

PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DA TRANSESTERIFICAÇÃO ENZIMÁTICA DE RESÍDUOS OLEOSOS: UMA ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA DE 2001 A 2021**BIODIESEL PRODUCTION FROM ENZYMATIC TRANSESTERIFICATION OF OILY WASTE: A BIBLIOMETRIC ANALYSIS FROM 2001 TO 2021**

Julio Pansiere Zavarise¹
Elder Sfalsim²
Beatriz Guisso Gomes³
Yasmim Pimassoni Sagrillo⁴
Laura Marina Pinotti⁵

Submetido: 09/06/2021 / Aprovado: 28/03/2022 / Publicado: 04/08/2022.

Resumo

O biodiesel é um combustível renovável que tem potencial para substituir o diesel, apesar do seu elevado custo de produção. Para reduzi-lo, o uso de resíduos oleosos (RO) como matéria-prima lipídica é recomendado. A fim de contornar os problemas operacionais na síntese do biodiesel de RO são estudados novos catalisadores. Nesse contexto, as lipases são interessantes por atuarem em condições reacionais brandas e evitarem a saponificação. A fim de identificar tendências e lacunas de pesquisa, uma análise bibliométrica das publicações sobre biodiesel obtido pela transesterificação enzimática de RO foi realizada. Houve dois períodos de crescimento global das publicações (2005–2010 e 2013–2020) e um período de declínio (2011–2012). China, Brasil e Índia foram os países que mais publicaram. O óleo residual de cozinha (ORC) foi o resíduo oleoso mais estudado, enquanto as lipases dos gêneros *Aspergillus* e *Rhizopus* apareceram com maior frequência nas publicações avaliadas. Como tendências, foi possível apontar o uso das lipases de células íntegras livres e imobilizadas, principalmente. Como oportunidades de pesquisa destacou-se a transesterificação enzimática por etanolise de RO, o emprego simultâneo de ORC como fonte de carbono para as fermentações de lipases e como matéria-prima para o biodiesel e o screening por microrganismos promissores.

Palavras-chave: Óleos residuais. Fungos. Enzimas. Catálise. Leveduras.

Abstract

Biodiesel is a renewable fuel that has the potential to replace petroleum diesel despite its high production cost. To reduce it, the use of oily residues (OR) as a lipid raw material is recommended. To circumvent the operational problems of biodiesel synthesis of OR, new catalysts are studied. In this context, lipases are

¹Mestre em Energia pelo Programa de Pós-Graduação em Energia (PGEN) da Universidade Federal do Espírito Santo – *Campus* de São Mateus. Professor substituto do Instituto Federal do Espírito Santo – *Campus* de Nova Venécia. E-mail: juliopz2011@gmail.com.

²Bacharel em Engenharia Química pela Universidade Federal do Espírito Santo – *Campus* de São Mateus. E-mail: eldersfalsim@hotmail.com.

³Graduanda do curso Engenharia Química da Universidade Federal do Espírito Santo – *Campus* de São Mateus. E-mail: beatrizguigo@gmail.com.

⁴Mestranda em Engenharia Ambiental pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA) da Universidade Federal do Espírito Santo – *Campus* de Vitória. E-mail: yasmim.pimassoni@gmail.com.

⁵Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e Professora associada do Departamento de Engenharias e Tecnologia da Universidade Federal do Espírito Santo – *Campus* de São Mateus. E-mail: laura.pinotti@ufes.br.

DOI: <http://dx.doi.org/10.24021/raac.v19i1.6444>

Vol. 19, N. 1 (2022)



interesting catalysts for acting in mild reaction conditions and avoiding saponification. To identify research trends and gaps, a bibliometric analysis of biodiesel publications obtained by enzymatic transesterification of OR was performed. There were two periods of overall publication growth (2005–2010 and 2013–2020) and a period of decline (2011–2012). China, Brazil, and India were the countries that published the most. The waste cooking oil (WCO) was the most studied oily residue, while lipases of the genera *Aspergillus* and *Rhizopus* appeared more frequently in the evaluated publications. As trends, it was possible to point out the use of free and immobilized whole-cell lipases, mainly. As research opportunities, enzymatic transesterification by OR ethanolysis, the simultaneous use of WCO as a carbon source for lipase fermentations and as a raw material for biodiesel and screening by new promising microorganisms, stood out.

Keywords: Residual Oils. Fungi. Enzymes. Catalysis. Yeasts.

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel, definido como uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos, é um combustível obtido de fontes renováveis e pode ser apontado como uma alternativa sustentável ao diesel de petróleo. O custo de fabricação do biodiesel é relativamente alto quando comparado com o diesel, o que representa um grande desafio para sua expansão (TABATABAEI et al., 2019). Ademais, o uso intensivo de óleos vegetais refinados como principal insumo para o biodiesel poderia levar a uma crise no abastecimento de alimentos e induzir desequilíbrio econômico (CANESIN et al., 2014). Logo, avaliar sistematicamente o uso de matérias-primas não-convencionais é de extrema importância para tornar o biodiesel atrativo e competitivo economicamente (AGUIEIRAS et al., 2017; YU et al., 2013).

A produção de biodiesel ocorre tradicionalmente por transesterificação de óleos vegetais, como o óleo de soja, de canola, de girassol e de palma, com catalisadores básicos (DEMIRBAS et al., 2016). O uso de materiais de partida alternativos vem ganhando espaço nas pesquisas, seja pelo uso de óleos não-comestíveis (óleos de mamona, de seringueira e de pinhão-mansão) ou pelo emprego de óleos e gorduras residuais (RASHID et al., 2013; SILVA et al., 2019). Além do baixo custo, o uso de matérias-primas de origem residual tem potencial para amenizar o descarte incorreto desses resíduos no ambiente (OLIVEIRA et al., 2012; PINOTTI et al., 2016).

Dentre as matérias-primas residuais para a produção de biodiesel pode-se citar o uso de óleo de fritura (GUO et al., 2020), de gordura de frango (FOROUTAN et al., 2021), de resíduo da indústria de couro (KESKIN et al., 2020), de gordura suína (HE et al., 2020), de espuma de esgoto (DE OLIVEIRA et al., 2017) e do resíduo de caixa de gordura (PINOTTI et al., 2016).

Os óleos e gorduras residuais possuem elevada concentração de ácidos graxos livres (AGL) (CARDOSO et al., 2019) e quando submetidos a catálise básica com bases fortes (NaOH ou KOH) estão sujeitos à ocorrência da reação de saponificação, o que prejudica o rendimento reacional e dificulta a recuperação do glicerol (DE OLIVEIRA et al., 2017; MANSIR et al., 2018). Para contornar essa dificuldade pode-se utilizar álcoois supercríticos (YULIANA et al., 2020), catálise ácida (KUMAR et al., 2020), pré-tratamento com ácidos e posterior catálise básica (GEBREMARIAM e MARCHETTI, 2018), bem como a catálise enzimática (ZHOU et al., 2021).

A síntese de biodiesel via transesterificação enzimática emprega lipases como catalisador e é promissora, pois apresenta maior facilidade relativa na recuperação de biodiesel e glicerol no final da reação, exige condições operacionais brandas de temperatura e pressão e apresenta atividade de catálise simultânea de triglicerídeos e AGL (HAMA et al., 2018). Por outro lado, apresenta como principal desvantagem o alto custo das lipases (RODRIGUES et al., 2016; YU et al., 2013), relacionado fortemente com a sua fonte de obtenção (MEHTA et al., 2017).



Os fungos filamentosos e as leveduras são especialmente valorizados como fontes de lipases porque as enzimas por eles produzidas normalmente são extracelulares, o que facilita a sua recuperação do meio de fermentação e diminui o custo final (GEOFFRY e ACHUR, 2018; MEHTA et al., 2017). Alguns estudos recentes destacaram a potencialidade de utilização de lipases ligadas ao micélio de fungos filamentosos (LIMA et al., 2019; MAROTTI et al., 2017) e de lipases fúngicas de células íntegras imobilizadas (ANDRADE et al., 2012, 2014; BHARATHI e RAJALAKSHMI, 2019; CARVALHO et al., 2015) na biotransformação de óleos vegetais como estratégias para diminuir o custo global da síntese enzimática de biodiesel.

Diversos estudos já exploraram a transesterificação enzimática de óleos vegetais, contudo não foram encontrados estudos bibliométricos sobre o emprego de lipases de origem fúngica na produção de biodiesel a partir de resíduos oleosos. A fim de acompanhar o avanço das pesquisas nesse contexto, uma análise bibliométrica das publicações foi realizada.

A análise bibliométrica é uma ferramenta de extrema importância para o entendimento do estágio de desenvolvimento de determinado ramo de pesquisa. Consiste na aplicação de ferramentas matemáticas e estatísticas e na realização de análises qualitativas para avaliar e quantificar a tendência de crescimento de um determinado assunto e determinar as características da produção científica em determinado tópico (CATELAN e PINOTTI, 2019; MAO et al., 2018; SÁNCHEZ et al., 2017). Tendo dito isto, o presente estudo objetiva identificar as tendências e oportunidades de pesquisa sobre produção de biodiesel por transesterificação enzimática a partir de resíduos oleosos, com ênfase nas lipases fúngicas. Acredita-se que a existência deste estudo se justifica pela necessidade de suplementar a crescente demanda energética com biocombustíveis produzidos a partir de matérias-primas de origem residual, que são fontes renováveis de energia e diminuem o impacto ambiental causado pela disposição inadequada destes resíduos no ambiente.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia a ser empregada neste estudo para análise bibliométrica das publicações acerca da produção enzimática de biodiesel a partir de resíduos oleosos foi adaptada de Catelan e Pinotti (2019).

