

## Artigo

**Potencial do tremço andino (*Lupinus mutabilis*) para produção de biodiesel via rota metílica: Uma revisão**

Zamora, H. D. Z.; Zamora-Burbano, Á. M.; Varão, L. H. R.; Silva, T. A. L.; Medina, J. D. C.; Pasquini, D.\*

Rev. Virtual Quim., 2020, 12 (4), 852-866. Data de publicação na Web: 15 de Junho de 2020

<http://rvq.sbg.org.br>

**Potential of Andean lupine (*Lupinus mutabilis*) for biodiesel production via methanolic route: A review**

**Abstract:** Biodiesel can be obtained from extracted oil of different oilseeds. The production of this biofuel is carried out by several routes, among them the most common way involves two main stages: the first one related to oil extraction from oilseeds and the second one, includes the conversion of that oil into biodiesel. This review work presents a technical feasibility study about production and use of Andean lupine oil (*Lupinus mutabilis*) for biodiesel production through methanolic route. Besides, it is described some theoretical physic-chemical properties of Andean lupine biodiesel obtained by mathematical. According to similarity of physic-chemical characteristics between Andean lupine and soy oils, it can be evidenced the possibility of utilization of Andean lupine seeds for bioenergy. The theoretical properties calculated for Andean lupine biodiesel, such as density (20°C), cetane index, heat power and dynamic viscosity (40°C) are close to soy biodiesel properties and befitting with the limits established by Brazilian laws that regulate the biodiesel industry. Considering the exhibited data in this work, it can be affirmed, from a technical point of view, that Andean lupine can be considered promising for energy market, especially for the Andes ecoregion. However, the suggested processes should be experimentally implemented with the purpose to assess the proposed conditions and thus to compare the theoretical approaches, due to the properties of Andean lupine biodiesel were not found in experimental data of biodiesel production from Andean lupine seeds.


**Keywords:** Biodiesel, andean lupine, lupine oil.

**Resumo**


O biodiesel pode ser obtido a partir do óleo extraído de diferentes oleaginosas. A produção deste biocombustível é realizada por meio de várias rotas, entre elas a mais comum envolve duas etapas principais: a primeira relacionada com a extração do óleo das sementes e a segunda, com a conversão deste óleo em biodiesel. O presente trabalho de revisão apresenta um estudo de viabilidade técnica de produção e utilização do óleo do lupino (*Lupinus mutabilis*) para cadeia produtiva de biodiesel por rota metílica, bem como descreve algumas propriedades físico-químicas teóricas do biodiesel de lupino obtidas por meio de modelos. Diante da similitude das características físico-químicas dos óleos de lupino e de soja, evidencia-se a possibilidade de utilização desta oleaginosa para o setor da bioenergia. As propriedades teóricas calculadas, como densidade (20°C), número de cetano, poder calorífico e viscosidade cinemática (40°C), para biodiesel de lupino apresentam-se próximas as do biodiesel de soja e condizentes com os limites estabelecidos pelas normas que regulamentam o setor no Brasil. Frente aos dados elucidados neste estudo, pode-se afirmar que do ponto de vista técnico a oleaginosa lupino pode ser considerada promissora para o mercado da energia, notadamente para a ecorregião dos Andes, no entanto os processos sugeridos devem ser implementados experimentalmente com o propósito de avaliar as condições propostas e assim comparar as aproximações teóricas, uma vez que não foram encontrados dados experimentais de produção de biodiesel para oleaginosa em estudo.

**Palavras-chave:** Biodiesel, tremço andino, óleo de lupino.

\* Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Campus Santa Mônica, CEP 38400-902, Uberlândia-MG, Brasil.

 [daniel.pasquini@ufu.br](mailto:daniel.pasquini@ufu.br)  
DOI: [10.21577/1984-6835.20200068](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200068)

## Potencial do tremço andino (*Lupinus mutabilis*) para produção de biodiesel via rota metílica: Uma revisão.

Hernán Darío Zamora Zamora,<sup>a</sup> Ángel María Zamora-Burbano,<sup>b</sup> Leandro Henrique Ribeiro Varão,<sup>c</sup> Thiago Alves Lopes Silva,<sup>c</sup> Jesus David Coral Medina,<sup>d</sup> Daniel Pasquini<sup>c,\*</sup> 

<sup>a</sup> Universidade Estadual Paulista, Instituto de Pesquisa em Bioenergia, Campus Santana, CEP 13500-230, Rio Claro–SP, Brasil.

<sup>b</sup> Universidade de Nariño, Departamento de Química, Campus Totobajo, 52002, Pasto–N, Colômbia.

<sup>c</sup> Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Campus Santa Mônica, CEP 38400-902, Uberlândia–MG, Brasil

<sup>d</sup> Universidade Mariana, Departamento de Engenharia de Processos, Campus Maridiaz, 52002, Pasto–N, Colômbia.

\*[daniel.pasquini@ufu.br](mailto:daniel.pasquini@ufu.br)

*Recebido em 4 de Outubro de 2019. Aceito para publicação em 25 de Maio de 2020.*

### 1. Introdução

### 2. Características do Lupino

2.1. Aspectos morfofisiológicos do lupino

2.2. Composição química do lupino

2.3. Processo de extração do óleo de lupino

2.4. Composição e qualidade do óleo de lupino

### 3. Produção Teórica de Biodiesel a Partir de Óleo de Lupino

3.1. Qualidade do biodiesel de óleo de lupino

### 4. Considerações Finais

## 1. Introdução

Atualmente, o crescimento da população mundial tem gerado fortes consequências sobre os ecossistemas, sendo uma delas correspondente ao aumento do consumo e da demanda da energia.<sup>1</sup> O consumo de energia mundial, quantificada como energia primária, no ano de 2017 aumentou 1,86% com relação ao ano anterior e para o ano de 2018 o acréscimo foi de 2,9%. Neste último ano, a energia primária usada mundialmente atingiu aproximadamente 13864,9 milhões de toneladas de óleo equivalente (toe),

das quais o petróleo contribuiu com 33,63%, carvão 27,2%, gás 23,9%, hidroelétrica 6,8%, nuclear 4,41% e energias renováveis 4,05%.<sup>2</sup>

Esta descrição de distribuição das fontes de energia, permite estabelecer que 84,73% da matriz energética está suportada em recursos não renováveis, expondo a grande dependência que têm as atuais necessidades energéticas por matérias-primas fósseis. Além disso, esta dinâmica vem acompanhada de outras desvantagens associadas às tais fontes, especialmente o petróleo, o qual, tem predição de escassez, custos de produto final variáveis, gerador de conflitos geopolíticos e grandes efeitos negativos ao ambiente.<sup>3-6</sup>

Diante do exposto, faz-se necessário diminuir os prejuízos dos combustíveis fósseis e diversificar as fontes que suportam as matrizes energéticas tradicionais (locais e mundial), propondo novas rotas ou melhoramentos nos processos de produção convencionais. Assim, os biocombustíveis, como o bioetanol ou o biodiesel, surgem como alternativas reais para substituir os seus homólogos minerais (gasolina e diesel), expondo a grande vantagem de serem produzidos a partir da biomassa.<sup>7</sup> A biomassa é entendida como os recursos biológicos dispostos na natureza, é considerada limpa, abundante, disponível e renovável, no entanto, seu uso para a transformação em biocombustíveis tem sido afetado pelo uso de algumas culturas alimentícias, as quais têm trazido agitações sociais.<sup>8</sup>

No que concerne ao biodiesel, existem diferentes fontes identificadas como matérias-primas, dentre estas, as oleaginosas são conhecidas como as espécies que por natureza armazenam distintos tipos de óleos, que são utilizados na conversão em biodiesel.<sup>9-11</sup> A palma, a soja, a colza, o girassol e o algodão são as oleaginosas mais populares e globalmente conhecidas por seus respectivos óleos. A produção mundial de oleaginosas no ano de 2019 foi de 575,21 milhões de toneladas, das quais o Brasil contribuiu com 22,45%, os Estados Unidos 18,62%, a China 10,9%, a Argentina 9,7%, a Índia 6,45% e os outros 31,9%.<sup>12</sup>

Os óleos e gorduras de origem vegetal e animal podem ser usados para produzir diversos produtos com uma ampla faixa de aplicações industriais, entre eles o biodiesel, devido aos diferentes arranjos que podem se obter de acordo às variações nos grupos funcionais.<sup>13-14</sup> Dentre as matérias-primas mencionadas, os óleos vegetais (extraídos a partir de diferentes espécies de oleaginosas) têm sido utilizados para a produção de polímeros, resinas para revestimento, tintas, lubrificantes e biodiesel.<sup>15-17</sup>

No ano de 2019, a produção mundial de óleos vegetais foi de 203,91 milhões de toneladas, sendo que os maiores produtores foram: Indonésia (23,71%), China (13,0%), Malásia (10,16%), a União Europeia (8,9%), Estados Unidos (6,1%), Brasil (4,83%) e Argentina (4,72%). Ademais, estima-se que a obtenção de óleos vegetais para o ano 2020 crescerá 2,2% e calcula-se que a distribuição dessa produção estará composta pelas seguintes oleaginosas: palma (37,9%),

soja (27,7%), colza (13,4%), girassol (10,4%), amendoim (3,0%), sementes de algodão (2,5%), coco (1,8%) e outros (3,3%).<sup>12</sup> Com estes valores percentuais, é possível observar que 78,1% da produção mundial de óleos está concentrada só em três fontes, o que pode ser considerado como uma desvantagem.

