

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de P&D em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Discussão de Aspectos Ambientais Relacionados à Etapa de Produção de Biodiesel através das Vias Metélica-Alcalina e Etélica-Enzimática

AUTORES:

Marcia de Mello, André Young, Hugo Villardi, Fernando Pessoa, Andrea Salgado

INSTITUIÇÃO:

Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 9º PDPETRO.

DISCUSSÃO DE ASPECTOS AMBIENTAIS RELACIONADOS À ETAPA DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL ATRAVÉS DAS VIAS METÁLICA-ALCALINA E ETÍLICA-ENZIMÁTICA

Abstract

In this work, two different approaches were selected as to proceed a comparative environmental impact analysis between two biodiesel production technologies: the homogeneous alkaline catalysis (catalyst: sodium hydroxide), for methylic biodiesel production, and the enzymatic catalysis (catalyst: lipase), for ethylic biodiesel production. This is a short and translated version of our recently published paper “Biodiesel production by the methylic-alkaline and ethylic-enzymatic routes: discussion of some environmental aspects”, at Journal of Cleaner Production, v. 144, p. 347-357 (2017), with additional comments. The study involves biodiesel production simulation in the software Aspen HYSYS, which objective was the rigorous computation of mass and energy balances in the processes, and analysis of the environmental impacts observed in each case by means of the so-called 12 Principles of Green Chemistry and the calculation of some sustainability metrics. Results clearly indicate the superior environmental performance of the enzymatic technology against the traditional route and the advantages of ethanol utilization in the fuel formation, instead of methanol. This work contributes to a better visualization of the environmental aspects involved in the biodiesel production step and serves as a justification for the adoption of more sustainable measures at this specific stage of the production chain.

Keywords: Biodiesel, Green Chemistry, Sustainability metrics

Introdução

O biodiesel é um combustível biodegradável constituído por uma mistura de alquil-ésteres de ácidos graxos, que pode ser produzido a partir de matérias-primas como óleos vegetais, gorduras animais e óleos residuais. Este biocombustível pode ser produzido por meio de vários processos, dentre os quais pode-se citar hidrólise seguida de esterificação (hidroesterificação), esterificação e transesterificação, entre outros (YOUNG et al., 2015a). As rotas de produção são baseadas em reações catalíticas homogêneas com catalisadores ácidos ou alcalinos (YOUNG et al., 2015b,c), heterogêneas com catalisadores químicos ou bioquímicos (enzimas), ou mesmo na ausência de meios catalíticos, na presença de condições supercríticas (YOUNG et al., 2015a).

A principal rota de produção utilizada atualmente se baseia no uso da reação de transesterificação em presença de catalisador alcalino e de um álcool de cadeia curta, em geral metanol (YOUNG et al., 2015b,c). No entanto, na busca por soluções mais econômicas e sustentáveis, há uma evidente tendência na literatura científica pela busca de processos que façam uso de catalisadores heterogêneos. Em especial, e já com aplicação industrial, destaca-se a catálise enzimática, onde lipases são usadas como catalisadores da transesterificação. Dentre as vantagens da produção de biodiesel com lipases pode-se citar as condições mais brandas de reação, o menor custo de capital envolvido, a menor geração de efluentes, entre outras. O grande obstáculo para a implementação definitiva da tecnologia enzimática a nível industrial, no entanto, é o elevado preço do catalisador (YOUNG, 2015a).

Outro aspecto interessante do ponto de vista ambiental seria a substituição do metanol, normalmente originado de fontes fósseis, por etanol, que normalmente provém de fontes renováveis. Essa é uma alternativa particularmente interessante para países produtores de etanol, como Brasil e Estados Unidos.