O banco de artigos extenso será composto pelos resultados da pesquisa na base de dados *Science Citation Index Expanded* (SCI-EXPANDED) da plataforma *Web of Science* (WoS), desenvolvida e pertencente à *Thomson Reuters Scientific*. Em 01 de Junho de 2021 foram empregados os termos de pesquisa “*biodiesel*”, “*residu**”, “*waste*” e “*lipas**”, com os operadores booleanos “OR” e “AND”. O período de publicação não foi restringido, a fim de incluir todas as publicações relacionadas. Ademais, os resultados foram refinados para selecionar somente artigos originais e os dez artigos com maior número de citações (Tabela 1) foram discutidos quanto a seus conteúdos.

Os gráficos de publicações por ano (Figura 1(a)), de publicações por países (Figura 3) e de áreas do conhecimento da WoS mais produtivas (Figura 4) foram produzidos a partir do banco de artigos extenso. Em seguida, foi inserido um novo termo de pesquisa (“*fung**”), a fim de selecionar artigos relacionados à lipases de origem fúngica (banco de artigos refinado). Para selecionar os trabalhos adequados ao escopo do presente estudo foi realizada a leitura dos resumos. Os artigos selecionados na etapa anterior foram organizados em ordem decrescente de citações (Tabela 2) e avaliados sistematicamente para identificar tendências e oportunidades sobre transesterificação enzimática de RO. Os critérios de inclusão foram: i) a produção de biodiesel a partir de matérias-primas residuais e ii) o emprego de lipases produzidas por fungos (filamentosos ou leveduras) como catalisador.



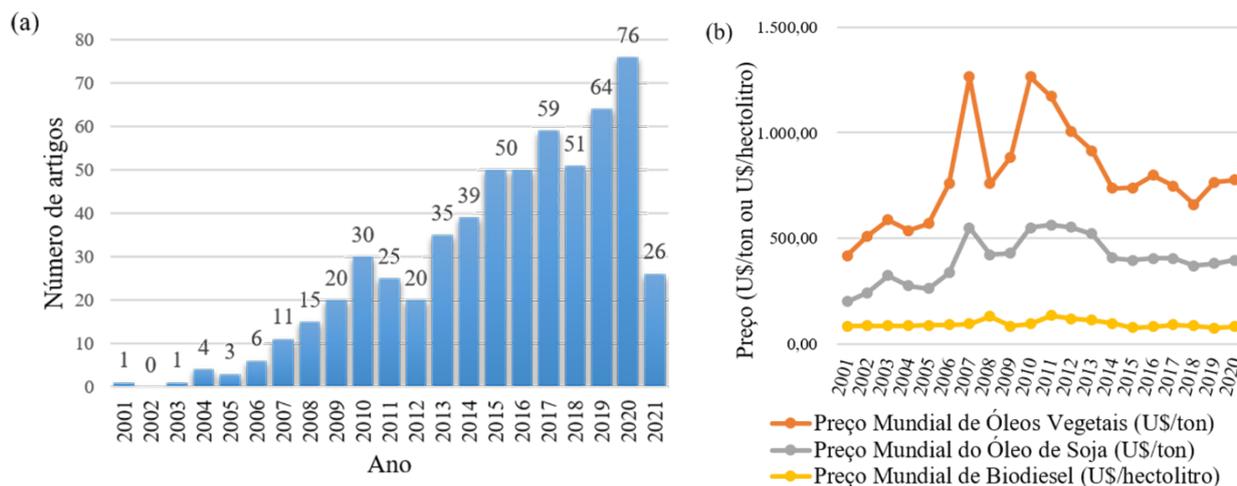
Uma nuvem de palavras (Figura 5), gerada por <https://www.jasondavies.com/wordcloud/>, foi criada para visualizar as palavras-chave usadas com maior frequência nos artigos selecionados, com o intuito de identificar tópicos recorrentes nas publicações.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Bibliometria

A primeira busca na plataforma WoS foi realizada inserindo-se as palavras-chave e operadores booleanos apropriados (“*biodiesel*” AND “*residu**” OR “*waste*” AND “*lipas**”) e excluindo-se as publicações não classificadas como artigos originais. Esta pesquisa inicial obteve como resultado 586 publicações, que foram classificadas como o banco de artigos extenso. A partir desses dados e dos preços nominais do biodiesel, do óleo de soja e de outros óleos vegetais, obtidos do *Agricultural Outlook 2020-2029*, organizado pela Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico – Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (OECD – FAO), a Figura 1 foi elaborada, sendo (a) referente a frequência anual de publicações e (b) a variação dos preços mundiais do biodiesel e seus principais insumos no período de 2001 – 2021.

Figura 1. (a) Artigos originais publicados de 2001 a 2021 selecionados com as palavras-chave relacionadas ao tema central deste estudo e (b) Preços mundiais do biodiesel e suas principais matérias-primas de 2001 a 2020.



Fonte: Elaborado a partir do Outlook 2020-2029 OECD/FAO (2020).

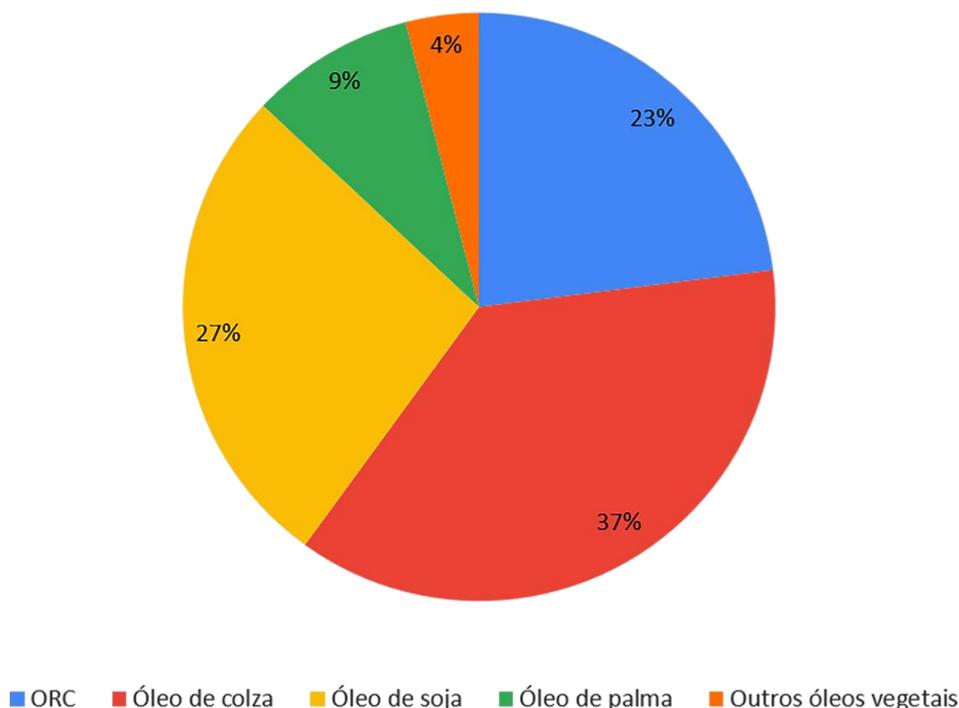
A média determinada no período considerado foi igual a 28 publicações por ano. Na Figura 1(a), são observados dois períodos de crescimento global das publicações (2005–2010 e 2013–2020) e um período de declínio (2011–2012). Apesar das flutuações observadas, a tendência de crescimento no número de publicações pode ser comprovada, considerando que houve um aumento de aproximadamente 74% no número de artigos publicados em 2020 (76 artigos) quando comparado a 2012 (20), com pico de publicações nesse ano (76).

O preço mundial do óleo de soja e dos demais óleos vegetais aumentaram 49% e 46%, respectivamente, no período de 2001 a 2020. Contudo, o preço do biodiesel não acompanhou esse crescimento, mantendo-se sem grandes variações no período (Figura 1(b)). É relevante que 77%



(vide Figura 2) do biodiesel produzido em escala mundial é proveniente de óleos vegetais e os 23% restantes são produzidos com óleo residual de cozinha (ORC). Dentre os óleos vegetais utilizados encontram-se os óleos extraídos de colza, de palma e de seu cerne, de semente de algodão, de coco e de soja, sendo que esta última foi utilizada como principal matéria-prima lipídica em três dos cinco maiores produtores mundiais de biodiesel em 2020 (OECD/FAO, 2020).

Figura 2. Porcentagem de participação de cada matéria-prima lipídica na produção mundial de biodiesel. Óleo residual de cozinha (ORC).



*A soma da porcentagem de participação individual dos óleos vegetais como matéria-prima para biodiesel equivale a 77% do total.

Fonte: OECD/FAO, 2020.