A partir dos anos 1970, o biodiesel mostrou-se muito relevante em razão de suas características físico-químicas e por ser obtido a partir de fontes renováveis. O início da sua história está relacionado com o engenheiro alemão Rudolph Diesel, o qual construiu um motor que empregava diretamente óleo vegetal como combustível, no entanto, o principal problema do uso direto foi a alta viscosidade e baixa volatilidade do fluido.<sup>18</sup> Tais dificuldades permitiram o desenvolvimento de técnicas para obter um combustível com similares propriedades ao diesel, assim, alguns dos processos disponíveis para obter o biodiesel a partir de óleos vegetais são: pré-aquecimento, blendas, microemulsões, pirólise (ou craqueamento térmico) e transesterificação, sendo o último, o processo mais utilizado pela indústria.<sup>19</sup>

A produção mundial de biodiesel está ocupando um lugar privilegiado nas economias dos países, ganhando especial atenção no mercado global. Nos anos de 2002 e 2004 a produção manteve-se relativamente estável atingindo 2 e 3 milhões de toneladas respectivamente; em 2005 a produção aumentou a 3,6 milhões; e no ano de 2008 a produção alcançou as 14,1 milhões de toneladas.<sup>20</sup> No ano de 2018 a quantidade total de biodiesel foi de 28 bilhões de litros (aproximadamente 24,6 milhões de toneladas), dos quais 78,6% estão concentrados em três regiões, sendo 33,6% correspondente a Europa (Alemanha, França, Espanha, Itália, Polônia e Holanda), 24,4% América do Sul (Brasil e Argentina) e 20,5% Estados Unidos.<sup>21</sup> No mesmo ano, 72% da produção mundial foi obtida a partir de óleos vegetais, principalmente dos óleos de palma e de soja.<sup>22</sup>

Frente à crescente produção deste biocombustível (74,5% de aumento na produção mundial entre os anos 2008 - 2018), o estudo técnico e econômico de diferentes culturas oleaginosas para sua obtenção mostra-se de suma importância para o setor de energias renováveis, uma vez que contribui para diversificação das fontes precursoras convencionais.

Nessa perspectiva, este trabalho de revisão apresenta um estudo de viabilidade técnica de utilização do óleo do lupino (*Lupinus mutabilis*) para produção de biodiesel por rota metilica, bem como descreve algumas propriedades físico-químicas teóricas do biodiesel de lupino obtidas por meio de modelos matemáticos e as compara com as do biodiesel de soja.

## 2. Características do Lupino

Há pelo menos quatro mil anos, as civilizações Egípcia e Andina cultivavam dois tipos de tremoço; o *Lupinus luteus* no Egito e o *Lupinus mutabilis* na América do Sul, curiosamente, as duas culturas usavam as espécies de forma similar para alimentação humana, no entanto antes de sua ingestão, estas comunidades realizavam um processo de maceração e lavagem, a fim de remover os alcaloides presentes nas sementes.<sup>23</sup> No ano de 2012, as espécies de tremoço: branco (*Lupinus albus*), amarelo (*Lupinus luteus*) e azul (*Lupinus angustifolius*), mantiveram o principal desenvolvimento industrial, principalmente, na Austrália e no Chile.<sup>24</sup>

O tremoço andino é uma leguminosa da família Fabaceae; esta espécie é tradicionalmente cultivada na América do Sul, especialmente no Chile, Argentina, Peru, Bolívia, Equador, Colômbia e Venezuela. Esta cultura chama a atenção devido ao conteúdo de óleo e proteína armazenado nos cotilédones, os quais, são os constituintes de maior interesse industrial, no entanto, tem se que considerar a existência de substâncias não nutritivas (alcaloides) nos grãos, as quais limitam o seu uso direto na alimentação humana e animal.<sup>25</sup>

### 2.1. Aspectos morfofisiológicos do lupino

O nome científico para a espécie de tremoço andino é *Lupinus mutabilis*, no entanto, este apresenta diferentes nomes comuns dependente da região onde é cultivado: na Colômbia, no Equador e no norte do Peru o tremoço é conhecido como tremoço amargo ou chocho; no centro e sul do Peru como tarwi ou tarui; na Bolívia, como tauri ou chuchus muti; internacionalmente, a denominação utilizada é tremoço andino ou simplesmente lupino.<sup>26</sup>

Esta espécie é colhida duas vezes por ano, apresenta uma altura entre 0,5 e 2 m, raiz com alcance

de até 3 m de profundidade, caule amadeirado com ramos desde o eixo central e inflorescência na metade da planta (Figura 1), o número máximo de ramos é, aproximadamente, 50 por caule. As flores têm aspecto de espiga e variações de cores azul, branco e rosa; as folhas geralmente estão divididas em 8 folíolos de forma ovalada; as sementes estão em vagens de 5 a 12 cm de comprimento e em um número aproximado de 9 sementes por vagem; o diâmetro da semente varia entre 0,5 e 1,5 cm e a massa entre 0,2 e 0,5 g de cor creme e forma ovalada ou quadrada (Figura 2).<sup>27</sup>

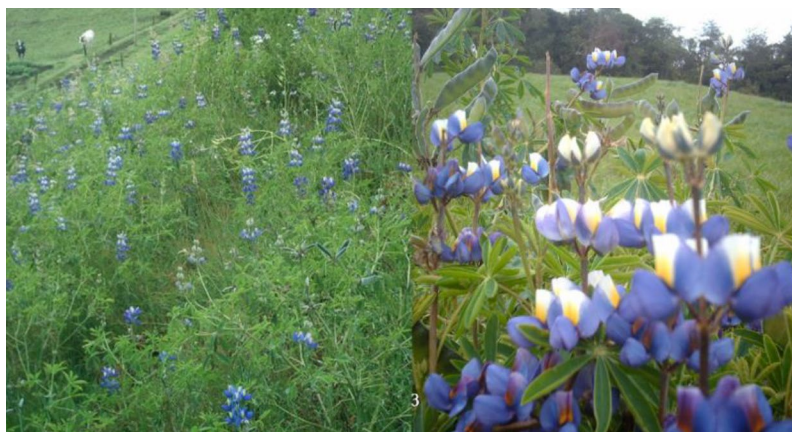
A espécie cresce adequadamente em lugares cuja altitude seja entre 2000 e 3800 m, 450 mm de pluviosidade mínima média anual em climas frios ou temperados (7 a 18 °C) e em solos arenosos ácidos ou levemente alcalinos de pH entre 5,5 a 7,6.<sup>28-29</sup> Os rendimentos em quilogramas por hectare podem variar entre 400 e 650 para cultivos na Bolívia e no Equador, 1335 para cultivos no Peru e entre 2500 e 3000 para cultivos potenciais na Europa.<sup>30</sup>

A densidade de semeadura recomendada é de 40 a 50 kg de sementes por hectare, a qual, pode ser realizada em sulcos de 60 a 70 cm de distância. Dependendo das características do solo, é admitido usar alguns fertilizantes por hectare, nitrogênio 40 a 50 kg, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 80 kg, e K<sub>2</sub>O 50 kg, no entanto, é possível atingir rendimentos menores aos mencionados sem usar fertilizantes.<sup>24-30</sup>

Na atualidade, não existem registros de dados relacionados aos custos de produção de lupino no âmbito mundial. Por esta razão, o valor associado à produção da oleaginosa pertence ao caso peruano e o preço final ao mercado equatoriano. Assim, o investimento aproximado para produzir 1 ha está em torno de US\$ 1037 (no ano de 2015) e o preço médio do kg no mercado correspondente a US\$ 1,76 (no ano de 2017).<sup>30-31</sup> Considerando a condição do rendimento peruano (1335 kg/ha), os custos de investimento do mercado do mesmo país (US\$ 1037/ha) e o preço final do grão equatoriano (US\$ 1,76/kg), hipoteticamente o preço final de um hectare no mercado seria de US\$ 2349,6, que comparado com o investido poderia se assegurar um benefício econômico médio de US\$ 1312,6/ha.

