigos para ser levado à próxima etapa, sendo está a discussão dos mesmos. Contudo, apesar de não se encaixar com o objetivo central da pesquisa, um artigo em particular será incluindo, a fim de agregar conteúdo referente ao objetivo deste trabalho, totalizando 7 artigos a serem discutidos, dando ênfase na metodologia de produção dos ésteres.

3.2 Discussão

O predomínio brasileiro na produção de pesquisa na rede internacional científica se destacou com cerca de 85 % dos artigos selecionados, tornando-se o pioneiro em pesquisa relacionada à produção de biodiesel via hidroesterificação utilizando matéria-prima residual urbana.

Sobre os tipos de catálises utilizado em cada etapa da produção do biodiesel, na hidrólise a enzimática foi a mais utilizados, com cerca de 71% dos trabalhos, a heterogênea e o estado crítico da água com 14%. Na etapa da esterificação, 57% utilizaram a enzimática, 14% a heterogênea e 14% o estado crítico e ácida. Isso demonstra que a utilização de lipases como catalisadores está sendo muito pesquisada, devido aos avanços tecnológicos que diminuiram o seu preço, a ausência da reação de saponificação e possibilidade de reutilização com poucas perdas da eficiência do processo, quando a lipase é imobilizada. Na Tabela 3, está disposto a metodologia aplicada nos artigos completos.

Tabela 3 – Resultado da revisão sistemática

(continuação)

Base	Nº de Citação	Matéria-prima	Etapa Hidrólise				Etapa Esterificação					Referência	Ano	País
			Catálise e concentração	Razão óleo e solução aquosa	Temperatura, tempo de reação, velocidade de rotação/agitação	Conversão *(%)	Catálise e concentração	Álcool	Razão molar óleo hidrolisado e álcool	Temperatura, tempo de reação, velocidade de rotação/agitação	Conversão*(%)			
Scopus	22	Resíduo de óleo de cozinha	Lipase <i>T. lanuginosus</i> imobilizada (TLL) razão enzima/meio de reação of 1:100, p/v (peso/volume)	1:4, v/v (volume/volume)	30 °C 24 h 300 rpm	quase 90 % de conversão após 9 h 94% após 12 h cerca de 100 % após 24 h	Lipase <i>C. antarctica</i> type B imobilizada (CALB) 10% em peso enzima/ óleo hidrolisado	Etanol anidro	Óleo: álcool 1:7	40 °C 12 h agitação não especificado	cerca de 90 % após 6 h	Vescovi, V. <i>et al.</i>	2016	Brasil
Scopus	8	Resíduo de óleo de cozinha	Água subcrítica	Água: óleo (molar) 100:1	250 °C 2h (120 minutos) 700 rpm	Análises indicam altos rendimentos 95% de ácido graxo livre (em peso)	Ácido sulfúrico 1% p/p (peso/peso de ácido graxo livre)	Metanol	Ácidos graxos livres: metanol 1:3	65°C 1h rotação não informada	98.5%	dos Santos, L. K. <i>et al.</i>	2017	Brasil
Scopus	6	Resíduos de óleo de cozinha e outros óleos	Zeólita H-BEA (SAR = 12.5)	Óleo: água 1:3 v/v (volume/volume)	100° C 3h 250 rpm	aprox. 35 %	Zeólita H-Y (SAR = 6)	Metanol	Ácido graxo: metanol 1:3	66°C 2h 250 rpm	aprox. =>75%	Mowla, O.; Kennedy, E.; Stockenhuber, M.	2018	Austrália

Tabela 3 – Resultado da revisão sistemática

(conclusão)

Scopus	2	Resíduos de óleo de soja na cozinha (WCO)	GCL-1 (extrato bruto), produzido por fermentação submersa 4,85 U / grama de reação da mistura	WCO de 44,1% Água de 55,9% (aprox.)	40° C 80 minutos 900 rpm	100%	Lipase <i>Pseudomonas fluorescens</i> (PFL), imobilizado em estireno-divinilbenzeno (SDB) via adsorção física 15% massa/volume	Etanol anidro	Ácidos graxos livres: etanol 1:1,5	40°C 12h 200 rpm	94.1 ± 0.5%	Costa, M. J. <i>et al.</i>	2020	Brasil
Scopus	1	Resíduos de óleo de cozinha	Lipase Eversa® Transform 2.0 0,5% em peso de lipase foi adicionado	2,0% em peso de água Metanol foi adicionado metanol: óleo 4,5:1	40°C 4h 1700 rpm	Não analisou	Lipase Eversa® Transform 2.0 0,2% em peso de lipase foi adicionado	Metanol	Óleo: metanol 1:1,8 40% em t = 0 h, 30% em t = 0,75 h e 30% em t = 1,5 h Adição de água 2,0% em peso de água	40°C 4h 1700 rpm	96.2%	Wancura, J. H. C. <i>et al.</i>	2021	Brasil
Web of Science	12	Óleo de soja refinado e Óleo de fritura	Lipase Lipozyme TL IM 10% em peso em relação ao peso total do substrato	Óleo: água 1:20 molar	40°C 2h 300 rpm Potência do ultrassom 132 W (100%)	61 % em peso	Lipase Novozym 435 10 g	Etanol (Alcool Etílico)	Óleo: etanol 1:6	65°C 9 minutos e 170 minutos Não mencionou a velocidade	9 minutos = 79% 170 minutos = 68%	Zenevíc, M. C. P. <i>et al.</i>	2017	Brasil
Web of Science	8	Óleo usado	Água subcrítica	Óleo: água 1:1 50% de n-hexano (em relação à massa de óleo)	320 °C 12 minutos Pressão fixa de 15 Mpa	91.68 ± 0.08%	Supercrítica	Etanol	Ácido graxo: etanol 1:15	300 °C 20 minutos Pressão fixa de 15 Mpa	73.91 ± 0.13%	Fonseca, J. M. <i>et al.</i>	2018	Brasil

Fonte: Autora (2021).