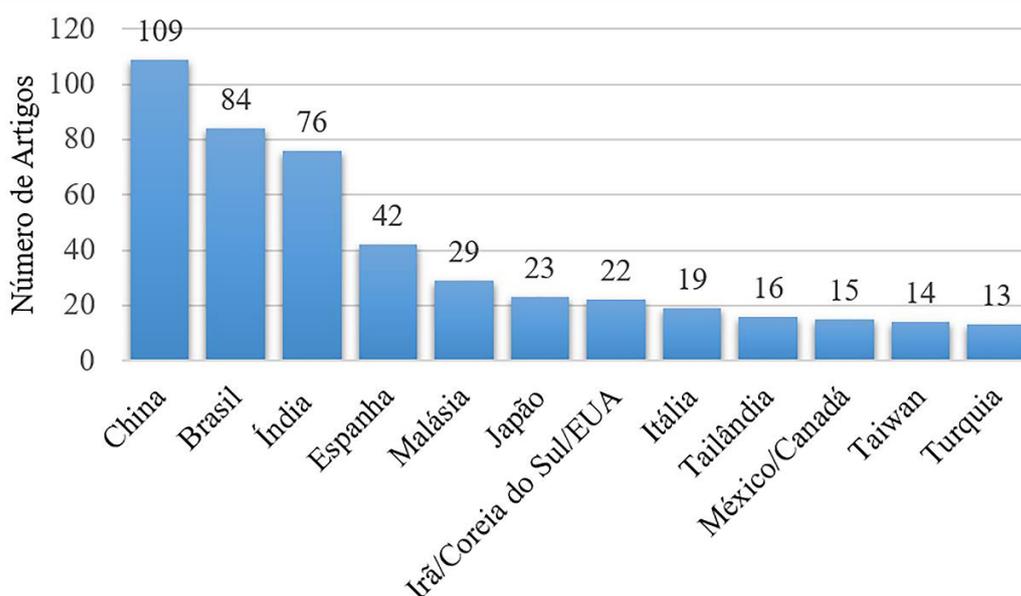
A matéria-prima lipídica, em especial quando oriunda da soja, é responsável por aproximadamente 85% do custo de produção do biodiesel (BARREIROS et al., 2020). Sendo assim, a relativa estabilidade do preço do biodiesel é contraintuitiva, uma vez que o seu insumo principal apresentou aumentos consideráveis no período analisado. Por outro lado, sabe-se que o preço final do biodiesel, embora seja fortemente dependente do material de partida, é uma miscelânea complexa de fatores. Dentre estes fatores, é preciso considerar que um pequeno grupo de regiões e países produtores, formado por União Europeia, EUA, Indonésia e Brasil, detém cerca de 79% da produção mundial e que as condições particulares (clima, subsídios financeiros e fiscais, taxas, impostos e mandatos de mistura) de cada país ou região produtora influenciam localmente o preço do biodiesel (KUMAR et al., 2021; MIZIK e GYARMATI, 2021; OECD/FAO, 2020).

A dependência dos incentivos e subsídios governamentais para manter a viabilidade econômica da produção de biodiesel de óleos vegetais e a constante variação dos preços dos óleos vegetais pode impulsionar a pesquisa por novas rotas de produção, com a utilização de matérias-

primas de baixo custo, como óleos não-comestíveis e de origem residual, visto que é uma rota de produção menos influenciada por esses fatores.

As publicações de artigos advêm de diversos países e pertencem a diversas áreas do conhecimento. Os quinze países que mais publicaram os artigos originais selecionados com as palavras-chave “*biodiesel*”, “*residu**”, “*waste*” e “*lipas**”, são mostrados na Figura 3.

Figura 3. 15 países mais produtivos em publicações de artigos originais de 2001–2021.



Os três primeiros países mais produtivos (China, Brasil e Índia) são responsáveis por cerca de 46% do total de publicações, o equivalente a 269 artigos. É sabido que a demanda energética e por combustíveis carburantes varia conforme o nível de desenvolvimento econômico e a matriz de transportes de cada país. China, Brasil e Índia, possuem um elevado ritmo de crescimento e compartilham o uso intensivo do transporte rodoviário, seja para o transporte de pessoas ou cargas (WU et al., 2017; LA ROVERE et al., 2018; LIU et al., 2018; LIU e LIN, 2019; NARWANE et al., 2021). Esta modalidade de transporte é realizada sobretudo por veículos movidos a diesel, sendo o abastecimento desses veículos o principal destino do diesel de petróleo produzido mundialmente (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2019; SOLAYMANI, 2019).

A crescente demanda por alternativas ao petrodiesel busca, simultaneamente, reduzir a dependência energética de fontes fósseis esgotáveis e ampliar a segurança energética dos países. Para isso, deve-se viabilizar, em paridade, a produção de combustíveis renováveis e a diversificação das matérias-primas (BRICS, 2019; VIEIRA et al., 2021). Saravanan et al. (2020), concluíram que a maior limitação dos BRICS no desenvolvimento dos combustíveis renováveis são as matérias-primas. Logo, é coerente que os países citados anteriormente tenham expressividade nas pesquisas de biodiesel a partir de RO.

Para minimizar as preocupações com o fornecimento de alimentos e o uso de terras agrícolas para a produção de energia, a China vem desde 2007 incentivando o uso de matérias-primas alternativas ao uso de grãos alimentícios (QIN et al., 2018). Atualmente, a produção de biodiesel comercial na China é focada principalmente no uso de ORC (CHEN et al., 2020).

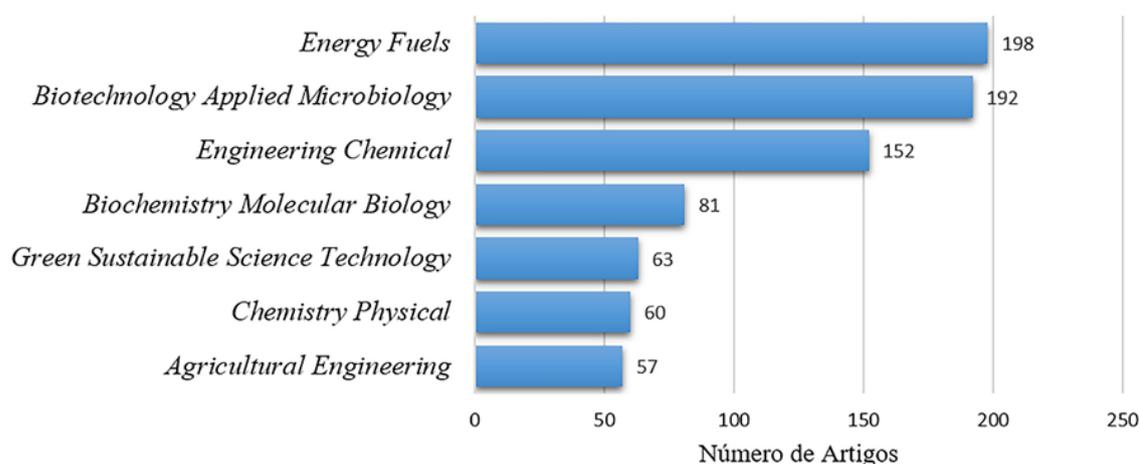
O Brasil, por sua vez, utiliza como principal matéria-prima para a produção de biodiesel óleo de soja (61%), seguido pelo sebo bovino (10,3%) (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (BRASIL, 2020). Porém, o uso de óleo de soja refinado eleva o custo da produção de biodiesel e

acirra discussões acerca da competição com alimentos e sobre o desmatamento de vegetação nativa (ESTEVEZ et al., 2020). Com as políticas estatais brasileiras de incentivo à produção de biodiesel e o aumento constante da mistura obrigatória de biodiesel ao diesel, torna-se necessário a viabilização econômica da produção de biodiesel a partir de lipídios não-convencionais para suprir a crescente demanda, e isso provavelmente gera interesse em pesquisas relacionadas (DE OLIVEIRA e COELHO, 2017).

A Índia, o terceiro país em número de publicações, possui uma economia de crescimento rápido. Sendo assim, o país necessita de fontes diversificadas de energia para atender às crescentes demandas energéticas e de desenvolvimento econômico sustentável (AHMAD et al., 2016). Assim como a China, a Índia possui como fonte principal de matéria-prima para a produção de biodiesel os ORC (OECD/FAO, 2020).

Os 586 artigos selecionados foram classificados em 36 áreas de conhecimento da plataforma WoS. Dentre as diversas áreas envolvendo as palavras-chave utilizadas, destacam-se *Energy Fuels*, *Biotechnology Applied Microbiology*, *Engineering Chemical*. Todas estas áreas englobam mais de 100 artigos publicados do banco de artigos extenso, sendo que uma publicação pode pertencer simultaneamente a mais de uma área de pesquisa. A Figura 4 apresenta as 7 áreas que concentraram o maior número de publicações.

Figura 4. Artigos originais publicados por áreas do conhecimento da *Web of Science*.



Como esperado, as áreas que apresentam os maiores números de publicações são as áreas de combustíveis/recursos energéticos e de biotecnologia/microbiologia aplicada. Isso se dá pelo fato de as pesquisas sobre o uso de lipases na biotransformação de RO em biodiesel ser um tópico recorrente na literatura, visto que o elevado teor de ácidos graxos livres impurezas e de água nos resíduos torna a catálise convencional (com bases fortes) extremamente dificultada e até mesmo, inviável, em alguns casos, do ponto de vista técnico e econômico.

3.2 Lipases como catalisadores na biotransformação de RO

Considerando que existe um amplo espectro de pesquisas sobre a transformação de RO em biodiesel, os 10 artigos mais citados dentre o banco de artigos extenso (Tabela 1) foram analisados a fim de conhecer o escopo dos trabalhos selecionados na busca inicial.

Tabela 1. 10 artigos originais mais citados dentre os 549 artigos selecionados com as palavras-chave “*biodiesel*”, “*residu**”, “*waste*” e “*lipas**”.