### 2.2. Composição química do lupino

Conforme à literatura, as sementes de lupino podem conter entre 6,2 e 9,9% de umidade; 26,1 a



**Figura 1.** Plantação de *Lupinus mutabilis* na vereda Alto Santa Bárbara a 2900 m ao nível do mar, município de Pasto, Nariño, Colômbia (01°05'24,3" N; 77°17'58,9"O)



**Figura 2.** Sementes de tremço andino (*Lupinus mutabilis*) obtidas na vereda Alto Santa Bárbara a 2900 m ao nível do mar, município de Pasto, Nariño, Colômbia (01°05'24,3" N; 77°17'58,9"O)

34,2% de carboidratos; 6,2 a 11,9% de fibra; 13,0 a 24,6% de óleo; 2,4 a 5,2% de cinza e 32,0 a 52,6% de proteína, sendo as últimas cinco propriedades expressas em base seca. As sementes, além do óleo e proteína, estão compostas por substâncias tóxicas (alcaloides) como: lupanina (46,0 – 84,5%), esparteína (6,6 – 19,1%), 13- hidroxilupanina (1,6 – 14,9%) e outros em baixas quantidades.<sup>32</sup>

Considerando a presença dos constituintes tóxicos, o lupino está limitado para ser usado na indústria alimentícia humana e animal, mas, seu conteúdo de óleo permite inferir que esta espécie tem o potencial energético para ser considerada como uma oleaginosa promissora para obtenção de biodiesel, notadamente na ecorregião dos Andes.<sup>25,33</sup>

Dentre as espécies mais utilizadas para produção de biodiesel, a soja é a oleaginosa que apresenta características mais similares ao lupino,

assemelhando-se em algumas propriedades, como, na composição e na taxonômica biológica.<sup>34</sup> A caracterização da soja mostra um conteúdo de água de 4,9 – 7,1%, proteína 35,4 – 39,8%, carboidratos 23,5 – 25,7%, óleo 18,2 – 19,5%, fibra 6,7 – 10,7% e cinza 4,05 – 4,25%; as últimas cinco em base seca.<sup>35</sup> Com base nestes resultados, a primeira justificativa para propor o lupino como uma oleaginosa promissora está fundamentada na fração lipídica total que é próxima à soja, a qual, como foi citado anteriormente, tem um papel importante no mercado dos óleos vegetais e na produção de biodiesel. Além disso, o rendimento atingido para soja está em torno de 3072 kg/ha, indicador correspondente à previsão feita para a safra 2016/2017 pertencente a um dos principais produtores de soja no mundo, o Brasil.<sup>12,36</sup>

Com base na informação anterior, a segunda justificativa para denominar o lupino como possível

matéria-prima para biodiesel está suportada nos rendimentos agrícolas próximos observados para as duas espécies, 3000 kg/ha para o lupino (cultivos potenciais) e 3072 kg/ha para a soja. No entanto, a comparação do lupino com a soja está focada nos custos envolvidos no plantio e no valor de venda dos grãos, uma vez que o investimento para produzir soja no Brasil é aproximadamente US\$ 700,0/ha (em 2015), dado computado pela Escola de Agricultura da Universidade de São Paulo e o preço de venda no mercado mundial corresponde a US\$ 0,375/kg.<sup>37-38</sup> O valor de venda da soja é menor quando comparado ao lupino (US\$ 1,76/kg), no entanto, o custo de investimento para o plantio da soja (US\$ 700,00/ha) é 32,5% menor que o do lupino (US\$ 1037/ha). O maior custo de investimento na cultura do lupino, em relação a soja, pode ser contraposto por meio do aumento da produtividade agrícola do mesmo, a qual poderá garantir benefício econômico para esta cultura oleaginosa.

### 2.3. Processo de extração do óleo de lupino

Os óleos vegetais são formados por uma combinação de triglicerídeos que contêm diferentes ácidos graxos, e sob condições de temperatura e pressão ambiente são líquidos. A composição química de um triglicerídeo corresponde a um éster formado por policondensação ou esterificação de uma molécula de glicerol com três moléculas de ácidos graxos representados por  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$  (Figura 3).<sup>15</sup>

O comprimento das moléculas dos ácidos graxos pode variar entre 12 e 22 átomos de carbono e conter desde 0 a 6 ligações duplas localizadas em diferentes posições ao longo da cadeia e em sequências conjugadas ou não conjugadas. Os ácidos graxos mais comuns são o láurico (C12:0), mirístico (C14:0), palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3).<sup>15-16</sup>

Na atualidade, não existe um exemplo industrial que explique claramente o processo de extração mecânica e refino do óleo de lupino, no entanto, há algumas análises relacionadas com a qualidade desenvolvidas em poucos trabalhos. Portanto, com base em trabalhos prévios com outras oleaginosas e a similaridade com o caso industrial da soja, as diferentes etapas para obter óleo de lupino refinado, considerando a produção posterior de biodiesel, são propostas e mostradas de forma geral na Figura 4. O processo consiste em duas fases principais, a primeira, concernente à extração do óleo de lupino cru a partir das sementes e a segunda relativa ao refinamento do óleo.

O processo inicia-se com a recepção, na qual a massa das sementes de lupino é medida e o aspecto morfológico da superfície dos grãos é avaliado de forma visual no laboratório de controle de qualidade da indústria de processamento, a fim de garantir a qualidade da matéria-prima que entrará no processo de extração do óleo. Na sequência, ocorre a lavagem das sementes para remoção de impurezas, principalmente vagens residuais, sendo esta operação realizada preferencialmente com água tratada a temperatura ambiente. Depois, ocorre a secagem das sementes até que estas atinjam uma umidade em torno de 11%, para contribuir com a parcial separação da casca das mesmas, isto pode ser realizado usando um secador mecânico rotatório.

Posteriormente, a casca das sementes de lupino são removidas, visto que estas absorvem o óleo e prejudicam a eficiência do processo. Tal separação pode ocorrer por um mecanismo de vibração que permite completar a separação da casca por diferença de densidade e, portanto, diminuir o conteúdo de proteína da matéria-prima. Na quinta etapa, as sementes devem ser aquecidas a aproximadamente 75°C através de contato indireto com vapor de água, a fim de fraturar a estrutura da semente, inativar a atividade enzimática e facilitar a separação das proteínas; com o intuito de melhorar

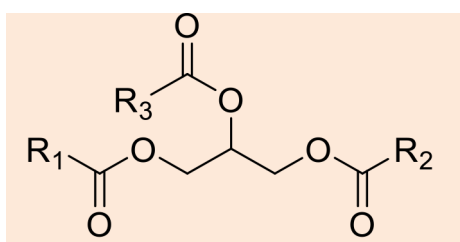
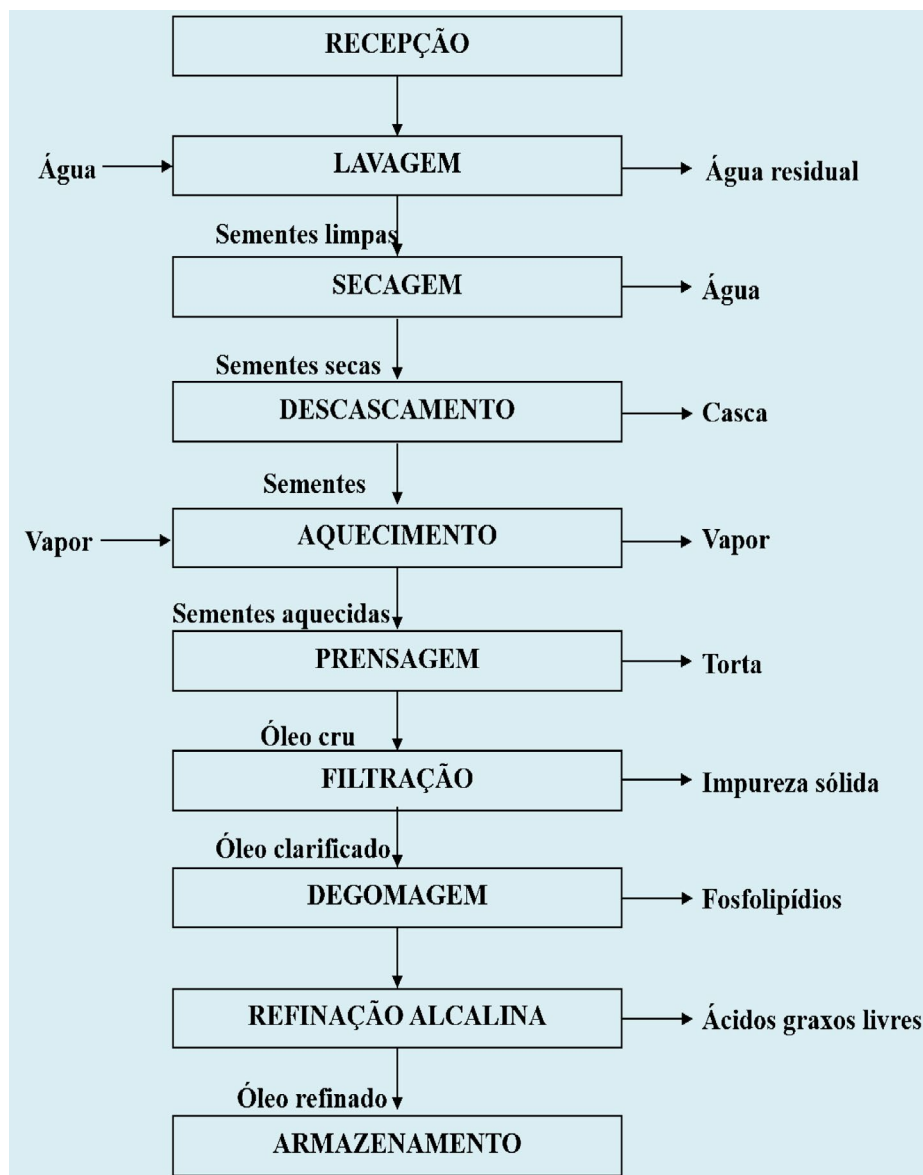