O objetivo deste trabalho é avaliar o impacto ambiental da produção de biodiesel de soja pela rota metílica alcalina, que é a via mais comum de produção, e pela rota etílica enzimática, que é uma tecnologia emergente e promissora. A avaliação foi feita com o auxílio de duas ferramentas: os 12 Princípios da Química Verde (ANASTAS e WARNER, 1998) e a avaliação de algumas métricas de sustentabilidade (JENSEN et al, 2003). Esse trabalho é uma versão reduzida e traduzida de um artigo recentemente publicado por nosso grupo de pesquisa (MELLO et al., 2017), com alguns comentários adicionais.

Metodologia

A simulação da produção de biodiesel foi realizada no software Aspen HYSYS (Aspentech Inc.). O fluxograma relativo à produção de biodiesel pela rota metílica alcalina pode ser visto na Figura 1. O fluxograma relativo à produção de biodiesel pela rota etílica enzimática pode ser visto na Figura 2. Os detalhes acerca das simulações podem ser consultados no artigo (MELLO et al., 2017).

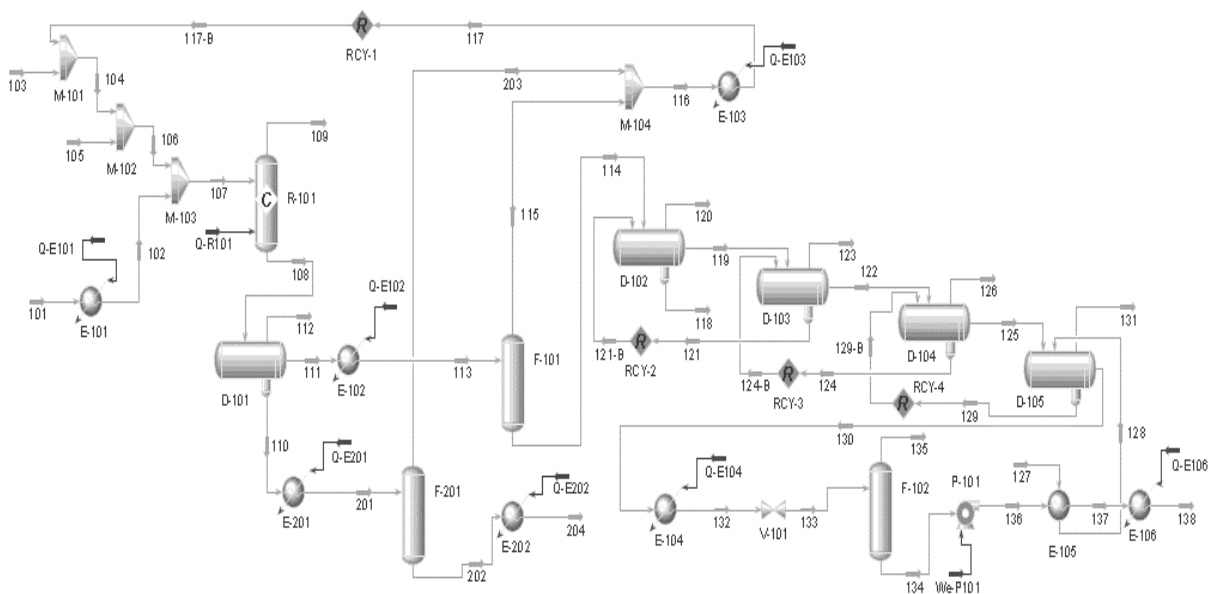


Figura 1 - Fluxograma da rota metílica alcalina, em Aspen HYSYS

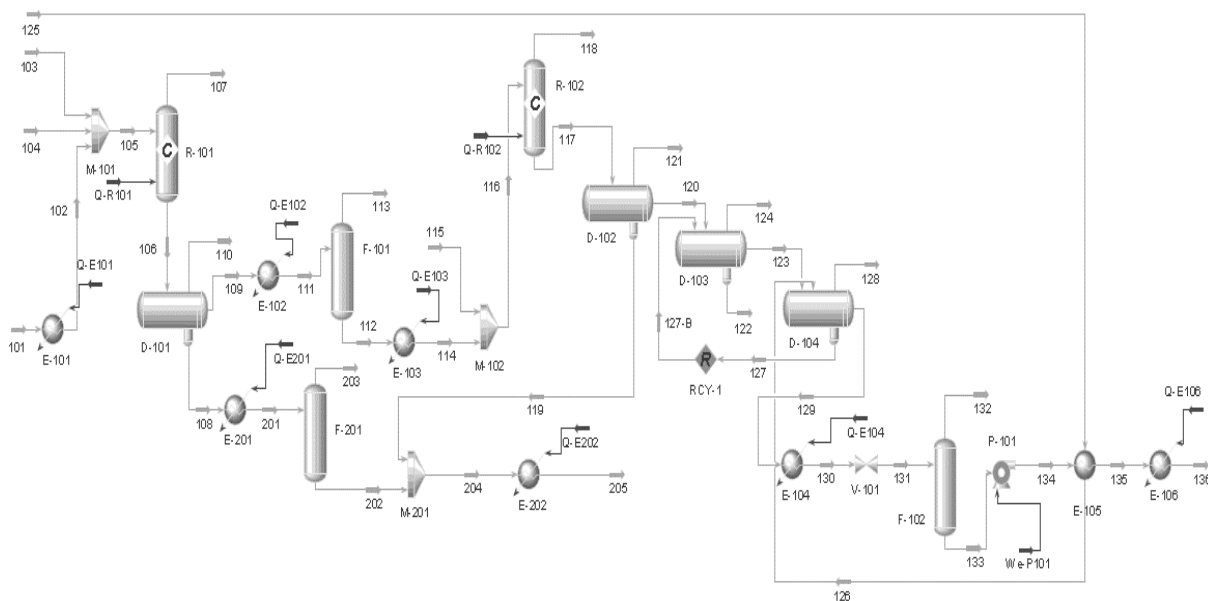


Figura 2 - Fluxograma da rota etílica enzimática, em Aspen HYSYS

Define-se os 12 Princípios da Química Verde como um grupo de critérios que devem ser seguidos para se garantir avanços e desenvolvimento na busca por soluções técnicas sustentáveis na indústria (ANASTAS e WARNER, 1998). As duas rotas de produção de biodiesel foram comparadas com base em cada um dos 12 Princípios