Artigo	Referência	Número total de citações
<i>Biodiesel processing and production</i>	Van Gerpen, 2005	1292
<i>Biodiesel production with immobilized lipase: A review</i>	Tan et al., 2010	410
<i>A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil</i>	Talebian-Kiakalaieh et al., 2013	378
<i>Preparation of a sugar catalyst and its use for highly efficient production of biodiesel</i>	Zong et al., 2007	298
<i>Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil</i>	Wang et al., 2006	292
<i>Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts</i>	Lou et al., 2008	283
<i>Biodiesel production from waste oils by using lipase immobilized on hydrotalcite and zeolites</i>	Demirbas, 2009	268
<i>Lipase-catalyzed transesterification of rapeseed oils for biodiesel production with a novel organic solvent as the reaction medium</i>	Li et al., 2006	266
<i>Lipase catalyzed methanolysis to produce biodiesel: Optimization of the biodiesel production</i>	Nie et al., 2006	235
<i>Enzymatic biodiesel: Challenges and opportunities</i>	Christopher et al., 2014	231

Van Gerpen (2005) fez uma revisão acerca do processo produtivo de biodiesel, segundo a perspectiva estadunidense. Neste estudo foi incluída a transesterificação do óleo de soja fresco e usado com metanol. O autor iniciou pela explicação das etapas que compõem o diagrama geral do processo, seguido da escolha adequada do catalisador, conforme a qualidade da matéria-prima. Finalmente, expôs uma série de estudos relacionando as melhores condições de reação, com destaque para a temperatura reacional, pressão e a razão álcool/óleo.

Tan et al. (2010) fizeram uma revisão sobre a produção de biodiesel empregando lipases imobilizadas. Foram abordados diversos microrganismos produtores de lipases, com ênfase nas lipases do gênero *Candida*, bem como as principais técnicas de imobilização e suas características. Ademais, os autores discutiram a predominância da catálise química em escala industrial, justificada pelos problemas observados na catálise enzimática em processos contínuos, onde destacam a dificuldade na reutilização da enzima imobilizada por um período extenso.

Talebian-Kiakalaieh et al. (2013) realizaram uma revisão compreensiva dos métodos conhecidos para produção de biodiesel a partir de ORC. Foram abordadas as metodologias tradicionais que empregam catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos, e suas vantagens e desvantagens. Em seguida, foram apresentadas as metodologias não-catalisadas, bem como suas



características e vantagens operacionais, além de listar inúmeros estudos relacionados e com base neles, avaliar as melhores condições das variáveis de processo para obtenção de melhores rendimentos de biodiesel.

Zong et al. (2007) desenvolveram um novo catalisador sólido do tipo ácido a partir da carbonização incompleta de D-glucose e posterior sulfonação. Apresentaram descrições detalhadas quanto a metodologia de preparo e as propriedades físico-químicas do novo catalisador. Além disso, os autores relataram elevados rendimentos (90%) obtidos na síntese de biodiesel a partir de ORC.

Wang et al. (2006) realizaram um estudo em que foram investigados dois métodos distintos para a produção de biodiesel a partir de ORC. O primeiro destes, empregou catálise ácida homogênea, ao passo que o segundo utilizou um processo em duas etapas: uma esterificação utilizando sulfato férrico como catalisador, seguida de transesterificação alcalina homogênea. Foram apresentadas as conversões obtidas em função do tempo reacional, razão molar álcool/óleo e quantidade de catalisador. Por fim, identificadas as condições ótimas, observaram rendimentos de 90% e 97%, respectivamente.

Lou et al. (2008) desenvolveram catalisadores ácidos heterogêneos derivados de carboidratos e estudaram seus empregos em reações de esterificação e transesterificação de ORC. Os autores investigaram a influência que variáveis de preparo (temperatura, tempo de carbonização, sulfonação etc.) exerceram sobre a atividade catalítica sob diferentes condições de reação e por fim, avaliaram as conversões de biodiesel em função dos tempos reacionais.

Li et al. (2006) propuseram a adoção de terc-butanol como meio reacional em catálises enzimáticas de óleo de colza em metanol, a fim de averiguar as possíveis melhorias na atividade catalítica e estabilidade das enzimas Novozym 435 e Lipozyme TL IM. Os autores observaram que a adição de terc-butanol resultou na diminuição da toxicidade do meio para com as enzimas, garantindo-lhes boa estabilidade e nenhuma perda de atividade aparente, mesmo após 200 ciclos. Relataram ainda, rendimentos de biodiesel iguais a 90% e 85%, respectivamente, respeitadas as mesmas condições operacionais.

Nie et al. (2006) imobilizaram lipases provenientes de *Candida sp.* em membranas de algodão e realizaram metanólise de óleos residuais em éter de petróleo. Foram utilizados reatores do tipo batelada e contínuo de leito fixo, com adição de metanol em três etapas para este último. Em adição, os autores realizaram a otimização das variáveis pertinentes (temperatura, conteúdo aquoso, presença de solventes e velocidade de escoamento) a fim de alcançar as máximas conversões de biodiesel possíveis, que mostraram ser 96% e 92%, respectivamente.

Demirbas (2009) realizou um estudo comparativo acerca da produção de biodiesel a partir de ORC, por meio de dois processos distintos: a catálise básica homogênea e o emprego de metanol supercrítico. Foram identificadas, para ambos os casos, as variáveis de processo significativas nos rendimentos em biodiesel, bem como seus valores ótimos para as máximas conversões. Finalmente, o autor relatou rendimentos na faixa de 85% para o processo alcalino e 99,6% para metanol supercrítico, evidenciando a competitividade deste último para com os processos catalisados.

Christopher et al. (2014) revisaram os métodos químico e enzimático para produção de biodiesel. Para este último, enfatizaram os fatores diretamente ligados à produção do biocombustível, tais como as fontes, propriedades e métodos de imobilização das enzimas. Por fim, este estudo apresentou as tendências futuras para o setor, que residem na escolha de microrganismos produtores de lipases termorresistentes e tolerantes a concentrações alcoólicas elevadas.

Observou-se que a maioria dos artigos mais citados buscaram a otimização da produção de biodiesel a partir de ORC. Dentre as motivações reside o fato de que estes resíduos são abundantes, constituem um grave problema ambiental e tem um baixo custo agregado. Contudo, como observado acima, são recorrentes os relatos de problemas operacionais como: baixo rendimento, elevados teores de AGL/umidade, desnaturação de lipases e sua inativação alcóolica. Assim, também se notou



que trabalhos têm sido realizados para desenvolver novos catalisadores, especialmente dos tipos ácido e enzimático, capazes de contornar os entraves e proporcionar ao biodiesel de resíduos maior competitividade.

O último termo de pesquisa usado na busca inicial foi “*lipas**” (que incluiu artigos com os termos lipases ou lipase) e foi empregado com o intuito de selecionar estudos que investigaram a produção de biodiesel a partir de RO, utilizando lipases como catalisador. O nicho das lipases é um mercado de rápido crescimento dentro do comércio de enzimas industriais, devido, principalmente, às múltiplas possibilidades de aplicações das lipases enquanto catalisadores (MARKETS AND MARKETS, 2015).

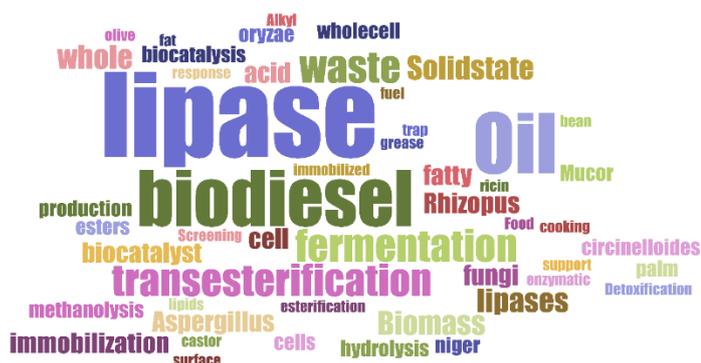
Dentre as diversas funções das lipases está a de catalisador as reações de transesterificação (JAYARAMAN et al., 2020). Como vantagens de seu uso pode-se destacar a menor sensibilidade à qualidade do óleo, a exigência de condições reacionais brandas e o fato do processo global gerar relativamente baixa quantidade de efluentes na purificação do produto. Além disso, o rendimento da reação de transesterificação enzimática (quando otimizado) alcança valores satisfatórios e comparáveis à catálise básica convencional (TACIAS-PASCACIO et al., 2019).

As lipases são encontradas em diversos tipos de organismos vivos (animais, vegetais ou microrganismos), de forma intracelular ou extracelular, e são utilizadas em diversas configurações: na forma livre, liofilizada ou imobilizada, por exemplo (MELANI et al., 2020).

Nota-se que 3 dos 10 trabalhos apresentados na Tabela 1 investigaram o uso de lipases de origem fúngica em seus estudos, com destaque para as lipases produzidas pelo gênero *Candida*. Tendo em vista que as leveduras e fungos filamentosos têm expressividade na produção de lipases industriais, é plausível que este estudo tenha se dedicado a investigar as lacunas de pesquisas e tópicos mais pesquisados nesse contexto. Para isso, foram selecionados os trabalhos resultantes após a inserção da palavra-chave *fung** (que incluiu termos como *fungi*, *fungus*, *fungic*, *fungal* etc.) junto aos demais termos de pesquisa. Foram encontrados 35 resultados, os quais compuseram o banco de artigos refinado.

Na Figura 5 é mostrada a nuvem de palavras obtida a partir do conjunto de palavras-chave do autor do banco de artigos refinado.

Figura 5. Nuvem de palavras-chave dos autores dos artigos selecionados após a inserção da palavra-chave “*fung**”.