Figura 3. Estrutura de um triglicerídeo



**Figura 4.** Fluxograma do processo de extração de óleo de lupino

a posterior extração do óleo. Na sexta etapa, as sementes aquecidas passam por um tipo de prensagem denominada expeller (opcional), o qual ocorre em um dispositivo de compressão mecânica contínua, cuja pressão de operação pode estar ao redor de  $2500 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ , o que permite a extração do licor de prensa ou óleo cru (mistura com alto conteúdo de óleo) e a obtenção da torta, que é um subproduto basicamente composto de proteína. A torta rica em proteína é o segundo subproduto de interesse que poderia ser usada pela indústria alimentícia, no entanto, deve se ter em consideração que a torta ainda contém alcaloides.

Após a prensagem, o óleo cru é submetido à limpeza por peneiramento e filtragem; sendo a primeira, para remover os grandes sólidos e a

segunda, para separar o menor material sólido insolúvel presente no óleo cru. Na oitava etapa, os solúveis fosfatados devem ser removidos do óleo filtrado, já que esses materiais afetam negativamente a qualidade do biodiesel, devido à sua participação na formação de sabão e envenenamento do catalisador usado para reduzir as emissões de gases de efeito estufa em veículos. Para realizar esta etapa, pode ser usado um coagulante (ácido fosfórico), em pequenas dosagens, o qual cumpre a função de aglutinar os fosfolípidios para sucessivamente serem separados por decantação. A penúltima etapa abrange uma lavagem alcalina com NaOH em solução para remoção de ácidos graxos livres (AGL) e material insolúvel remanescente, posterior à refinação

alcalina, pode ser adicionada uma etapa de branqueamento com carvão ativado para ajudar a remover cor e outras impurezas. Finalmente, uma vez que o óleo refinado atinge os níveis de pureza requerida, a etapa de armazenamento pode se realizar em tanques com temperaturas entre 50 a 55 °C, com o propósito de ser usado na produção de biodiesel. É essencial mencionar que a extração de óleo cru pode ser feita por meio de solvente orgânico, no entanto, a substituição da extração mecânica pela química requer as etapas adicionais de moagem das sementes e recuperação de solvente.<sup>39-44</sup>

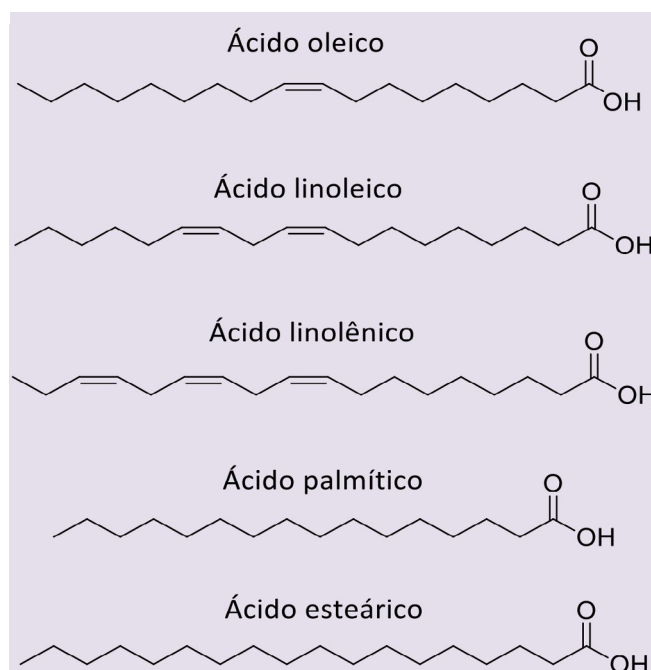
## 2.4 Composição e qualidade do óleo de lupino

Apesar de não existir um processo padrão para extrair e refinar o óleo de lupino, há alguns trabalhos a nível laboratorial com escassa informação mostrando evidências sobre as características e qualidade desse óleo. Até o presente momento, não existe uma análise que apresente a estrutura completa dos triglicerídeos que o compõem, mas, é conhecida a composição de ácidos graxos, os quais, no grupo dos ácidos insaturados, são representados por: oleico (42,2%), linoleico (35,5%), linolênico (2,1%) e outros (1,1%), e, no grupo dos saturados estão o palmítico (14,2%), esteárico (4,5%) e outros (0,3%) (Figura 5).<sup>45</sup> Em estudo prévio, a composição do

óleo de lupino determinada, evidenciou que o ácido oleico apresenta-se em maior proporção (40,4%), seguido do linoleico (37,1%), palmítico (13,4%), esteárico (5,7%) e linolênico (2,9%).<sup>34</sup>

Usando a técnica de extração do óleo de lupino com solvente (hexano), outro estudo encontrou que a fração mássica de ácidos graxos é composta por: oleico (41,2 – 56,2%), linoleico (26,5 – 39,6%), palmítico (0,6 – 13,9%), esteárico (2,0 – 8,2%), linolênico (1,9 – 3,0%), eicosanoico (0,9%), beênico (0,6%) e outros.<sup>32</sup> Os três estudos destacados anteriormente mostraram uma concordância no perfil lipídico do óleo de lupino e além disso permitem compará-lo com os constituintes lipídicos do óleo refinado de soja: ácido linoleico (48-59%), oleico (17-30%), palmítico (8-13,5%), linolênico (4,5-11%), esteárico (2-5,4%) e outros, que têm sido utilizado como matéria-prima para a produção de biodiesel.<sup>46</sup>

De acordo com o perfil de ácidos graxos do óleo de lupino, a sua utilização como fonte lipídica alternativa para a obtenção de biodiesel e outros produtos de interesse industrial, como biopolímeros, pode ser justificada do ponto de vista químico. Haja vista que, para produzir o referido biocombustível, conhecer as características do óleo vegetal é de extrema importância para garantir a produção de um combustível de qualidade, pois estas propriedades físico-químicas estão, sem dúvida, ligadas à composição lipídica, à distribuição dos ácidos graxos, ao número de



**Figura 5.** Estruturas químicas dos principais ácidos graxos contidos no óleo de lupino.



duplas ligações e à posição das cadeias alifáticas. Algumas características exibidas pelo óleo refinado de lupino são: solubilidade em solventes orgânico não polares, pH 4,4, viscosidade 0,056 Pa·s (25°C), densidade relativa 0,917 (20°C), índice de acidez 0,872, índice de saponificação 191,493 mg·g<sup>-1</sup>, índice de refração 1,470 e índice de iodo 113,53.<sup>47</sup>

Para entender estes tipos de propriedades, é apropriado definir algumas delas e logo estabelecer comparações com o óleo refinado de soja. Sendo o índice de iodo relativo ao o nível de insaturação média dos ácidos graxos; o índice de refração depende da composição lipídica e aumenta com o comprimento e a insaturação das cadeias; o índice de acidez representa a quantidade de AGL, o qual é considerado como um dos indicadores de má qualidade; e o índice de saponificação é inversamente proporcional à massa molecular dos ácidos e também representa o comprimento das cadeias de ácidos graxos.<sup>48-49</sup>

Neste trabalho, as propriedades físico-químicas do óleo de lupino são comparadas com o de soja, uma das matérias-primas mais usadas mundialmente para obter biodiesel e em razão das semelhanças biológicas entre ambas as espécies. A viscosidade cinemática do óleo refinado de soja é 20,5 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> (25°C), densidade relativa 0,909-0,925 (20°C), índice de acidez 0,3, índice de saponificação 189 - 195 mg·g<sup>-1</sup>, índice de refração 1,466 - 1,470, e índice de iodo 120 - 143.<sup>50-51</sup> A similaridade entre os óleos de lupino e de soja é confirmada pelas propriedades descritas, observando-se valores próximos para os índices de saponificação e de refração, justificado pelo comprimento similar das cadeias de ambos óleos e, portanto, espera-se que suas massas moleculares também sejam próximas.

