

PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE MACROALGA (*Fucus vesiculosus*) PELA ROTA ETÍLICA EM BIORREATOR NÃO CONVENCIONAL

LILIAN FIORI BOECHAT DE SOUZA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
SETEMBRO - 2021

PRODUÇÃO DE BODIESEL DE ÓLEO DE MACROALGA (*Fucus vesiculosus*) PELA ROTA ETÍLICA EM BIORREATOR NÃO CONVENCIONAL

LILIAN FIORI BOECHAT DE SOUZA

“Dissertação apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Produção Vegetal”

Orientador: Prof Victor Haber Pérez

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
SETEMBRO – 2021

FICHA CATALOGRÁFICA

UENF - Bibliotecas

Elaborada com os dados fornecidos pela autora.

S729

Souza, Lilian Fiori Boechat de.

Produção de biodiesel de óleo de macroalga (*Fucus vesiculosus*) pela rota etílica em biorreator não convencional / Lilian Fiori Boechat de Souza. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2021.

129 f. : il.

Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias, 2021.

Orientador: Victor Haber Perez.

Coorientador: Eurípedes Garcia Silveira Júnior.

1. Óleo de macroalga. 2. Catalisador magnético, . 3. Reator não convencional. 4. Campo magnético. 5. Biodiesel. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 630

PRODUÇÃO DE BODIESEL DE ÓLEO DE MACROALGA (*Fucus vesiculosus*) PELA ROTA ETÍLICA EM BIORREATOR NÃO CONVENCIONAL

LILIAN FIORI BOECHAT DE SOUZA

“Dissertação apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Produção Vegetal”

Aprovada em 10 de setembro de 2021

Comissão Examinadora:

Prof^a.Ariela Veloso de Paula (D.Sc., Biotecnologia Industrial) - UNESP

Dr^a.Diana Catalina Cubides Roman (D.Sc., Produção Vegetal) - UFES

Prof.Euclésio Simionatto (D.Sc., Química) - UEMS

Prof. Victor Haber Pérez (D.Sc.Engenharia Química) – UENF
(Orientador)

Dedico este trabalho
ao meu querido avô Aúreo Nunes Fiori
e à amiga Irmã Marcia.
As boas lembranças que tenho de vocês
sempre vão secar as minhas lágrimas e me fazer sorrir!
Over the rainbow, only i know, that love can give me everything i dreamed"...

Saudades eternas!

AGRADECIMENTOS

"Mesmo na tempestade, mesmo que se agite o mar. Te louvo, Te louvo em verdade"... Obrigada Deus!

"A influência de um bom professor jamais poderá ser apagada". O meu agradecimento ao meu Professor Orientador Dr. Sc. Victor Haber Perez por nunca ter desistido da minha capacidade e do meu potencial, pelos incentivos, críticas construtivas e por me ensinar em acreditar em mim mesma;

Agradeço ao meu coorientador D. Sc. Euripedes Garcia Silveira Junior pela ajuda no desenvolvimento dessa pesquisa;

"Percebe e entende que os melhores amigos, são aqueles que estão em casa, esperando por ti. Acreditam nos momentos mais difíceis da vida, eles sempre estarão por perto, pois só sabem te amar. E, se por acaso a dor chegar ao teu lado vão sempre estar pra te acolher e te amparar. Pois, não há nada como o lar, tua família". Assim agradeço a minha amada família, meu porto seguro!

Ao sorriso encantador de Felipe e a cada vez que diz "Liloca te amo tanto"!

Obrigada Fabiana e Nathalia por cada lágrima enxugada, incentivo, abraço trocado e por cada sorriso multiplicado;

Agradeço aos colegas do Laboratório por todo apoio e incentivo nessa caminhada;

Um agradecimento sincero a todos aqueles que sempre me fizeram ver que desistir não é a solução. Obrigada amigas (o), pelo apoio incondicional, por cada

sorriso e pelos abraços reconfortantes. Em especial a Camila Amália, Camila Thomé, Larissa, Renata e Getúlio Maciel;

A coordenação do programa de Pós-graduação em Produção vegetal, a todos os professores que fizeram parte da minha caminhada durante esse período e a Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro pela oportunidade em me formar e qualificar;

As agências de fomento, responsáveis pelo suporte financeiro em toda a pesquisa, CAPES, UENF, FAPERJ e CNPq;

Enfim, o meu muito obrigada a todos que fizeram parte dessa trajetória!

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 Uso de combustíveis fósseis	4
2.2 Produção de Biodiesel	6
2.3 Matérias-primas para a produção de biodiesel	10
2.4 Algas	14
2.4.1 Algas marinhas ou macroalgas	15
2.4.2 <i>Fucus vesiculosus</i>	16
2.5 Algas como fontes potenciais para produção de biodiesel	18
2.6 Avanços na produção de biodiesel com óleo de algas	27
2.7 Processo convencional vs não convencional para produzir biodiesel	28
2.7.1 Processo convencional da produção de biodiesel	28
2.7.2 Processo não convencional da produção de biodiesel	29
2.8 Conclusão da pesquisa bibliográfica	34
3. MATERIAL E MÉTODOS	36
3.1 Materiais	36
3.2 Métodos experimentais	36
3.2.1 Síntese das nanopartículas magnéticas	36
3.2.2 Preparo do catalisador com propriedades magnéticas	37

3.3 Síntese de biodiesel	38
3.3.1 Pré-processamento do óleo de macroalga para síntese de biodiesel.....	38
3.4 Métodos Analíticos	39
3.4.1 Análise e caracterização das propriedades químicas do catalisador	39
3.4.2 Análise termogravimétrica (TG/DTG).....	39
3.4.3 Análise estrutural por Difração de Raios X	40
3.5 Caracterização das propriedades magnéticas do catalisador.....	40
3.5.1 Análise de espectroscopia de ressonância paramagnética (EPR).....	40
3.5.2 Caracterização por magnetômetro vibracional (VSM).....	40
3.5.3 Determinação das propriedades texturais.....	41
3.5.4 Análise de quimiossorção de CO ₂	41
3.5.5 Resistência mecânica do catalisador	41
3.5.6 Análise da qualidade do biodiesel formado.....	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
4.1 Resultado dos métodos analíticos da caracterização do catalisador.....	42
4.1.1 Análise e caracterização das propriedades químicas do catalisador	42
4.1.2 Análise da estabilidade térmica dos catalisadores.....	45
4.1.3 Análise estrutural dos catalisadores.....	46
4.2 Resultado da caracterização das propriedades magnéticas do catalisador	47
4.2.1 Análise de espectroscopia de ressonância paramagnética (EPR).....	47
4.2.2 Caracterização por magnetômetro vibracional (VSM).....	48
4.2.3 Determinação das propriedades texturais, da resistência mecânica do catalisador e da análise de quimiossorção de CO ₂	50
4.3 Caracterização do óleo da <i>Fucus vesiculosus</i>	53
4.4 Síntese de biodiesel	54
4.4.1 Síntese de biodiesel em reator convencional.....	54
4.4.2 Síntese de biodiesel em reator não convencional.....	56
4.4.3 Análises físico-químicas dos ésteres e biodiesel formado	62
6. RESUMO E CONCLUSÕES	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
ANEXO.....	83

RESUMO

SOUZA, Lilian Fiori Boechat de. M.Sc., Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Setembro de 2021. PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE MACROALGA (*Fucus vesiculosus*) PELA ROTA ETÍLICA EM BIORREATOR NÃO CONVENCIONAL. Professor orientador: D. Sc. Victor Haber Perez. Professor Conselheiro: Dr. Euripedes Garcia Silveira Junior.

O óleo de macroalga marrom (*Fucus Vesiculosus*) foi investigado como matéria-prima com potencial para a produção de biodiesel. O óleo foi obtido por prensagem mecânica e posteriormente caracterizado para determinar suas propriedades físico-químicas incluindo sua composição em ácidos graxos. A produção do biodiesel foi realizada por transesterificação química utilizando bioetanol e um catalisador heterogêneo extrudado à base de $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ /Sepiolita/ $CoFe_2O_4$ em um biorreator convencional. As condições de reação foram: razão molar óleo: álcool de 1:12, 200 rpm e diferentes quantidades de catalisador com propriedades magnéticas (4, 6 e 8% em peso) e temperatura de reação de 60, 70 e 80°C. Simultaneamente, a formação de biodiesel foi avaliada em um reator assistido por um campo magnético sob indução magnética de 12,5 mT para fins comparativos. As propriedades texturais, físico-químicas e mecânicas do catalisador preparado também foram determinadas após análises por Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Análise termogravimétrica e análise térmico diferencial (TG/DTG), Difração de Raio-X (RXD), Espectroscopia de Ressonância Paramagnética (EPR), Magnetização através de magnetômetro vibracional (VSM), Determinação das propriedades texturais (B.E.T), Quimiossorção de CO_2 por

Dessorção Térmica Programada (TPD- CO₂) e Resistência mecânica através de dinamoetria e, respectivamente, confirmando, entre outras características, que o catalisador preparado era do tipo mesoporoso com fase ativa bem distribuída sobre a superfície do suporte. Ao final da reação, o biodiesel formado foi purificado para remoção do glicerol e demais resíduos, resultando em 99,8% de conversão após 2 horas de reação, conforme verificado por cromatografia gasosa. Por fim, a qualidade do biodiesel produzido foi avaliada com base nas normas ASTM D6751 e EN14214, verificando as propriedades físico-químicas como, densidade (ASTM D6751), viscosidade cinemática (ASTM DD445), o índice de acidez (ASTM D664) e a análise oxidativa (EM 14213). Mostrando assim o potencial desta matéria-prima como alternativa às fontes comestíveis utilizadas no processo convencional em escala industrial para produção de biodiesel.

Palavras-chave: óleo de macroalga, catalisador magnético, reator não convencional, campo magnético, biodiesel.

ABSTRACT

SOUZA, Lilian Fiori Boechat de. M.Sc., Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. September, 2021. BIODIESEL PRODUCTION FROM MACROALGAE OIL (*Fucus vesiculosus*) BY THE ETHYLIC ROUTE IN A UNCONVENTIONAL BIOREACTOR. Advisor: D. Sc. Victor Haber Perez. Counselor: D.Euripedes Garcia Silveira Junior.

Brown macroalgae oil (*Fucus Vesiculosus*) was investigated as a raw material with potential for the production of biodiesel. The oil was obtained by mechanical pressing and then characterized to determine its physicochemical properties including its fatty acid composition. Biodiesel production was carried out by chemical transesterification using bioethanol and an extruded heterogeneous catalyst based on $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3/Sepiolite/CoFe_2O_4$ in a conventional bioreactor. The reaction conditions were: oil: alcohol molar ratio of 1:12, 200 rpm and different amounts of catalyst with magnetic properties (4, 6 and 8% by weight), and reaction temperature of 60, 70 and 80°C. Simultaneously, the formation of biodiesel was evaluated in a reactor assisted by a magnetic field under magnetic induction of 12.5 mT for comparative purposes. The textural, physicochemical and mechanical properties of the prepared catalyst were also determined after analyzes by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis and Differential Thermal Analysis (TGA-DTG), X-Ray Diffraction (RXD), Paramagnetic Resonance Spectroscopy (EPR), Magnetization through vibrational magnetometer (VSM), Determination of properties textural (BET), CO₂ Chemisorption by Programmed Thermal Desorption (TPD-CO₂) and Mechanical resistance through dynamometry,

respectively, confirming, among other characteristics, that the prepared catalyst was of the mesoporous type with active phase as well. distributed over the surface of the support. At the end of the reaction, the biodiesel formed was purified to remove glycerol and other residues, resulting in 99.8% conversion after 2 hours of reaction, as verified by gas chromatography. Finally, the quality of the biodiesel produced was evaluated based on the ASTM D6751 and EN14214 verifying the physicochemical properties such as density (ASTM D6751), kinematic viscosity (ASTM DD445), acidity index (ASTM D664) and oxidative analysis (EM 14213). Thus showing the potential of this raw material as an alternative to edible sources used as raw material in the conventional industrial-scale process for biodiesel production.

Keywords: Macroalgae oil, magnetic catalyst, unconventional reactor, magnetic field, biodiesel.

1. INTRODUÇÃO

Um dos maiores problemas que a humanidade vem enfrentando é o aumento da temperatura média do planeta que resulta o aquecimento global e conseqüentemente em mudanças climáticas. Este fenômeno é originado por causas antropogênicas, como a queima de combustíveis fósseis (petróleo, carvão, gás natural), a emissão de gases de efeito estufa (GEE) e o desmatamento das florestas, entre outros. Conjuntamente com este problema, existem ainda as preocupações sobre a segurança energética e neste contexto, se faz necessário reduzir o uso de combustíveis fósseis e ampliar o uso de energias provenientes de fontes renováveis como biogás (biometano), bioetanol, biodiesel, biomassa e seus derivados (Carvalho et al.,2015; Pinheiro et al., 2019).

No caso particular do biodiesel que constitui o tema deste trabalho alguns comentários são pertinentes em relação à contextualização da sua definição, matérias usadas e processo de produção. Basicamente, o Biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos, provenientes de óleos vegetais e/ou gordura animal e outras fontes, obtido usando álcoois de cadeia curta tais como, metanol ou etanol, essencialmente. No Brasil, as principais matérias-primas para a produção de biodiesel têm sido tradicionalmente o óleo de soja e sebo, mas também, outras fontes como, óleo de algodão, óleo de palma, gordura de porco, materiais graxos, dentre outras, vem sendo usadas em menor grau (ANP, 2021). Contudo, em função dos conflitos “energia vs alimentos” a procura de novas fontes oleaginosas não comestíveis está sob intensa atividade de pesquisa. Neste contexto, dentre as

matérias-primas oleaginosas não comestíveis, algumas espécies de algas, por exemplo, têm mostrado um grande potencial como matéria-prima para a produção de biodiesel, desde que seu perfil de ácidos graxos seja similar ao de plantas oleaginosas comestíveis (Chia et al., 2018; Silveira Junior, 2021).

Por outro lado, é conhecido que o processo convencional em escala industrial para a produção de biodiesel, segue a transesterificação química por catálise homogênea usando metóxilato de sódio ou potássio resultando em altas taxas de conversão. Mas, esse processo também pode apresentar algumas desvantagens tecnológicas como a geração de águas residuárias indesejadas e a impossibilidade de reuso do catalisador. Assim sendo, tem havido grande demanda pelo desenvolvimento de novos processos para a produção de biodiesel que utilizem não apenas matérias-primas alternativas, mas também, melhorias tecnológicas em termos do projeto de novos equipamentos de processos e catalisadores heterogêneos que possam ser reusados em vários ciclos de reação visando à redução dos custos de produção (Perez et al., 2014).

Desta forma, neste trabalho a estratégia foi explorar o potencial de óleo de macroalga (*Fucus vesiculosus*) como fonte de lipídio e de um catalisador heterogêneo de caráter básico $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ /Sepiolita/ $CoFe_2O_4$ em reator não convencional para a produção de biodiesel. Basicamente, o óleo foi caracterizado em termos de sua composição de ácidos graxos, enquanto o derivado catalítico preparado foi caracterizado em função das suas propriedades magnéticas e físico-químicas, bem como, de seu desempenho catalítico na conversão do óleo desta macroalga.

O trabalho experimental foi realizado na Planta Piloto do Setor de Engenharia de Processos do Laboratório de tecnologia de Alimentos (LTA) do Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias (CCTA) da UENF em parceria com o Laboratório de Física do Centro de Ciências e Tecnologias (CCT) da UENF e com a Universidade Estadual de Mato Grosso de Sul (UEMS), desta forma a dissertação foi estruturada de forma sequencial apresentando inicialmente uma revisão bibliográfica sobre o “Estado da arte” da produção de biodiesel, incluindo aspectos relacionados com as fontes de matérias-primas disponíveis, tanto de óleos vegetais comestíveis ou não comestíveis, como de diferentes espécies de algas exploradas na literatura. Posteriormente, são apresentadas as metodologias utilizadas no trabalho e os resultados e discussão embasados nos trabalhos

publicados sobre o tema e finalmente são apresentadas as conclusões, recomendação e as referências bibliográficas utilizadas.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Uso de combustíveis fósseis

O aquecimento global provocado pelo uso constante de combustíveis fósseis é uma preocupação, e vem sendo discutido constantemente pelas comunidades científicas e governantes em todo o mundo. Em 2016 foram registradas as emissões globais de gases de efeito estufa em 52 GtCO_{2e} (gigatoneladas de CO₂ equivalente), com estimativa de chegar a 58 GtCO_{2e} por ano em 2030. Para limitar a temperatura média do aquecimento global a 1,5°C, as emissões de gases anuais precisam ser reduzidas em até 30 GtCO_{2e} por ano em 2030 (IPCC, 2018). Contudo, ainda, cerca de 80% da energia consumida no mundo vem do uso do petróleo e seus derivados (Figura 1) (REN21, 2020), e apesar dos esforços, o uso de energia renovável (biomassa, solar, geotérmica, dentre outras), não chega a 20% e os bicomcombustíveis se mantêm entre 0.8 – 1% no cenário mundial.

Diversos países têm investigado/desenvolvido ou estão já usando ou mesmo considerando a introdução de bicomcombustíveis em seus programas nacionais de energia, o que faz com que bicomcombustíveis tais como bioetanol (Dussán et al., 2019; Andrade et al., 2021), biodiesel (Pinheiro et al., 2019; Silveira Junior et al., 2019a; Silveira Junior et al., 2019b; Silveira Junior et al., 2020), HVO (Li et al., 2019; Dimitriadis et al., 2020) biogás (Liaw et al., 2020) sejam considerados, na tentativa de minimizar o impacto ambiental causado pelo uso de combustíveis fósseis.

A tecnologia utilizada na produção de biodiesel ainda é incipiente, os métodos utilizados na produção estão bem descritos, sendo a transesterificação química com álcool metílico ou etílico e catalisadores homogêneos (NaOH; KOH; H₂SO₄; HCl; H₃PO₄) adotada como via convencional para sua produção em escala industrial. Este processo apresenta desafios tecnológicos que precisam de atenção para reduzir tanto os custos de produção como seu impacto ambiental (Perez et al.,2014). Além do mais, na maioria das vezes, as matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel são fontes de alimento para consumo humano e/ou animal, o que gera polêmica e competição entre biocombustíveis e alimentos, sustentabilidade e uso limitado de terras e desmatamento (Elbehri et al.,2013).

Os principais desafios na produção de biodiesel ainda estão focados nos seguintes aspectos principais: a) utilização dos óleos não comestíveis como matéria-prima; b) novas aplicações para o glicerol e c) aprimoramento tecnológico para reduzir seu custo de produção, incluindo o desenvolvimento de novos processos e catalisadores heterogêneos de baixo custo, entre outros (Silveira Junior et al., 2019b).

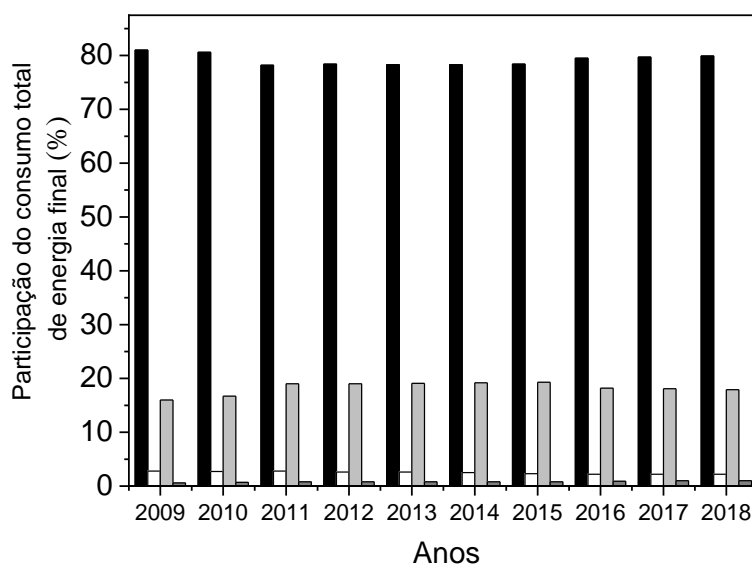


Figura 1. Parcela estimada de fontes renováveis no consumo total de energia final. Símbolos: ■ Combustíveis fósseis; □ Energia nuclear; ■ Todas as energias renováveis; ■ Biocombustíveis.

Fonte: REN21, 2020

2.2 Produção de Biodiesel

A produção global de biodiesel aumentou 13% em 2019, atingindo mais de 47 bilhões de litros (Figura 2). Nesse cenário, Indonésia, EUA, Brasil, Alemanha, França e Argentina somam 57% da produção global de biodiesel (REN21,2020). Em 2019, o programa obrigatório de biodiesel implementado pelo governo da Indonésia conseguiu aumentar a demanda do mercado de derivados de óleo de palma bruto, do qual o biodiesel era o principal produto (APROBI,2021). Então, em 2020, a Indonésia se tornou o maior produtor global de biodiesel, já que sua produção atingiu 7,9 bilhões de litros, usando o óleo de palma como sua principal matéria-prima.

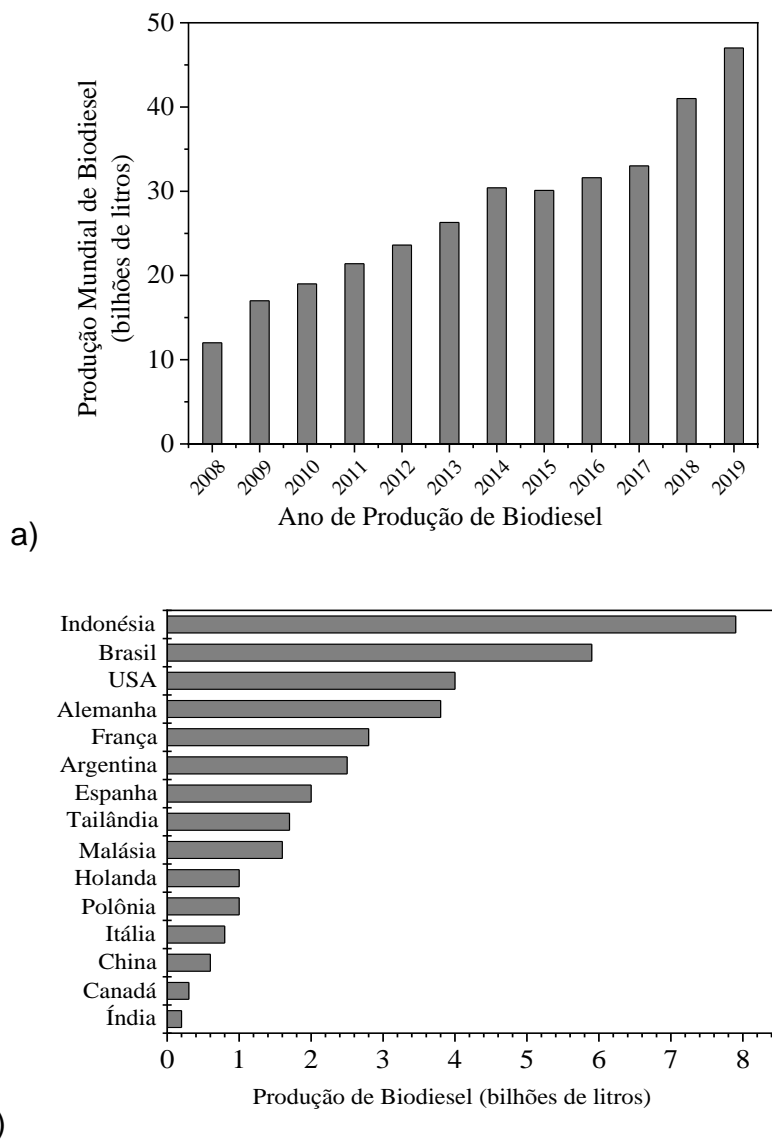


Figura 2. Cenário global da produção de biodiesel. Em a) Produção mundial de biodiesel na última década; b) Ranking mundial da produção de biodiesel em 2019. Fonte: REN21, 2020.