Como mostrado na Figura 5, as palavras em maior destaque (*biodiesel*, *lipase*, *waste*, *oil*, *transesterification* e *fermentation*) estão diretamente relacionadas com o escopo deste estudo e já eram esperadas. Cabe destacar o aparecimento de menções a lipases de células íntegras (*whole*, *cell*, *cells* e *wholecell*) e lipases imobilizadas (*immobilization*, *immobilized* e *support*). Vale também ressaltar o aparecimento de termos diretamente relacionados à lipases de origem fúngica como fermentação em estado sólido (*solidstate*), triagem de isolados (*screening*), planejamento e otimização experimental pela metodologia de superfície de resposta (*response* e *surface*), bem como

DOI: <http://dx.doi.org/10.24021/raac.v19i1.6444>

Vol. 19, N. 1 (2022)



Este é um artigo publicado em acesso aberto (Open Access) sob a licença Creative Commons Attribution, que permite uso, distribuição e reprodução em qualquer meio, sem restrições desde que o trabalho original seja corretamente citado.

os fungos mais citados nas palavras-chave das publicações avaliadas (*Rhizopus*, *oryzae*, *Aspergillus* e *niger*).

A fim de refinar os resultados foi necessário realizar uma leitura dos resumos e posteriormente excluir os artigos que não atendessem aos critérios estabelecidos no item 2. Na Tabela 2, são apresentados os artigos selecionados após a leitura dos resumos dos artigos do banco de artigos refinado.

Tabela 2. 11 artigos selecionados após leitura dos resumos.

Artigo	Referência	Número total de citações
<i>Conversion of lipid from food waste to biodiesel</i>	Karmee et al., 2015	48
<i>Comparative analysis for the production of fatty acid alkyl esterase using whole cell biocatalyst and purified enzyme from Rhizopus oryzae on waste cooking oil (sunflower oil)</i>	Balasubramaniam et al., 2012	23
<i>Ethanolysis of rapeseed oil to produce biodiesel fuel catalyzed by Fusarium heterosporum lipase-expressing fungus immobilized whole-cell biocatalysts</i>	Koda et al., 2010	17
<i>Potential use of whole cell lipase from a newly isolated Aspergillus nomius for methanolysis of palm oil to biodiesel</i>	Talukder et al., 2013	15
<i>Production of lipases with Aspergillus niger and Aspergillus fumigatus through solid state fermentation: evaluation of substrate specificity and use in esterification and alcoholysis reactions</i>	Reinehr et al., 2014	6
<i>Biodiesel production from oily residues containing high free fatty acids*</i>	Pinotti et al., 2016	5
<i>Transesterification of sanitation waste for biodiesel production*</i>	De Oliveira et al., 2017	5
<i>Whole cell-catalyzed transesterification of waste vegetable oil</i>	Xiao & Obbard, 2010	4
<i>Probiotic lipase derived from lactobacillus plantarum and lactobacillus brevis for biodiesel production from waste cooking olive oil: an alternative feedstock</i>	Khan et al., 2020	1
<i>Semi-pilot scale production of biodiesel from waste frying oil by genetically improved fungal lipases</i>	Ahmed et al., 2020	0
<i>Biotransesterification capabilities of mucorales whole-cell lipase isolates and mutants</i>	Elhussiny et al., 2020	0

*Adicionados em etapa posterior a pesquisa na WoS

Xiao e Obbard (2010) otimizaram a reação de transesterificação enzimática de ORC e analisaram a influência da quantidade de água, quantidade de enzima e da temperatura no rendimento final da reação. A transesterificação foi realizada utilizando células inteiras de *Aspergillus niger* imobilizadas e metanol, e concluiu-se que todas as variáveis estudadas possuíam influência no rendimento final. Além disso, a equação matemática obtida previu os resultados

DOI: <http://dx.doi.org/10.24021/raac.v19i1.6444>

Vol. 19, N. 1 (2022)



Este é um artigo publicado em acesso aberto (Open Access) sob a licença Creative Commons Attribution, que permite uso, distribuição e reprodução em qualquer meio, sem restrições desde que o trabalho original seja corretamente citado.

experimentais de forma satisfatória, sendo o maior rendimento experimental 91,8% e o valor predito matematicamente para as mesmas condições igual a 91,3%.

Talukder et al. (2013) utilizaram células inteiras de *Aspergillus nomius* imobilizadas como catalisador da reação de transesterificação de óleo de palma utilizando metanol. O maior rendimento obtido foi de 95,3%, mostrando que a biomassa fúngica tem potencial para o uso como catalisador na produção de biodiesel. O ORC foi utilizado como fonte de carbono na fermentação, gerando alta atividade enzimática e alta concentração de células.

Reinehr et al. (2014) objetivaram selecionar microrganismos produtores de lipases capazes de agir em esterificação, estudar a produção e aplicar essas enzimas como catalisadores em reações de síntese de ésteres etílicos de ácidos graxos (biodiesel) utilizando etanol. Os autores destacam as enzimas produzidas pelos fungos filamentosos *Aspergillus niger* e *Aspergillus fumigatus*. As maiores conversões de óleo de soja em biodiesel foram obtidas utilizando o extrato líquido liofilizado para o fungo *Aspergillus niger* (O-4), 5,3%, e utilizando o farelo fermentado liofilizado (sem a extração da enzima em meio líquido) para o *Aspergillus fumigatus*, 2,55%. Os autores apontam como possíveis causas do baixo rendimento o fato da não purificação e concentração das enzimas empregadas.

Balasubramaniam et al. (2012) realizaram um estudo comparativo entre o uso de células inteiras de *Rhizopus oryzae* 262 e lipases comerciais purificadas, ambas imobilizadas. A transesterificação de ORC foi otimizada para o uso de metanol e as condições foram repetidas para os demais álcoois testados. Os melhores rendimentos encontrados foram 94% para enzima purificada e 84% para a catálise com células inteiras utilizando metanol em razão molar 3:1 metanol/ORC, 30°C e 10% m/m de enzima. Foi observado que as células inteiras possuem elevada atividade catalítica e os autores sugerem que o menor rendimento reacional obtido quando comparado a enzima purificada pode ser atribuído às limitações de transferência de massa das células íntegras.

Koda et al. (2010) demonstraram a etanolise de óleo de colza para produção de biodiesel utilizando micélios imobilizados de fungos filamentosos. Neste sentido, empregaram-se células de *Rhizopus oryzae* e *Aspergillus oryzae* recombinante expressando lipase de *Fusarium heterosporum*. Realizadas as alcóolises, os autores observaram rendimentos em biodiesel de 79% e 94%, respectivamente, após 96 horas. Por fim, *A. oryzae* se mostrou superior para a produção de biodiesel, em virtude do maior rendimento e qualidade do biodiesel obtido.

De Oliveira et al. (2017) avaliaram a utilização de RO de sistemas de saneamento na produção de biodiesel, através de transesterificação enzimática com lipases imobilizadas de *Candida antarctica* e etanol como álcool transesterificante. Foram utilizados materiais lipídicos residuais extraídos de caixa de gordura (da região local, de restaurante universitário e de estação de tratamento de efluentes). Foram estudadas as principais condições influentes sobre a conversão em biodiesel, de modo que o resíduo do restaurante universitário obteve rendimento maior que 90%, embora os demais também tenham apresentado rendimentos superiores a 85%. Por fim, os resultados evidenciam a possibilidade de obtenção de biodiesel de óleos residuais por transesterificação enzimática com elevada conversão do material de partida.

Pinotti et al. (2016) estudaram a esterificação enzimática de óleos provenientes de caixas de gordura de indústrias alimentícias com etanol. Foram avaliados os efeitos que temperatura, concentração enzimática e tipo de microrganismo exerceram sobre o rendimento em biodiesel. Observaram que, para as enzimas provenientes de *Candida antarctica* e *Thermomyces lanuginosa*, as variáveis mencionadas não afetaram significativamente os rendimentos. Quanto à *Mucor miehei*, a temperatura se mostrou variável significativa. Por fim, após a otimização experimental, verificaram uma conversão máxima de 94% para biodiesel.



Ahmed et al. (2020) utilizaram lipases de *Rhizopus stolonifer* e *Aspergillus tamaritii* para produção de biodiesel por transesterificação enzimática usando ORC como substrato. Os processos para produção do biodiesel, incluindo o processo de fermentação em estado sólido e as condições reacionais de transesterificação do ORC, foram otimizados resultando em 92,3% de conversão do ORC em ésteres metílicos de ácidos graxos (48 horas, 10% m/m lipase, 10% m/m água e 3:1 razão molar metanol/ORC, 30 °C e 250 rpm). O processo de produção de biodiesel a partir de ORC usando a mistura sólida fermentada com atividade lipolítica provou ser bem-sucedido e capaz de promover a redução do custo global do processo, quando comparado ao uso de enzimas purificadas.

Karmee et al. (2015) empregaram lipídios obtidos de resíduos alimentares como matéria-prima para produção de biodiesel. O processo de transesterificação do material residual foi realizado com metanol por duas diferentes rotas catalíticas. A catálise enzimática (Novozym-435, 1:5 de razão molar lipídio/metanol, 24 horas e 40 °C) rendeu 90% de conversão de ésteres metílicos de ácidos graxos. Já a catálise alcalina teve um rendimento máximo de biodiesel de 100% (KOH, razão molar 1:10 lipídio/metanol, 2 horas e 60 °C). Segundo os autores, a conversão de resíduos alimentares em biocombustíveis se mostrou promissora, pois apresenta uma solução potencial para o problema de eliminação desses grandes centros urbanos.