De acordo ao índice de iodo, o nível de insaturação no óleo de lupino é levemente superior ao do óleo de soja, mas essa pequena diferença não compromete o objetivo de usá-lo para produzir biodiesel. A quantidade de AGL é mais elevada no

óleo de lupino que o óleo de soja, para isto pode se incluir as etapas propostas de degomagem e refino alcalino para melhorar essa propriedade. De acordo com os parâmetros físico-químicos do óleo de lupino apresentados anteriormente e por meio das comparações realizadas com óleo de soja, pode-se afirmar que o mesmo possui potencial para ser usado na obtenção de biodiesel.

### 3. Produção Teórica de Biodiesel a Partir de Óleo de Lupino

O biodiesel é obtido, principalmente, a partir de óleos vegetais ou gorduras animais, sendo composto por ésteres alcoólicos, os quais devem atingir certas características para serem considerados combustível.<sup>52-53</sup> Além disso, alguns trabalhos na área de biotecnologia tem estudado as algas como um novo material precursor para produzir biodiesel.<sup>54</sup> Há vários métodos para empregar os óleos vegetais nos motores de combustão, entre eles está o uso direto do óleo refinado, o uso de uma mistura entre óleo e diesel mineral ou mediante o processo de microemulsão, pirólise ou transesterificação de óleos vegetais.<sup>55</sup> A última técnica, é a mais aplicada industrialmente devido ao baixo grau de complexidade, sendo empregada principalmente para atingir o valor de viscosidade que é permitido para o uso em motores. A viscosidade é uma das propriedades que atestam a qualidade do biodiesel produzido, uma vez que o sistema de combustão pode ser afetado quando se utiliza fluidos com alta viscosidade.<sup>56-57</sup>

A transesterificação (Figura 6) é um processo no qual um triglicerídeo e um álcool de cadeia pequena (R' representa a cadeia) são convertidos, com ajuda de catalisador, em ésteres alquílicos (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> representam moléculas de ácidos graxos). Caso o álcool empregado seja o metanol, os componentes do biodiesel são ésteres metílicos e se a reação é feita com etanol, o biodiesel será

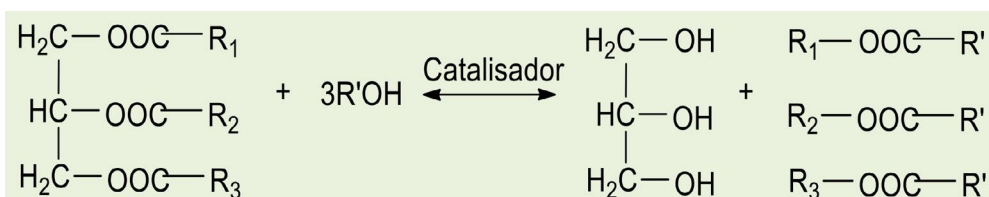


Figura 6. Reação de transesterificação

composto por ésteres etílicos.<sup>56</sup>

O método de transesterificação envolve parâmetros de controle que afetam o sistema de conversão, entre eles o tipo e pureza do álcool utilizado (principalmente metanol ou etanol), temperatura (geralmente perto do ponto de ebulição do álcool), agitação para garantir um correto grau de mistura, tipo de catalisador e teor de umidade, já que a presença de água gera efeitos negativos, como a formação de sabão e envenenamento do catalisador.<sup>58-62</sup> De acordo com o catalisador utilizado, a transesterificação é classificada como homogênea alcalina, homogênea ácida, heterogênea, enzimática e com fluidos supercríticos.<sup>63-65</sup> Em razão da transesterificação ser o procedimento mais usado industrialmente para a obtenção de biodiesel a partir de óleos vegetais, uma proposta com as diferentes etapas para produzir o biocombustível a partir de óleo refinado de lupino encontra-se ilustrada na Figura 7.

O processo começa com a etapa de homogeneização, onde os reagentes são misturados a fim de contribuir com a miscibilidade do sistema e garantir o contato dos reagentes. Em seguida, por meio da reação de transesterificação, é obtido o biodiesel. A etapa de separação do

produto principal é necessária, a fim de remover impurezas e recuperar o álcool e o glicerol. Na quarta etapa, o biodiesel é lavado preferivelmente com água acidificada para remover traços do catalisador alcalino, álcool, glicérides e glicerol, melhorando assim a concentração dos ésteres. Finalmente, deve ser incluída a etapa de secagem, pois a água provoca problemas no sistema de combustão dos motores, além de causar problemas no sistema de injeção de combustível dos veículos devido a sua natureza corrosiva, bem como permitir o crescimento de micro-organismos, os quais, pela sua atividade, contribuem com o aumento da acidez e formação de sólidos sedimentáveis que obstruem os filtros no motor. Paralelamente, as unidades de recuperação permitem melhorar a eficiência global do processo.<sup>61</sup> Se o álcool empregado é metanol, o biodiesel obtido será uma mistura de ésteres metílicos, conforme representado na Figura 8.

### 3.1 Qualidade do biodiesel de óleo de lupino

Para prever algumas propriedades do biodiesel de lupino que estão relacionadas

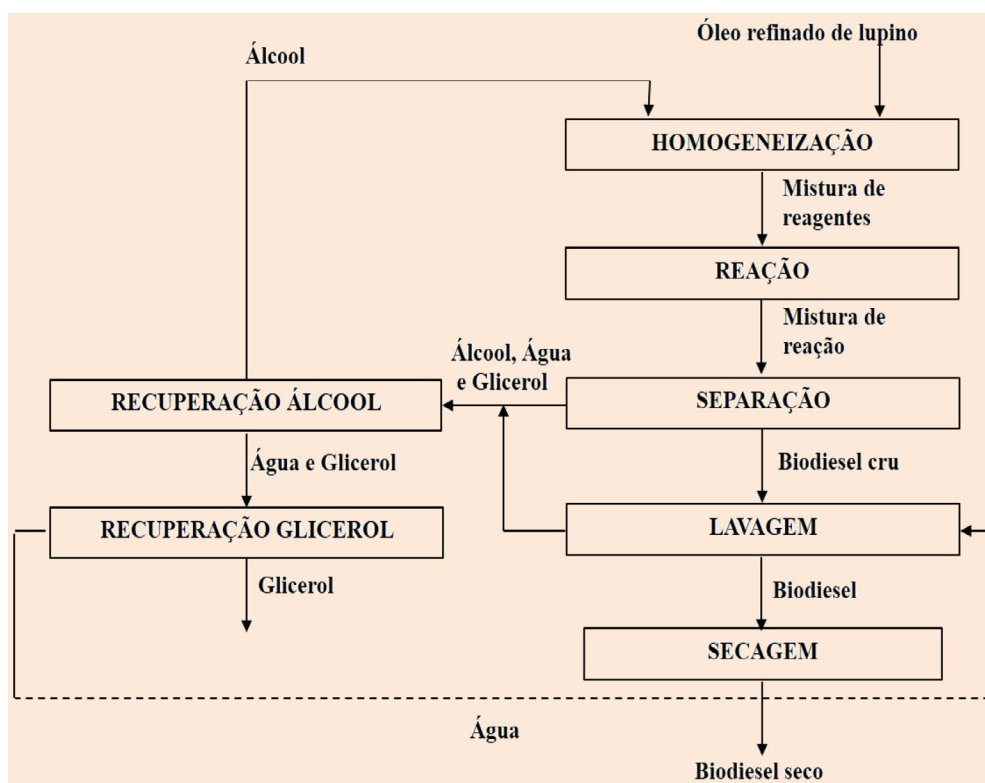
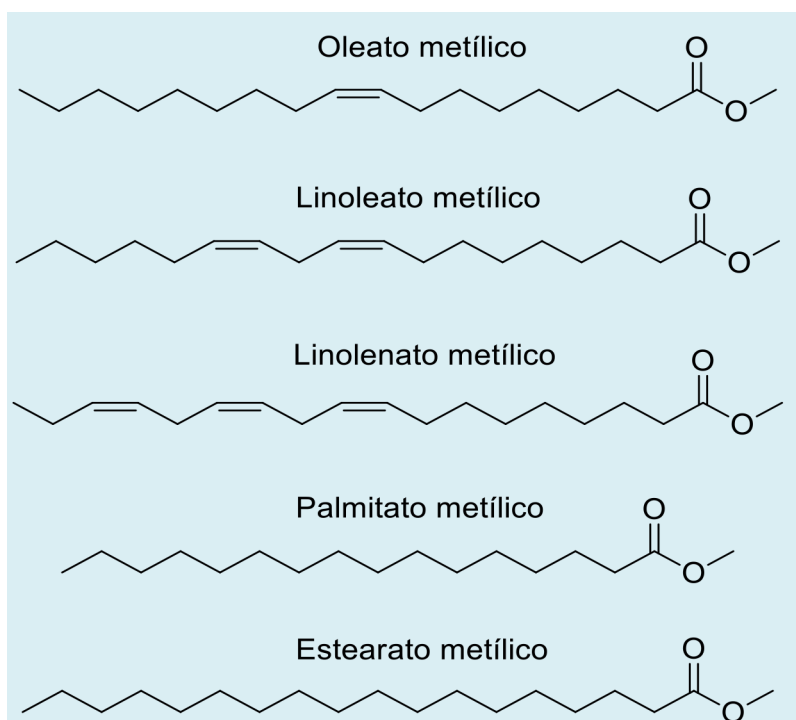