A Figura 3 mostra a distribuição geográfica global das principais oleaginosas comestíveis e não comestíveis pelos países usados para a produção de biodiesel. Dentre as principais oleaginosas utilizadas para a produção de biodiesel no mundo, a soja se destaca e é amplamente cultivada. Em 2019 sua produção global atingiu 122 milhões de ha, neste cenário, os maiores produtores são Brasil, EUA, Argentina, Índia e China, que juntos somam uma produção de 106 milhões de hectares, representando mais de 85% de toda a área semeada no

mundo (LATIFUNDIST,2019; mais detalhes no Capítulo de livro em anexo no Apêndice).

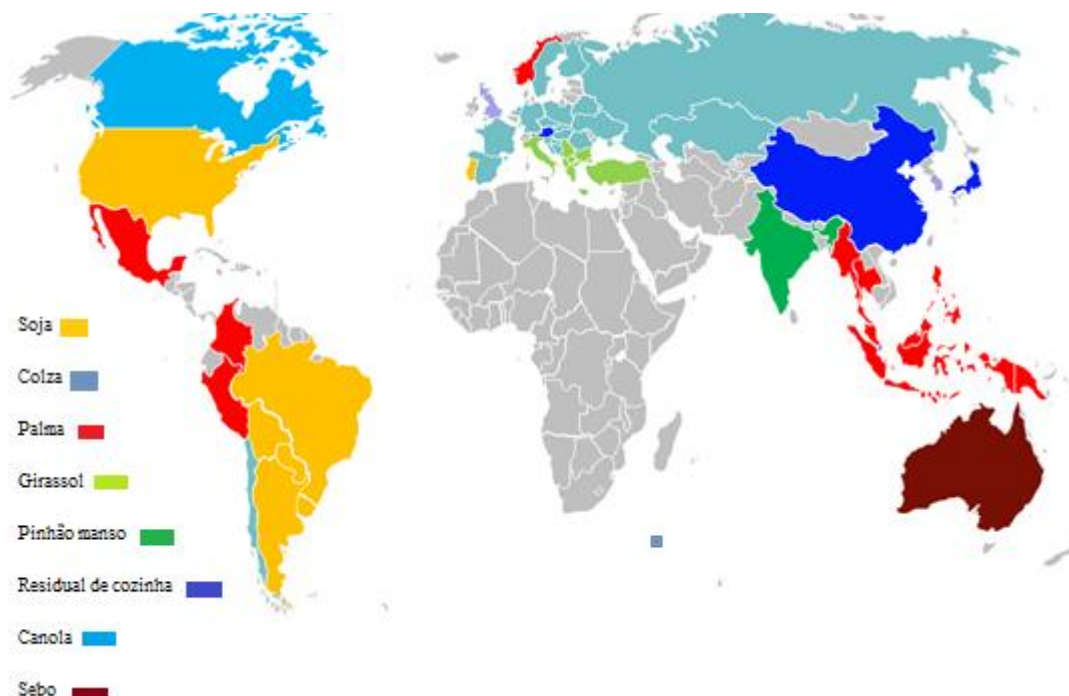


Figura 3. Distribuição geográfica global das principais plantas oleaginosas comestíveis e não comestíveis por países.

Fonte: LATIFUNDIST, 2019.

Como pode ser visto na Figura 3, dentre as plantas oleaginosas que são destinadas para a produção de biodiesel, a soja é a matéria-prima predominante e sua distribuição geográfica está basicamente no continente americano.

Em 2020, o Brasil alcançou uma produção de 3,82 milhões de barris equivalente de óleo (boe) na produção de biodiesel. Industrialmente, a matéria-prima majoritária utilizada para a produção de biodiesel é o óleo de soja, que corresponde a mais de 70% da produção nacional (ANP, 2020; USDA, 2020). Muitos fatores têm contribuído para a utilização do óleo de soja como matéria-prima principal no Brasil, em especial, podem-se destacar os investimentos realizados na cadeia produtiva da soja ao longo de décadas, que resultaram no desenvolvimento de novas variedades de espécies, melhoramento genético, controle de pragas e,

consequentemente, uma taxa de produtividade superior em comparação com outras oleaginosas, resultando em um custo relativamente menor de produção de óleo de soja (Perez et al., 2014; Silveira Junior et al., 2016).

Como pode ser visto na Figura 4a, a produção de biodiesel brasileiro vem aumentando gradativamente ao longo dos anos e isso pode ser justificado pelo uso obrigatório de porcentagens de biodiesel ao diesel. Em 2006, a produção nacional de biodiesel contabilizada inicialmente foi de 0,069 milhões de m³, após a regulamentação sobre o uso de blends que se iniciou em biodiesel 2%, diesel 98% (B2), a produção aumentou, alcançando 1,17 milhões de m³ em 2008 e desde então vem crescendo a cada ano, uma vez que a porcentagem de biodiesel misturado ao diesel também aumentada, isto é: B3, B4, B5, B7, B8, B10 e B11 (ANP, 2019).

O aumento da porcentagem da mistura de biodiesel/diesel também fez com que a capacidade de produção diária aumentasse (Figura 4b), isso está relacionado ao fato de que todo ano, novas plantas produtoras são autorizadas a produzir e comercializar biodiesel, além das plantas produtoras que também investem na estrutura física para aumentar a capacidade de produção (ANP, 2020).

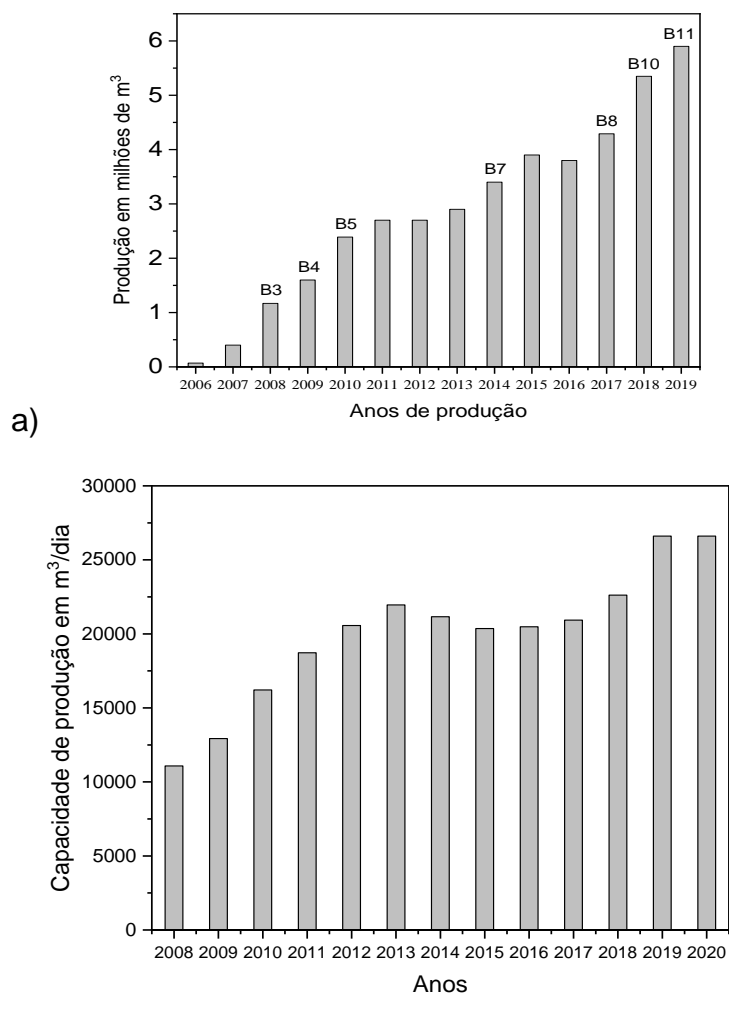


Figura 4. Produção nacional de biodiesel nos períodos de 2006 a 2019, em: a) Produção anual; b) capacidade de produção diária.

Fonte: ANP, 2019.

2.3 Matérias-primas para a produção de biodiesel

O Brasil é um país tropical com um grande território em terras agrícolas, recursos hídricos importantes, chuvas regulares, alta biodiversidade e tecnologias agrícolas bem desenvolvidas graças aos investimentos ao longo dos anos na cadeia produtiva do agronegócio, o que faz com que o Brasil seja um país privilegiado, pois diversas matérias-primas oleaginosas comestíveis e não comestíveis são cultivadas, com potenciais na produção de biodiesel. Contudo, industrialmente, a produção de biodiesel no Brasil predomina com o uso da soja

como matéria-prima (Figura 5), que em média é um pouco mais de 74% neste cenário. O sebo bovino é a segunda matéria-prima mais utilizada, contudo sua participação em média não excede 20%, no entanto, há uma perspectiva de crescimento do seu uso pelo fato de o Brasil ser líder mundial em criação de gado, com um rebanho que excede os 200 milhões de cabeças (EMBRAPA, 2020), além do mais, o sebo bovino e outras gorduras têm inserção no Selo Combustível Social, o que favorece os pequenos produtores e agricultores familiares.

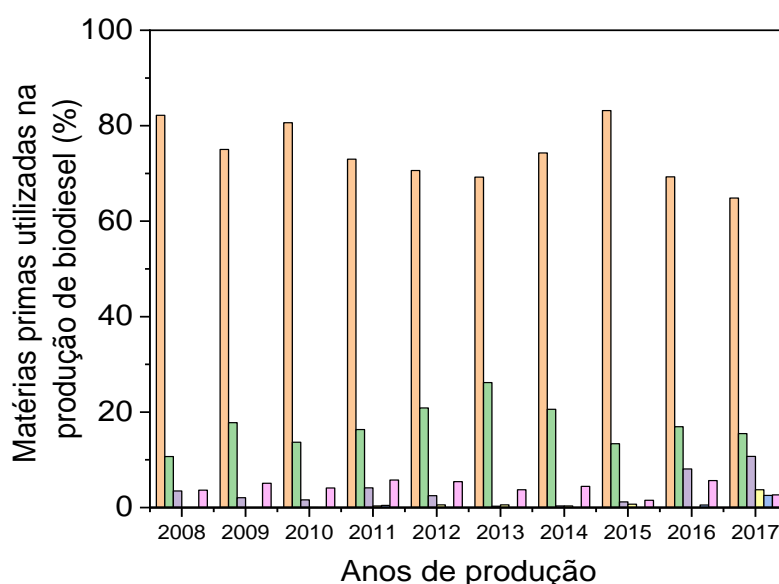


Figura 5. Produção de biodiesel no Brasil de diversas matérias-primas: ■ soja; ■ sebo bovino; ■ outros materiais graxos; ■ gordura de porco; ■ óleo de palma; ■ outras fontes.

Fonte: ANP, 2021.

Outras plantas oleaginosas, consideradas como não comestíveis, estão ganhando espaço como fontes de matéria-prima para a produção de biodiesel. Espera-se que, ao longo dos anos, haja um aumento no uso dessas matérias-primas, à medida que os avanços tecnológicos na agricultura forem alcançados, principalmente para aquelas oleaginosas com maior densidade energética do que a soja, ou seja, maior teor de óleo (Tabela 1).

Tabela 1. Composição de ácidos graxos de diversas plantas oleaginosas não comestíveis utilizadas como matérias-primas para a produção de biodiesel

Plantas oleaginosas não comestíveis	Composição de ácidos graxos														Referências
	C8	C10	C12	C14	C16	C16:1	C18	C18:1	C18:2	C18:3	C20	C20:1	C22	C22:1	
Algodão	-	-	-	-	22,92	-	2,22	15,39	57,64	-	-	-	-	-	Zhao et al.,2018
Andiroba	-	-	0,1	0,1	29,0	-	10,0	47,0	10,7	-	-	-	-	-	Carvalho et al.,2013
Butiá	14,6	15,9	42,2	6,9	3,4	-	2,5	10,6	2,7	-	-	-	-	-	Pierrezana et al.,2015
Bacuri	3,6	3,9	30,7	11,9	10,5	-	3,4	30,5	5,2	-	-	-	-	-	Pierrezana et al.,2015
Babaçu	4,5	3,5	44,7	17,5	9,7	-	3,1	15,2	1,8	-	-	1,05	-	-	Da Rós et al., 2014
Colza	-	-	-	-	4,6	-	3,2	60,7	20,5	9,3	0,6	-	-	-	Raman et al., 2019
Crambe					2,0			16,8	8,4	4,8	0,5	3,4	2,3	56,1	Costa et al., 2018
Damasco	-	-	-	-	5,85	-	2,51	63,84	25,34	0,51	-	-	-	-	Anwar et al.,2019
Jerivá	6,0	6,0	37,0	11,0	8,0	-	3,0	24,0	5,0	-	-	-	-	-	Moreira et al.,2013

Tabela 1, Cont.

Karanja	-	-	-	-	11,65	-	7,50	51,59	16,46	2,65	-	-	-	-	Shrivastava et al., 2020
Mamona*	-	-	-	-	0,7	-	0,9	2,8	4,4	0,2	0,3	-	-	-	Conceição et al., 2007
Moringa	-	-	-	0,6	8,2	2,4	4,7	66,5	-	1,4	-	5,8	4,7	1,6	Foroutan et al., 2021
Macaúba	5,4	4,0	36,1	10,2	8,7	-	3,6	27,7	3,4	-	-	-	-	-	Carvalho et al., 2013
Nabo forrageiro	-	-	-	-	-	-	-	35,04	22	17,97	-	5,28	-	12,81	Silveira et al., 2019a
Pinhão manso	-	-	-	0,1	12,9	-	5,6	39,8	40,0	-	-	-	-	-	Carvalho et al., 2013
Semente de borracha	-	-	-	-	9,1	-	5,6	24,0	46,2	14,2	-	-	-	-	Roschat et al., 2017
Sete copas	-	-	-	-	-	33,5	4,5	37,5	22,6	-	-	-	-	-	Pierrezana et al., 2015

*O óleo de rícino contém ácido graxo C19: 1 1, 2-hidroxi-cis-9-octadecanoico (90,2%) e ácido graxo C19 dihidroxiestérico (0,5%)
 Símbolo (-) = Parâmetro não definido.

2.4 Algas

As algas são organismos de grande diversidade nos ambientes marinhos e de água doce, sendo responsáveis por mais da metade da produção primária total na base da cadeia alimentar mundial. Podem ser unicelulares ou multicelulares, de hábitos planctônicos ou bentônicos (Sambusiti et al., 2015). Seu crescimento se apresenta em vários habitats (lagoas abertas e fechadas, fotobiorreatores, esgoto, águas residuais, água marinha e do mar), são encontradas em locais úmidos ou corpos de água, sendo terrestres ou aquáticas (Singh et al., 2014).

Vários autores citam que as algas são os mais simples organismos autotróficos expandidos na terra. Estima-se em até 10 milhões de espécie de algas, sendo as microalgas as mais abundantes (Ganesan et al., 2020). Alguns estudos mostram que as algas podem crescer de 20 a 30 vezes mais rápido do que as culturas alimentares, apresentando 30 vezes mais combustíveis em relação a outras fontes de bicomustíveis (soja, canola, jatropha, algodão, babaçu, amendoim), pois podem ser cultivadas em qualquer lugar. A biomassa de algas é composta por proteínas, carboidratos e lipídios, produzindo até 70% de sua biomassa na forma de óleo ou carboidratos (Chisti, 2007; Ullah et al., 2014; Suganya et al., 2016).

Assim como as plantas, todas as espécies de algas se caracterizam por realizar o processo de fotossíntese, sendo capazes também de armazenar substâncias como as plantas superiores, não produzindo tecidos especializados ou órgãos como folhas e raízes e com um sistema de reprodução bem diferente do das plantas. Mas, suas estruturas não são tão complexas como as encontradas nas plantas (Yazdani et al., 2015; Pourkarimi et al., 2019). Podem ser divididas em macro e microalgas, sendo as mais utilizadas no processo de produção de bicomustíveis. Estas são organismos aquáticos unicelulares, microscópicos, fotossintéticos que convertem essa energia solar em energia química armazenada (Azizi et al., 2018).

Sua utilização, em relação com outras matérias-primas, apresenta algumas vantagens como: não são muito usadas para fins alimentícios, possui um crescimento mais rápido e por amadurecerem com geração de massa abundante em questão de dias, quando comparadas com culturas terrestres e plantas que podem levar meses a anos, elevado rendimento, além de não precisar de grandes

extensões de espaço para cultivo, utiliza terra não aráveis, os nutrientes que utiliza são simples, tais como luz solar, gás carbônico, cultivo não herbicida e dentre outros (Pourkarimi et al., 2019).

Contudo, a biomassa de algas vem se afluando como uma das biomassas mais estudadas, apresentando assim um grande potencial para a produção de bicombustíveis (Chia et al., 2018).

2.4.1 Algas marinhas ou macroalgas

As algas marinhas ou macroalgas são os grandes produtores primários fotossintéticos do mar. São algas de tamanho macroscópico que podem ser encontradas quando a maré está baixa nas costas mais rochosas. Apresentam uma variedade de cores, formas e tamanhos, podendo ser encontradas nas zonas rochosas, em costas arenosas expostas ao batimento das ondas por serem retiradas do seu substrato pela ação do mar e conseqüentemente arrastadas pela corrente (Ghadiryfar et al., 2016). Estando presente em grandes quantidades nas áreas costeiras nos países com mais litorais (Japão, Filipinas, Malásia, Cingapura, Tailândia, Estados Unidos, Austrália, Índia e na maioria dos países europeus). Sendo colhidas 8 milhões de toneladas de macroalgas em todo o mundo todos os anos. No ano de 2008 por exemplo sua produção global foi de 15,5 milhões de toneladas de massa fresca (FAO, 2014).

A maioria de suas espécies cresce em ambientes marinhos, sua diversidade está atribuída à presença de pigmentos captadores de luz, sendo responsável pela sua classificação. Chlorophyceae (algas verdes), Cyanophyceae (algas azuis), Rhodophyceae (algas vermelhas), Phaeophyceae (algas castanhas). Podendo ser encontradas as algas verdes e azuladas na água doce, já na água salgada estão presentes as algas vermelhas e castanhas (Sudhakar et al., 2019).

Devido ao seu rápido crescimento, alto rendimento de biomassa, as macroalgas possuem todas as qualidades essenciais para a produção de bicombustíveis, utilizada de forma sustentável (Yasdani et al., 2015).

A colheita e cultivo das algas marinhas se deu no início da década de 70 observando que muitas espécies começaram a desaparecer dos canteiros naturais onde eram encontradas, isso se dava pela alta taxa de coleta, não dando tempo suficiente para se recuperar. Devido a esse fato verificou-se que o cultivo controlado de certas espécies era a única forma de aumentar a produção, passando

a não ser visto mais apenas como uma opção econômica, mas como uma alternativa ecologicamente viável, a fim de conservar os recursos naturais. Levando assim a proibição da utilização de algumas técnicas de colheita mecânica existentes em alguns países ainda (Bezerra et al.,2010; Alaswad et al., 2015).

A forma mais viável de produção de biomassa das macroalgas é o cultivo em terra. Onde os locais para seu cultivo costeiro devem ser selecionados criteriosamente, estabelecendo áreas de água natural (baías ou piscinas naturais) com marés baixas. Podem ser cultivadas em linhas ou cordas, em redes ou no fundo do mar e sua produtividade depende de alguns fatores como: temperatura favorável, alta concentração de nutrientes na água do mar, luz solar suficiente e corrente moderada (Bezerra et al.,2010; Alaswad et al., 2015).

2.4.2 *Fucus vesiculosus*

A *Fucus vesiculosus* ou Bodelha é uma espécie de macroalga castanha, as Phaeophyta. Sua espécie se distribui nas costas das regiões temperadas e frias dos oceanos Pacífico e Atlântico, tendo registros da sua incidência nas costas atlânticas da Europa, norte da Rússia, oeste do Mar Báltico, Groenlândia, Açores, Canárias, costa atlântica de Marrocos, sendo uma das algas mais comuns nas costas das Ilhas Britânicas (Guiry et al., 2007; Balina et al., 2018). Caracterizam-se pela presença de uma nervura central, um talo dividido dicotomicamente, podendo atingir os 60 cm de comprimento, apresentam também vesículas de gás (aeríferas ou aerocistos), se fixa ao substrato por intermédio de um disco basal, e as vesículas aeríferas auxiliam na flutuação dos talos quando emersos (Raven et al., 1996).

Pode ver nas Figuras 6, 7 e 8 a macroalga *Fucus vesiculosus*, os aerocistos presentes nela e o óleo extraído da *Fucus* sp.



Figura 6. Macroalga *Fucus vesiculosus*.

Fonte: Kinnby et al., 2019.

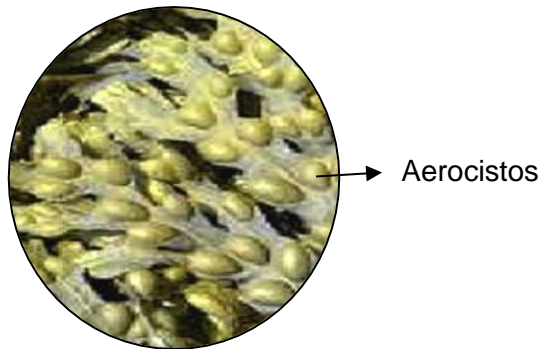


Figura 7. Aerocistos presentes na *Fucus vesiculosus*.

Fonte: Ryzhik et al., 2019.

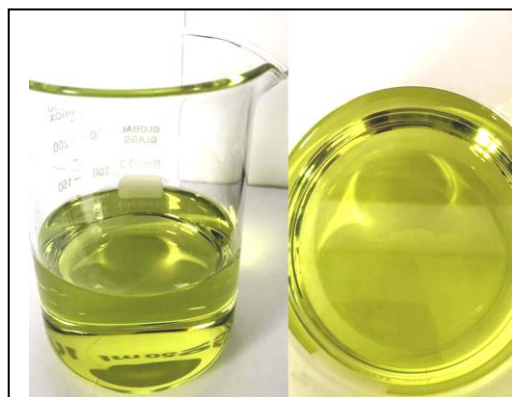


Figura 8. Óleo da *Fucus vesiculosus*.