Elhussiny et al. (2020) isolaram sete cepas fúngicas que exibiram hidrólise da ligação éster de triglicerídeos (produtores de lipase e esterase) e capacidade de transesterificação de ORC com o uso de células íntegras e metanol. Duas cepas foram selecionadas devido à alta produtividade de biodiesel e foram identificadas como *Rhizopus americanus* 2aNRC11 e *Rhizopus stolonifer* 1aNRC11. Estas foram submetidas a mutagênese química e os mutantes purificados foram caracterizados geneticamente. Os autores acreditam que a catálise usando enzimas de células inteiras poderia remodelar a indústria de produção de biodiesel, mas esta técnica ainda requer investigações adicionais para otimizar a transesterificação e a produção do biocatalisador.

Khan et al. (2020) utilizaram lipase probiótica derivada de *Lactobacillus plantarum* e *Lactobacillus brevis* para produção de biodiesel utilizando azeite de oliva residual e fresco como substrato. As lipases foram usadas nas formas livre e imobilizada. Os parâmetros do processo foram otimizados sendo que a produção de biodiesel foi considerada ótima em 2 horas de tempo de reação, 37 °C, 160 rpm, razão molar de 1:6 azeite/metanol e usando 5% m/v de lipase (com base no volume de metanol). Os rendimentos máximos de biodiesel foram obtidos usando lipase imobilizada de *L. plantarum*, sendo de 81% com azeite fresco e 67% com o usado, nas condições ótimas de reação.

É possível observar que a grande maioria dos trabalhos discutidos (7 de 11 artigos ou 63% do total) empregou ORC ou similares (resíduos de caixa de gordura) como material lipídico para obtenção de biodiesel. Outro ponto é que apenas 4 estudos empregaram o etanol nas reações de transesterificação ou esterificação, sendo que todos os demais empregaram o metanol. Isso pode indicar uma lacuna de pesquisa a ser explorada em trabalhos futuros. Em relação aos microrganismos, têm destaque as lipases produzidas pelos fungos filamentosos dos gêneros *Aspergillus* (5 artigos) e *Rhizopus* (4 artigos), seguidos pelas leveduras da espécie *Candida antarctica* (3 artigos). Sobre a forma da lipase empregada chama a atenção que 6 dos 11 estudos avaliados empregaram as lipases na forma de células íntegras (ou igualmente micélio/biomassa), sendo que a maioria deles (83% ou 5 estudos) empregaram as lipases na forma imobilizada. Tal fato pode indicar que a combinação de ambas as técnicas (células íntegras e imobilização) é uma forte tendência nos estudos de biodiesel de resíduos e se justifica pela redução do custo propiciada pela possibilidade de reuso das células imobilizadas e pelo baixo custo associado a obtenção das lipases de células íntegras.



3.3 Hotspots

Dentre os artigos classificados como relevantes foram identificados alguns pontos significativos acerca da otimização do processo de produção/uso/reuso de lipases de origem fúngica e da síntese de biodiesel por transesterificação enzimática de RO. Balasubramaniam et al. (2012) apontam que a conversão de lipídios em biodiesel depende extensivamente da concentração da enzima lipase utilizada. Considerando que é excessivamente caro desperdiçar enzimas, para os autores supracitados se torna importante dosar a quantidade de enzima necessária e usar fontes mais baratas de substrato para a produção de lipases, com etapas de processamento mais simples e eficazes para purificar a enzima, com enfoque no aumento efetivo da conversão. Além disso, os autores salientam que o estudo com microscópio eletrônico de varredura pode fornecer algumas pistas importantes sobre o padrão de imobilização das lipases de células inteiras.

O uso de resíduos como substrato na produção de lipases e de biodiesel é uma oportunidade de destinação sustentável para esses materiais. Nesse sentido, Reinehr et al. (2014) afirmam que o uso de resíduos agroindustriais para produção de lipases por fungos filamentosos pode ter suas condições de processo (pH do meio de cultivo, umidade e obtenção da enzima liofilizada do micélio ou do caldo fermentado) aprimoradas, a fim de viabilizar a utilização das enzimas em aplicações industriais. Já o trabalho de Karmee et al. (2015), que utilizou lipídios de resíduos alimentares como um recurso não-comestível e de baixo custo para a produção de biodiesel, aponta a oportunidade de reduzir a quantidade de resíduos descartados em grandes centros urbanos, além de expandir a segurança energética pelo biodiesel.

Sabe-se que é mais vantajoso empregar lipases derivadas de cepas fúngicas não patogênicas, probióticas e biocompatíveis, no sentido de evitar riscos para a saúde humana. Nesse sentido, Khan et al. (2020) apontaram que o uso da engenharia genética pode aumentar a eficiência de lipases provenientes de fontes probióticas e, conseqüentemente, tem potencial para maximizar o rendimento da produção de biodiesel. Além disso, alegaram que estudos futuros sobre o tempo de vida das lipases são essenciais para a catálise enzimática ser viável.

O trabalho de Koda et al. (2010) investigou a transesterificação enzimática de materiais lipídicos residuais por etanólise, com lipases modificadas geneticamente. Cabe ressaltar que a etanólise apresenta significativa vantagem sobre a metanólise, pelo fato de o etanol ser obtido a partir de biomassa renovável (exemplo cana-de-açúcar, milho, sorgo etc.), enquanto o metanol provém de combustíveis fósseis, usualmente. A etanólise apresenta menor velocidade de reação frente a metanólise e por isso é preterida, mas esta parece ser uma área onde estudos futuros podem ser concentrados. Empregar técnicas de engenharia genética para modificar lipases e microrganismos potenciais, como explorado pelos autores citados, pode ser uma das alternativas para tornar a etanólise de RO mais eficiente e atrativa.

A principal limitação deste estudo se resume ao fato de que a análise bibliométrica na plataforma WoS desconsiderou 2 resultados relevantes, que foram adicionados em uma etapa posterior ao item 3.2. Tal fato não pode ser atribuído a escolha das palavras-chave e revelou uma possível falha da WoS, a qual pode ter omitido outras publicações semelhantes que atenderam aos critérios explicitados no item 2. Sugere-se que as análises bibliométricas futuras incluam uma etapa de pesquisas preliminares em plataformas como Scopus e Google Acadêmico, embora a duplicidade de artigos seja um efeito colateral a ser considerado.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo buscou analisar as publicações de 2001 a 2021 sobre biodiesel obtido pela transesterificação enzimática de RO a fim de identificar tendências e lacunas da literatura a serem exploradas futuramente. Seguem as principais conclusões:



- Bibliometria e Análise Qualitativa:

A média de publicações foi igual a 28 artigos/ano, com pico de publicações em 2020 (76 artigos). Houve dois períodos de crescimento global das publicações (2005–2010 e 2013–2020) e um período de declínio (2011-2012). China, Brasil e Índia foram os países que mais publicaram. O ORC foi o resíduo oleoso mais estudado, enquanto as lipases provenientes dos gêneros *Aspergillus* e *Rhizopus* foram as lipases mais referidas nas publicações avaliadas;

- Tendências:

Lipases de células íntegras de fungos filamentosos, imobilização de lipases e a combinação dessas duas técnicas, a fim de permitir o reuso e otimizar o custo global do processo de produção de biodiesel a partir de RO;

- Oportunidades de pesquisa:

Como sugestões para estudos futuros destacou-se o uso simultâneo de ORC como fonte de carbono para produção de lipases e insumo para produção de biodiesel; a transesterificação enzimática por etanolise de RO, em substituição a metanolise, e o *screening* por novos microrganismos produtores de lipases com propriedades interessantes para a síntese de biodiesel.

5. AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

6. REFERÊNCIAS

AGUIEIRAS, E. C.; DE BARROS, D. S.; SOUSA, H.; FERNANDEZ-LAFUENTE, R.; FREIRE, D. M. Influence of the raw material on the final properties of biodiesel produced using lipase from *Rhizomucor miehei* grown on babassu cake as biocatalyst of esterification reactions. **Renewable Energy**, v. 113, p. 112–118, 2017.

AHMAD, A.; ZHAO, Y.; SHAHBAZ, M.; BANO, S.; ZHANG, Z.; WANG, S.; LIU, Y. Carbon emissions, energy consumption and economic growth: An aggregate and disaggregate analysis of the Indian economy. **Energy Policy**, v. 96, p. 131–143, 2016.

AHMED, H. M.; MOHAMED, S. S.; AMIN, H. A.; MOHARAM, M. E.; EL-BENDARY, M. A.; HAWASH, S. I. Semi-pilot scale production of biodiesel from waste frying oil by genetically improved fungal lipases. **Preparative Biochemistry & Biotechnology**, v. 50, n. 9, p. 915-924, 2020.

ANDRADE, G. S.; CARVALHO, A. K.; ROMERO, C. M.; OLIVEIRA, P. C.; DE CASTRO, H. F. *Mucor circinelloides* whole-cells as a biocatalyst for the production of ethyl esters based on babassu oil. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 37, n. 12, p. 2539–2548, 2014.

ANDRADE, G. S.; FREITAS, L.; OLIVEIRA, P.C.; DE CASTRO, H. F. Screening, immobilization and utilization of whole cell biocatalysts to mediate the ethanolysis of babassu oil. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 84, p. 183–188, 2012.