Figura 7. Fluxograma do processo de obtenção de biodiesel a partir de óleo de lupino



**Figura 8.** Estruturas químicas dos principais ésteres metílicos contidos no biodiesel de lupino

diretamente com sua qualidade, supõe-se que a composição mássica dos ésteres metílicos obtidos na reação de transesterificação é igual à apresentada no perfil lipídico do óleo. A anterior aproximação é feita, tomando como base o óleo vegetal e o biodiesel de soja, o qual mostra uma pequena diferença entre as composições mássicas de ácidos graxos no óleo e nos ésteres.<sup>66-68</sup> Assim, a mistura de ésteres metílicos do biodiesel de lupino será fixada em 42,2% de oleato, 35,5% de linoleato, 14,2% de palmitato, 4,5% de estearato, 2,1% de linolenato e 1,5% de outros.

Com o objetivo de avaliar a qualidade do biodiesel obtido a partir de sementes de lupino, de forma aproximada e teórica, foram calculadas algumas propriedades físicas empregando modelos matemáticos que permitiram tal previsão. Estas equações, com base em correlações empíricas, estão em função da massa molecular ( $M_i$ ) e o número de ligações duplas ( $N_i$ ) de cada éster metílico e servem para determinar o poder calorífico ( $\delta_i$ , equação 1 em  $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), a viscosidade cinemática ( $n_i$ , equação 2 em  $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ), densidade ( $\rho_i$ , equação 3 em  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) e o número de cetano ( $\phi_i$ , equação 4).<sup>69</sup>

$$\delta_i = 46,19 - 1794 \cdot M_i^{-1} - 0,21 \cdot N_i \quad (1)$$

$$\ln(n_i) = -12,503 + 2,496 \cdot \ln(M_i) - 0,178 \cdot N_i \quad (2)$$

$$\rho_i = 0,8463 + 4,9 \cdot M_i^{-1} + 0,0118 \cdot N_i \quad (3)$$

$$\phi_i = -7,8 + 0,302 \cdot M_i - 20 \cdot N_i \quad (4)$$

Uma vez obtidas as propriedades para cada éster metílico que compõem o biodiesel, as propriedades físicas do biocombustível computam-se usando a equação 5.

$$f_b = \sum_{i=1}^n z_i \cdot f_i \quad (5)$$

Onde  $f_b$  é a função que representa qualquer uma das propriedades do biodiesel mencionadas,  $f_i$  corresponde a qualquer uma das propriedades individuais dos ésteres metílicos que se obtiveram através das equações 1 a 4 e  $z_i$  é a fração mássica de cada éster metílico.

A Tabela 1 mostra os valores das propriedades do biodiesel de lupino preditas usando o modelo explicado anteriormente, e as compara com outros biodieseis e com as especificações da Resolução nº 45 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).<sup>70</sup>

A densidade do biodiesel de lupino está dentro da faixa estabelecida pela legislação brasileira e, entre os biodieseis mencionados, mostrando maior semelhança com o biodiesel de soja. A

**Tabela 1.** Propriedades físico-químicas do biodiesel de lupino

Propriedades	Densidade (20°C)	Número de cetano	Poder calorífico	Viscosidade cinemática (40°C)
Unidade	Kg·m <sup>-3</sup>	-	MJ·kg <sup>-1</sup>	mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>
Métodos	ABNT NBR 7148 ABNT NBR 14065 EN-ISO 3675 EN-ISO 12185 ASTM D613	ASTM D1298 ASTM D6890 EN-ISO 5165	-	ASTM D445 ABNT NBR 10441 EN 3104
Especificação ANP <sup>70</sup>	850 - 900	min. 51	-	3 - 6
Biodiesel de lupino*	864	55,30	39,20	4,20
Biodiesel de soja <sup>71</sup>	872,3 - 885,0	49,4	39,3	4,0
Biodiesel de sebo bovino <sup>72-73</sup>	862	62	36,5	5,1
Diesel <sup>74</sup>	832	40,0	45,5	2,5 - 3,5

\* Valores teóricos calculados pelas equações de 1 a 5.

viscosidade cinemática, é a outra propriedade que está em concordância com os limites padrão, o que potencialmente contribui com um adequado funcionamento do sistema de combustão.<sup>57</sup> Pode se observar que o número de cetano pertencente ao biodiesel de lupino é maior que o diesel mineral e só é superado pelo biodiesel obtido a partir de sebo bovino, com esta vantagem melhora-se a ignição em ambientes frios e aumenta-se a durabilidade do motor.<sup>75</sup> O poder calorífico do biodiesel de lupino é baixo considerando os outros valores, este indicador representa a energia em forma de calor emitida durante a combustão, no entanto, esta propriedade não possui um valor mínimo padrão.

#### 4. Considerações Finais

Diante dos dados apresentados, observou-se que do ponto de vista técnico, o lupino pode ser considerado uma oleaginosa alternativa para produção de biodiesel, pois apresenta rendimento agrícola, teor de óleo e produz um óleo com propriedades físico-químicas bem próximas à cultura da soja, a qual é uma das matérias-primas mais utilizadas no mercado mundial de biodiesel.

O lupino, apesar de possuir um alto teor de proteína (32,0 a 52,6%), perde interesse da indústria alimentícia, devido ao seu conteúdo de alcaloides. A utilização do grão para nutrição animal ou humana requer obrigatoriamente uma etapa adicional para remover tais substâncias, a qual elevaria os custos de produção. Diante dessa limitação, é possível desvincular a oleaginosa em questão de aspectos relacionados à segurança alimentar mundial,

permitindo propô-la como uma fonte alternativa para a produção de biodiesel ou como um recurso potencial para ser usado numa biorrefinaria.

As propriedades preditas teoricamente para o biodiesel de lupino encontram-se na faixa de qualidade estabelecida pela ANP e entre os valores encontrados para os biodieseis de soja e sebo bovino, bem como para o diesel de petróleo. Nesse contexto, cabe elucidar que os processos sugeridos neste trabalho, devem ser implementados experimentalmente com o propósito de avaliar as condições propostas e assim comparar os valores teóricos com dados reais, uma vez que não foram encontrados estudos experimentais publicados que explorem a utilização do lupino para produção de biodiesel.