da Química Verde. A partir da observação destes princípios, pode-se determinar quais os “gargalos” envolvidos nos processos e qual a rota que causa maior impacto ao meio ambiente. Por sua vez, métricas de sustentabilidade são capazes de indicar o quanto uma rota consome de energia e em qual proporção esta é proveniente de fontes renováveis. Adicionalmente, é possível verificar o total de matéria-prima consumida, qual a porcentagem de substâncias perigosas e qual o volume de material reciclado. Neste trabalho, foram analisadas algumas métricas de sustentabilidade relacionadas ao consumo de matéria-prima, energia e água (JENSEN et al., 2003).

Resultados e Discussão

Princípio 1: Prevenção

No passado, havia um entendimento de que controlar e tratar os resíduos após sua formação era uma solução ambientalmente correta. Hoje, com a aplicação da química verde e a crescente preocupação ambiental, verifica-se uma nova filosofia trazida por este princípio: evitar a formação de resíduos é menos dispendioso do que tratar os resíduos de um processo pré-existente.

Este princípio mostra a importância de se considerar as reduções na geração de resíduos já na fase de projeto a fim de que os investimentos sejam, desde o início, direcionados à aplicação de tecnologias mais limpas e mais eficientes. Quanto maior a quantidade de resíduo gerado e quanto mais poluente for este resíduo, maiores os volumes a serem tratados, mais complexos serão os tratamentos e, conseqüentemente, pior será o atendimento a este princípio.