BALASUBRAMANIAM, B.; PERUMAL, A. S.; JAYARAMAN, J.; MANI, J.; RAMANUJAM, P. Comparative analysis for the production of fatty acid alkyl esterase using whole cell biocatalyst

DOI: <http://dx.doi.org/10.24021/raac.v19i1.6444>

Vol. 19, N. 1 (2022)



Este é um artigo publicado em acesso aberto (Open Access) sob a licença Creative Commons Attribution, que permite uso, distribuição e reprodução em qualquer meio, sem restrições desde que o trabalho original seja corretamente citado.

and purified enzyme from *Rhizopus oryzae* on waste cooking oil (sunflower oil). **Waste Management**, v. 32, n. 8, p. 1539–1547, 2012.

BARREIROS, T.; YOUNG, A.; CAVALCANTE, R.; QUEIROZ, E. Impact of biodiesel production on a soybean biorefinery. **Renewable Energy**, v. 159, p. 1066–1083, 2020.

BHARATHI, D.; RAJALAKSHMI, G. Microbial lipases: An overview of screening, production and purification. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 22, p. 101368, 2019.

BRICS. **XI Cúpula do BRICS – Declaração de Brasília**. Brasília: 2019. Disponível em: <<http://www.itamaraty.gov.br/pt-BR/notas-a-imprensa/21083-declaracao-de-brasilia-11-cupula-do-brics>>

CANESIN, E. A.; DE OLIVEIRA, C. C.; MATSUSHITA, M.; DIAS, L. F.; PEDRÃO, M. R.; DE SOUZA, N. E. Characterization of residual oils for biodiesel production. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 17, n. 1, p. 39–45, 2014.

CARDOSO, L. D. C.; DE ALMEIDA, F. N. C.; SOUZA, G. K.; ASANOME, I. Y.; PEREIRA, N. C. Synthesis and optimization of ethyl esters from fish oil waste for biodiesel production. **Renewable Energy**, v. 133, p. 743–748, 2019.

CARVALHO, A. K.; FARIA, E. L.; RIVALDI, J. D.; ANDRADE, G. S.; DE OLIVEIRA, P. C.; DE CASTRO, H. F. Performance of whole-cells lipase derived from *Mucor circinelloides* as a catalyst in the ethanolysis of non-edible vegetable oils under batch and continuous run conditions. **Industrial Crops and Products**, v. 67, p. 287–294, 2015.

CATELAN, T. C.; PINOTTI, L. M. Advancement of research involving *Aspergillus Niger* and sugarcane bagasse as a source of carbon for the production of cellulases: A bibliometric analysis. **Revista Materia**, v. 24, n. 2, p.12376, 2019.

CHEN, H.; DING, M.; LI, Y.; XU, H.; LI, Y.; WEI, Z. Feedstocks, environmental effects and development suggestions for biodiesel in China. **Journal Of Traffic And Transportation Engineering-English Edition**, v. 7, n. 6, p. 791–807, 2020.

CHRISTOPHER, L. P.; KUMAR, H.; ZAMBARE, V. P. Enzymatic biodiesel: Challenges and opportunities. **Applied Energy**, v. 119, p. 497–520, 2014.

DE OLIVEIRA, F. C.; COELHO, S. T. History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 75, p. 168–179, 2017.

DE OLIVEIRA, J. P.; ANTUNES, P. W. P.; SANTOS, A. R.; MORDENTE, T. Z.; PINOTTI, L. M.; CASSINI, S. T. A. Transesterification of Sanitation Waste for Biodiesel Production. **Waste and Biomass Valorization**, v. 8, n. 2, p. 463–471, 2017.

DEMIRBAS, A.; BAFAIL, A.; AHMAD, W.; SHEIKH, M. Biodiesel production from non-edible plant oils. **Energy Exploration & Exploitation**, v. 34, n. 2, p. 290–318, mar. 2016.

DEMIRBAS, A. Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 4, p. 923–927, 2009.

DOI: <http://dx.doi.org/10.24021/raac.v19i1.6444>

Vol. 19, N. 1 (2022)



Este é um artigo publicado em acesso aberto (Open Access) sob a licença Creative Commons Attribution, que permite uso, distribuição e reprodução em qualquer meio, sem restrições desde que o trabalho original seja corretamente citado.

ELHUSSINY, N. I.; KHATTAB, A. E. N. A.; EL-REFAI, H. A.; MOHAMED, S. S.; SHETAIA, Y. M.; AMIN, H. A. Biotransesterification capabilities of Mucorales whole-cell lipase isolates and mutants. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 28, p. 101722, 2020.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (BRASIL). **Balanco Energético Nacional 2020: Ano base 2019**. Rio de Janeiro: [s.n.].

ESTEVES, VPP, MORGADO, C DO RV, ARAUJO, O DE QF. Regional and temporal sustainability assessment of agricultural-based biodiesel. **Clean Technologies And Environmental Policy**, v. 22, n. 4, p. 965–978, 2020.

FOROUTAN, R.; MOHAMMADI, R.; RAMAVANDI, B. Waste glass catalyst for biodiesel production from waste chicken fat: Optimization by RSM and ANNs and toxicity assessment. **Fuel**, v. 291, p. 120151, 2021.

GEBREMARIAM, S. N.; MARCHETTI, J. M. Techno-economic feasibility of producing biodiesel from acidic oil using sulfuric acid and calcium oxide as catalysts. **Energy Conversion and Management**, v. 171, p. 1712–1720, 2018.

GEOFFRY, K.; ACHUR, R. N. Screening and production of lipase from fungal organisms. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 14, n. November 2017, p. 241–253, 2018.

GUO, J.; SUN, S.; LIU, J. Conversion of waste frying palm oil into biodiesel using free lipase A from *Candida antarctica* as a novel catalyst. **Fuel**, v. 267, p. 117323, 2020.

HAMA, S.; NODA, H.; KONDO, A. How lipase technology contributes to evolution of biodiesel production using multiple feedstocks. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 50, p. 57–64, 2018.

HE, C.; MEI, Y.; ZHANG, Y.; LIU, L.; LI, P.; ZHANG, Z.; JIAO, Y. Enhanced biodiesel production from diseased swine fat by ultrasound-assisted two-step catalyzed process. **Bioresource Technology**, v. 304, p. 123017, 2020.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Key world energy statistics**. 2019.

JAYARAMAN, J.; ALAGU, K.; APPAVU, P.; JOY, N.; JAYARAM, P.; MARIADOSS, A. Enzymatic production of biodiesel using lipase catalyst and testing of an unmodified compression ignition engine using its blends with diesel. **RENEWABLE ENERGY**, v. 145, p. 399–407, jan. 2020.

KARMEE, S. K.; LINARDI, D.; LEE, J.; LIN, C. S. K. Conversion of lipid from food waste to biodiesel. **Waste Management**, v. 41, p. 169-173, 2015.

KESKIN, A.; ŞEN, M.; EMIROĞLU, A. O. Experimental studies on biodiesel production from leather industry waste fat and its effect on diesel engine characteristics. **Fuel**, v. 276, p. 118000, 2020.

KHAN, I.; GANESAN, R.; DUTTA, J. R. Probiotic lipase derived from *Lactobacillus plantarum* and *Lactobacillus brevis* for biodiesel production from waste cooking olive oil: an alternative

DOI: <http://dx.doi.org/10.24021/raac.v19i1.6444>

Vol. 19, N. 1 (2022)



Este é um artigo publicado em acesso aberto (Open Access) sob a licença Creative Commons Attribution, que permite uso, distribuição e reprodução em qualquer meio, sem restrições desde que o trabalho original seja corretamente citado.

feedstock. **International Journal of Green Energy**, v. 17, n. 1, p. 62-70, 2020.

KODA, R.; NUMATA, T.; HAMA, S.; TAMALAMPUDI, S.; NAKASHIMA, K.; TANAKA, T.; KONDO, A. Ethanolysis of rapeseed oil to produce biodiesel fuel catalyzed by *Fusarium heterosporum* lipase-expressing fungus immobilized whole-cell biocatalysts. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 66, n. 1–2, p. 101–104, 2010.

KUMAR, A.; TIRKEY, J. V.; SHUKLA, S. K. Comparative energy and economic analysis of different vegetable oil plants for biodiesel production in India. **Renewable Energy**, v. 169, p. 266–282, 2021.

KUMAR, S.; SHAMSUDDIN, M. R.; FARABI, M. A.; SAIMAN, M. I.; ZAINAL, Z.; TAUFIQ-YAP, Y. H. Production of methyl esters from waste cooking oil and chicken fat oil via simultaneous esterification and transesterification using acid catalyst. **Energy Conversion And Management**, v. 226, p. 113366, 2020.

LA ROVERE, E. L.; WILLS, W.; GROTTA, C.; DUBEUX, C. B.; GESTEIRA, C. Economic and social implications of low-emission development pathways in Brazil. **Carbon Management**, v. 9, n. 5, p. 563–574, 2018.

LI, L.; DU, W.; LIU, D.; WANG, L.; LI, Z. Lipase-catalyzed transesterification of rapeseed oils for biodiesel production with a novel organic solvent as the reaction medium. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 43, n. 1–4, p. 58–62, 2006.

LIMA, R. T.; ALVES, A. M.; DE PAULA, A. V.; DE CASTRO, H. F.; ANDRADE, G. S. Mycelium-bound lipase from *Penicillium citrinum* as biocatalyst for the hydrolysis of vegetable oils. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 22, p. 101410, 2019.

LIU, H.; HUANG, Y.; YUAN, H.; YIN, X.; WU, C. Life cycle assessment of biofuels in China: Status and challenges. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 97, p. 301–322, 2018.

LIU, W. H.; LIN, K. J. Demand for ground transportation fuels in 10 Asian countries: An application of the autoregressive distributed lag bounds testing approach. **Pacific Economic Review**, v. 24, n. 4, p. 606–627, 2019.