Fonte: Da Autora.

2.5 Algas como fontes potenciais para produção de biodiesel

O uso das algas na produção de biodiesel continua sendo um assunto de grande relevância, embora sejam necessárias mais pesquisas para reduzir os custos de processamento e síntese de biodiesel. O biodiesel produzido por óleos de algas tem sido identificado como sendo de terceira geração e seu grande potencial está no fato delas não utilizarem solo para o seu desenvolvimento, possui grande potencial de cultivo em locais não férteis e, principalmente a rapidez no seu crescimento e na produção de óleos (Pourkarimi et al., 2019).

O processo de produção de bicompostíveis a partir das algas apresenta várias etapas como: o cultivo da biomassa das algas, colheita das algas do meio de crescimento, secagem da biomassa, extração dos lipídios e sua conversão em bicompostíveis. O rendimento e a qualidade do bicompostível da biomassa de algas dependem de alguns parâmetros, tais como: tipo da espécie, composição química, teor de umidade, temperatura, tempo de reação, taxa de aquecimento, tipo de catalisador utilizado, dosagem e configuração do reator. Por essas razões, elas têm recebido grande atenção como uma nova fonte para produção de bicompostíveis (Saber et al., 2016; Pourkarimi et al., 2019).

Contudo, as algas podem ser consideradas como fontes potenciais para produzir biodiesel, e dependendo da espécie, seu teor de óleo pode ultrapassar 70%, proporcionando um rendimento de óleo em torno de 137000 L/ha (Chist, 2007) (Tabela 2).

Tabela 2. Teor de óleo de algumas espécies de microalgas e macroalgas com potenciais na produção de biodiesel

Algas	Teor de óleo (%)	Referências
<i>Acanthophora spicifera</i>	10,8	Kaliaperumal et al., 2002
<i>Botryococcus braunii</i>	25-75	Chisti, 2007
<i>Chlorella minutissima</i>	9,15	Amaral et al., 2020
<i>Chlorella vulgaris</i>	14-22	Trivedi et al., 2015
<i>Cystoseira baccata</i>	6,7	Otero et al.,2018
<i>Euglena gracilis</i>	14-20	Trivedi et al.,2015
<i>Enteromorpha compressa</i>	9,8	Kaliaperumal et al., 2002
<i>Fucus vesiculosus</i>	6,6	Otero et al.,2018
<i>Nannochloropsis sp.</i>	31-68	Schlagermann et al., 2012
<i>Padina tetrastromatica</i>	8,15	Ashokkumar et al., 2017
<i>Phormidium sp.</i>	6,7	Yadav et al.,2021
<i>Spirogyra sp.</i>	11-21	Trivedi et al.; 2015
<i>Schizochytrium sp</i>	50-77	Chisti, 2007
<i>Ulva lactuca</i>	4,8	Otero et al.,2018

Esforços têm sido realizados com intuito de obter melhoria no cultivo e na produção de óleo de algas, como, por exemplo, reator de biofilme (Zou et al.,2021), lagoas abertas (Harmon et al.,2021), fotobiorreatores (Pulz,2001) e sistemas fechados (Demirbas,2011). As lagoas abertas são lagoas rasas nas quais as algas são cultivadas, no entanto, as limitações técnicas e biológicas desses sistemas abertos deram origem ao desenvolvimento de fotorreatores fechados. Os sistemas fechados são muito mais caros do que os sistemas abertos, no entanto, requerem muito menos luz e terras agrícolas para o cultivo das algas e a vantagem é que têm o potencial de render entre 19.000-57.000 l de óleo de microalga por acre por ano (Demirbas,2011).

Na literatura encontra mais estudos relacionados com matérias-primas para biodiesel de microalgas (Demirbas, 2011; Sudhakar et al., 2019; Jacob et al.,2021), devido ao bom teor lipídico encontrado nelas. Além de terem uma taxa de

crescimento maior e estruturas menos complexas em relação às macroalgas (Chen et al., 2015).

Elas apresentam algumas vantagens em relação ao recurso de biomassa pois: têm um crescimento rápido e podem ser cultivadas durante todo o ano, o que proporciona um rendimento de bio-óleo consideravelmente maior por área de culturas de microalgas do que as culturas de sementes oleaginosas; não competem por terras com culturas usadas para a produção de alimentos, requerendo menos terras agrícolas; podem ser cultivadas em terras não aráveis com água salgada/salobra que são inadequadas para o cultivo de outras culturas; precisam de menos água do que as culturas terrestres para crescer, reduzindo o consumo de fontes de água doce; podem crescer na água residual e receber nutrientes necessários (Fósforo e nitrogênio) a partir delas; no cultivo de algas, não há necessidade de usar fertilizantes ou pesticidas que reduzem os impactos ambientais do uso de produtos químicos perigosos; removem o dióxido de carbono dos gases de combustão industriais por biofixação e reduzem as emissões de gases de efeito estufa (Correa et al., 2017; Lage et al., 2018; Sudhakar et al., 2019; Jacob et al., 2021).

A produção de bicompostíveis a partir da biomassa de algas ainda possui algumas limitações. Onde o maior desafio seria a melhoria das tecnologias de cultivo devido à baixa concentração de biomassa na cultura. Além disso, o pequeno tamanho das células de algas torna o processo de colheita de biomassas de algas relativamente caro. Secar a biomassa de algas colhida com alto teor de água é outro problema que seria um processo que consome energia. Além disso, em comparação com a agricultura convencional, o cultivo de algas é mais sensível e requer mais cuidado. Em termos de macroalgas, o desafio inclui a viabilidade de cultivo delas de taxa rápida em oceano aberto, reduzindo custos de colheita e evitando danos ambientais (Correa et al., 2017).

Além dos desafios técnicos, o custo de produção de bicompostíveis de algas ainda é questionável, uma vez que as tecnologias de produção de bicompostíveis de algas ainda estão em desenvolvimento, até o momento, os bicompostíveis de algas não são competitivos em termos de custo em comparação com os combustíveis à base de petróleo. Contudo, essas limitações são os principais fatores que dificultam a produção comercial dos bicompostíveis a partir da biomassa de algas. No entanto, esses problemas podem ser minimizados pelo

desenvolvimento de tecnologia, onde a biomassa de algas seria uma das fontes alternativas de energia mais promissoras devido aos diversos benefícios oferecidos (Chen et al., 2015).

A Tabela 3 mostra a composição em ácidos graxos de algumas microalgas/macroalgas. Esses ácidos graxos (óleo) podem ser extraídos e convertidos em biodiesel, gerando assim futuras necessidades globais de energia de forma sustentável e econômica. Um aspecto importante a ser observado também é o alto índice de acidez de alguns óleos (Suganya et al., 2013; Tamilarasan et al., 2014; Khan et al., 2016; Loures et al., 2018) (Tabela 4).

Nesse caso, essas oleaginosas devem ser consideradas matérias-primas de baixa qualidade, pois há uma relação direta entre a qualidade lipídica medida com o teor de ácidos graxos livres (AGL) (Knothe et al., 2005). Como podem ser observadas ainda, as propriedades físico-químicas de algumas espécies que são utilizadas como matérias-primas para produzir biodiesel ainda são pouco exploradas. Por isso, espera-se que, ao longo dos anos, haja um aumento no uso de algas à medida que avanços tecnológicos forem alcançados, especialmente para aquelas espécies com maior densidade energética ou seja, o maior teor de óleo em relação às plantas oleaginosas convencionais.

Tabela 3. Composição de ácidos graxos de algumas espécies de microalgas e macroalgas com potenciais na produção de biodiesel

Algas	C14	C15	C16	C16:1	C16:2	C17	C17:1	C18	C18:1	C18:2	C18:3	C20	C20:1	Referências
<i>Chlorella minutissima</i>	-	6,72	46,5 1	3,43	-	7,59	-	3,88	6,98	18,78	-	6,0	-	Amaral et al., 2020
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	-	-	1,7	1,2	-	-	-	41,9	16,7	15,35	-	0,4	19,9	Zhou et al., 2020
<i>Chlorella vulgaris</i>	-	-	14,5 5	1,18	-	-	-	10,5 1	23,62	13,80	32,10	-	-	Trivedi et al., 2015
* <i>Caulerpa peltata</i>	3,02	-	36,8 2	-	5,04	-	-	4,58	2,31	18,92	7,03	0,95	-	Tamilarasan et al., 2014
* <i>Fucus vesiculosus</i>	11,0 9	0,31	9,64	0,98	-	-	-	1,56	13,15	0,34	0,08	-	-	Otero et al., 2018 Verma et al., 2017
<i>Haloplegma Duperreyi</i>	6,35	3,90	56,6 7	11,22	-	1,31	1,36	3,63	-	15,55	-	-	-	Trivedi et al., 2015
<i>Nanochloropsis oculata</i>	-	-	10,4 0	-	-	-	-	0,40	1,70	1,70	0,50	-	-	Tibbetts et al., 2015
<i>Nannochloris bacillaris</i>	-	-	19,5	0,4	5,8	-	4,6	4,3	41,1	12,7	9,5	-	-	Verma et al., 2017
<i>Portieria Hornemanni</i>	-	40,6 4	48,7 9	0,46	-	6,13	-	-	-	-	-	-	-	Otero et al., 2018
<i>Ulva lactuta</i>	1,78	0,18	6,09	0,16	-	-	-	1,68	0,47	0,05	0,09	-	-	Otero et al., 2018

*Microalga *Caulerpa peltata* contém ácido graxo C12 (7,28); C13(4,16); C21 (2,35); C22 (8,27).

*Macroalga *Fucus vesiculosus* apresenta ácidos graxos C20:4 (1,30); C20:5 (0,36).

Símbolo (--) = Parâmetro não definido.

Tabela 4. Propriedades físico-químicas de algumas espécies de microalgas e macroalgas com potencial para produzir biodiesel

Algas	Índice de acidez (mg KOH/g)	Densidade (Kg/m ³)	Propriedades físico-químicas			Índice de iodo (g I ₂ /110g)	Referências
			Viscosidade cinemática (40°C mm ² /s)	Saponificação (mg KOH/g)	Umidade (%w/w)		
<i>Caulerpa racemosa</i>	9,3	831	5,03	-	-	-	Karthikeyan et al.,2020
<i>Chlorella minutissima</i>	26,1	-	61,2	-	-	-	Loures et al.,2018
<i>Chlorella vulgaris</i>	-	860	21	-	-	-	Narula et al.,2017
<i>Caulerpa peltata</i>	19,35	921,67	41,61	189,69	-	100,28	Tamilarasan et al., 2014
<i>Dictyota dichotoma</i>	0,2	921	37,4	93	0,17	210	Khan et al., 2017
<i>Enteromorpha compressa</i>	12,60	922,15	35,51	204,30	-	88,50	Suganya et al., 2013
<i>Hydrodictyon reticulatim (L) Lagerheim</i>	-	890	26,5	-	-	-	Malpani et al.,2016
<i>Padina tetrastrumatica</i>	-	-	-	194	-	95	Ashokkumar et al., 2017
<i>Ulva fasciata</i>	9,3	970	25,50	-	-	-	Khan et al., 2016

Símbolo (--) = Parâmetro não definido.

Observa-se na literatura, que há uma extensa atividade de pesquisas relatando o uso de óleo de microalgas e macroalgas (Tabela 5 e 6) como alternativa à produção de biodiesel sendo realizada. Como pode ser observado, é possível obter altas conversões em longos tempos de reação, isto é, superior a 2 horas (Undu et al., 2009; Khan et al., 2016; Malpani et al., 2016; Ashokkumar et al., 2017; Khan et al., 2017; Loures et al., 2018; Sivaprakash et al., 2019), no entanto, as condições de reação são consideradas moderadas porque não ultrapassam a temperatura de 80°C, condição em que se pode realizar a reação em reator convencional.

Dois aspectos importantes devem ser mencionados aqui:

- 1) o uso de metanol como álcool reagente ainda é um problema, pois o metanol é obtido do gás natural, sendo um reagente tóxico e não renovável;
- 2) os catalisadores utilizados nesses estudos são em pó, o que apresentam diversos inconvenientes, como aglomerações e recuperação no final da reação, apesar de sua boa conversão para produção de biodiesel.

Tabela 5. Estudo de caso da produção de biodiesel a partir de óleo de diferentes microalgas

Microalgas	Catalisador	Razão molar óleo:álcool e quantidade de catalisador (% massa)	Temperatura (°C); agitação (rpm); tempo de reação (minuto)	Rendimento do biodiesel (%)	Referências
<i>Amphiprora sp.</i>	KOH	óleo: metanol (1:1,5); 2%	65; --; 180	81,47	Jayakumar et al., 2021
<i>Anabaena PCC 7120</i>	Ba ₂ TiO ₄	óleo: metanol (1:18); 3,5%	65; 400 rpm; 180	98,41	Singh et al., 2019
<i>Chlorella minutissima</i>	H ₂ SO ₄	óleo: metanol (1:9); 3%	80; 170 rpm, 480	96,5	Loures et al., 2018
* <i>Chlorella pyrenoidosa</i>	SO ₃ H	*óleo: metanol (1:6); 2g	70- 110; 5000 rpm; 5-60	96	Cheng et al., 2017
<i>Chlorella sp.</i>	H ₂ SO ₄	óleo: metanol (1:3,8); 20%	60; --; 240	96-98	Viêgas et al., 2015
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	Nano-CaO	óleo: metanol (1:30); 2,6%	60; 200 rpm; 180	93,4	Ahmad et al., 2020
<i>Nannochloropsis oculata</i>	ZnOMn@ polietilenoglicol	óleo: etanol (1:15); 3,5%	60; --; 240	87,5	Vinoth et al., 2019
<i>Nannochloropsis sp.</i>	Ca (OCH ₃) ₂	óleo: metanol (1:30); 30%	80; agitação contínua; 180	99	Siow et al., 2016
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	CaO/Co	óleo: metanol --; 1,5%	60; agitação magnética; --	98	Das et al., 2020
<i>Spirulina platensis</i>	MgO/ZSM-5	óleo: etanol (1:15); 3%	75; -- ; 60	92,1	Qu et al., 2020
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	Co/CaO	óleo: metanol --; 1,5%	60; agitação magnética; -	98	Das et al., 2020
<i>Nannochloropsis oculata</i>	CaO/Al ₂ O ₃	óleo: metanol (1:30); 80%	50; 1100 rpm; 240	97,5	Umdu et al., 2009

Símbolo (--) Parâmetro não definido. *Quantidade de catalisador expressa em massa (g).

Tabela 6. Estudo de caso da produção de biodiesel a partir de óleo de diferentes macroalgas

Macroalgas	Catalisador	Razão molar óleo:álcool e quantidade de catalisador (%)	Temperatura (°C); agitação (rpm); tempo de reação (minuto)	Rendimento do biodiesel (%)	Referência
<i>Caulerpa peltata</i>	NaOH	óleo: metanol (1:12); 1%	60; 600 rpm; 16	98,11	Tamilarasan et al., 2014
<i>Dictyota dichotoma</i>	CaO	óleo: metanol (1:18); 5%	65; 600 rpm; 180	93,2	Khan et al., 2017
<i>Enteromorpha compressa</i>	H ₂ SO ₄	óleo: metanol (1:5,5); 10%	65; 600 rpm; 90	98,8	Suganya et al., 2014
<i>Hydrodictyon reticulatum</i>	TiO ₂ :CaO	óleo: metanol (1:15.68); 5,12%	--; --; 510	86,4	Malpani et al., 2016
<i>Padina tetrastrumatic</i>	H ₂ SO ₄	óleo: metanol (1:12); 1,5%	65; 600 rpm; 0-210	96,2	Ashokkumar et al., 2017
<i>Rhizoclonium sp</i>	NaOH	Óleo: metanol (1:1); 1%	45; 300 rpm; 180	82,2	Saengsawang et al., 2020
<i>Ulva tubulosa</i>	Mn ₂ ZnO ₄	óleo: etanol (1:12); 210%	80; --; 240	69,5	Sivaprakash et al., 2019
<i>Ulva rigida</i>	Mn ₂ ZnO ₄	óleo: etanol (1:12); 210%	80; --; 240	70,4	Sivaprakash et al., 2019
<i>Ulva reticulado</i>	Mn ₂ ZnO ₄	óleo: etanol (1:12); 210%	80; --; 240	71,5	Sivaprakash et al., 2019
* <i>Ulva fasciata</i>	CaO, MgO e ZnO	óleo: metanol (1:9); e 2g	80-100; --; 360	88	Khan et al., 2016

Símbolo (--) = Parâmetro não definido. *Quantidade de catalisador expressa em massa (g).

2.6 Avanços na produção de biodiesel com óleo de algas

Pode ser observado que há investimentos em pesquisas e projetos em grande escala que visam o uso das algas como matéria-prima para a produção de biodiesel. Assim, pode ser citado abaixo alguns casos que mostram sucessos neste cenário.

- Em 2006, a Aquaflow Bionomic Corporation em Marlborough, uma empresa Neozelandesa, anunciava sua primeira produção de biodiesel com óleo de algas encontradas em tanques de esgoto. Segundo o Jornal NZHerald, as algas obtidas pela empresa, foram cultivadas naturalmente na descarga de lagoas das estações de tratamento de esgoto do Marlborough District Council (Algae University);
- A Enhanced Biofuels & Technologies, sediada na Índia, desenvolve várias tecnologias para produção de biocombustíveis. Uma delas, é o processo de algas EBT, que combina um biorreator com uma lagoa aberta, ambos usando CO₂ residual provenientes dos gases de combustão de usinas termelétricas a carvão como fertilizante para as algas. O biocombustível produzido pode ser vendido ou usado como combustível alternativo. Neste processo, as emissões de gases de efeito estufa são reduzidas em até 82% (Argus, 2021);
- Na Califórnia-USA, a Green Fuel Technologies desenvolveu o processo Emissions-to-Biofuels™, um processo que tem como ferramenta a fotossíntese. Neste processo, as usinas de energia fóssil e outras fontes antropogênicas de dióxido de carbono são adaptadas para que o CO₂ possa ser capturado e com isso mediante a fotossíntese elevar a produção de biomassa de alta energia, do qual é destinada à produção de biocombustíveis, incluindo o biodiesel (Green Fuel);
- A Live Fuels, Inc. uma aliança entre laboratórios e cientistas nos Estados Unidos, dedicam os esforços a transformar algas em bio-óleo. O grupo também se dedica na criação de várias cepas de algas, reduzindo os custos de colheita de algas e extração de óleos (Algae University);
- A Valcent Products desenvolveu um biorreator vertical de alta densidade para a produção em massa de algas que contêm óleo, enquanto remove grandes quantidades de CO₂ da atmosfera. Este novo biorreator é feito sob medida para cultivar uma espécie de alga que produz um grande volume de óleo vegetal de

alta qualidade, muito adequado para se misturar ao diesel para criar um biodiesel (AlgaeTecLt);

- Aquaflow Bionomic Corp. Ltd, com sede na Nova Zelândia, tem como objetivo ser a primeira empresa do mundo a produzir biocombustíveis de maneira econômica de algas selvagens colhidas em ambientes ao ar livre e para comercializá-las (Algae University).

A Solix Biofuels é uma desenvolvedora de fotobiorreatores altamente escaláveis para a produção de biodiesel e outras bio-commodities valiosas a partir do óleo de algas. Os fotobiorreatores fechados da Solix permitem que a exaustão da usina de combustível fóssil seja capturada através do sistema de cultivo. As taxas de crescimento das algas aumentam na presença do dióxido de carbono que, de outra forma, seria emitido para a atmosfera (Algae University).

2.7 Processo convencional vs não convencional para produzir biodiesel

2.7.1 Processo convencional da produção de biodiesel

Industrialmente, a produção de biodiesel é um processo relativamente simples, que pode ser conduzido sob pressão atmosférica normal, com temperaturas relativamente moderadas (50 e 60°C) e com tempo de reação médio de 2 horas (Meher et al.; 2006; Knothe, 2005). O processo convencional de produção de biodiesel normalmente utiliza catalisadores homogêneos básicos (NaOH e/ou KOH) ou catalisadores ácidos (HCl, H₂SO₄ e H₃PO₄) e metanol como álcool reagente.

Embora o processo convencional apresente uma elevada conversão do óleo em biodiesel em condições moderadas e curto tempo de reação, não é vantajoso do ponto de vista industrial, pois não é possível o reuso do catalisador após a reação de transesterificação, uma vez que o catalisador é dissolvido no álcool reagente e eliminado no processo de lavagem do biodiesel. Com isso, é necessário a lavagem do biodiesel, o que encarece ainda mais a produção, pois neste caso, para neutralizar o catalisador será necessário o uso de ácidos, o que gera outro problema, pois a água residual deve ser tratada antes de ser devolvida ao meio ambiente (Perez et al.,2014). Outro problema no processo convencional de produção de biodiesel é a utilização do metano, um produto tóxico e oriundo de fonte fóssil (gás natural). Além disso, o Brasil não possui autossuficiência na

produção de metanol. O grande problema é que todo o metanol necessário para atender a demanda do mercado interno é atualmente importado, apenas para a produção de biodiesel é alocado cerca de 32% do total. A tendência é que essa dependência do mercado externo aumente devido ao maior percentual de substituição do óleo diesel pelo biodiesel (ANP, 2020).

Desta forma, a rota com etanol pode ser entendida como um potencial na produção de biodiesel, e, se tratando de etanol, o Brasil possui tecnologias bem desenvolvidas nesse segmento. Então, produzir biodiesel pela rota etílica reforça ainda mais o conceito de sustentabilidade (Perez et al., 2014).

2.7.2 Processo não convencional da produção de biodiesel

Os catalisadores heterogêneos têm recebido especial atenção por serem fáceis de preparar, com baixo custo de obtenção e são reutilizáveis após seu uso na reação de transesterificação. Além do mais, suas propriedades físico-químicas permitem que eles sejam facilmente modificados, o que favorece produzir biodiesel por meio de matérias-primas que contenham alto teor de ácidos graxos livres, acidez e água. Dentro deste contexto, estudos vêm sendo realizados no desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos, com intuito de minimizar as dificuldades resultantes do processo convencional (Athar et al., 2020; Chozhavendhan et al., 2020; Gupta et al., 2020).

Apesar das vantagens dos catalisadores heterogêneos, existem dificuldades/desvantagens, pois em alguns casos esses catalisadores são pós muito finos, que além de formarem aglomerados durante a reação, parte do catalisador se perde nos processos de separação, limitando sua aplicação em escala industrial (Lima et al., 2016). Neste contexto, as nanopartículas magnéticas são particularmente atraentes como aditivos para os suportes que são usados para os catalisadores heterogêneos devido às suas vantagens de separação rápida e fácil do catalisador da mistura de reação pela aplicação de um campo magnético externo, eliminando assim as etapas do processo, como a centrifugação convencional e filtração (Tabela 7). No entanto, as nanopartículas magnéticas formando aglomerados de partículas podem restringir a dispersão das nanopartículas na mistura de reação devido à sua atração dipolo-dipolo magnético (Netto et al., 2013).