Apesar do maior número de efluentes, a rota enzimática gera menor quantidade de resíduo por quilograma de biodiesel produzido do que a rota alcalina. Verifica-se ainda que as correntes residuais provenientes da rota alcalina se apresentam mais diluídas, enquanto as correntes da rota enzimática apresentam maiores quantidades de contaminantes. Isto ocorre em função da maior quantidade de água existente no resíduo da rota alcalina. Do total dos resíduos gerados nas rotas alcalina e enzimática, têm-se 94,6 % e 61,4 % de água, respectivamente. Outro ponto a se destacar é o fato de a rota metílica alcalina apresentar eliminação contínua do catalisador (NaOH) como efluente, enquanto na rota etílica enzimática a utilização do catalisador em leito fixo possibilita sua reutilização repetidas vezes (WATANABE et al., 2000).

Princípio 2: Economia de Átomos

O processo pode ser considerado mais eficiente quanto maior for a incorporação dos reagentes para a formação do produto final e, conseqüentemente, quanto menor a quantidade de efluentes gerados. Isso pode ser determinado por meio da razão entre a soma das massas de todas as substâncias secundárias, como reagentes não convertidos e solventes (exceto água), e a massa do produto principal, que pode ser vista na Tabela 1. A rota alcalina apresenta a maior razão de resíduos por kg de biodiesel produzido, ou seja, é a via que incorpora a menor quantidade de massa ao produto final (80 %), sendo por isso classificada como “menos verde” com base neste princípio.

Tabela 1 - Economia de átomos

	Rota Alcalina	Rota Enzimática
Correntes Consideradas	108	108 B, 113, 117
Geração de resíduos (kg/h)	245,25	117,97
Produção de biodiesel (kg/h)	984,37	1045,48
Razão	0,25	0,11

Princípio 3: Síntese Química com Menor Toxicidade

A rota enzimática utiliza óleo de soja e álcool etílico anidro como reagentes, além de água e lipase. Os produtos da reação são biodiesel e glicerol. Todas estas substâncias apresentam baixa toxicidade e alto potencial de biodegradabilidade (DEMIRBAS, 2009; VIANA et al., 2012). Por outro lado, a rota alcalina, apesar de também gerar os mesmos produtos a partir de óleo de soja, utiliza o álcool metílico como reagente e o hidróxido de sódio como catalisador. Metanol e hidróxido de sódio são substâncias tóxicas (MALCOLM PIRNIE, 1999).

Princípio 4: Desenvolvimento de Compostos Seguros

Este princípio é complementar ao princípio 3, porém com foco na natureza do produto gerado no processo. Os produtos obtidos em ambas as rotas (i. e., biodiesel e glicerol) são os mesmos e ambos são atóxicos e biodegradáveis (DEMIRBAS, 2009; VIANA et al., 2012)

Princípio 5: Diminuição do Uso de Solventes e Auxiliares

Existem reações que necessitam de grande quantidade de solventes, muitas vezes tóxicos, que acabam sendo destinados como resíduos e indevidamente descartados, causando poluição. Além disso, grandes volumes de resíduo dificultam e encarecem as etapas de tratamento e descarte. Com base neste princípio, o uso de solventes deve ser evitado,

Tanto a rota enzimática como a alcalina utilizam água como solvente na etapa de lavagem. Apesar de ser uma substância atóxica, seria interessante minimizar a utilização deste valioso recurso em processos industriais. A rota alcalina necessita de uma quantidade superior de água na etapa de lavagem (1,56 kg água/kg biodiesel), relacionada à necessidade de remoção do catalisador, enquanto a rota enzimática utiliza bem menos deste recurso (0,25 kg de água/kg biodiesel).

Princípio 6: Eficiência Energética

De acordo com este princípio, transformações à temperatura ambiente e à pressão atmosférica devem ser realizadas, quando possível, em detrimento de condições mais severas. Este conceito se baseia no fato de que condições mais brandas proporcionam maior segurança operacional, bem como menor consumo de energia em equipamentos como bombas, compressores, caldeiras, torres de refrigeração.