LOU, W. Y.; ZONG, M. H.; DUAN, Z. Q. Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 18, p. 8752–8758, 2008.

MANSIR, N.; TEO, S. H.; RABIU, I.; TAUFIQ-YAP, Y. H. Effective biodiesel synthesis from waste cooking oil and biomass residue solid green catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 347, p. 137–144, 2018.

MAO, G.; HUANG, N.; CHEN, L.; WANG, H. Research on biomass energy and environment from the past to the future: A bibliometric analysis. **Science of the Total Environment**, v. 635, p. 1081–1090, 2018.

MARKETS AND MARKETS. **Lipase Market by Application, Source, Geography – 2020**, 2015.

DOI: <http://dx.doi.org/10.24021/raac.v19i1.6444>

Vol. 19, N. 1 (2022)



Este é um artigo publicado em acesso aberto (Open Access) sob a licença Creative Commons Attribution, que permite uso, distribuição e reprodução em qualquer meio, sem restrições desde que o trabalho original seja corretamente citado.

Disponível em: <<https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/lipase-market-205981206.html>>. Acesso em: 4 fev. 2021.

MAROTTI, B. S.; CORTEZ, D. V.; GONÇALVES, D. B.; CASTRO, H. F. D. Seleção de espécies do gênero *Penicillium* produtoras de lipase ligada ao micélio para aplicação em hidrólise de óleos vegetais. **Química Nova**, v. 40, n. 4, p. 427–435, 2017.

MEHTA, A.; BODH, U.; GUPTA, R. Fungal lipases: A review. **Journal of Biotech Research**, v. 8, n. 1, p. 58–77, 2017.

MELANI, N. B.; TAMBOURGI, E. B.; SILVEIRA, E. Lipases: From Production to Applications. **Separation And Purification Reviews**, v. 49, n. 2, p. 143–158, 2020.

MIZIK, T.; GYARMATI, G. Economic and Sustainability of Biodiesel Production—A Systematic Literature Review. **Clean Technologies**, v. 3, n. 1, p. 19–36, 2021.

NARWANE, V. S.; YADAV, V. S.; RAUT, R. D.; NARKHEDE, B. E.; GARDAS, B. B. Sustainable development challenges of the biofuel industry in India based on integrated MCDM approach. **Renewable Energy**, v. 164, p. 298–309, 2021.

NIE, K.; XIE, F.; WANG, F.; TAN, T. Lipase catalyzed methanolysis to produce biodiesel: Optimization of the biodiesel production. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 43, n. 1–4, p. 142–147, 2006.

OECD/FAO. **OECD-FAO Agricultural Outlook 2020-2029**. Paris: Rome/OECD Publishing, 2020.

OLIVEIRA, A. C. D.; WATANABE, F. M. F.; VARGAS, J. V. C.; MARIANO, A. B.; RODRIGUES, M. L. F. Comparação entre Três Bioprocessos para a Produção de Agroindustriais. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 6, n. 2, p. 822–831, 2012.

PINOTTI, L. M.; BENEVIDES, L. C.; LIRA, T. S.; DE OLIVEIRA, J. P.; CASSINI, S. T. Biodiesel Production from Oily Residues Containing High Free Fatty Acids. **Waste and Biomass Valorization**, v. 9, n. 2, p. 293–299, 2016.

QIN, Z.; ZHUANG, Q.; CAI, X.; HE, Y.; HUANG, Y.; JIANG, D.; WANG, M. Q. Biomass and biofuels in China: Toward bioenergy resource potentials and their impacts on the environment. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. 3, p. 2387–2400, 2018.

RASHID, U.; IBRAHIM, M.; YASIN, S.; YUNUS, R.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; KNOTHE, G. Biodiesel from *Citrus reticulata* (mandarin orange) seed oil, a potential non-food feedstock. **Industrial Crops and Products**, v. 45, p. 355–359, 2013.

REINEHR, C. O.; RIZZARDI, J.; SILVA, M. F.; OLIVEIRA, D. D.; TREICHEL, H.; COLLA, L. M. Production of lipases with *aspergillus niger* and *Aspergillus fumigatus* through solid state fermentation: evaluation of substrate specificity and use in esterification and alcoholysis reactions. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 454–460, 2014.



RODRIGUES, C.; CASSINI, S. T. A.; ANTUNES, P. W. P.; PINOTTI, L. M.; KELLER, R. D. P.; GONÇALVES, R. F. Lipase - producing fungi for potential wastewater treatment and bioenergy production. v. 15, n. 18, p. 759–767, 2016.

SÁNCHEZ, A. D.; RÍO RAMA, M. D. L. C. D.; GARCÍA, J. Á. Bibliometric analysis of publications on wine tourism in the databases Scopus and WoS. **European Research on Management and Business Economics**, v. 23, n. 1, p. 8–15, 2017.

SARAVANAN, A. P.; PUGAZHENDHI, A.; MATHIMANI, T. A comprehensive assessment of biofuel policies in the BRICS nations: Implementation, blending target and gaps. **Fuel**, v. 272, p. 117635, jul. 2020.

SILVA, V. L. O.; MELO, J. A.; OLIVEIRA, L. B.; PEDROSO, L. R.; SIMIONATTO, E. L.; DE MATOS, D. I.; WISNIEWSKI JR, A. Esters from frying oil, sewage scum, and domestic fat trap residue for potential use as biodiesel. **Renewable Energy**, v. 135, p. 945–950, 2019.

SOLAYMANI, S. CO₂ emissions patterns in 7 top carbon emitter economies: The case of transport sector. **Energy**, v. 168, p. 989–1001, 2019.

TABATABAEI, M.; AGHBASHLO, M.; DEHHAGHI, M.; PANAH, H. K. S.; MOLLAHOSSEINI, A.; HOSSEINI, M.; SOUFIYAN, M. M. Reactor technologies for biodiesel production and processing: A review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 74, p. 239–303, 2019.

TACIAS-PASCACIO, V. G.; TORRESTIANA-SÁNCHEZ, B.; DAL MAGRO, L.; VIRGEN-ORTÍZ, J. J.; SUÁREZ-RUIZ, F. J.; RODRIGUES, R. C.; FERNANDEZ-LAFUENTE, R. Comparison of acid, basic and enzymatic catalysis on the production of biodiesel after RSM optimization. **Renewable Energy**, v. 135, p. 1–9, 2019.

TALEBIAN-KIAKALAEI, A.; AMIN, N. A. S.; MAZAHARI, H. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Energy**, v. 104, p. 683–710, 2013.

TALUKDER, M. M. R.; LEE, H. Z. S.; LOW, R. F.; PEI-LYN, L. C.; WARZECHA, D.; WU, J. Potential use of whole cell lipase from a newly isolated *Aspergillus nomius* for methanolysis of palm oil to biodiesel. **Journal Of Molecular Catalysis B-Enzymatic**, v. 89, p. 108–113, 2013.

TAN, T.; LU, J.; NIE, K.; DENG, L.; WANG, F. Biodiesel production with immobilized lipase: A review. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 5, p. 628–634, 2010.

VAN GERPEN, J. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 10, p. 1097–1107, 2005.

VIEIRA, B.; NADALETI, W. C.; SARTO, E. The effect of the addition of castor oil to residual soybean oil to obtain biodiesel in Brazil: Energy matrix diversification. **Renewable Energy**, v. 165, n. 1, p. 657–667, mar. 2021.

WANG, Y.; OU, S.; LIU, P.; XUE, F.; TANG, S. Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 252, n. 1–2, p. 107–112, 2006.

DOI: <http://dx.doi.org/10.24021/raac.v19i1.6444>

Vol. 19, N. 1 (2022)



Este é um artigo publicado em acesso aberto (Open Access) sob a licença Creative Commons Attribution, que permite uso, distribuição e reprodução em qualquer meio, sem restrições desde que o trabalho original seja corretamente citado.

WU, Y.; ZHANG, S.; HAO, J.; LIU, H.; WU, X.; HU, J.; STEVANOVIC, S. On-road vehicle emissions and their control in China: A review and outlook. **Science Of The Total Environment**, v. 574, p. 332–349, jan. 2017.

XIAO, M.; OBBARD, J. P. Whole cell-catalyzed transesterification of waste vegetable oil. **Global Change Biology Bioenergy**, v. 2, n. 6, p. 346–352, 2010.

YU, C. Y.; HUANG, L. Y.; KUAN, I.; LEE, S. L. Optimized Production of Biodiesel from Waste Cooking Oil by Lipase Immobilized on Magnetic Nanoparticles. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 14, n. 12, p. 24074–24086, 2013.

YULIANA, M.; SANTOSO, S. P.; SOETAREDJO, F. E.; ISMADJI, S.; AYUCITRA, A.; ANGKAWIJAYA, A. E.; TRAN-NGUYEN, P. L. A one-pot synthesis of biodiesel from leather tanning waste using supercritical ethanol: Process optimization. **Biomass and Bioenergy**, v. 142, p. 105761, 2020.

ZHOU, Y.; LI, K.; SUN, S. Simultaneous esterification and transesterification of waste phoenix seed oil with a high free fatty acid content using a free lipase catalyst to prepare biodiesel. **Biomass and Bioenergy**, v. 144, p. 105930, 2021.

ZONG, M. H.; DUAN, Z. Q.; LOU, W. Y.; SMITH, T. J.; WU, H. Preparation of a sugar catalyst and its use for highly efficient production of biodiesel. **Green Chemistry**, v. 9, n. 5, p. 434–43, 2007.