Outro aspecto que vale a pena mencionar é que as informações na literatura sobre a aplicação das propriedades magnéticas desses catalisadores ainda são escassas. Os estudos mencionam apenas a remoção do catalisador do meio reacional por centrifugação (Xu et al., 2014), filtração (Kesic et al., 2016) ou separação magnética por meio de ímãs (Alves et al., 2014; Zhang et al., 2014; Chang et al., 2016; Liu et al., 2016; Xie e Zang, 2016; Liu et al., 2018; Xie e Wang, 2018). Vale ressaltar que em alguns casos, são utilizados reatores de leito magneticamente estabilizados, um sistema que permite o uso de catalisadores com propriedades magnéticas, podendo ser vistos nos trabalhos de: (Zhou et al., 2014; Cubides- Roman et al., 2017; Silveira Junior et al., 2018; Silveira Junior et al., 2020) sob a ação de um campo magnético a ser alinhado axialmente e/ou transversalmente dentro do reator.

Dentre as tecnologias que empregam o uso de reatores que modificam o processo convencional de produção de biodiesel, destacam-se as que são emergentes e parecem ser rentáveis e amigáveis com o meio ambiente, quando comparadas com as tradicionais utilizadas até o momento (Tabela 8). Em alguns casos, essas tecnologias podem ser adaptadas ao processo convencional sem a necessidade de grandes modificações no processo.

Tabela 7. Estudos que mostram o uso de catalisadores com propriedades magnéticas para a produção de biodiesel

Matérias-primas oleaginosas	Catalisador	Parâmetros de reação		Rendimento do biodiesel (%)	Referências
		Razão molar óleo: álcool e quantidade de catalisador (% massa)	Temperatura (°C); agitação (rpm); tempo de reação (min)		
Algodão	$S_2O_8^{2-}/ZrO_2-TiO_2-Fe_3O_4$	acetato de metila:(13, 8:1); 21,3%	50; -- ;648	98,5	Wu et al.,2014
Colza	Ca/Al/Fe ₃ O ₄	óleo: metanol(1:15); 6%	65; 270rpm;180	98,71	Tang et al., 2012
Pinhão manso	CaSO ₄ /Fe ₂ O ₃ -SiO ₂	óleo: metanol (1:9); 12%	120; 300 rpm; 240	94	Teo et al., 2019
Pinhão manso	ZnFe ₂ O ₄	óleo:metanol (1:40); 7%	160; 750 rpm; 240	100	Wang et al., 2018
Pinhão manso	Na ₂ SiO ₃ Fe ₃ O ₄ /C	óleo: metanol (1:7);7%	55; 200-400 rpm;72	93,2	Zhang et al., 2015
Soja	Fe ₃ O ₄	óleo: metanol (1:20); 6%	65;600rpm; 480	92,6	Xie et al., 2021
Soja	K ₂ CO ₃ /γ-Al ₂ O ₃ /Sepiolita/γ-Fe ₂ O ₃	óleo: etanol (1:12); 5%	70; 300 rpm, 90	100	Silveira Junior et al., 2020
Soja	MgFe ₂ O ₄ @CaO	óleo: metanol (1:12);1%	70;--;180	98,3	Liu et al., 2016
Soja	Na ₂ SiO ₃ Fe ₃ O ₄ /C	óleo: metanol (1:7); 7%	55; 200-400 rpm;72	97,9	Zhang et al.,2015
Soja	CaO/CoFe ₂ O ₄	óleo:metanol (1:15); 1%	70; -- ;300	87,4	Zhang et al., 2014
Residual de cozinha	MoO ₃ /SrFe ₂ O ₄	óleo: metanol (1:40); 10%	164;700 rpm; 240	95,4	Arrais et al., 2021

Símbolo (--) = Parâmetro não definido. * Esfera de carbono mesoporosa magneticamente separável.

Tabela 8. Estudos que mostram a produção de biodiesel em reatores não convencionais

Catalisador	Tipo do reator	Razão molar óleo:álcool e quantidade de catalisador (% massa)	Temperatura (°C); Tempo de reação (min)	Fluxo ou agitação	Rendimento do biodiesel (%)	Referências
Casca de coco (°C) /ácido sulfúrico	Autoclave reator	Óleo de Palma: metanol (1:12); 10%	130; 180	500 rpm	89,8	Thushari et al.,2019
Cu ₂ O	Leito compactado e assistido por ultrassom	Mistura de óleos: metanol (1:10,6); 7,25%	62,5; 33,48	--	92,5	Malani et al., 2017
ChOH	Reator em microcanal	Óleo de <i>Salvia leriifolia</i> : metanol (1:8,8); 6,11%	60; 12,48	--	96,8	Gholami et al., 2019
KOH	*SFHR	Óleo comestível; -; 2,2%; não comestível; -;2,1%	57,6; 8,3	10-30 e 2-6 mL/min	99,2	Gupta et al., 2019
KOH	RFHR		63; 5		99,8	
KOH	Reator de cavitação hidrodinâmica	Óleo de fritura: metanol (1: 4,5); 0,55%	45; 30	--	93,5	Kolhe et al.,2017
SrO	Reator de membrana	Girassol: metanol (1: 12); 3%	65; 50	3 mL/min (4 bar)	93	Hapońska et al.,2019
Lipozyme RM IM/ resina de troca aniônica macroporosa	Reator de ultrassom (100 W)	Soja: etanol (1:3); 5%	60; 240	--	90	Batistella et al., 2012
*Lipase Novozym® 435	Reator de leito fixo	Trioleína: etanol (1:15); 1g	26,85; 300	20 cm ³ min ⁻¹	>90	Endo et al., 2018
Novozym ®435	Reator de leito fluidizado	Babaçu: etanol (1: 12); 12%	50; 480	1.31 mL/min	98,1	Fidalgo et al.,2016
NaOH	Reator Ultra-cisalhamento	Soja: etanol (1: 6); 1,35%	78; 12	--	99,26	Da Silva et al.,2011
<i>Pseudomonas fluorescens</i> / híbrido de polissiloxano-álcool polivinílico	Reator de micro-ondas (8-15 W)	Palma: etanol (1:8); 20%	43; 720	--	97,56	Da Rós et al., 2013

*Bobina helicoidal de fluxo único (SFHR) e reatores de bobina helicoidal de fluxo reverso (RFHR) / Símbolo (--) = Parâmetro não definido. *Quantidade de catalisador expresso em massa (g).

Como exemplo, pode citar o ultrassom (Batistella et al., 2012), uma tecnologia que substitui o agitador mecânico por um equipamento de ultrassom, e também os processos que realizam a síntese de biodiesel em duas etapas, uma alternativa que consiste na catálise básica seguida pela ácida. Esse tipo de processo reduz a concentração de catalisadores e o tempo de reação na primeira etapa, além de evitar o arrefecimento do sistema entre os passos de reação, um problema causado pelo catalisador ácido (Guzatto et al., 2011).

Cubides-Roman et al., 2017 imobilizaram *Pseudomonas fluorescens* em quitosana com propriedades magnéticas (Fe_3O_4), visando obter biodiesel etílico do óleo de coco. Após ajustar os parâmetros ótimos de reação, 12h de reação, razão molar entre óleo e álcool de 1: 11.25, temperatura de reação a $47,5^\circ\text{C}$ e indução magnética de 9,7 mT em reator operado em modo diferencial, os autores alcançaram uma conversão de 12%.

O uso de reatores como, por exemplo, o de leito fixo heterogêneo, é bem conhecido em processos industriais. Neste tipo de reator, normalmente os catalisadores utilizados são extrudados em pellets e permanecem fixos no reator e o fluido é escoado através destes catalisadores. Com isso, por transferência de massa do fluido para a superfície do catalisador e a adsorção dos reagentes nos locais ativos, é que ocorre a reação. Utilizar catalisadores em formato de pó nestes reatores não é uma boa opção, pois poderia resultar no transporte do catalisador juntamente com o fluido, tapando assim a saída tubular, além de resultar na perda de massa catalítica (Suarez et al., 2012). Essa tecnologia ainda é limitada pela pesquisa e otimização de um catalisador heterogêneo (Perez et al., 2014). Um processo também interessante é o reator assistido por micro-ondas, que se torna atraente por não destruir as propriedades do catalisador, acelerar a reação catalítica, permitindo desta maneira uma conversão mais rápida do óleo em biodiesel, uma vez que neste sistema, todo o volume da reação é aquecido uniformemente, além de exigir baixa demanda de energia (Rós et al., 2013).

Uma variável importante na reação de transesterificação é a mistura do óleo com o álcool. Quanto melhor for a eficiência da mistura, melhor será a reação (Meher et al., 2006), pois o efeito de mistura é mais significativo em baixa velocidade de reação (Chen et al., 2010).

Neste sentido, os reatores de ultra cisalhamento são interessantes, pois utilizam misturadores de alta velocidade com múltiplos estágios, uma tecnologia

que emprega um conjunto de rotores e estatores que convertem a energia mecânica em alta velocidade, tensão de cisalhamento e frequências de cisalhamento elevadas, ajudando o processo de transesterificação a ocorrer mais rápido e reduzindo assim o tempo de reação (Silva et al., 2011).

2.8 Conclusão da pesquisa bibliográfica

- O aquecimento global provocado pelo uso constante de combustíveis fósseis é uma preocupação, e vem sendo discutido constantemente pelas comunidades científicas e governantes em todo o mundo;
- Diversos países têm investigado/desenvolvido ou estão considerando a introdução de bicombustíveis em seus programas nacionais de energia;
- A tecnologia utilizada na produção de biodiesel ainda é incipiente;
- Os principais desafios na produção de biodiesel ainda estão focados nos seguintes aspectos principais: a) utilização dos óleos não comestíveis como matéria-prima; b) novas aplicações para o glicerol e c) aprimoramento tecnológico para reduzir seu custo de produção, incluindo o desenvolvimento de novos processos e catalisadores heterogêneos de baixo custo;
- Dentre as principais oleaginosas utilizadas para a produção de biodiesel no mundo, a soja se destaca e é amplamente cultivada. Em 2019 sua produção global atingiu 122 milhões de há;
- Outras plantas oleaginosas, consideradas como não comestíveis, estão ganhando espaço como fontes de matéria-prima para a produção de biodiesel. Espera-se que, ao longo dos anos, haja um aumento no uso dessas matérias-primas, à medida que avanços tecnológicos na agricultura forem alcançados, principalmente para aquelas oleaginosas com maior densidade energética do que a soja;
- O uso de algas na produção de biodiesel continua sendo um assunto de grande relevância, embora sejam necessárias mais pesquisas para reduzir os custos de processamento e síntese de biodiesel;
- Contudo, foi verificado nesse estudo o potencial que a macroalga *Fucus vesiculosus* apresenta para a produção de biodiesel, resultando em 99,8% de conversão após 2 horas de reação. Confirmando assim o valor desta

matéria-prima como alternativa às fontes comestíveis utilizadas como matéria-prima no processo convencional em escala industrial para produção de biodiesel.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Materiais

O óleo da macroalga (*Fucus vesiculosus*) foi obtido da Gran Oil. Os padrões para identificação e quantificação dos ésteres de ácidos graxos (C4-C24 Supelco) foram adquiridos na Sigma Aldrich). Boemita (PURAL SB SASOL contendo 85% de Al_2O_3) foi utilizado como precursor de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e a sepiolita (Pansil 100 TOLSA, S.A. 60%) como ligante permanente. Para a síntese das nanopartículas magnéticas foram utilizados o Cloreto de ferro II (ALFA AESAR), cloreto de cobalto II, cloreto de ferro III (SIGMA ALDRICH) e hidróxido de sódio (SIGMA ALDRICH). Já para a fase ativa do catalisador, foi utilizado carbonato de potássio (SCHARLAU) e o etanol anidro (SCHARLAU) como álcool reagente na síntese de biodiesel.

3.2 Métodos experimentais

3.2.1 Síntese das nanopartículas magnéticas

As nanopartículas magnéticas foram preparadas pelo método de co-precipitação, como descrito previamente por Silveira Junior et al. (2018). Basicamente, foi utilizado um reator acoplado em um banho termostático, onde a temperatura foi estabilizada em 80°C. Posteriormente, uma solução contendo cloreto de ferro II, cloreto de ferro III e cloreto de cobalto II foi então misturada e transferida para o reator. Quando a temperatura da solução alcançou 80°C, uma

solução de hidróxido de sódio foi preparada e gotejada aos poucos na solução até o pH da solução contento os metais estabilizar em 11. Ao término da síntese, as nanopartículas de ferritas de cobalto foram filtradas e lavadas com água deionizada para remover os íons cloreto, em seguida lavadas com etanol para garantir a remoção de todos os resíduos da síntese. Finalmente, as nanopartículas foram secas em vácuo a 80°C por 24h e calcinadas em mufla com atmosfera de inerte para evitar oxidação (Petcharoen e Sirivat., 2012; Silveira Junior et al., 2018).

3.2.2 Preparo do catalisador com propriedades magnéticas

Para o preparo do catalisador, uma massa contento 175g de carbonato de potássio, 400,2g de boemita, 97,5g de sepiolita e 150g de ferrita de cobalto foi preparada misturando todos os compostos e extrudada em extrusora modelo 2209 da Bonnot Company -EUA a 9 rpm, com auxílio de um Cone Drive Transverso (Modelo SHU7500C-BJ), de acordo com quatro etapas: a) homogeneização da mistura; b) extrusão; c) secagem e d) calcinação. Do qual foi possível obter um catalisador com geometria cilíndrica e com diâmetro externo de 5mm e interno de 2mm (Figura 9). Finalmente, o catalisador extrudado foi seco a 105°C durante 16 horas e posteriormente calcinado a 500°C por 4 horas (Silveira Junior et al., 2019a).



Figura 9. Catalisador com propriedades magnéticas, preparado à base de $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3/Sepiolita/CoFe_2O_4$.

3.3 Síntese de biodiesel

3.3.1 Pré-processamento do óleo de macroalga para síntese de biodiesel

Antes da reação de síntese de biodiesel, o óleo de macroalga (*Fucus vesiculosus*) passou por uma etapa de degomagem, visando remover impurezas contidas no óleo. O método de degomagem basicamente consiste na adição de água a 90°C no óleo sob agitação durante 30 minutos. Após lavagem do óleo, o mesmo é posto em decantação para separação das fases e posteriormente, seco em estufa a vácuo até peso constante.

A reação de transesterificação foi realizada levando em consideração uma razão molar óleo alga: álcool etílico de 1:12, mas variando a massa do catalisador em 4, 6 e 8% e a temperatura de reação em 60, 70 e 80°C, usando três sistemas reacionais diferentes para fins de comparação: 1) reator convencional de vidro tipo tanque agitado a 200 rpm; 2) reator de coluna de vidro tipo leito fluidizado; e 3) reator de coluna de vidro fluidizado magneticamente estabilizado (Figura 10). A cinética de formação de biodiesel foi monitorada em função dos fatty acid ethyl esters (FAEEs) produzidos por cromatografia gasosa usando um aparelho Shimadzu GC 2014 (Shimadzu, Japão), cujos parâmetros foram previamente descritos por Silveira Junior et al, 2019a. A análise quantitativa dos FAEEs formados (%) foi baseada no “Método de Normalização Interna das Áreas dos Picos” considerando a área do pico do componente alvo como uma proporção da área total de todos os picos detectados (Guiochon e Guillemin, 1988).

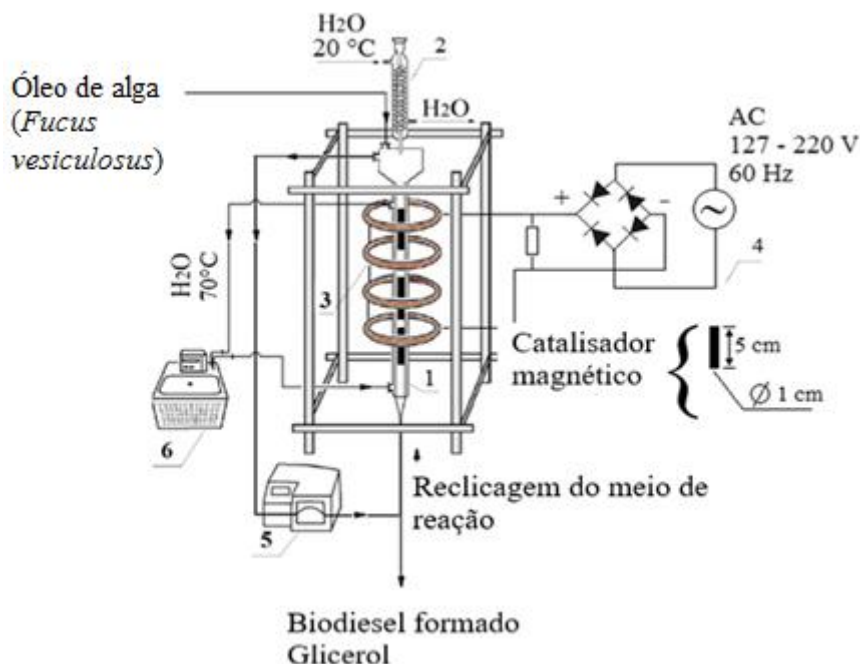


Figura 10. Montagem experimental para síntese de biodiesel em reator assistido por campo magnético. Símbolos: (1) reator, (2) condensador, (3) bobinas, (4) fonte de tensão (5) bomba peristáltica e (6) banho-maria termostático.

3.4 Métodos Analíticos

3.4.1 Análise e caracterização das propriedades químicas do catalisador

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada usando um modelo Shimadzu, IRAffinity-1 na faixa de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . O espectrofotômetro foi programado para 40 varreduras por leitura. As amostras de catalisador em FTIR foram medidas usando o método de pelota de Brometo de Potássio (KBr). Resumidamente, o catalisador foi misturado em pó de KBr (proporção de 1: 5), homogeneizado e extrudado sob 8 ton-força por 2 min para fazer pelotas aplicadas em espectroscopia FTIR. O software IR Solution foi usado para registrar e processar os espectros obtidos.

3.4.2 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

As curvas Termogravimétrica e Termogravimétrica Derivada (TG/DTG) após análise do catalisador foram obtidas em um equipamento TGA-Q50 (TA

Instruments, New Castle, DE, EUA). Aproximadamente 10 mg de amostras foram adicionados ao cadinho de platina de 90 uL. A análise foi realizada com taxa de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até 900 ° C, sob atmosfera de ar sintético com fluxo de 60 mL/min na estufa e 40 mL/min de atmosfera de nitrogênio na balança. Para garantir a precisão dos resultados, antes da obtenção das curvas TG/ DTG, o equipamento foi calibrado para ajuste de termobalança de massa com pesos padrão de 100 mg e 1000 mg e a temperatura ajustada pela determinação do Ponto Curie de Temperatura do Níquel (358°C)

3.4.3 Análise estrutural por Difração de Raios X

A análise estrutural foi realizada por difratometria de raios X (XRD, X'Pert PRO Theta / 2theta, PANalytical, Holanda). Os padrões foram registrados na faixa angular de 5-90 ° (2 θ) com um tamanho de etapa de 0,0334 ° e um tempo por etapa de 100 segundos, usando radiação Cu K α ($\lambda = 0,154056$ nm) com uma tensão de trabalho e corrente de 40 kV e 100 mA, respectivamente.

3.5 Caracterização das propriedades magnéticas do catalisador

3.5.1 Análise de espectroscopia de ressonância paramagnética (EPR)

Os espectros EPR foram registrados in situ em um espectrômetro Bruker E500 equipado com uma cavidade padrão modelo ER4102ST e unidade de controle de temperatura Advanced Research System Helitran (10–300 K). A frequência de micro-ondas foi em banda X, que corresponde à aproximadamente 9.8 GHz

3.5.2 Caracterização por magnetômetro vibracional (VSM)

As propriedades magnéticas das nanopartículas magnéticas e do catalisador com propriedades magnéticas foram determinadas em um magnetômetro vibracional SQUID (Quantum Design® modelos MPMS 57, MPMS 7T). A temperatura e a dependência de campo das amostras foram registradas em um dispositivo de interferência quântica supercondutor Quantum Design MPMS-XL (SQUID). As medições ZFC/FC foram realizadas na faixa de temperatura de 0 - 330 K com um campo aplicado de 10000 Oe (Silveira Junior et al., 2019a).

3.5.3 Determinação das propriedades texturais

A determinação das propriedades texturais do catalisador foi realizada por adsorção de nitrogênio (N_2) a 77 K em um aparelho ASAP 2420 (Micromeritics) de acordo com o método B.E.T. (Brunauer et al., 1938; Barrett et al., 1951).

3.5.4 Análise de quimiossorção de CO_2

A análise de quimiossorção de CO_2 foi realizada por dessorção térmica programada de CO_2 (TPD – CO_2) em um aparelho AutoChem II 2920 V4.01, Serial # 478 equipado com um detector de massa. Antes das medidas de TPD – CO_2 , amostras (~0,2000 g) foram tratadas in situ em um fluxo de hélio a 200°C durante 30 minutos e com rampa de aquecimento de 10°C/min. As amostras foram então expostas a CO_2 a uma temperatura inicial de 40°C e com uma rampa de aquecimento de 10°C/min até atingir 500°C com fluxo do gás, enquanto a dessorção de CO_2 foi monitorada (Silveira Junior et al., 2019b).

3.5.5 Resistência mecânica do catalisador

A resistência mecânica dos catalisadores foi medida em termos de pressão de ruptura por dinamometria utilizando um dinamômetro CHATILLÓN, modelo LTMC. As provas realizadas consistiram em determinar a pressão necessária a ser aplicada sobre a superfície externa de um catalisador para provocar sua ruptura (ASTM D 4179/82) (Silveira Junior et al., 2019a).

3.5.6 Análise da qualidade do biodiesel formado

Foram realizadas análises físico-químicas para avaliar a qualidade do biodiesel de acordo com diversos métodos padronizados (US Standard - ASTM D6751 e European Standard - EN 14213). Assim, densidade (ASTM D1298), viscosidade cinemática (ASTM D445), número de acidez (ASTM D664), índice de iodo (EN 14111) e estabilidade oxidativa (teste de Rancimat) a 110 °C (EN 14112) foram considerados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resultado dos métodos analíticos da caracterização do catalisador

4.1.1 Análise e caracterização das propriedades químicas do catalisador

Assim, a Figura 11 exibe os espectros de FTIR de todos os componentes do catalisador e os dados obtidos foram corroborados com a literatura. Dessa forma, como pode ser visto na Figura 11a, o espectro de FTIR das nanopartículas de ferritas de cobalto (CoFe_2O_4) na faixa de frequência de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, mostra uma ampla banda de transmitância compreendida entre 3450 e 1625 cm^{-1} , que se refere ao alongamento da vibração de hidroxila referente à água absorvida na superfície das nanopartículas. Em 619 cm^{-1} os modos de vibração são característicos de $\text{Co}^{2+}\text{O}^{2-}$ em sítios octaédricos e finalmente em 418 cm^{-1} modo de vibração de $\text{Fe}^{3+}\text{O}^{2-}$ em sítios tetraédricos (El-Masryet al., 2020).