Nas duas rotas, considerou-se que todo o processo ocorre em pressões ambientes, exceto a etapa de secagem final, onde há a necessidade de aplicação de vácuo. Quanto às temperaturas envolvidas, tem-se que a reação de transesterificação enzimática ocorre em temperatura mais branda do que a alcalina (30 °C e 60 °C, respectivamente).

Princípio 7: Uso de Substâncias Renováveis

O óleo de soja, matéria-prima presente nas duas rotas em análise, é um insumo agrícola e, portanto, renovável. A diferença entre as rotas está no álcool utilizado. Enquanto a rota enzimática utiliza etanol, que também provém de fontes renováveis, a rota alcalina usa metanol, cuja origem é majoritariamente fóssil.

Princípio 8: Redução do Uso de Derivados

As substâncias citadas neste princípio tendem a dar origem a correntes residuais ou aumentar o volume de correntes que já seriam formadas. Isto pode ocasionar a necessidade de realização de etapas de purificação adicionais e tratamentos para maiores quantidades de resíduos. Não há contaminantes deste tipo em nenhuma das duas tecnologias analisadas.

Princípio 9: Catálise

O uso de catalisadores favorece o desempenho ambiental de um processo, uma vez que permite reações mais rápidas com menor consumo de energia. Quanto mais desenvolvida for a tecnologia do catalisador empregado, mais seletivo este será, o que favorecerá a geração de menores quantidades de correntes residuais. Além disso, catalisadores heterogêneos podem ser mais facilmente separados ao final da reação e até mesmo reutilizados, o que também é uma característica positiva.

Ambas as rotas fazem uso de catalisador. Entretanto, a rota enzimática utiliza lipase imobilizada, um catalisador bioquímico, específico, heterogêneo e reutilizável, enquanto a rota alcalina utiliza o hidróxido de sódio, um catalisador químico, pouco específico, homogêneo e que exige temperaturas maiores de reação.

Princípio 10: Desenvolvimento de Compostos Degradáveis

Biodiesel e glicerol, os dois principais produtos gerados em ambas as rotas, são substâncias com baixa toxicidade e com grande potencial de biodegradabilidade (DEMIRBAS, 2009; VIANA et al., 2012). Vale citar que mesmo as correntes residuais geradas apresentam apenas compostos biodegradáveis, uma vez que todos os compostos envolvidos em ambas as rotas em análise apresentam biodegradabilidade. Até mesmo o metanol, apesar de ser um composto tóxico, é biodegradável (MALCOLM PIRNIE, 1999).

Princípio 11: Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição

Por meio do controle do processo, é possível realizar a detecção de substâncias contaminantes tão logo estas se formem, bem como pode-se realizar o estudo das condições operacionais que evitem degradação e formação de contaminantes adicionais.

Na rota alcalina, em função da presença do catalisador alcalino, deve-se ter um bom controle da acidez do óleo vegetal utilizado como carga. Isto é importante porque o excesso de acidez pode levar à ocorrência de saponificação. O sabão formado, além de ser um contaminante, atua como emulsificante no meio e dificulta a separação dos produtos. Além disso, a presença destes sabões aumenta o consumo do catalisador e a viscosidade do meio, fatores que favorecem a redução do rendimento do processo, bem como o aumento do custo envolvido.

Outro ponto que deve ser considerado é o controle de entrada de água junto ao metanol após a etapa de separação. A presença de água no meio promove a hidrólise do éster formado, o que reduz a formação do produto desejado e aumenta a acidez do meio (os produtos da hidrólise do éster são ácidos graxos e álcool). Pode ser feito ainda o monitoramento do teor de metanol na corrente residual proveniente das etapas de lavagem e de secagem. Uma vez que este álcool possui toxidez elevada, estas correntes precisarão ser tratadas e descartadas adequadamente como resíduo. Outro ponto a se destacar é o controle de vazamento na proximidade do tanque de metanol e de todas as correntes que contenham concentrações elevadas deste álcool. Este monitoramento deve ser feito devido à elevada pressão de vapor desta substância e sua considerável toxicidade.