A revisão e as propostas realizadas neste estudo, corroboram com a dimensão de pesquisar novas fontes renováveis para produzir biodiesel, permitindo diversificar a matriz energética e, por conseguinte buscar descentralizar o mercado das oleaginosas e propor uma alternativa de agronegócio, principalmente à ecorregião da parte alta da Cordilheira dos Andes.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem à Capes, FAPEMIG, OEA e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

#### Referências Bibliográficas

<sup>1</sup> IEA; *Global Energy & CO2 Status Report: The latest trends in energy and emissions in 2018*, International Energy Agency: Paris, 2019. [Link]

- <sup>2</sup> Dudley, B.; *BP Statistical Review of World Energy 2019*, 68th. ed. British Petroleum: London, 2019. [Link]
- <sup>3</sup> Sítio da statista. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/262858/change-in-opeccrude-oil-prices-since-1960/>>. Acesso em: 12 maio 2020.
- <sup>4</sup> Site da BBC mundo. Disponível em: <[https://www.bbc.com/mundo/noticias/2015/12/151203\\_economia\\_conflicto\\_petroleo\\_gch](https://www.bbc.com/mundo/noticias/2015/12/151203_economia_conflicto_petroleo_gch)>. Acesso em: 12 maio 2020.
- <sup>5</sup> Srivastava, N.; Srivastava, M.; Mishra, P.; Kumar, V.; *Biofuel Production Technologies: Critical Analysis for Sustainability*. Springer: Singapur, 2020 [CrossRef]
- <sup>6</sup> Dudley, B.; *BP Energy Outlook 2019 edition*. British Petroleum: Londres, 2019. [Link]
- <sup>7</sup> Rana, V.; Rana D.; *Renewable Biofuels*. Springer: Berlin, 2017. [Link]
- <sup>8</sup> Takeuchi, K.; Shiroyama, H.; Saito, O.; Matsuura, M.; *Biofuels and Sustainability*. Springer: Berlin, 2018 [CrossRef]
- <sup>9</sup> Knothe, G.; Krahl, J.; Van Gerpen, J. H.; *The biodiesel handbook*, 2a. ed. AOCS Press: Urbana, 2010. [CrossRef]
- <sup>10</sup> Da Silva, A.; Conejero, M.; Barros, E.; Batalha, M. Competitiveness analysis of “social soybeans” in biodiesel production in Brazil. *Renewable Energy* **2019**, *133*, 1147. [CrossRef]
- <sup>11</sup> Keneni, Y.; Marchetti, J. Oil extraction from plant seeds for biodiesel production. *AIMS Energy* **2017**, *5*, 2. [CrossRef]
- <sup>12</sup> USDA-FAS; *Oilseeds: World Markets and Trade*. United States Department of Agriculture and Foreign Agricultural Service: Washington, 2020. [Link]
- <sup>13</sup> Bastidas-Oyanedel, J.; Schmidt, J.. *Biorefinery: Integrated Sustainable Processes for Biomass Conversion to Biomaterials, Biofuels, and Fertilizers*. Elsevier: Amsterdam, 2019. [CrossRef]
- <sup>14</sup> McKeon, T.; Hayes, D.; Hildebrand, D.; Weselake, R. *Industrial Oil Crops*. AOCS Press: Urbana, 2016. [CrossRef]
- <sup>15</sup> Belgacem, M. N.; Gandini, A.; *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics*. Elsevier: Amsterdam, 2013. [CrossRef]
- <sup>16</sup> Vaicekauskaite, J.; Ostrauskaite, J.; Treinyte, J.; Grazuleviciene, V.; Bridziuviene, D.; Rainosal, E.. Biodegradable Linseed Oil-Based Cross-Linked Polymer Composites Filled with Industrial Waste Materials for Mulching Coatings. *Journal of Polymers and the Environment* **2019**, *27*, 395. [CrossRef]
- <sup>17</sup> Yossif, N.; Kandile, N.; Abdelazizb, M.; Negm, N. Preparation and characterization of polymeric dispersants based on vegetable oils for printing ink application. *Progress in Organic Coatings* **2017**, *111*, 354. [CrossRef]
- <sup>18</sup> Sadeghinezhad, E.; Kazi, S. N.; Badarudin, A.; Oon, C. S.; Zubir, M. N. M.; Mehrali, M. A comprehensive review of bio-diesel as alternative fuel for compression ignition engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, *28*, 410. [CrossRef]
- <sup>19</sup> Subramaniam, D.; Murugesan, A.; Avinash, A.; Kumaravel, A. Bio-diesel production and its engine characteristics - an expatriate view. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, *22*, 361. [CrossRef]
- <sup>20</sup> Thurmond, W.; *Biodiesel 2020: a global market survey, feedstock trends and forecasts*. 2a. ed. Emerging Markets Online: Houston, 2008.
- <sup>21</sup> Sítio do The Statistics Portal. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/271472/biodiesel-production-in-selected-countries/>>. Acesso em: 13 maio 2020.
- <sup>22</sup> OECD-FAO; *OECD-FAO Agricultural Outlook 2019-2028*. Organisation for Economic Co-operation and Development and Food and Agriculture Organization of the United Nations: Paris, 2019. [Link]
- <sup>23</sup> Tapia, M. E.; Fries, A. M.; *Guía de campo de los cultivos andinos*. 1a. ed. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación y La Asociación Nacional de Productores Ecológicos del Perú: Lima, 2007. [Link]
- <sup>24</sup> ODEPA; *Panorama de la Agricultura Chilena*. Oficina de Estudios y Políticas Agrárias: Santiago de Chile, 2013. [Link]
- <sup>25</sup> Neves, J.; Talhinas P.; De Sousa, R. Yield and seed chemical composition of *Lupinus mutabilis* in Portugal. *Revista de Ciências Agrárias*. **2016**, *39*, 518. [CrossRef]
- <sup>26</sup> Neiva Júnior, A. P.; da Silva Filho, J. C.; Cleef, E. H. C. B. V.; Pinto, J. C.; Abdalla, A. L.; Tavares, V. B. Avaliação das silagens de capim-elefante aditivadas com nabo forrageiro, pinhão manso e tremoço, pela técnica de produção de gases. *Ciência e Agrotecnologia* **2010**, *34*, 1024. [CrossRef]
- <sup>27</sup> Trugo, L.; Von Baer, E.; Von Baer, D.; *Lupin Breeding*. Elsevier: Amsterdam, 2016. [Link]
- <sup>28</sup> Gulisano, A.; Alves, S.; Martins, J.; Trindade1, T. Genetics and Breeding of *Lupinus mutabilis*: Na Emerging Protein Crop. *Frontiers in Plant Science* **2019**, *10*, 1. [CrossRef]