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os artigos discutidos neste trabalho trouxeram uma nova perspectiva da utilização de matéria-prima de baixa qualidade e o uso de duas etapas (hidrólise e esterificação) como solução para a não necessidade de pré-tratamento da matéria-prima, além de produzir um glicerol com um valor de mercado muito mais elevado do que obtido pela transesterificação, por ser mais puro.

Pode-se constatar que há uma grande pesquisa no uso de biocatalisadores (lipases) para esse tipo de via de produção de ésteres, sendo que a principal vantagem é a não ocorrência da reação de saponificação, visto que essa é uma reação paralela que ocorre na reação de transesterificação (a mais utilizada para produção de biodiesel) se não houver um pré-tratamento adequado da matéria-prima utilizada, trazendo prejuízo na cadeia produtiva.

Dos artigos analisados, três estudaram e analisaram os parâmetros e sua influência nas reações, principalmente na hidrólise (dois trabalhos na hidrólise e um nas duas etapas), melhorando a eficiência dessa rota de produção. Dois trabalhos apresentaram um levantamento econômico da implementação utilizando a hidroesterificação, sendo que todos concluíram que há uma economia monetária com a sua utilização, em comparação com a transesterificação.

Este trabalho demonstrou a grande importância de um estudo mais profundo e sistemático da literatura, visando explorar quais os estudos que mais estão sendo elaborados, o porquê, e possibilitando uma nova “porta” da pesquisa ainda não abordada.

Visto isso, uma sugestão de trabalhos futuros seria um estudo mais aprofundado sobre as lipases, tanto líquidas quanto imobilizadas (sólidas), listando suas características, assim como determinar qual o melhor para cada tipo de reação, observando que nenhum trabalho utilizou a mesma lipase na etapa de hidrólise e esterificação. Outra sugestão seria um estudo sobre quando é melhor utilizar a lipase líquida e a sólida, sendo que a primeira é economicamente mais viável que a segunda, porém a segunda tem a vantagem de poder ser reutilizada na produção.

REFERÊNCIAS

CONFORTO, Edivaldo Carlos; AMARAL, Daniel Capaldo; SILVA, Sérgio Luis Da. Roteiro para revisão bibliográfica sistemática: aplicação no desenvolvimento de produtos e gerenciamento de projetos. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO DE DESENVOLVIMENTO DE PRODUTO – CBGDP, 8., 2011, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre, RS, 2012. Disponível em: <https://bit.ly/3zVtpRN>. Acesso em: 20 jul. 2021.

COSTA, Matheus J *et al.* Enzymatic biodiesel production by hydroesterification using waste cooking oil as feedstock. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 157, set. 2020. DOI: 10.1016/j.cep.2020.108131. Disponível em: <https://bit.ly/3Aq9fPS>. Acesso em: 10 ago. 2021

DOS SANTOS, Leticia Karen *et al.* Experimental factorial design on hydroesterification of waste cooking oil by subcritical conditions for biodiesel production. **Renewable Energy**, v. 114, p. 574–580, jul. 2017. DOI: 10.1016/j.renene.2017.07.066. Disponível em: <https://bit.ly/3974rTN>. Acesso em: 10 ago. 2021

ENCARNAÇÃO, Ana Paula Gama. **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica**. 2008. 144 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <https://bit.ly/39dGDgM>. Acesso em: 22 jul. 2021.

FONSECA, Jhessica Marchini *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, n. 4, p. 4988–4996, jul. 2018. DOI: 10.1016/j.jece.2018.07.044. Disponível em: <https://bit.ly/3EuBnEj>. Acesso em: 10 ago. 2021

MOWLA, Omid; KENNEDY, Eric; STOCKENHUBER, Michael. Hydroesterification of bio-oils over HZSM-5, BETA and Y zeolites. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 20, n. 4, p. 727–738, set. 2018. DOI: 10.1007/s10098-017-1423-0. Disponível em: <https://bit.ly/3AdUQGL>. Acesso em: 10 ago. 2021

SANTOS, Letícia Karen Dos. **Avaliação da aplicação do processo de hidroesterificação na produção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixa qualidade**. 2016. 136 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Câmpus de Araraquara, Araraquara, 2016. Disponível em: <https://bit.ly/39ogBb7>. Acesso em: 3 jul. 2021.

VESCOVI, Vinicius *et al.* Lipase-catalyzed production of biodiesel by hydrolysis of waste cooking oil followed by esterification of free fatty acids. **JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 93, n. 12, p. 1615–1624, set. 2016. DOI: 10.1007/s11746-016-2901-y. Disponível em: <https://bit.ly/3Ejejbo>. Acesso em: 10 ago. 2021

WANCURA, João H. C. *et al.* Semi-continuous production of biodiesel on pilot scale via enzymatic hydroesterification of waste material: process and economics considerations. **Journal of Cleaner Production**, v. 285, out. 2021. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.124838. Disponível em: <https://bit.ly/3kcCtfJ>. Acesso em: 10 ago. 2021

ZENEVICZ, Mara Cristina P. *et al.* A two-step enzymatic strategy to produce ethyl esters using frying oil as substrate. **Industrial Crops and Products**, v. 108, p. 52–55, jun. 2017. DOI: 10.1016/j.indcrop.2017.06.018. Disponível em: <https://bit.ly/3tHO9Ks>. Acesso em: 10 ago. 2021.