Uma vez que a rota enzimática requer a adição de água, em um limite mínimo, para potencializar a atuação da enzima, seria oportuno considerar também o controle da quantidade de água que entra na etapa de reação. Na reação enzimática, em função da ausência do meio alcalino, não há a possibilidade de formação de sabões. Contudo, o índice de acidez, bem como o teor alcóolico do meio, devem ser monitorados, pois ambos podem promover a redução da atividade catalítica da enzima (YOUNG et al., 2015a).

Vale ressaltar ainda a importância da realização de um bom controle de temperatura e de pressão em ambas as rotas, dado que as duas operam com álcoois que apresentam baixo ponto de fulgor.

Princípio 12: Química Segura para a Prevenção de Acidentes

Observa-se que, dos componentes utilizados, o metanol é o que apresenta maior grau de toxicidade (MALCOLM PIRNIE, 1999). Adicionalmente, apesar de o biodiesel apresentar um ponto de fulgor variável em função do óleo vegetal de origem, os valores dessa propriedade são geralmente altos, tal como ocorre com o óleo vegetal e o glicerol. Assim, estes componentes não trariam muitas dificuldades em relação ao atendimento deste princípio.

Os álcoois apresentam valores menores de ponto de fulgor e podem ser considerados compostos inflamáveis. Por conta disso, ambas as rotas apresentam alto potencial de explosividade e ocorrência de incêndio. Contudo, o risco associado a segurança na rota alcalina pode ser considerado maior, por demandar mais álcool, por demandar secagem mais rigorosa do álcool e pelo álcool utilizado ser mais tóxico e inflamável.

Métrica E.1 - Taxa Total de Uso de Energia Primária (Importação - Exportação)

Esta métrica tem por objetivo avaliar a importação e a exportação de energia em um processo. Como importação, tem-se a energia adquirida proveniente de fontes externas, como por exemplo combustíveis líquidos, sólidos ou gasosos utilizados para geração de vapor ou na alimentação de fornos, bem como a eletricidade recebida a partir da rede elétrica. Como exportação, entende-se o total de energia que sai do processo, ou seja, toda aquela que é fornecida a agentes externos: energia elétrica, que pode ser comercializada junto à rede elétrica, e vapor ou água aquecida, que podem ser direcionados para uso em outra fábrica ou em outro segmento da mesma planta. Os cálculos considerados neste trabalho consideraram a demanda de energia envolvida em equipamentos como bombas e trocadores de calor. Não foi considerada exportação de energia nestes processos.

Da forma como são apresentados nas Figuras 1 e 2, o total de energia importada é de 939,89 MJ/h no processo alcalino e de 984,79 MJ/h no processo enzimático. O ponto de maior demanda energética em ambas as plantas é a alimentação do vaso de Flash F-102, necessário para a secagem do produto. Nesse ponto, foi pensado um procedimento de integração energética em ambos os processos e o resultado foi a redução da quantidade de energia importada para 723,18 MJ/h para o processo alcalino e 510,17 MJ/h para o processo enzimático. Com estas mudanças, o processo enzimático passa a apresentar uma economia de 29 % de energia em relação ao processo alcalino. Observa-se também que, em ambas as rotas, a participação da eletricidade é pouco significativa em relação à demanda por energia térmica. Portanto, a Métrica E.1 aponta mais uma vantagem da tecnologia enzimática, que apresenta o menor consumo energético desde que sejam pensadas formas inteligentes de se distribuir a energia consumida na planta.