A Figura 11b mostra o espectro de FTIR para boemita, neste caso, os picos mais significativos estão nas faixas de $3307-3086 \text{ cm}^{-1}$ atribuídos à vibração de O-H e presença de Al na amostra, em 1635 cm^{-1} que é atribuído à água adsorvida, 1070 cm^{-1} atribuído à vibração Al – O – H e os picos em $883-412 \text{ cm}^{-1}$ relacionados à vibração de Al – O devido à formação de boemita (Alinezhad et al., 2020).

O espectro de FTIR da amostra de sepiolita é mostrado na Figura 11c. Neste caso, a banda de transmitância entre $3618-3574 \text{ cm}^{-1}$ se refere a Mg_3OH e é caracterizada por uma força fraca de ligação de grupos OH na folha octaédrica e à vibração de alongamento OH na superfície externa da sepiolita. Por outro lado,

as bandas de 3383 e 1645 cm^{-1} são, respectivamente, atribuídas ao alongamento OH, representando a água zeolítica nos canais e a água ligada coordenada ao magnésio na folha octaédrica. A banda em 1467 cm^{-1} representa a vibração de flexão de hidroxila, referente à presença de água ligada. Finalmente, as bandas de coordenação Si–O em 1201 e 972 cm^{-1} representam o alongamento de Si – O nos grupos Si – O – Si da folha tetraédrica (Lu et al., 2019).

A Figura 11 d mostra o espectro de FTIR da amostra do carbonato de potássio, mostrando que havia duas bandas fortes na curva em 1457 cm^{-1} e 1385 cm^{-1} atribuídas a espécies de carbonato de K_2CO_3 (Liu et al., 2011).

No trabalho de Foroutan et al., 2021 a análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier há um amplo pico de absorção em 3426-3600 cm^{-1} devido às vibrações do grupo –OH. Os picos de 1085 cm^{-1} e 577 cm^{-1} em CaO podem ser atribuídos à conversão de carbonato em CaO.

A Figura 12 exhibe os espectros de FTIR do catalisador com propriedades magnéticas antes e após a calcinação e pode ser observado um padrão espectral diferente entre os espectros. A faixa de frequência de 4000 - 400 cm^{-1} , apresenta uma ampla banda de transmitância compreendida entre 3450 e 1625 cm^{-1} , que se refere ao alongamento da vibração de hidroxila referente ao grupo funcional OH da água absorvida na superfície do catalisador. Pode-se observar também mudanças no modo de vibração na região entre 1824 e 1639 cm^{-1} atribuídas à vibração de O-H e presença de Al na amostra de boehmita, os modos de vibração nessa região são referentes a Al – O – H. Na região de 848-617 cm^{-1} , a mudança no modo vibracional está relacionada à mudança de fase da boehmita para a fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, como pode ser corroborado por análise TG.

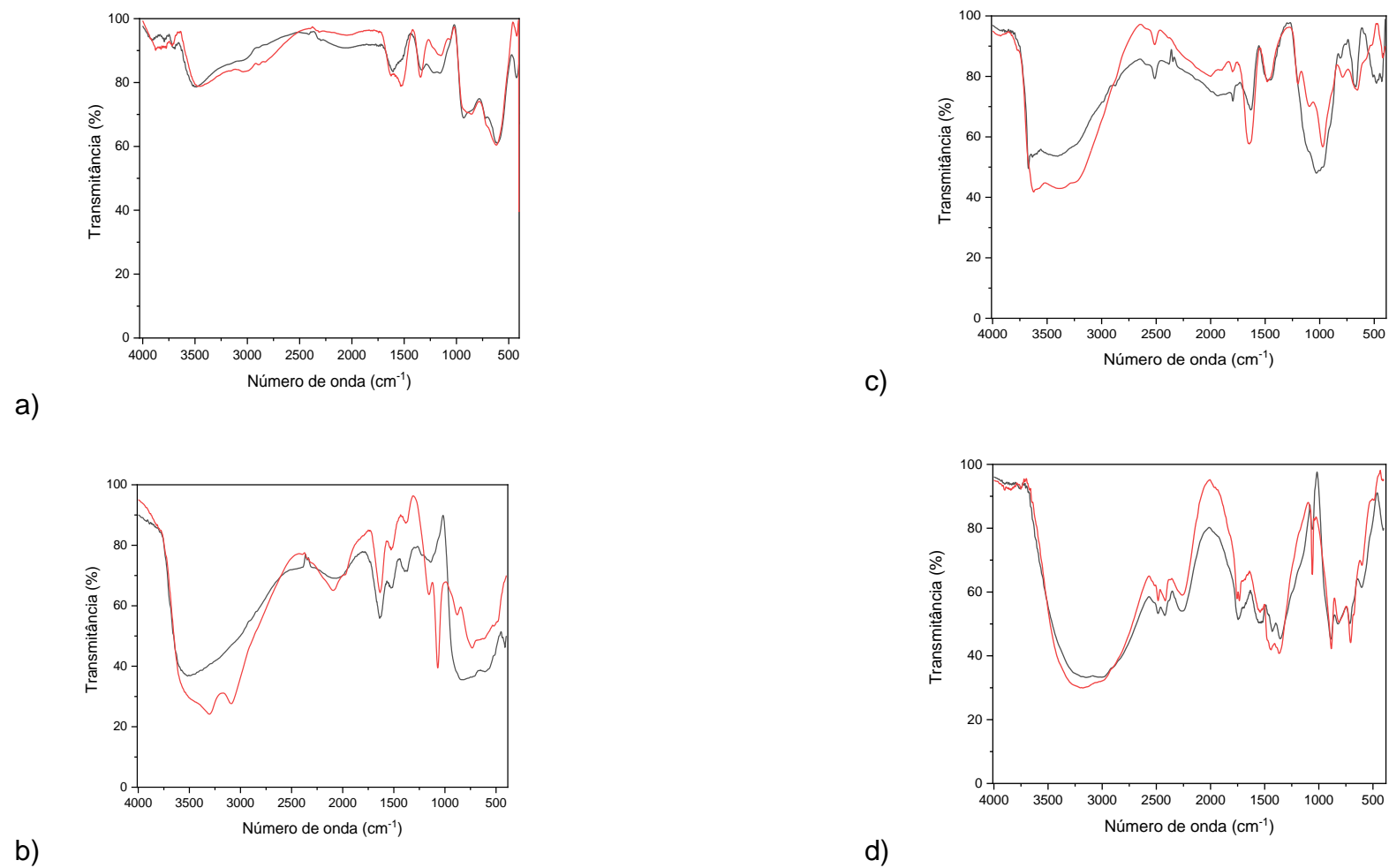


Figura 11. Espectros de FTIR referente a: a) ferritas de cobalto; b) boemita; c) sepiolita e d) carbonato de potássio. Símbolos: Cor vermelha se refere ao composto não calcinado e cor preta se refere ao composto calcinado.

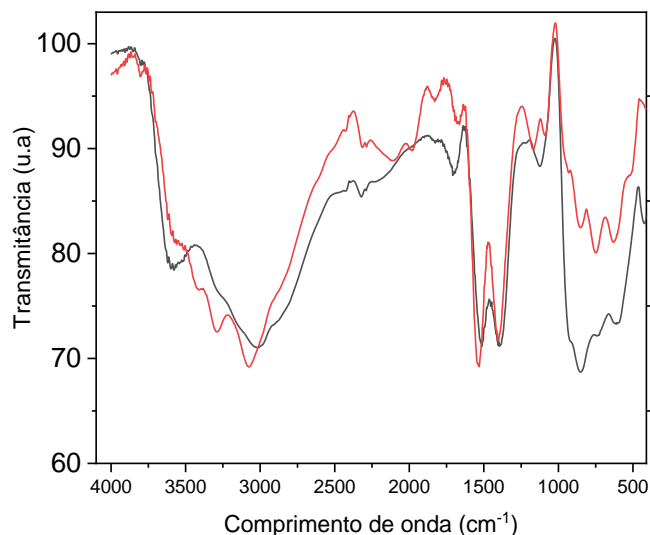


Figura 12. Espectros do FTIR do catalisador $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3/Sepiolita/CoFe_2O_4$.

4.1.2 Análise da estabilidade térmica dos catalisadores

A Figura 13 mostra o resultado da análise termogravimétrica (TGA-DTG) do catalisador com propriedades magnéticas desenvolvido nesse estudo. Como pode ser confirmado por curva DTG no termograma, os primeiros dois estágios de perda de peso (o primeiro até $100^\circ C$ e o outro em torno de $200^\circ C$) podem ser atribuídos à perda de água livre e água absorvida na superfície da boemita. Enquanto que o terceiro estágio em torno de $450^\circ C$ é devido à perda de água estrutural, ou seja, referente à decomposição de grupos hidroxilas (-OH) estruturais e, conseqüentemente, há uma mudança de fase de boemita para formação de $\gamma-Al_2O_3$.

Foi observado também em $300^\circ C$, perda de água presente na sepiolita, e como já observado, a degradação da sepiolita ocorre acima de $700^\circ C$, através de reações de desidroxilação da sepiolita anidrita (Silveira Junior et al., 2018). Finalmente, a sepiolita acima de $800^\circ C$ pode ser transformada em enstatita. Onde, a fase ativa do catalisador (K_2CO_3) permanece em sua forma integral até $800^\circ C$, em temperaturas acima de faixa, ocorre a mudança de fase entre K_2CO_3 e K_2O . Assim, tanto a temperatura de calcinação ($500^\circ C$) e a temperatura de reação de síntese de biodiesel ($70^\circ C$), não afetam a estrutura do catalisador.

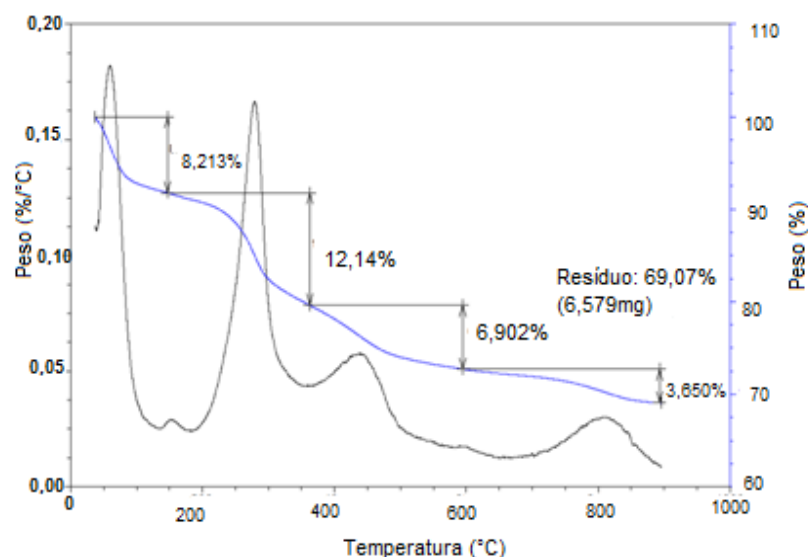


Figura 13. Análise termogravimétrica (TGA-DTG) do catalisador $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3/sepiolita/CoFe_2O_4$.

4.1.3 Análise estrutural dos catalisadores

A Figura 14 mostra os difratogramas RXD referentes às nanopartículas de ferritas de cobalto e o catalisador com propriedades magnéticas. Como pode ser visto, as ferritas de cobalto têm picos de difração característicos e correspondentes a $CoFe_2O_4$ como corroborado pelo Comitê Conjunto de Padrões de Difração de Pó (Joint Committee on Powder Diffraction Standards em inglês) (JCPDS #022-1086) e reportado na literatura (Habibi e Parhizkar, 2015; Kooti et al.,2021). No caso do catalisador com propriedades magnéticas, a fase ativa ($K_2Co_2Mg_3Si_{12}O_{30}$) está bem distribuída no catalisador, uma vez que pode ser confirmada pela ampla distribuição no difratograma (JCPDS #049-0361).

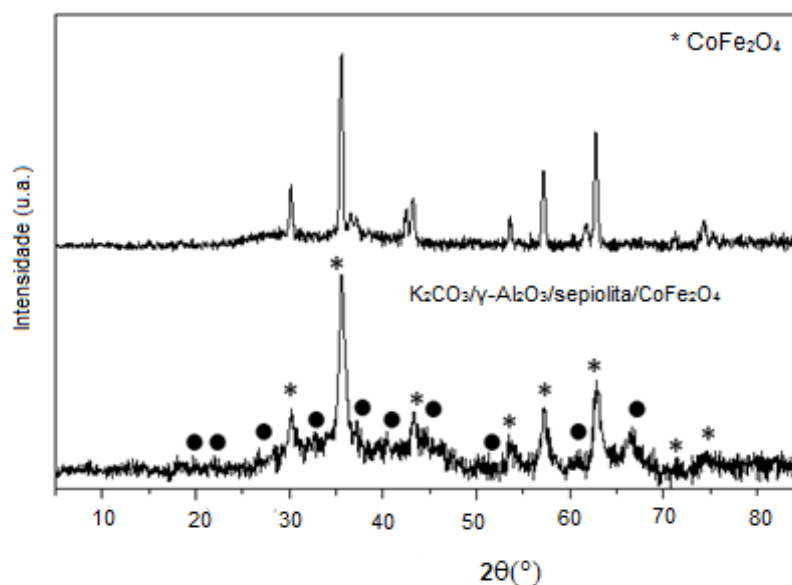


Figura 14. Difração de raios X da ferrita de cobalto e do catalisador $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{sepiolita}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

4.2 Resultado da caracterização das propriedades magnéticas do catalisador

4.2.1 Análise de espectroscopia de ressonância paramagnética (EPR)

A Fig. 15 mostra os resultados referentes aos espectros de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) das ferritas de cobalto e do catalisador ($\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Sepiolite}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$), registrados à temperatura ambiente (298 K). É possível ver na Fig. 5a, que o espectro EPR referente às nanopartículas de ferritas de cobalto, exibe um sinal de ressonância amplo com valor g efetivo de 3.76 em 185 mT. Pode ser observado também que as nanopartículas magnéticas apresentam um amplo sinal, com largura de linha de 265 mT, cujo comportamento pode ser justificado por dois motivos: 1) porque as nanopartículas são altamente aglomeradas, resultando em fortes interações dipolares e o alto valor de g pode ser atribuído principalmente devido à troca entre Fe^{3+} e Co^{2+} (Jnaneshwara et al., 2013) e 2) porque a síntese de nanopartículas por co-precipitação produz nanopartículas com tamanhos e formas distintos, o que influencia a anisotropia magnética destas partículas. O mesmo fenômeno acontece com o catalisador (Fig. 5b), no entanto devido à baixa concentração de partículas magnéticas no catalisador, o valor de g é menor (3.45) e a largura da linha em 337 mT.

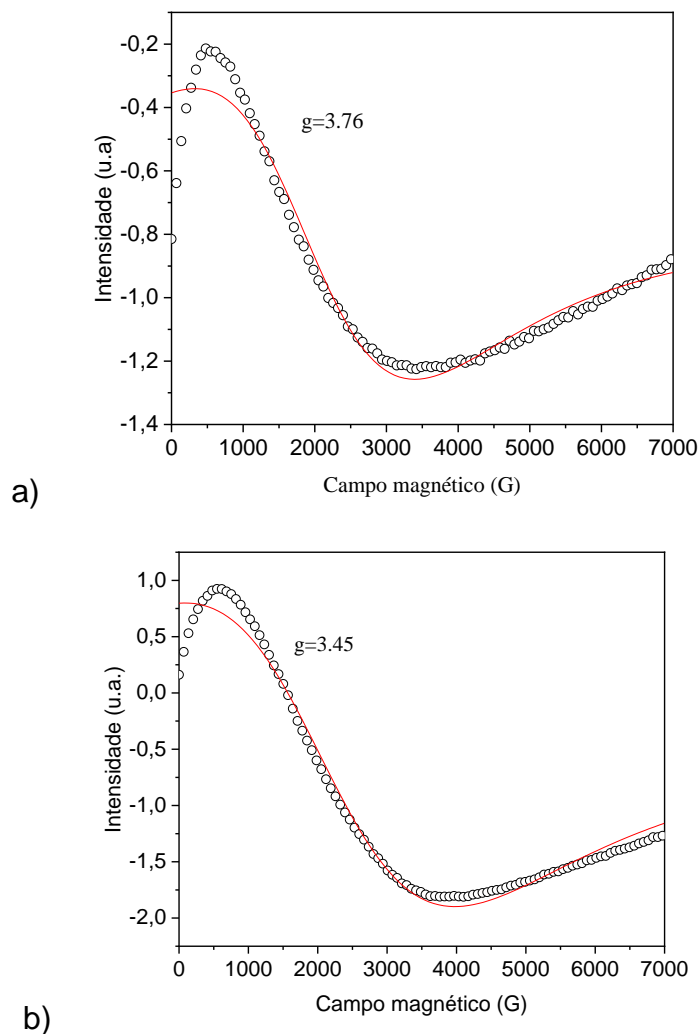


Figura 15. Espectros de EPR em temperatura ambiente (293K) de: a) CoFe_2O_4 ; b) $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{sepiolita}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

4.2.2 Caracterização por magnetômetro vibracional (VSM)

A Figura 16 mostra a análise de VSM, cuja finalidade é determinar a magnetização tanto das nanopartículas magnéticas, quanto do catalisador com propriedades magnéticas ($\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Sepiolita}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$). Como pode ser visto na Figura 16a, as ferritas de cobalto apresentam comportamento superparamagnético. As curvas de magnetização versus campo mostram saturação em campos altos e carecem de qualquer comportamento histórico em campos baixos, com ausência de qualquer magnetização remanente detectável (Silveira Junior et al.,2020).

Deve-se atentar para a observação de que nas curvas M vs H a magnetização diminui 6 vezes, ou seja, de 49,82 para 8,30 emu/g durante a preparação do catalisador em relação ao valor das partículas magnéticas puras. Esta baixa magnetização do catalisador está provavelmente relacionada à massa de ferrita de cobalto que foi efetivamente incorporada na composição do catalisador, ou seja, 0,3g de CoFe_2O_4 para cada grama de $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Sepiolita}$.

Corroborando esse resultado com a literatura, observa-se que a magnetização tanto das nanopartículas magnéticas, quanto do catalisador, é bem diferente, por exemplo, Zhang et al., 2014, sintetizaram $\text{CaO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ por coprecipitação, visando sua utilização na produção de biodiesel. O catalisador preparado apresentou uma magnetização de 45 emu/g. Ashkevarian et al.; 2020 imobilizaram *Rhizopusoryzae* lipase em $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$, visando obter um biocatalisador com propriedades magnéticas para síntese de biodiesel. As nanopartículas de CoFe_2O_4 apresentaram magnetização de 10,53 emu/g.

As medições de VSM no estudo de Tatarchuk et al., 2017 com o CoFe_2O_4 foi mostrado um comportamento ferromagnético com um grande ciclo de histerese. Onde a dopagem com íons Zn revela também um comportamento ferromagnético no catalisador, ao mesmo tempo induz modificações importantes nas propriedades magnéticas; o ciclo de histerese diminui drasticamente com o conteúdo de Zn. Em concentrações mais baixas, os íons Zn ocupam preferencialmente os sítios A tetraédricos de CoFe_2O_4 enquanto que para concentrações mais altas, os íons Zn têm a tendência de se mover para sítios B octaédricos (Fe). É surpreendentemente interessante que a substituição de Co magnético resulta em um aumento de 25% no valor de magnetização de saturação. Entretanto, as propriedades superparamagnéticas do catalisador preparado foram satisfatórias para sua estabilização magnética durante a reação de síntese de biodiesel.

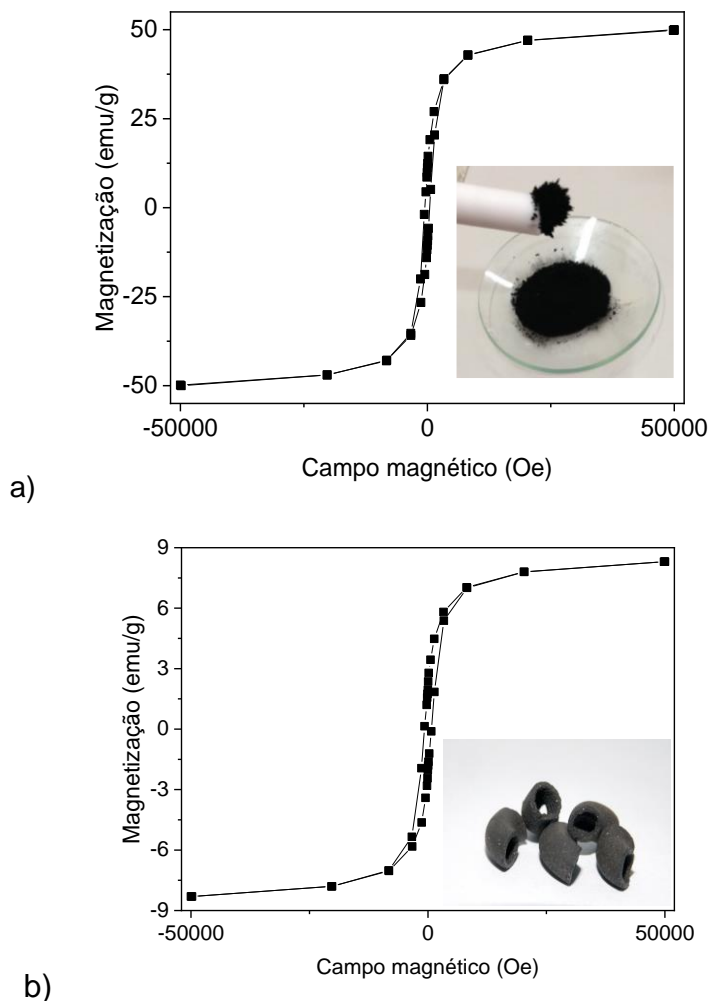


Figura 16. Caracterização magnética por análise de VSM para: a) nanopartículas de ferritas de cobalto (CoFe_2O_4) e b) catalisador $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{sepiolita}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

4.2.3 Determinação das propriedades texturais, da resistência mecânica do catalisador e da análise de quimiossorção de CO_2

A Tabela 9 mostra os resultados referentes à caracterização físico-química do catalisador preparado nesse estudo. O catalisador com propriedades magnéticas apresentou uma resistência mecânica considerada satisfatória para preservar sua estrutura após a reação no reator assistido por campo eletromagnético, facilitando assim sua separação e preparo para reuso.

Em relação às propriedades texturais, foi visto através dos resultados emitidos em análise BET (Tabela 9), que o catalisador preparado possui as características de um material mesoporoso (Figura 17). Em relação à basicidade

observada no catalisador pela análise de CO₂-TPD, os valores de CO₂ total desorvido e densidade total de sítios básicos foram obtidos na temperatura de desorção de 285°C, que equivale a sítios básicos de força média, como já foi observado em estudos anteriores (Silveira Junior et al.,2020; Silveira Junior et al.,2019).