- <sup>29</sup> Caicedo, C.; Peralta, E.; Murillo, A.; Rivera, M.; Pinzón, J.; *INIAP 450 Andino Variedad de chocho (Lupinus mutabilis Sweet)*. Instituto Nacional Autónomo de Investigaciones Agropecuarias: Quito, 2010 [Link]
- <sup>30</sup> Tapia, M. E.; *El Tarwi, Lupino Andino*. Fondo Italo Peruano: Lima, 2015. [Link]
- <sup>31</sup> Sítio da Sustainable Development Goals Fundation. Disponível em: <<https://www.sdgfund.org/nutrition-income-and-gender-equality-legume-use-andean-lupin-chocho-ecuador>>. Acesso em: 14 maio 2020.
- <sup>32</sup> Carvajal-Larenas, F.; Linnemann, A.; Nout, M.; Koziol, M.; Van Boekel, M. *Lupinus mutabilis: Composition, Uses, Toxicology and Debittering. Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **2015**, *56*, 1454. [CrossRef]
- <sup>33</sup> Zamora-Burbano, Á. M. Evaluación del aceite de lupino andino (*Lupinus mutabilis*, L.) cómo alternativa energética para la producción del biodiesel, *Dissertação de Mestrado*, Universidad de las Fuerzas Armadas, 2015. [Link]
- <sup>34</sup> Jacobsen, S.-E.; Mujica, A. Em *Botánica Económica de los Andes Centrales*; Morales, M.; Ollgaard, B.; Kvist, L. P.; Borchsenius, F.; Balslev, H., eds.; Universidad Mayor de San Andrés: La Paz, 2006, cap. 28. [CrossRef]
- <sup>35</sup> Ciabotti, S.; Silva, A.; Juhasz, A.; Mendonça, C.; Tavano, O.; Mandarino, J.; Gonçalves, C. Chemical composition, protein profile, and isoflavones content in soybean genotypes with different seed coat colors. *International Food Research Journal* **2016**, *23*, 621. [CrossRef]
- <sup>36</sup> Sítio do United States Department of Agriculture. Disponível em: < <http://bit.ly/2kRJYel> >. Acesso em: 14 maio 2020.
- <sup>37</sup> Sítio da Companhia Nacional de Abastecimento. Disponível em: <[http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1252&ordem=&Pagina\\_objcmsco](http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1252&ordem=&Pagina_objcmsco)>. Acesso em: 14 maio 2020.
- <sup>38</sup> Barros, G. S. C.; Alves, L. R. A.; de Lima, F. F.; Osaki, M.; Ribeiro, R. G.; Jacobina, A. de C.; de Melo, A. A.; da Conceição, A. A.; Gratão, P. T. S.; Silvério, S.; *Detalhamento de itens que compõem o custo de produção*. Companhia Nacional de Abastecimento: Brasília, 2015. [Link]
- <sup>39</sup> Sítio do Index Mundi. Disponível em: < <https://www.indexmundi.com/es/precios-de-mercado/?mercancia=soja&meses=12> > . Acesso em: 14 maio. 2020.
- <sup>40</sup> Marangoni, A. Em *Kinetic Analysis of Food Systems*; Marangoni, A, eds.; Springer link: Berlin, 2017, cap. 1. [CrossRef]
- <sup>41</sup> OECD-FAO; 9. Em *OECD-FAO Agricultural Outlook 2019-2028*; Organisation for Economic Co-operation and Development and Food and Agriculture Organization of the United Nations eds.; OECD-FAO: Paris, 2019, cap. 9. [Link]
- <sup>42</sup> De Pretto, C.; Tardioli, P.; Borba, C. Modelling and Analysis of a Soybean Biorefinery for the Production of Refined Oil, Biodiesel and Different Types of Flours. *Computer Aided Chemical Engineering* **2016**, *38*, 925. [CrossRef]
- <sup>43</sup> Cheng, M.; *Tese de Doutorado*, Iowa State University, EUA, 2017. [Link]
- <sup>44</sup> Singer, S.; Weselake, R.; Em *Plant Bioproducts*; Cheng, G.; Weselake, R.; Singer, S., eds.; Springer link: New York, 2018, cap. 4. [CrossRef]
- <sup>45</sup> Villacrés, E.; Belén, M.; Jácome, X.; Cueva, G.; Rosell, C. Effect of debittering and solid-state fermentation processes on the nutritional content of lupine (*Lupinus mutabilis Sweet*). *International Journal of Food Science + Technology* **2020**, *1*, 1. [CrossRef]
- <sup>46</sup> GAVDEO; *Refined soybean oil: Fatty Acid Composition*. Gavdeo International: Nicosia, 2018. [Link]
- <sup>47</sup> Hellier, P.; Ladommatos, N.; Yusaf, T. The influence of straight vegetable oil fatty acid composition on compression ignition combustion and emissions. *Fuel* **2015**, *143*, 131. [CrossRef]
- <sup>48</sup> Navarrete Parra, M. V. *Trabalho de Conclusão de Curso*, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Ecuador, 2010. [Link]
- <sup>49</sup> Dijkstra, A. J.; *Vegetable Oils: Composition and Analysis*; Caballero, B.; Finglas, P.; Toldrá, F., eds.; Academic Press: Cambridge, 2016, cap. 7. [CrossRef]
- <sup>50</sup> Yuka, N. *The JOCS standard methods for the analysis of fats, oils and related materials*. 2nd. ed. Japan Oil Chemists' Society: Tóquio, 2013.
- <sup>51</sup> SENEL & CO; *Soybean oil – Crude & Refined: Product Description*. Senel & Co B.V.: Amsterdão, 2019. [Link]
- <sup>52</sup> Avagyan A.B.; Singh B; *Biodiesel from Plant Oil and Waste Cooking Oil*. Springer: Singapur, 2019 [CrossRef]
- <sup>53</sup> Hönig, V.; Strouhal, J.; Linhart, Z.; Biodiesel from Waste Animal Fat: Efficient Fuel of the Future?. *International Advances in Economic Research* **2016**, *22*, 465. [CrossRef]
- <sup>54</sup> Ali, A.; Qadir, A.; Kuddus, M.; Saxena, P.; Abdin, M.; Em *Handbook of Ecomaterials*; Martínez, L.; Kharisova, O.; Kharisov, B., eds.; Springer: Cham, 2019, cap. 7. [CrossRef]

- <sup>55</sup> Corsini, A.; Marchegiani, A.; Rispoli, F.; Sciulli, F.; Venurini, P. Vegetable Oils as Fuels in Diesel Engine. Engine Performance and Emissions. *Energy Procedia* **2015**, *81*, 942. [CrossRef]
- <sup>56</sup> Bayonle, K.; Abarasi H. An overview of transesterification methods for producing biodiesel from waste vegetable oils, *Biofuels* **2017**, *10*, 419. [CrossRef]
- <sup>57</sup> Anh, T. H. Prediction of the density and viscosity of biodiesel and the influence of biodiesel properties on a diesel engine fuel supply system, *Journal of Marine Engineering & Technology* **2018**, *9*, 1. [CrossRef]
- <sup>58</sup> Mohd, C.; Noor, M.; Mamata, R. Biodiesel as alternative fuel for marine diesel engine applications: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *94*, 127. [CrossRef]
- <sup>59</sup> Bhutto, A. W.; Quraishi, K.; Abro, R.; Harijan, K.; Zhao, Z.; Bazmi, A.; Abbas, T.; Yu, G. Progress in production of biomass-to-liquid biofuels to decarbonize transport sector- Prospectus and challenges. *RCS Advances* **2016**, *6*, 32140. [CrossRef]
- <sup>60</sup> Thangaraj, B.; Solomon, P.; Muniyandi, B.; Ranganathan, S.; Lin, L. Catalysis in biodiesel production—a review. *Clean Energy* **2019**, *3*, 2. [CrossRef]
- <sup>61</sup> Zahan, K.; Kano, M. Technological Progress in Biodiesel Production: An Overview on Different Types of Reactors. *Energy Procedia* **2019**, *156*, 452. [CrossRef]
- <sup>62</sup> Viner, R. K.; Roy, H. M.; Lee, R.; He, O.; Champagne, P.; Jessop, P. G. Transesterification of soybean oil using a switchable hydrophilicity solvent, 2-(dibutylamino)ethanol. *Green Chemistry* **2019**, *21*, 4786. [CrossRef]
- <sup>63</sup> Bonet, K.; *Tese de Doutorado*, Universitat Autònoma de Barcelona, Espanha, 2018. [Link]
- <sup>64</sup> Ogunkunle, O.; Oniya, O.; Adebayo, A. Yield Response of Biodiesel Production from Heterogeneous and Homogeneous Catalysis of Milk Bush Seed (*Thevetia peruviana*) Oil. *Energy and Policy Research* **2017**, *4*, 21. [CrossRef]
- <sup>65</sup> Reddy, S.; Nanda, S.; Sarangi, P.; Em *Recent Advancements in Biofuels and Bioenergy Utilization*; Sarangi, P.; Nanda, S.; Mohanty, P., eds.; Springer: Singapore, 2018, cap. 11. [CrossRef]
- <sup>66</sup> List, G.; Em *Functional Dietary Lipids*; Sanders, T., eds.; Woodhead Publishing: Sawston, 2016, cap. 2. [CrossRef]
- <sup>67</sup> Luna, A.; Lima, I.; Henriques, C.; De Araujo, L.; Da Rocha, W.; Da Silva, J. Prediction of fatty methyl esters and physical properties of soybean oil/biodiesel blends by near and mid-infrared spectra using data fusion strategy. *Analytical Methods* **2017**, *7*, 1. [CrossRef]
- <sup>68</sup> Pedro, K.; Parreira, J.; Correia, I.; Henriques, C.; Langone, M. Enzymatic biodiesel synthesis from acid oil using a lipase mixture. *Química Nova* **2018**, *41*, 284. [CrossRef]
- <sup>69</sup> Ramírez-Verduzco, L. F.; Rodríguez-Rodríguez, J. E.; del Rayo Jaramillo-Jacob, A. Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition. *Fuel* **2012**, *91*, 102. [CrossRef]
- <sup>70</sup>, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Resolução nº 45, de 25 de agosto de 2014. [Link]
- <sup>71</sup> Sergeevaa, Y.; Mostovab, E. B.; Gorina, K. V.; Komovaa, A. V.; Konovaa, I. A.; Pojidaeva, V. M.; Gotovtseva, P. M.; Vasilova, R. G.; Sineokya, S. P. Calculation of Biodiesel Fuel Characteristics Based on the Fatty Acid Composition of the Lipids of Some Biotechnologically Important Microorganisms. *Producers, Biology, Selection, and Gene Engineering* **2018**, *53*, 807. [CrossRef]
- <sup>72</sup> Pradeep K.; Samson Y.; Karunakar P.; Somanath B. Beef Tallow Biodiesel as an Alternative Transportation Fuel. *International Journal for Scientific Research & Development* **2017**, *4*, 2321. [CrossRef]
- <sup>73</sup> EIA; *Biodiesels produced from certain feedstocks have distinct properties from petroleum diesel*. U.S. Energy Information Administration: Washington, 2018. [Link]
- <sup>74</sup> Site da NCH Europe. Disponível em: < <https://www.ncheurope.com/en/properties-of-diesel-fuel>>. Acesso em: 17 maio 2020.
- <sup>75</sup> Maroa, S.; Inambao, F. The effect of cetane number and oxygen content in the performance and emissions characteristics of a diesel engine using biodiesel blends. *Journal of Energy in Southern Africa* **2019**, *30*, 1596. [CrossRef]