Métrica E.2 - Porcentagem Total da Energia Primária Oriunda de Fontes Renováveis

Por meio dessa métrica é possível avaliar, em cada uma das rotas, a quantidade da energia consumida que é proveniente de origem renovável. De acordo com o Ministério de Minas e Energia, em 2015, 84 % da matriz energética brasileira correspondeu a eletricidade gerada a partir de fontes renováveis (PORTAL BRASIL, 2015). Com relação à energia térmica, considerando que esta seja obtida através de caldeiras operando com diesel, óleo combustível ou gás natural, a fração de energia renovável importada pode ser considerada igual a zero. Aplicando estas considerações aos dados provenientes das simulações observa-se que a fração renovável de toda a energia consumida na rota alcalina é de 0,0061 %, contra 0,0088 % da rota enzimática. Isso significa um acréscimo de 44 %, mas esses valores em termos absolutos são insignificantes.

Métrica E.3 - Taxa Total de Uso de Energia Primária por kg de Produto

Essa métrica tem como objetivo avaliar a relação entre o total de energia consumido pela planta e a quantidade de produto gerado, sendo calculada pela razão entre estas duas quantias. Por meio desta métrica, é possível comparar a demanda de energia pela quantidade de biodiesel produzido em cada uma das rotas analisadas. Para a rota alcalina, isso equivale a 752,26 kJ/kg de biodiesel produzido, enquanto para a rota enzimática a demanda é de 537 kJ/kg de biodiesel, uma economia de 28 %. A melhor performance da tecnologia enzimática é evidente neste caso.

Métrica M.1 - Consumo de Água por Massa de Produto

As simulações mostraram que na rota metálica alcalina o consumo total de água corresponde a 1,56 kg por quilograma de biodiesel produzido, enquanto na rota enzimática esse valor cai para 0,25 kg por quilograma de biodiesel produzido. Desse modo, a rota enzimática é, com grande distância, a rota que apresenta o melhor desempenho ambiental nesse sentido.

Métrica M.2 - Quantidade de Resíduo Gerado por Massa de Produto

De acordo com as simulações, na rota metálica alcalina são gerados cerca de 1,65 kg de resíduos por quilograma de biodiesel produzido, enquanto na rota enzimática esse valor cai para 0,40 kg por quilograma de biodiesel. Mais uma vez, com grande distância, a rota enzimática é a que apresenta o melhor desempenho ambiental.

Métrica M.3 - Massa de Matéria Fresca por Massa de Produto

No processo alcalino, para se produzir 961,27 kg/h de biodiesel, 117,34 kg/h de metanol, 1000 kg/h de triglicerídeos e 10 kg/h de catalisador são necessários, totalizando 1,17 kg de matérias-primas consumidas por quilograma de biodiesel produzido. Na via enzimática, para se produzir 948,43 kg/h de biodiesel, 163,16 kg/h de etanol, 1000 kg/h de triglicerídeos e 40 kg/h de água são necessários, totalizando 1,27 kg de matérias-primas consumidas por quilograma de biodiesel produzido.

Observa-se, portanto, que a rota enzimática, independentemente da presença de água, requer uma maior quantidade (em massa) de matéria-prima para se produzir a mesma quantidade de combustível. Essa diferença está relacionada à quantidade de álcool utilizado e é explicada em função do reciclo existente na rota metálica e na diferença de massas moleculares entre os álcoois utilizados. Neste último caso, mesmo que os dois processos fossem realizados sob condições estequiométricas de entrada de álcool, seria necessário um maior consumo em massa de etanol na via enzimática.

Esse é o único ponto em que esta tecnologia se mostrou desfavorável em relação à via tradicional. Entretanto, é importante ressaltar que isto não é uma característica da via enzimática, mas da produção de biodiesel com etanol e está relacionada também a fatores como rendimento das reações e dificuldades de separação e reciclo (Young, 2015a,b,c). Não é necessário que a via enzimática faça uso de etanol. Esta foi a estratégia adotada neste trabalho com o intuito de agregar as qualidades de um e outro recurso e propiciar a discussão acerca de um maior número de aspectos ambientais.