Tabela 9. Propriedades físico-químicas do catalisador com propriedades magnéticas (K₂CO₃/γ-Al₂O₃/Sepiolita/CoFe₂O₄)

Propriedades físico-químicas	Valores
Resistência mecânica (kgf/cm)	3,12 ± 0,25
Área específica (m ² /g)	30
Volume de poros (cm ³ /g)	0,11
Tamanho de poro (nm)	15,3
Basicidade (mmol/g of CO ₂)	5,68
Densidade de sítios básicos (mmol/m ²)	0,15

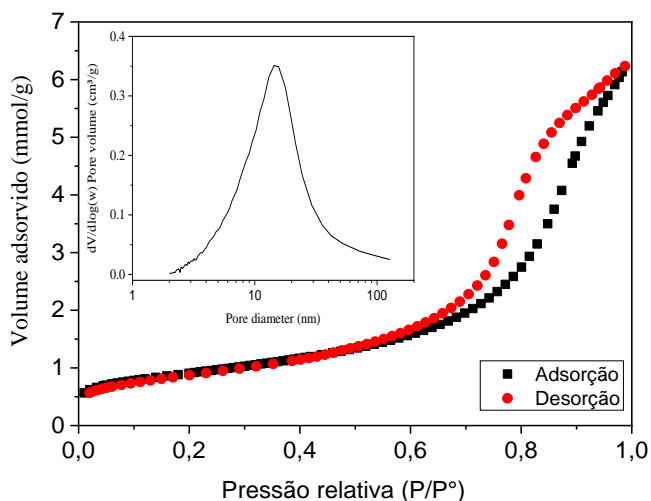


Figura 17. Isothermas de adsorção/desorção de nitrogênio (Método BET) do catalisador $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3/Sepiolita/CoFe_2O_4$.

Estudos realizados por Silveira Junior et al., 2020, com um catalisador heterogêneo com partículas magnéticas monolítico à base de $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3/Sepiolita/\gamma-Fe_2O_3$ de forma cilíndrica foram preparados também para realizar reações de transesterificação em um reator sob campo magnético que permite a estabilização dos catalisadores magnéticos de acordo com as linhas de campo magnético permitindo a estabilização dos catalisadores devido às linhas de campo magnético axial utilizadas. Apresentando uma força mecânica satisfatória na preservação da sua estrutura, facilitando assim sua separação para reutilização.

No estudo de Silveira Junior et al. (2019a) utilizando o óleo do nabo forrageiro para a produção de biodiesel etanólico via transesterificação utilizando pellets extrudados do catalisador heterogêneo sem partícula magnética de $K_2CO_3/Sepiolita$, foi verificado uma boa resistência mecânica, sendo adequado para evitar a quebra dos catalisadores durante as reações de transesterificação, que podem ocorrer por causa da colisão com o agitador da lâmina ou com as paredes do reator. As análises de BET do catalisador, mostraram que esse catalisador possui uma estrutura macroporosa. Esta suposição foi confirmada pela Porosimetria de Intrusão de Mercúrio, que mediu poros com um diâmetro de 63,2 nm.

4.3 Caracterização do óleo da *Fucus vesiculosus*

Paralelamente à etapa dos métodos analíticos e da caracterização das propriedades magnéticas do catalisador, foram realizadas as análises físico-químicas do óleo, previamente ao uso na síntese de biodiesel, a composição de ácidos graxos do óleo de *Fucus vesiculosus* foi verificada, determinando assim o perfil de ácidos graxos. Assim, como pode ser visto na Figura 18, basicamente, o óleo é composto por 84,95% em ácidos graxos insaturados e 14,27% em ácidos graxos saturados.

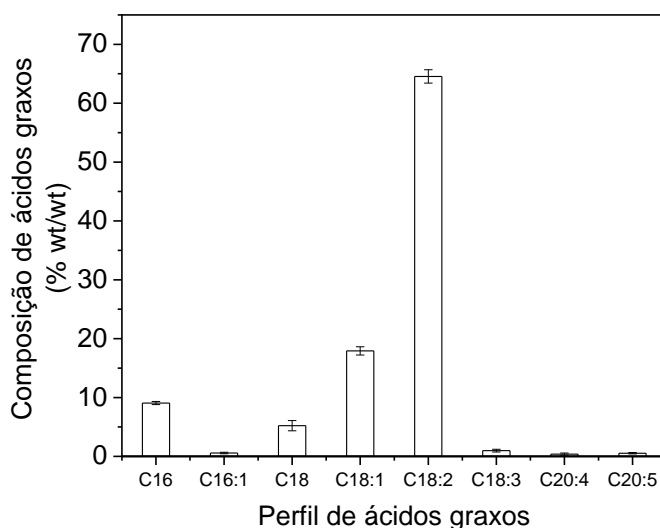


Figura 18. Composição de ácidos graxos do óleo de *Fucus vesiculosus*.

Um aspecto importante a ser observado é o índice de acidez do óleo extraído (2,66 mg KOH/g), que neste caso, pode ser considerado uma matéria-prima com boa qualidade, quando comparado com outros óleos macroalgas reportados na literatura. Pode observar na Tabela 10 diferentes valores de índice de acidez, viscosidade e densidade de diversas macroalgas.

Tabela 10. Índice de acidez, viscosidade e densidade em diversas macroalgas

Algas	Índice de acidez (mg KOH/g)	Índice de viscosidade (mm ²)	Índice de densidade (Kg/m ³)	Referências
<i>Caulerpa peltata</i>	19,35	4,61	912,7	Tamilarasan et al., 2014
<i>Enteromorpha compressa</i>	12,60	35,51	922,1	Suganya et al., 2013.
<i>Fucus vesiculosus</i>	2,66	42,3	922	Neste estudo
<i>Melanothamnus afaqhusainii</i>	18,2	26,27	920	Khan e Fatima et al., 2016
<i>Ulva fasciata</i>	13,73	35,2	907,3	Veeranan et al., 2018.
<i>Ulva fasciata</i>	9,3	25,5	970	Khan et al., 2016

4.4 Síntese de biodiesel

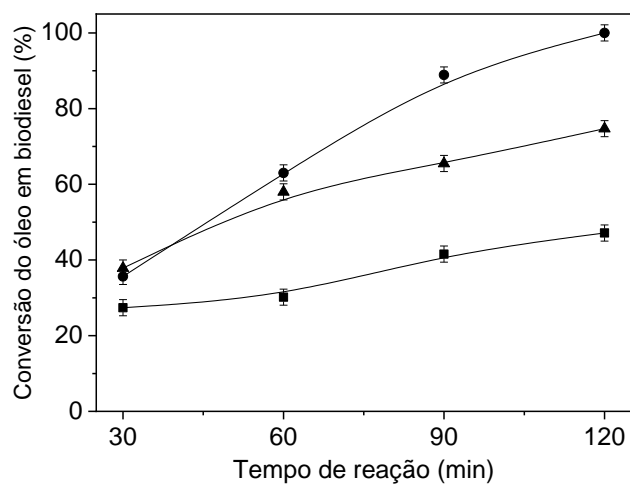
4.4.1 Síntese de biodiesel em reator convencional

O estudo das reações de formação de biodiesel foi iniciado avaliando a existência de limitações difusionais no sistema reacional. Assim, a massa de catalisador $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3/Sepiolita/CoFe_2O_4$ foi variada em 4, 6 e 8% para a razão molar óleo: álcool de 1:12, mantendo-se constantes em todos os restantes dos parâmetros de reação (70°C e 200 rpm). Esta análise é muito importante porque em reações catalíticas heterogêneas, como no caso deste trabalho, o transporte de massa de reagentes e produtos até a superfície do catalisador é através de seus poros e cavidades internas, sendo uma etapa relevante para obter altos rendimentos de formação de biodiesel.

Neste contexto, os resultados de formação de biodiesel como uma função da massa de catalisador utilizada estão mostrados na Fig. 19a para diferentes tempos de reação. Nas primeiras duas horas de reação, quando a massa de catalisador passou de 4 para 8% houve claramente a existência de limitações difusionais, porém ao cabo de 90 min de reação estas restrições difusionais foram atenuadas uma vez que ao dobrar a massa de catalisador a conversão de biodiesel também praticamente duplicou, até alcançar conversão total para os 120 min de reação. Este é um problema complexo porque neste tipo de sistemas há um conjunto de etapas sequenciais que precisam ser observadas desde o início até o final da reação, isto é, adsorção de reagentes, reação e dessorção de produtos

(Fogler, 1999). E, o problema pode ser mais complicado se houver também limitações de transferência de calor, pois neste caso as taxas de reação de biodiesel serão dependentes de limitações simultâneas de calor e massa.

a)



b)

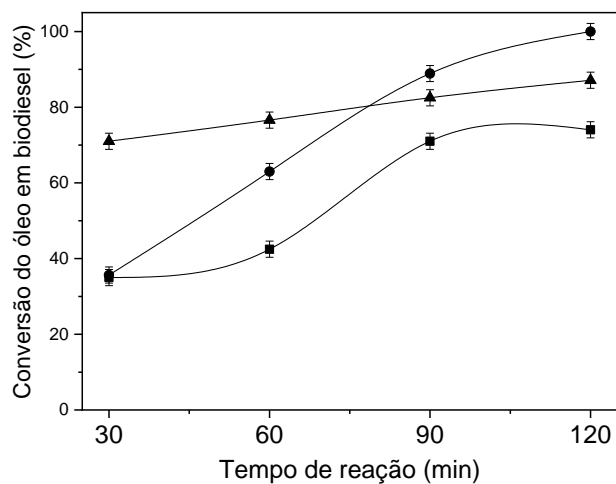


Figura 19. Síntese de biodiesel usando óleo de *Fucus vesiculosus*, etanol e $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3/Sepiolita/CoFe_2O_4$ como catalisador. Em a) Parâmetros de reação: massa de catalisador (■ 4%, ● 6% e ▲ 8%) em 70°C, 200 rpm/2 h de reação; b) Parâmetros de reação: massa de catalisador (6%), razão molar entre óleo e álcool (1:12) e temperatura de reação (■ 60°C, ● 70°C e ▲ 80°C), com duas horas de reação e 200 rpm.

A Figura 19b mostra o efeito da temperatura de reação no rendimento do biodiesel formado em reações conduzidas nas temperaturas de 60, 70 e 80°C. Como pode ser observado quando a reação foi conduzida em temperatura de 70°C, o rendimento da reação foi melhor, alcançando conversão total em 2h de reação. Por outro lado, quando a reação foi conduzida a 80°C, observa-se que nos primeiros 30 minutos de reação, a conversão do óleo em biodiesel já estava em torno de 70%, no entanto, a taxa de reação seguiu lentamente, chegando em 87% ao cabo da reação. Isso já tem sido observado por Xu et al. (2015); Liu et al. (2019); Kamran et al. (2020); Zhao et al. (2021) e pode ser entendido que a temperatura de reação acima do ponto de ebulição etanol, reduz a polaridade das moléculas de etanol, além da evaporação do álcool, resultando assim em uma concentração de etanol na reação e conseqüentemente também em baixa conversão do óleo em biodiesel.

4.4.2 Síntese de biodiesel em reator não convencional

Pode ver que o catalisador preparado mostrou-se eficiente, promovendo a conversão completa do óleo de macroalga *Fucus vesiculosus* em biodiesel em um curto tempo de reação em reator convencional. Assim, considerando que o catalisador $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ /Sepiolita/CoFe₂O₄ possui propriedades magnéticas houve interesse em avaliar seu desempenho em biorreator assistido por campo magnético.

Neste tipo de sistemas, quando o reator de coluna, contendo partículas catalíticas, é operado em regime de leito fluidizado definido como “magneticamente estabilizado” a existência de limitações de transferência de calor e massa pode ser atenuada com sucesso e além disso, ao final da reação o catalisador pode ser magneticamente separado do meio reacional e reutilizado em vários ciclos de reação. Contudo, há sempre a possibilidade de acontecer superaquecimento das bobinas geradoras de campo magnético e assim haver irradiação para o corpo do reator.

Neste contexto, surge a necessidade de monitorar previamente e durante as reações, a temperatura das bobinas, bem como, do reator de vidro. Esta análise foi feita com auxílio de uma câmera de infravermelho para diferentes intervalos de reação. A Figura 20 mostra as imagens obtidas, e como pode ser visto, a temperatura das bobinas (Figura 20a) se mantém em 60°C durante o tempo em

que a reação ocorre, essa temperatura não afeta a temperatura que está estabelecida para a reação, que é 70°C. Da mesma forma, ao monitorar a temperatura do reator (Figura 20b), constatou-se que a mesma se mantém em 70 °C, afirmando assim o parâmetro estabelecido para a reação.

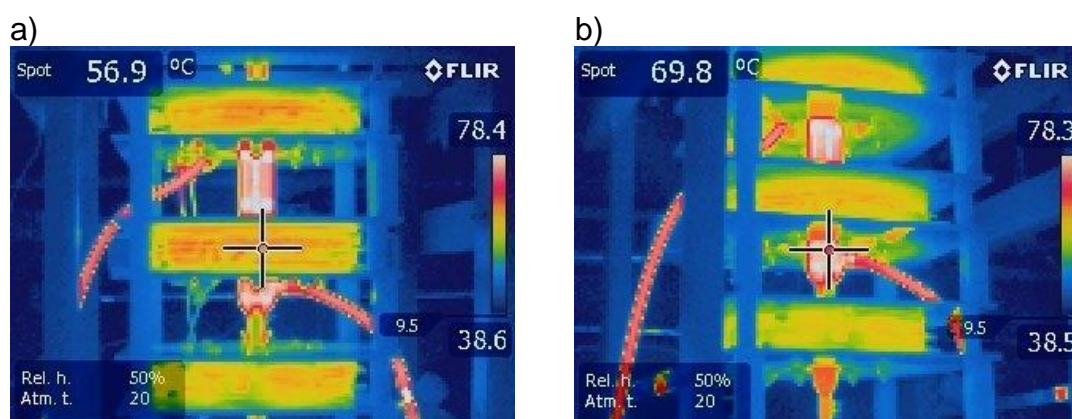


Figura 20. Imagens referentes ao monitoramento da temperatura de: a) bobinas geradoras de campo eletromagnético e b) reator de vidro encamisado.

A fim de avaliar as melhores condições a serem aplicadas durante a reação, foram realizados testes fluidodinâmicos, onde a fluidização pode ser definida como uma operação unitária que envolve a interação sólido-fluido, na qual um leito de partículas é submetido a um fluxo ascendente vertical de um fluido distribuído uniformemente por uma placa dispersora (Santos et al., 2020). Visando assim compreender o comportamento do catalisador dentro do reator frente a diferentes induções magnéticas. Como pode ser visto na Figura 21, o melhor parâmetro é quando a indução magnética é de 12 mT.

No estudo de Rodelli et al., 2017 utilizando um reator contínuo obtiveram um melhor resultado experimental na condição de 1:15 de óleo de palma e metanol, 105°C, 4g de catalisador Amberlyst® 15 e vazão de 1,5 mL min⁻¹, o fluxo de óleo que saía do reator foi maior, devido à correção da vazão, porém a conversão máxima nesta condição foi de 29,34% apenas no tempo inicial, decaindo muito nos tempos subsequentes, o que não é desejável para um reator contínuo que deveria manter sua elevada conversão ao longo do tempo para ser economicamente viável.

Isso ocorreu, pois a passagem do óleo no reator foi mais rápida, e a quantidade de catalisador foi muito reduzida, fazendo com que o tempo de contato entre o catalisador e a solução fosse inferior ao necessário para a ocorrência da reação de transesterificação, tendo-se um menor valor no teor em ésteres.

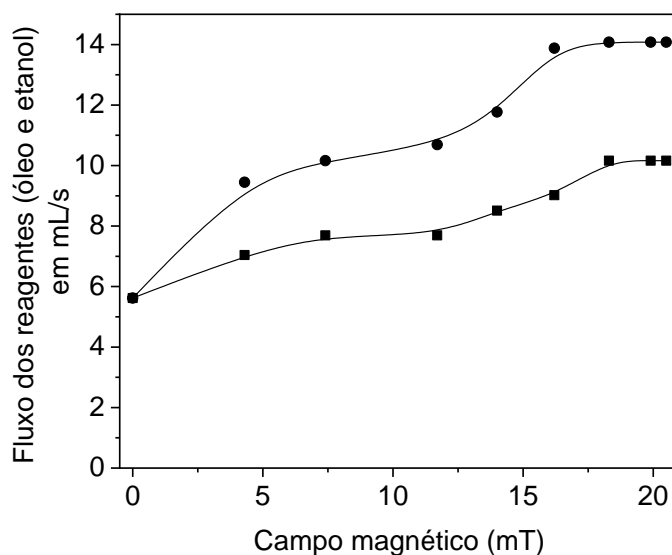


Figura 21. Resultado do teste fluidodinâmico do catalisador $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3/Sepiolita/CoFe_2O_4$ em reator assistido por campo eletromagnético.

Após os testes fluidodinâmicos, o catalisador foi submetido à reação em reator assistido por campo eletromagnético. Para fins comparativos as reações foram realizadas em diferentes reatores, isto é, reator de agitação, reator de leito fluidizado e assistido por campo eletromagnético e reator de leito fluidizado (Figura 22).

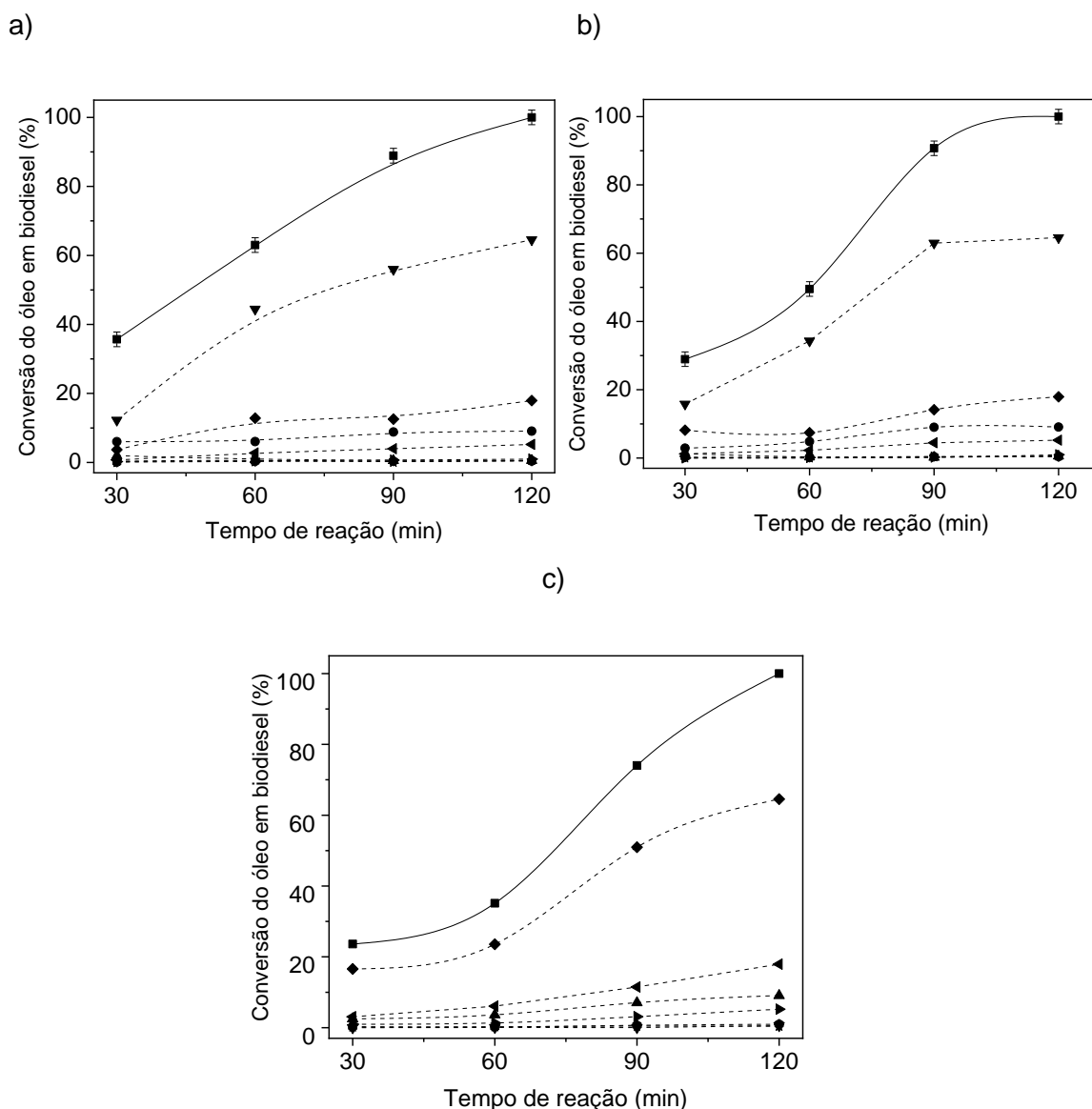


Figura 22. Síntese de biodiesel usando óleo de *Fucus vesiculosus*, etanol e catalisador $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3/Sepiolita/CoFe_2O_4$ com os seguintes parâmetros de reação: massa de catalisador (6%), razão molar (1:12), temperatura de reação de 70°C e tempo de reação de 2h. Em: a) reator de agitação (200 rpm); b) reator de leito fluidizado (7,69 mL/s); c) reator de leito fluidizado e estabilizado magneticamente (7,69 mL/s e 12 mT). Símbolos: ■ Conversão total; e o perfil de ésteres etílicos de ácidos graxos (● C16; ▲ C16:1; ▼ C18:2; ◆ C18:1; ◀ C18; ▶ C18:3; ★ C20:4; ✱ C20:5).

Como pode ser observado na Figura 22, em todos os casos, houve conversão completa ao cabo da reação. Contudo, a taxa da reação é mais rápida

quando a reação ocorre em reator com agitação (Figura 22a), isso ocorre por que a pá de agitação do reator ajuda a manter a mistura entre óleo e álcool homogeneizada durante a reação, facilitando assim o acesso dos reagentes aos sítios do catalisador. No entanto, uma peculiaridade foi observada nesse sistema, pois durante a reação, ocorre uma atração entre o catalisador e pá de agitação do reator devido à atração dipolo-dipolo magnético, formando assim aglomerados de partículas, das quais podem restringir a dispersão do catalisador na mistura de reação e conseqüentemente, diminuir o desempenho do catalisador.

Por outro lado, comparando as reações em reator de leito fluidizado (Figura 22b) e reator de leito fluidizado e estabilizado magneticamente (Figura 22c), nota-se que aplicando o campo magnético, a taxa de reação se torna um pouco mais lenta, mas alcança conversão final ao cabo da reação. O reator assistido por campo eletromagnético é um processo alternativo ao processo convencional da produção de biodiesel que pode ser usado com grandes benefícios, como, por exemplo, evitar limitações de transferência de massa e calor, melhorar a fluidodinâmica do meio reacional e além de tudo, a fácil separação e reutilização dos catalisadores/biocatalisadores do meio reacional.