Conclusões

Na análise baseada nos Princípios da Química Verde nota-se a superioridade da rota etílica enzimática em todos quesitos. Entre as métricas de sustentabilidade analisadas, a rota metálica alcalina apresentou melhor resultado apenas na razão entre a massa de matéria-prima e a quantidade de produto gerado (kg/kg produto), resultado inerente à escolha do álcool. Com base nas métricas referentes ao consumo de energia, após a adoção de um sistema mais eficiente de distribuição energética, a rota enzimática

apresentou melhor desempenho. Por isso ressalta-se a importância de que o aproveitamento energético da unidade de produção de biodiesel seja considerado um parâmetro de aprimoramento contínuo.

Com base nos resultados encontrados, foi constatado que a rota enzimática é a que apresenta o melhor desempenho ambiental. Neste contexto, diante da tendência de que as questões ambientais se tornem sempre mais evidentes e significativas em todo o mundo, deve-se buscar meios de se aumentar a economicidade desta rota, uma vez que atualmente o custo é um dos fatores limitantes para a implantação definitiva desta tecnologia (YOUNG et al., 2015a).

Referências Bibliográficas

ANASTAS, P. T., WARNER, J. C. **Green Chemistry: Theory and Practice**. Oxford University Press, Nova Iorque, Estados Unidos, 1998.

DEMIRBAS, A. Biodegradability of Biodiesel and Petrodiesel Fuels. **Energy Sources**, Part A, v. 31, p. 169–174, 2009.

JENSEN, N., COLL, N., GANI, R. An Integrated Computer Aided System for Generation and Evaluation of Sustainable Process Alternatives. **Clean Technol. Environ. Policies**, v. 5, p. 209–225, 2003.

MALCOLM PIRNIE, Inc. **Evaluation of the Fate and Transport of Methanol in the Environment**. Oakland, Estados Unidos, 1999.

MELLO, M. C. S., YOUNG, A. F., VILLARDI, H. G. D., PESSOA, F. L. P., SALGADO, A. M. Biodiesel production by the methylic-alkaline and ethylic-enzymatic routes: Discussion of some environmental aspects, **J. Clean. Prod.**, v. 144, p. 347–357, 2017.

PORTAL BRASIL. **Energia renovável representa mais de 42 % da matriz energética brasileira**, 2015. <<http://www.brasil.gov.br/meio-ambiente/2015/11/energia-renovavel-representa-mais-de-42-da-matriz-energetica-brasileira>> Acessado em 28/07/2017.

VIANA, M. B., FREITAS, A. V., LEITÃO, R. C., SANTAELLA, S. T. Biodegradability and methane production potential of glycerol generated by biodiesel industry. **Water Sci. Technol.**, v. 66, p. 2217–22, 2012.

WATANABE, Y., SHIMAKA, Y., SUGIHARA, A., NODA, H., FUKUDA, H., TOMINAGA, Y. Continuous production of biodiesel fuel from vegetal oil using immobilized *Candida antarctica* Lipase. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 77, p. 355–360, 2000.

YOUNG, A. F., PESSOA, F. L. P., QUEIROZ, E. M. **Tecnologias de Produção de Biodiesel: Produção em Meio Supercrítico e em Meio Enzimático**. Novas Edições Acadêmicas, 2015a.

YOUNG, A. F., PESSOA, F. L. P., QUEIROZ, E. M. Comparison Between Biodiesel Production from Soybean Oil and Palm Oil with Ethanol: Design and Economic Evaluation. **Chem. Eng. Trans.**, v. 43, p. 325–330, 2015b.

YOUNG, A. F., PESSOA, F. L. P., QUEIROZ, E. M. Design and Economic Evaluation of Alternatives to Effluents Treatment on Biodiesel Production from Soybean Oil and Palm Oil. **Comput. Aided Chem. Eng.**, v. 37, p. 1067–1072, 2015c.