Estudos já têm sido reportados na literatura, mostrando a eficiência destes reatores não convencionais na produção de biodiesel. Por exemplo, Zhou et al.; 2013 desenvolveram um biocatalisador imobilizando *R. oryzae* lipase em microesferas magnéticas com quitosana e avaliaram seu desempenho na síntese de biodiesel do óleo de soja e metanol em reator de leito fluidizado magneticamente estabilizado. Com um fluxo de 25 mL/min e intensidade de campo magnética de 15 mT (150Oe), os autores alcançaram uma conversão de 91,3% (w/v).

Cubides-Roman et al., 2017 imobilizaram *Pseudomonas fluorescens* em quitosana com propriedades magnéticas (Fe_3O_4), visando obter biodiesel de óleo de coco e etanol. Após ajustar os parâmetros ótimos de reação, 12h de reação, razão molar entre óleo e álcool de 1:11,25, temperatura de reação a 47,5°C e indução magnética de 9,7 mT em reator operado em modo diferencial, os autores alcançaram uma conversão de 12%.

Chen et al., 2017 imobilizaram *Pseudomonas mendocina* em microesferas magnéticas, visando à obtenção de biodiesel do óleo residual de cozinha e metanol. Sob condições ótimas de reação, com uma razão molar entre óleo e álcool de 1:3,74, 10,21% de biocatalisador, temperatura de reação em 35°C durante 48h,

com intensidade do campo de 13,36 mT (136,63 Oe), os autores alcançaram uma conversão de 91,8%.

Silveira Junior et al. (2020) desenvolveram um novo catalisador monolítico à base de $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ /Sepiolita/ $\gamma-Fe_2O_3$. Os autores avaliaram o desempenho catalítico deste catalisador monolítico em um reator assistido por campo magnético. O reator foi operado em circuito fechado, reciclando a mistura de reação. A alta conversão de óleo em biodiesel foi obtida usando 5% em peso de catalisador com razão molar óleo de soja/ etanol de 1:12 a 70°C após 1,5 h. As propriedades magnéticas deste catalisador monolítico permitiram a estabilização do leito sob campo magnético e a separação dos catalisadores, possibilitando seu reaproveitamento por quatro ciclos de reação.

Silveira Junior et al. (2019b) no estudo utilizando o óleo de girassol e um catalisador a base de $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$, com formas cilíndricas ocas os experimentos foram conduzidos para verificar o rendimento de biodiesel em temperaturas de 60, 70 e 80°C. Quando a reação foi realizada em temperatura próxima ao ponto de ebulição do etanol, obteve um melhor rendimento (97%), com conversão em 2h de reação. As reações com a temperatura de 60 e 70°C ocorreram mais lentamente, exigindo 4h para se obter a conversão total. Isso se dá pelo fato de que as reações conduzidas com um ponto de ebulição abaixo do álcool são atrativas para evitar a evaporação e perdas de álcool (Abbah et al., 2016).

Na pesquisa de Silveira Junior et al., 2019a com o nabo forrageiro como matéria-prima, sob o uso do catalisador a base de K_2CO_3 /Sepiolita, mostrou um bom rendimento de biodiesel com aumento da temperatura de reação de 50 para 70°C, com uma razão molar óleo/ etanol de 1:12, 2% de peso de catalisador. Obtendo um rendimento de 86,16% em 2h. E, a conversão quase total foi obtida ao fim da reação de 4h a 70°C (99,9%). Esse longo tempo de reação de 4h se fez necessário devido a pequena área de superfície e de grandes poros que possui o catalisador, pois os catalisadores heterogêneos que possuem uma alta área de superfície específica facilitam tempos de reação mais curtos. Esse estudo mostra que o nabo forrageiro é uma matéria-prima para a produção de biodiesel por catálise heterogênea com conversão total. Como a qualidade do biodiesel alcançada pela rota etanólica atende às especificações padrão, o óleo de nabo forrageiro é uma matéria-prima com grande potencial. Além disso, o catalisador alcalino extrudado utilizado neste trabalho apresentou bom desempenho catalítico

apesar da alta acidez do óleo de nabo, indicando que é uma alternativa atraente aos catalisadores homogêneos.

4.4.3 Análises físico-químicas dos ésteres e biodiesel formado

Por fim, a qualidade do biodiesel produzido a partir de *Fucus vesiculosus* foi confirmada por diversas propriedades (Tabela 11), cujos valores estão de acordo com as especificações das normas ASTM e EN.

Contudo, devido ao baixo período de indução do biodiesel, determinado por rancimat, observa-se que o biodiesel necessita de uso de antioxidantes e/ ou outros aditivos, devido à sua baixa estabilidade oxidativa (1h).

Viegas et al., 2015 verificaram uma estabilidade oxidativa no biodiesel de *Chlorella sp.* de apenas 1,3h. Isso é muito menor do que a especificação para a estabilidade à oxidação do biodiesel sendo 6 h, que é o padrão para o biodiesel de soja, valor semelhante também a este trabalho realizado com a *Fucus vesiculosus* com um valor de 1 hora para a estabilidade oxidativa.

No estudo de Ferrari & Souza, 2009 foi visto que o biocombustível produzido a partir de óleo de girassol e etanol apresenta características apropriadas para ser usado em motores a diesel. Onde a adição de antioxidantes ao biocombustível elevou sua estabilidade frente aos ensaios realizados. O antioxidante TBHQ foi o que apresentou melhores resultados, sendo o mais indicado para utilização em ésteres etílicos de óleo de girassol.

Maciel et al., 2016 em seu estudo com o óleo de algodão verificaram que as amostras aditivadas com os compostos ferulato de metila e difenilamina apresentaram ação pro- antioxidante, já as aditivadas com o 3,4-diaminotolueno, 1,2 diaminobenzeno e N-fenil-Ofenilenodiamino alcançaram valores de tempo de indução ao limite do método de Rancimat (8h). Concluindo que as amostras de biodiesel com o ácido ferúlico e as demais aminas foram eficientes no controle da estabilidade oxidativa do biodiesel metílico de algodão.

Um período mínimo de indução de Rancimat de seis horas é definido para amostras de biodiesel dentro da UNE-EN 14214. A estabilidade dos compostos graxos é influenciada por fatores como presença de ar, calor, traços de metal, peróxidos, luz ou características estruturais dos próprios compostos, principalmente a presença de ligações duplas (Bajpai et al., 2006).

Tabela 11. Propriedades físico-químicas do óleo de *Fucus vesiculosus* e do biodiesel produzido

Propriedades	Métodos Padrão	Óleo	Biodiesel
Densidade (20°C, kg/m ³)	ASTM D1298	922	870
Viscosidade cinemática (40°C, mm ² /s)	ASTM D445	42,3	4,3
Estabilidade oxidativa, 110°C	EN 14112	--	1h
Índice de acidez (mg NaOH/g)	ASTM D664	2,66	0,5

6. RESUMO E CONCLUSÕES

- Nesse estudo, foi avaliado o potencial do óleo da macroalga *Fucus vesiculosus* como matéria-prima para a produção de biodiesel usando catalisador heterogêneo com propriedades magnéticas;
- A fim de encontrar a melhor opção para aplicações futuras em reator assistido por campo eletromagnético, vários parâmetros de reação foram avaliados, dos quais os melhores foram quando a reação foi realizada em 70°C, com razão molar entre óleo e álcool de 1:12 com massa de catalisador em 6%;
- Foi possível alcançar conversão completa em todos os casos estudados, isto é, tanto no reator convencional, quanto não convencional. Assim, este catalisador magnético pode ser considerado uma alternativa atraente aos catalisadores homogêneos convencionalmente usados para a produção de biodiesel. No entanto, estudos adicionais devem ser realizados para avaliar a viabilidade técnico-econômica da produção de biodiesel utilizando esses catalisadores magnéticos em escala industrial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abeln, F., Fan, J.; Budarin, V.L., Briers; H., Parsons; S., Allen, M.J.; Chuck, C.J. (2019). Lipid production through the single-step microwave hydrolysis of macroalgae using the oleaginous yeast *Metschnikowia pulcherrima*. *Algal research*, 38:1-9.
- Ahmad, S.; Chaudhary, S.; Pathak, V.V.; Kothari, R.; Tyagi, V.V. (2020). Optimization of direct transesterification of *Chlorella pyrenoidosa* catalyzed by waste egg shell based heterogenous nano-CaO catalyst. *Renewable Energy*, 160:86-97.
- Alaswad, A.; Dassisti, M.; Prescott, T.; Olabi, A.G. (2015). Technologies and developments of third generation biofuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51:1446-1460.
- Alinezhad, H.; Zabihi, M.; Kahfroushan, D. (2020). Design and fabrication the novel polymeric magnetic boehmite nanocomposite (boehmite@ Fe₃O₄@ PLA@ SiO₂) for the remarkable competitive adsorption of methylene blue and mercury ions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 144:1-13.
- Almarales, Á.; Chenard, G.; Abdala, R.; Gomes, D.A.; Reyes, Y.; Tapanes, N.O. (2012). *Hydroesterification of Nannochloropsis oculata microalga's biomass to biodiesel on Al₂O₃ supported Nb₂O₅ catalyst.*

- Alves, M.B.; Medeiros, F.; Sousa, M.H.; Rubim, J.C.; Suarez, P.A. (2014). Cadmium and tin magnetic nanocatalysts useful for biodiesel production. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 25:2304-2313.
- Amaral, M.S.; Loures, C.C.; Pedro, G.A.; Reis, C.E.; Castro, H.F.; Naves, F.L.; Prata, A.M. (2020). An unconventional two-stage cultivation strategy to increase the lipid content and enhance the fatty acid profile on *Chlorella minutissima* biomass cultivated in a novel internal light integrated photobioreactor aiming at biodiesel production. *Renewable Energy*, 156:591-601.
- Andrade, C.M.; Cogo, A.J.; Perez, V.H.; Santos, N.F.; Okorokova-Façanha, A.L.; Justo, O.R.; Façanha, A.R. (2021). Increases of bioethanol productivity by *S. cerevisiae* in unconventional bioreactor under ELF-magnetic field: New advances in the biophysical mechanism elucidation on yeasts. *Renewable Energy*, 169:836-842.
- Anwar, M., Rasul; M.G., Ashwath, N.; Nabi, M.N. (2019). The potential of utilising papaya seed oil and stone fruit kernel oil as non-edible feedstock for biodiesel production in Australia—A review. *Energy Reports*, 5:280-297.
- Aquaflow Bionomic Corporation (2021). *Algae maps*. <https://www.algaeu.com/aquaflow-bionomic-corp.html> em 10/07/2021.
- Argus Media (2021). *Argus North American Biofuels, LCFS & Carbon Markets Summit*. <https://www.argusmedia.com/en/conferences-events-listing/biofuels-and-lcfs-markets/register.html> em 10/07/2021.
- Ashkevarian, S.; Badraghi, J.; Mamashli, F.; Delavari, B.; Saboury, A.A. (2021). Covalent immobilization and characterization of *Rhizopus oryzae* lipase on core-shell cobalt ferrite nanoparticles for biodiesel production. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 37:128-136.
- Ashokkumar, V.; Salim, M.R.; Salam, Z.; Sivakumar, P.; Chong, C.T.; Elumalai, S.; Ani, F.N. (2017). Production of liquid biofuels (biodiesel and bioethanol) from brown marine macroalgae *Padina tetrastratica*. *Energy Conversion and Management*, 135:351-361.
- Athar, M.; Zaidi, S. (2020). A review of the feedstocks, catalysts, and intensification techniques for sustainable biodiesel production. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1-13.

- Azizi, K.; Moraveji, M.K.; Najafabadi, H.A. (2018). A review on bio-fuel production from microalgal biomass by using pyrolysis method. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82:3046-3059.
- Bajpai, D.; Tyagi, V.K. (2006). Biodiesel: source, production, composition, properties and its benefits. *Journal of OLE o Science*, 55(10):487-502.
- Balina, K.; Boderskov, T.; Bruhn, A.; Romagnoli, F. (2018). Increase of *Fucus vesiculosus* fertilization success: testing of different receptacle drying methods to increase spore release. *Energy Procedia*, 147:282-287.
- Barrett, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P. (1951). The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical society*, 73(1):373-380.
- Batistella, L.; Lerin, L.A.; Brugnerotto, P.; Danielli, A.J.; Trentin, C.M.; Popiolski, A.; Oliveira, D. (2012). Ultrasound-assisted lipase-catalyzed transesterification of soybean oil in organic solvent system. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(3):452-458.
- Bezerra, A.F.; Marinho-Soriano, E. (2010). Cultivation of the red seaweed *Gracilaria birdiae* (Gracilariales, Rhodophyta) in tropical waters of northeast Brazil. *Biomass and Bioenergy*, 34(12):1813-1817.
- Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2):309-319.
- Carvalho, A.K.; Rivaldi, J.D.; Barbosa, J.C.; Castro, H.F. (2015). Biosynthesis, characterization and enzymatic transesterification of single cell oil of *Mucor circinelloides*—A sustainable pathway for biofuel production. *Bioresource Technology*, 181:47-53.
- Carvalho, A.K.; Rós, P.C.; Teixeira, L.F.; Andrade, G.S.; Zanin, G.M.; Castro, H.F. (2013). Assessing the potential of non-edible oils and residual fat to be used as a feedstock source in the enzymatic ethanolysis reaction. *Industrial Crops and Products*, 50:485-493.
- Chang, B., Li, Y.; Guo, Y.; Yang, B. (2016). Simple fabrication of magnetically separable mesoporous carbon sphere with excellent catalytic performance for biodiesel production. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 60:241-246.

- Chen, G.; Liu, J.; Yao, J.; Qi, Y.; Yan, B. (2017). Biodiesel production from waste cooking oil in a magnetically fluidized bed reactor using whole-cell biocatalysts. *Energy Conversion and Management*, 138:556-564.
- Chen, H.; Zhou, D.; Luo, G.; Zhang, S.; Chen, J. (2015). Macroalgae for biofuels production: progress and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 47:427-437.
- Chen, Y.H.; Huang, Y.H.; Lin, R.H.; Shang, N.C. (2010). A continuous-flow biodiesel production process using a rotating packed bed. *Bioresource Technology*, 101(2):668-673.
- Cheng, J.; Qiu, Y.; Huang, R.; Yang, W.; Zhou, J.; Cen, K. (2016). Biodiesel production from wet microalgae by using graphene oxide as solid acid catalyst. *Bioresource Technology*, 221:344-349.
- Chia, S.R.; Ong, H.C.; Chew, K.W.; Show, P.L.; Phang, S.M.; Ling, T.C.; Chang, J.S. (2018). Sustainable approaches for algae utilisation in bioenergy production. *Renewable Energy*, 129:838-852.
- Chisti, Y. (2007). Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances*, 25(3):294-306.
- Chozhavendhan, S.; Singh, M.V.P.; Fransila, B.; Kumar, R.P.; Devi, G.K. (2020). A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 1:1-6.
- Conceicao, M.M.; Candeia, R.A.; Silva, F.C.; Bezerra, A.F.; Fernandes Jr, V.J.; Souza, A.G. (2007). Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(5):964-975.
- Correa, D.F.; Beyer, H.L.; Possingham, H.P.; Thomas-Hall, S.R.; Schenk, P.M. (2017). Biodiversity impacts of bioenergy production: Microalgae vs. first generation biofuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74:1131-1146.
- Costa, E.; Almeida, M.F.; Conceição Alvim-Ferraz, M.; Dias, J.M. (2018). Effect of *Crambe abyssinica* oil degumming in phosphorus concentration of refined oil and derived biodiesel. *Renewable Energy*, 124:27-33.

- Cubides-Roman, D.C.; Pérez, V.H.; Castro, H.F.; Orrego, C.E.; Giraldo, O.H.; Silveira, E.G.; David, G.F. (2017). Ethyl esters (biodiesel) production by *Pseudomonas fluorescens* lipase immobilized on chitosan with magnetic properties in a bioreactor assisted by electromagnetic field. *Fuel*, 196:481-487.
- Da Rós, P.C.M.; Silva, W.C.; Grabauskas, D.; Perez, V.H.; Castro, H.F. (2014). Biodiesel from babassu oil: Characterization of the product obtained by enzymatic route accelerated by microwave irradiation. *Industrial Crops and Products*, 52:313-320.
- Da Rós, P.C.; Freitas, L.; Perez, V.H.; Castro, H.F. (2013). Enzymatic synthesis of biodiesel from palm oil assisted by microwave irradiation. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 36(4):443-451.
- Das, V.; Tripathi, A.M.; Borah, M.J.; Dunford, N.T.; Deka, D. (2020). Cobalt-doped CaO catalyst synthesized and applied for algal biodiesel production. *Renewable Energy*, 161:1110-1119.
- Demirbas, A.; Demirbas, M.F. (2011). Importance of algae oil as a source of biodiesel. *Energy Conversion and Management*, 52(1):163-170.
- Dimitriadis, A.; Seljak, T.; Baškovič, U. Ž.; Dimaratos, A.; Bezergianni, S.; Samaras, Z.; Kutrašnik, T. (2020). Improving PM-NO_x trade-off with paraffinic fuels: A study towards diesel engine optimization with HVO. *Fuel*, 265:1-20.
- Dussán, K.J.; Justo, O.R.; Perez, V.H.; David, G.F.; Junior, E.G.S.; Silva, S.S. (2019). Bioethanol production from sugarcane bagasse hemicellulose hydrolysate by immobilized *S. shehatae* in a fluidized bed fermenter under magnetic field. *BioEnergy Research*, 12(2):338-346.
- Elbehri, A.; Segerstedt, A.; Liu, P. (2013). *Biofuels and the sustainability challenge: a global assessment of sustainability issues, trends and policies for biofuels and related feedstocks*. Food and agriculture organization of the United Nations (FAO).
- El-Masry, M.M.; Ramadan, R.; Ahmed, M.K. (2020). The effect of adding cobalt ferrite nanoparticles on the mechanical properties of epoxy resin. *Results in Materials*, 8:1-6.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA (2020). *Uso de sebo na produção de biocombustíveis foi debatido no ABRA no Web*.

<https://www.embrapa.br/en/busca-de-noticias/-/noticia/55346400/uso-de-sebo-bovino-na-producao-de-biocombustiveis-foi-debatido-no-abra-na-web#.html> em 20/07/2021.

Endo, Y.; Hatanaka, T.; Maeda, K.; Arafune, K.; Yamamoto, T.; Itoh, K.; Ifuku, K. (2018). Use of ethanol with triolein for fatty acid ethyl ester as biodiesel fuel in a Novozym® 435 fixed-bed reactor. *Biomass and Bioenergy*, 108:433-438.

FAO; (2014). *Serviço de Informação e Estatística de Pesca e Aquicultura*.

Ferrari, R.A.; Souza, W.L.D. (2009). Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes. *Química Nova*, 32(1):106-111.

Fidalgo, W.R.; Ceron, A.; Freitas, L.; Santos, J.C.; Castro, H.F. (2016). A fluidized bed reactor as an approach to enzymatic biodiesel production in a process with simultaneous glycerol removal. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 38:217-223.

Fogler, H.S. (1999). *Elementos de Engenharia de Reação Química*, Prentice-Hall, 3ª ed.Ed. Roteiro das experiências de laboratório, SP.

Foroutan, R.; Mohammadi, R.; Razeghi, J.; Ramavandi, B. (2021). Biodiesel production from edible oils using algal biochar/CaO/K₂CO₃ as a heterogeneous and recyclable catalyst. *Renewable Energy*, 168:1207-1216.

Ganesan, R.; Manigandan, S.; Samuel, M. S.; Shanmuganathan, R.; Brindhadevi, K.; Chi, N. T. L.; Pugazhendhi, A. (2020). A review on prospective production of biofuel from microalgae. *Biotechnology Reports*, 1-13.

Ghadiryfar, M.; Rosentrater, K.A.; Keyhani, A.; Omid, M. (2016). A review of macroalgae production, with potential applications in biofuels and bioenergy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54:473-481.

Gholami, A.; Pourfayaz, F.; Hajinezhad, A.; Mohadesi, M. (2019). Biodiesel production from Norouzak (*Salvia leriifolia*) oil using choline hydroxide catalyst in a microchannel reactor. *Renewable energy*, 136:993-1001.

Gonçalves, M.A.; Mares, E.K.L.; Zamian, J.R.; Rocha Filho, G.N.; Conceição, L.R.V. (2021). Statistical optimization of biodiesel production from waste cooking oil using magnetic acid heterogeneous catalyst MoO₃/SrFe₂O₄. *Fuel*, 304:1-15.

- Green Fuel (2021). *Tecnologia a serviço da vida*. <https://www.greenfuel.com.br/.html> em 10/07/2021.
- Guiochon, G.; Guillemin, C.L. (1988). *Quantitative gas chromatography for laboratory analyses and on-line process control*. Elsevier.
- Guiry, M.D. (2010). AlgaeBase. *World-wide electronic publication, National university of Ireland, Galway*. <http://www.algaebase.org/.html> em 05/07/2021.
- Gupta, J.; Agarwal, M.; Dalai, A.K. (2019). Intensified transesterification of mixture of edible and nonedible oils in reverse flow helical coil reactor for biodiesel production. *Renewable Energy*, 134:509-525.
- Guzatto, R.; Martini, T.L.; Samios, D. (2011). The use of a modified TDSP for biodiesel production from soybean, linseed and waste cooking oil. *Fuel Processing Technology*, 92(10):2083-2088.
- Habibi, M.H.; Parhizkar, J. (2015). Cobalt ferrite nano-composite coated on glass by Doctor Blade method for photo-catalytic degradation of an azo textile dye Reactive Red 4: XRD, FESEM and DRS investigations. *Spectrochimica acta part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 150:879-885.
- Hapońska, M.; Nurra, C.; Abelló, S.; Makkee, M.; Salvadó, J.; Torras, C. (2019). Membrane reactors for biodiesel production with strontium oxide as a heterogeneous catalyst. *Fuel Processing Technology*, 185:1-7.
- Harmon, V.L.; Wolfrum, E.; Knoshaug, E.P.; Davis, R.; Laurens, L.M.; Pienkos, P. T.; McGowen, J. (2021). Reliability metrics and their management implications for open pond algae cultivation. *Algal Research*, 55:1-13.
- Indonesia Biofuel Producer Association - APROBI (2021). *Program biodiesel Perkuat Pasar Domestik*. <https://www.aprobi.or.id/2021/02/22/program-biodiesel-perkuat-pasar-domestik/.html> em 22/02/2021.
- Intergovernmental Panel on Climate Change – IPCC (2018). *Special Report: Global Warming of 1.5 °C*. <https://www.ipcc.ch/sr15/.html> em 02/03/2021.
- Jacob, A.; Ashok, B.; Alagumalai, A.; Chyuan, O.H.; Le, P.T.K. (2021). Critical review on third generation micro algae biodiesel production and its feasibility as future bioenergy for IC engine applications. *Energy Conversion and Management*, 228:1-35.

- Jayakumar, S.; Bhuyar, P.; Pugazhendhi, A.; Rahim, M.H.A.; Maniam, G.P.; Govindan, N. (2021). Effects of light intensity and nutrients on the lipid content of marine microalga (diatom) *Amphiprora* sp. for promising biodiesel production. *Science of the Total Environment*, 768:1-11.
- Jnaneshwara, D.M.; Avadhani, D.N.; Prasad, B.D.; Nagabhushana, B.M.; Nagabhushana, H.; Sharma, S.C.; Chakradhar, R.P.S. (2013). Electron paramagnetic resonance, magnetic and electrical properties of CoFe_2O_4 nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 339:40-45.
- Junior, E.G.S.; Justo, O.R.; Perez, V.H.; Silva Melo, F.; Reyero, I.; Serrano-Lotina, A.; Mompean, F.J. (2020). Biodiesel synthesis using a novel monolithic catalyst with magnetic properties ($\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Sepiolite}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) by ethanolic route. *Fuel*, 271:1-11.
- Kaliaperumal, N.; Ramalingam, J.R.; Kalimuthu, S.; Ezhilvalavan, R. (2002). Seasonal changes in growth, biochemical constituents and phycocolloid of some marine algae of Mandapam coast. *Seaweed Research and Utilisation*, 24(1):73-77.
- Kamran, E.; Mashhadi, H.; Mohammadi, A.; Ghobadian, B. (2020). Biodiesel production from *Elaeagnus angustifolia* L seed as a novel waste feedstock using potassium hydroxide catalyst. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 25:1-7.
- Karthikeyan, S.; Periyasamy, M.; Prathima, A.; Balaji, M.R. (2020). Performance and exhaust emissions of a CI engine using Bi_2O_3 nano blends as an alternate *Caulerpa racemosa* algae oil biofuel. *Materials Today: Proceedings*, 33:3265-3270.
- Kesić, I.Ž.; Lukić, M.; Zdujić, Č.; Jovalekić, V.; Veljković; Skala, D.(2016).“Avaliação de CaTiO_3 , CaMnO_3 , CaZrO_3 e $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ perovskitas como catalisadores de base heterogênea para síntese de biodiesel,” *Fuel Processing Technology*, 143:162-168.
- Khan, A.M.; Fatima, N. (2016). Biodiesel synthesis via metal oxides and metal chlorides catalysis from marine alga *Melanothamnus afaqhusainii*. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 24(3):388-393.

- Khan, A.M.; Fatima, N., Hussain, M.S.; Yasmeen, K. (2016). Biodiesel production from green seaweed *Ulva fasciata* catalyzed by novel waste catalysts from Pakistan Steel Industry. *Chinese journal of chemical engineering*, 24(8):1080-1086.
- Khan, A.M.; Obaid, M.; Shah, M.R. (2017). Nanocatalyzed biodiesel synthesis from the oily contents of Marine brown alga *Dictyota dichotoma*. *International Journal of Green Energy*, 14(11):925-933.
- Kinnby, A.; Pereyra, R.T.; Havenhand, J.N.; De Wit, P.; Jonsson, P.R.; Pavia, H.; Johannesson, K. (2019). Factors affecting formation of adventitious branches in the seaweeds *Fucus vesiculosus* and *F. radicans*. *BMC ecology*, 19(1):1-10.
- Knothe, G., Gerpen, J.V., Krahl, J. (2005). *The Biodiesel Handbook*. AOCS Press, Urbana, IL, USA.
- Kolhe, N.S.; Gupta, A.R.; Rathod, V.K. (2017). Production and purification of biodiesel produced from used frying oil using hydrodynamic cavitation. *Resource-Efficient Technologies*, 3(2):198-203.
- Kooti, M.; Sedeh, A.N.; Gheisari, K.; Figuerola, A. (2021). Synthesis, characterization, and performance of nanocomposites containing reduced graphene oxide, polyaniline, and cobalt ferrite. *Physica B: Condensed Matter*, 612:1-13.
- Lage, S.; Gojkovic, Z.; Funk, C.; Gentili, F.G. (2018). Algal biomass from wastewater and flue gases as a source of bioenergy. *Energies*, 11(3):664.
- LATIFUNDIST (2020). *TOP 10 Soybean Producing Countries in 2019*. <https://latifundist.com/en/rating/top-10-proizvoditelej-soi-v-mire-v-2019-godu.html> em 20/07/2021.
- Lemos, M.A (2021). *Live Fuels Bionomic Corporation*. <https://www.algaeu.com/list-of-algae-companies.html> em 10/07/2021.
- Lemos, M. (2021). AlgaeTec Ltd. *Algae Tec turns its back on biofuels for good*. <https://www.proactiveinvestors.com/ASX:AEB/Algae-Tec-Ltd/> em 10/07/2021.

- Li, Y.; Xu, H.; Cracknell, R.; Head, R.; Shuai, S. (2019). An experimental investigation into combustion characteristics of HVO compared with TME and ULSD at varied blend ratios. *Fuel*, 255:1-9.
- Liaw, S.S.; Perez, V.H.; Westerhof, R.J.; David, G.F.; Frear, C.; Garcia-Perez, M. (2020). Biomethane Production from pyrolytic aqueous phase: biomass acid washing and condensation temperature effect on the bio-oil and aqueous phase composition. *BioEnergy Research*, 1-9.
- Lima, A.L.; Ronconi, C.M.; Mota, C.J. (2016). Heterogeneous basic catalysts for biodiesel production. *Catalysis Science & Technology*, 6(9):2877-2891.
- Liu, H.; Su, L.; Liu, F.; Li, C.; Solomon, U.U. (2011). Cinder supported K₂CO₃ as catalyst for biodiesel production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 106(3-4):550-558.
- Liu, J.Z.; Cui, Q.; Kang, Y.F.; Meng, Y.; Gao, M.Z.; Efferth, T.; Fu, Y.J. (2019). *Euonymus maackii* Rupr. Seed oil as a new potential non-edible feedstock for biodiesel. *Renewable Energy*, 133:261-267.
- Liu, K.; Wang, R.; Yu, M. (2018). Um catalisador de base sólida eficiente e recuperável de carvão de bambu magnético: preparação, caracterização e desempenho na produção de biodiesel. *Energia Renovável*, 127:531-538.
- Liu, Y.; Zhang, P.; Fan, M.; Jiang, P. (2016). Biodiesel production from soybean oil catalyzed by magnetic nanoparticle MgFe₂O₄@ CaO. *Fuel*, 164:314-321.
- Loures, C.C.; Amaral, M.S.; Da Rós, P.C.; Zorn, S.M.; Castro, H.F.; Silva, M.B. (2018). Simultaneous esterification and transesterification of microbial oil from *Chlorella minutissima* by acid catalysis route: A comparison between homogeneous and heterogeneous catalysts. *Fuel*, 211:261-268.
- Lu, F.; Dong, A.; Ding, G.; Xu, K.; Li, J.; You, L. (2019). Magnetic porous polymer composite for high performance adsorption of acid red 18 based on melamine resin and chitosan. *Journal of Molecular Liquids*, 294:1-12.
- Maciel, G.S.; Souza, A.L.; Santos, I.G.; Queiroz, N. (2016). Efeito de antioxidantes aminados, do ácido ferúlico e do ferulato de metila na estabilidade oxidativa do biodiesel de algodão. *6º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel 9º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel*. Natal- RN.

- Malani, R.S.; Patil, S.; Roy, K.; Chakma, S.; Goyal, A.; Moholkar, V.S. (2017). Mechanistic analysis of ultrasound-assisted biodiesel synthesis with Cu₂O catalyst and mixed oil feedstock using continuous (packed bed) and batch (slurry) reactors. *Chemical Engineering Science*, 170:743-755.
- Malpani, M.; Varma, A.K.; Mondal, P. (2016). Production of bio-oil from algal biomass and its upgradation to biodiesel using CaO-based heterogeneous catalysts. *International Journal of Green Energy*, 13(10):969-976.
- Meher, L.C.; Sagar, D.V.; Naik, S.N. (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10(3):248-268.
- Moreira, M.A.C.; Arrúa, M.P.; Antunes, A.C.; Fiuza, T.E.R.; Costa, B.J.; Neto, P.W.; Antunes, S.R.M. (2013). Characterization of *Syagrus romanzoffiana* oil aiming at biodiesel production. *Industrial Crops and Products*, 48:57-60.
- Narula, V.; Khan, M.F.; Negi, A.; Kalra, S.; Thakur, A.; Jain, S. (2017). Low temperature optimization of biodiesel production from algal oil using CaO and CaO/Al₂O₃ as catalyst by the application of response surface methodology. *Energy*, 140:879-884.
- National Agency of Petroleum - ANP (2019). *Biodiesel year book*. <https://www.gov.br/anp/ptbr/search?SearchableText=anu%C3%A1rio%20biodiesel.html> em 20/02/2021.
- National Agency of Petroleum - ANP (2020). *Biodiesel year book*. <https://www.gov.br/anp/pt-br/matters/production-and-supply-ofbiofuels/renovation.html> em 20/07/2021.
- National Agency of Petroleum - ANP (2021) *Biodiesel year book* <https://www.gov.br/anp/ptbr/search?SearchableText=boletim%20mensal%20da%20produ%C3%A7%C3%A3o%20de%20biodiesel.html> em 03/08/2021.
- Netto, C.G.C.; Toma, H.E; Andrade, L. H. (2013). Superparamagnetic nanoparticles as versatile transportadores e materiais de suporte para enzimas. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 85-86:71-92.
- Otero, P.; Quintana, S.E.; Reglero, G.; Fornari, T.; García-Risco, M.R. (2018). Pressurized liquid extraction (PLE) as an innovative green technology for the

effective enrichment of Galician algae extracts with high quality fatty acids and antimicrobial and antioxidant properties. *Marine Drugs*, 16(5):156.

Perez, V.H.; Silveira Junior, E.G.; Cubides, D.C.; David, G.F.; Justo, O.R.; Castro, M.P.P.; et al. (2014). *Tendências na produção de biodiesel: situação atual e direções futuras*. Silva, S.S.; Chandel, A.K.(Eds.). Biofuels in Brazil, Springer, 281-302.

Petcharoen, K.; Sirivat, A. (2012). Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. *Materials Science and Engineering: B*, 177(5):421-427.

Pierrezana, L.; Cabral, M.R.P.; Martins Neto, D.; Stropa, J.M.; Oliveira, L.C.S.D.; Scharf, D.R.; Simionatto, E. (2015). Chemical composition and crystallization temperatures of esters obtained from four vegetable oils extracted from seeds of brazilian cerrado plants. *Química Nova*, 38(3):328-332.

Pinheiro, T.F.; Castro, M.P.P.; Perez, V.H.; Junior, E.G.S.; Sthel, M.S.; Silva, M.G. (2019). Environmental impact of combustion of ethanolic biodiesel/diesel blends from several feedstocks on the gas emission levels in the atmosphere. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(22):22846-22855.

Pourkarimi, S.; Hallajisani, A.; Alizadehdakhel, A.; Nouralishahi, A. (2019). Biofuel production through micro-and macroalgae pyrolysis—A review of pyrolysis methods and process parameters. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 142:1-19.

Pulz, O. (2001). Photobioreactors: production systems for phototrophic microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 57(3):287-293.

Qu, S.; Chen, C.; Guo, M.; Lu, J.; Yi, W.; Ding, J.; Miao, Z. (2020). Synthesis of MgO/ZSM-5 catalyst and optimization of process parameters for clean production of biodiesel from *Spirulina platensis*. *Journal of Cleaner Production*, 276:1-12.

Raj, J.V.A.; Bharathiraja, B.; Vijayakumar, B.; Arokiyaraj, S.; Iyyappan, J.; Kumar, R.P. (2019). Biodiesel production from microalgae *Nannochloropsis oculata* using heterogeneous Poly Ethylene Glycol (PEG) encapsulated ZnOMn²⁺ nanocatalyst. *Bioresource Technology*, 282:348-352.

Raman, L.A.; Deepanraj, B.; Rajakumar, S.; Sivasubramanian, V. (2019). Experimental investigation on performance, combustion and emission analysis of

a direct injection diesel engine fuelled with rapeseed oil biodiesel. *Fuel*, 246:69-74.

Raven, P.H.; Evert, R.F.; Eichhom, S.E. (1996). *Biology of plants*. 5 ed. Rio de Janeiro, Guanabara Koogan, 738.

Renewables - REN21 (2010). *Global status report* (Paris: REN21 Secretariat). https://www.ren21.net/wpcontent/uploads/2019/05/gsr_2020_full_report_en.pdf. em 30/07/2021.

Rodelli, M.C.; Zanette, A.F.; Giufrida, W.M.; Cardozo Filho, L.; Beneti, S.C. (2017). Production of biodiesel from palm oil using continuous reactor. *REBRAPA-Brazilian Journal of Food Research*. 8(4), 23-37.

Roschat, W.; Siritanon, T.; Yoosuk, B.; Sudyoatsuk, T.; Promarak, V. (2017). Rubber seed oil as potential non-edible feedstock for biodiesel production using heterogeneous catalyst in Thailand. *Renewable Energy*, 101:937-944.

Ryzhik, I.; Pugovkin, D.; Makarov, M.; Roleda, M. Y.; Basova, L.; Voskoboynikov, G. (2019). Tolerance of *Fucus vesiculosus* exposed to diesel water-accommodated fraction (WAF) and degradation of hydrocarbons by the associated bacteria. *Environmental Pollution*, 254:1-6.

Saber, M.; Nakhshiniev, B.; Yoshikawa, K. (2016). A review of production and upgrading of algal bio-oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58:918-930.

Saengsawang, B.; Bhuyar, P.; Manmai, N.; Ponnusamy, V.K.; Ramaraj, R.; Unpaprom, Y. (2020). The optimization of oil extraction from macroalgae, *Rhizoclonium* sp. by chemical methods for efficient conversion into biodiesel. *Fuel*, 274:1-7.

Sambusiti, C.; Bellucci, M.; Zabaniotou, A.; Beneduce, L.; Monlau, F. (2015). Algae as promising feedstocks for fermentative biohydrogen production according to a biorefinery approach: a comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44:20-36.

Santos, R.; Gonçalves, R.V.S.; Muniz, A.R.C. (2020). Estudo fluidodinâmico de um reator de gaseificação. *Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão*, 12(2).

- Schlagermann, P.; Göttlicher, G.; Dillschneider, R.; Rosello-Sastre, R.; Posten, C. (2012). Composition of algal oil and its potential as biofuel. *Journal of Combustion*, 2012.
- Shrivastava, P.; Verma, T. N.; Samuel, O.D.; Pugazhendhi, A. (2020). An experimental investigation on engine characteristics, cost and energy analysis of CI engine fuelled with Roselle, Karanja biodiesel and its blends. *Fuel*, 275:1-11.
- Silva, N.D.L.; Garnica, J.A.; Batistella, C.B.; Maciel, M.R.W.; Maciel Filho, R. (2011). Use of experimental design to investigate biodiesel production by multiple-stage Ultra-Shear reactor. *Bioresource Technology*, 102(3):2672-2677.
- Silveira Junior, E.G.S.; Simionatto, E.; Perez, V.H.; Justo, O.R.; Zárata, N.A.H.; Carmo Vieira, M. (2016). Potential of Virginia-type peanut (*Arachis hypogaea* L.) as feedstock for biodiesel production. *Industrial Crops and Products*, 89:448-454.
- Silveira Junior, E.G.; Barcelos, L.F.T.; Perez, V.H.; Justo, O.R.; Ramirez, L.C.; Moraes Rêgo Filho, L.; Castro, M.P.P. (2019a). Biodiesel production from non-edible forage turnip oil by extruded catalyst. *Industrial Crops and Products*, 139:1-5.
- Silveira Junior, E.G.; Justo, O.R.; Perez, V.H.; Reyro, I. (2018). Research Article: Extruded Catalysts with Magnetic Properties for Biodiesel Production. *Advances in Materials Science and Engineering*, 1-12.
- Silveira Junior, E.G.; Perez, V.H.; Reyro, I.; Serrano-Lotina, A.; Justo, O.R. (2019). Biodiesel production from heterogeneous catalysts based K₂CO₃ supported on extruded γ -Al₂O₃. *Fuel*, 241:311-318.
- Singh, D.; Sharma, D.; Soni, S.L.; Sharma, S.; Sharma, P.K.; Jhalani, A. (2020). A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. *Fuel*, 262:1-15.
- Singh, S.P.; Singh, P. (2014). Effect of CO₂ concentration on algal growth: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38:172-179.
- Sivaprakash, G.; Mohanrasu, K.; Ananthi, V.; Jothibasu, M.; Nguyen, D.D.; Ravindran, B.; Arun, A. (2019). Biodiesel production from *Ulva linza*, *Ulva tubulosa*, *Ulva fasciata*, *Ulva rigida*, *Ulva reticulata* by using Mn₂ZnO₄ heterogenous nanocatalysts. *Fuel*, 255:1-10.

- Solix Biofuels Bionomic Corporation (2021). *List of algae companies*. <https://www.algaeu.com/list-of-algae-companies.html> em 10/07/2021.
- Suarez, P.A.; Silva, F.M.D. (2012). Development of a Lewis-based catalytic system for biodiesel production: from a batch laboratory scale to a continuous pilot plant. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23:1201-1208.
- Sudhakar, M.P.; Kumar, B.R.; Mathimani, T.; Arunkumar, K. (2019). A review on bioenergy and bioactive compounds from microalgae and macroalgae-sustainable energy perspective. *Journal of Cleaner Production*, 228:1320-1333.
- Suganya, T.; Gandhi, N.N.; Renganathan, S. (2013). Production of algal biodiesel from marine macroalgae *Enteromorpha compressa* by two step process: optimization and kinetic study. *Bioresource Technology*, 128:392-400.
- Suganya, T.; Kasirajan, R.; Renganathan, S. (2014). Ultrasound-enhanced rapid in situ transesterification of marine macroalgae *Enteromorpha compressa* for biodiesel production. *Bioresource Technology*, 156:283-290.
- Suganya, T.; Varman, M.; Masjuki, H.H.; Renganathan, S. (2016). Macroalgae and microalgae as a potential source for commercial applications along with biofuels production: a biorefinery approach. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55:909-941.
- Tamilarasan, S.; Sahadevan, R. (2014). Ultrasonic assisted acid base transesterification of algal oil from marine macroalgae *Caulerpa peltata*: optimization and characterization studies. *Fuel*, 128:347-355.
- Tang, S.; Wang, L.; Zhang, Y.; Li, S.; Tian, S.; Wang, B. (2012). Study on preparation of Ca/Al/Fe₃O₄ magnetic composite solid catalyst and its application in biodiesel transesterification. *Fuel Processing Technology*, 95:84-89.
- Tatarchuk, T.; Bououdina, M.; Macyk, W.; Shyichuk, O.; Paliychuk, N.; Yaremiy, I.; Pacia, M. (2017). Structural, optical, and magnetic properties of Zn-doped CoFe₂O₄ nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*, 12(1):1-11.
- Teo, S.H.; Islam, A.; Chan, E.S.; Choong, S.T.; Alharthi, N.H.; Taufiq-Yap, Y.H.; Awual, M.R. (2019). Efficient biodiesel production from *Jatropha curcus* using CaSO₄/Fe₂O₃-SiO₂ core-shell magnetic nanoparticles. *Journal of Cleaner Production*, 208:816-826.

- Teo, S.H.; Islam, A.; Taufiq-Yap; Y.H. (2016). Algae derived biodiesel using nanocatalytic transesterification process. *Chemical Engineering Research and Design*, 111:362-370.
- Thushari, I.; Babel, S.; Samart, C. (2019). Biodiesel production in an autoclave reactor using waste palm oil and coconut coir husk derived catalyst. *Renewable Energy*, 134:125-134.
- Tibbetts, S.M.; Whitney, C.G.; MacPherson, M.J.; Bhatti, S.; Banskota, A.H.; Stefanova, R.; McGinn, P.J. (2015). Biochemical characterization of microalgal biomass from freshwater species isolated in Alberta, Canada for animal feed applications. *Algal Research*, 11:435-447.
- Torres, C.M.; Ríos, S.D.; Torras, C.; Salvadó, J.; Mateo-Sanz, J.M.; Jiménez, L. (2013). Microalgae-based biodiesel: a multicriteria analysis of the production process using realistic scenarios. *Bioresource Technology*, 147:7-16.
- Trivedi, J.; Aila, M.; Bangwal, D.P.; Kaul, S.; Garg, M.O. (2015). Algae based biorefinery—how to make sense?. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 47:295-307.
- U.S. Department of Agriculture - USDA (2020). *Report Name: Biofuels Annual-Country Brazil-Report Number: BR2020-0032, September 04,2020.* https://apps.fas.usda.gov/newgainapi/api/Report/DownloadReportByFileName?fileName=Biofuels%20Annual_Sao%20Paulo%20ATO_Brazil_08-03-2020.html em 03/07/2021.
- Ullah, K.; Ahmad, M.; Sharma, V.K.; Lu, P.; Harvey, A.; Zafar, M.; Anyanwu, C.N. (2014). Algal biomass as a global source of transport fuels: overview and development perspectives. *Progress in Natural Science: Materials International*, 24(4):329-339.
- Umdu, E.S.; Tuncer, M.; Seker, E. (2009). Transesterification of *Nannochloropsis oculata* microalga's lipid to biodiesel on Al₂O₃ supported CaO and MgO catalysts. *Bioresource Technology*, 100(11):2828-2831.
- Veeranan, T.; Kasirajaan, R.; Gurunathan, B.; Sahadevan, R. (2018). A novel approach for extraction of algal oil from marine macroalgae *Ulva fasciata*. *Renewable Energy*, 127:64-73.

- Verma, P.; Kumar, M.; Mishra, G.; Sahoo, D. (2017). Multivariate analysis of fatty acid and biochemical constituents of seaweeds to characterize their potential as bioresource for biofuel and fine chemicals. *Bioresource Technology*, 226:132-144.
- Viêgas, C.V.; Hachemi, I.; Freitas, S.P.; Mäki-Arvela, P.; Aho, A.; Hemming, J.; Murzin, D.Y. (2015). A route to produce renewable diesel from algae: Synthesis and characterization of biodiesel via in situ transesterification of *Chlorella* alga and its catalytic deoxygenation to renewable diesel. *Fuel*, 155:144-154.
- Wang, Y.T.; Fang, Z.; Yang, X.X.; Yang, Y.T. (2018). One-step production of biodiesel from *Jatropha* oils with high acid value at low temperature by magnetic acid-base amphoteric nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 348:929-939.
- Wu, H.; Liu, Y.; Zhang, J.; Li, G. (2014). In situ reactive extraction of cottonseeds with methyl acetate for biodiesel production using magnetic solid acid catalysts. *Bioresource Technology*, 174:182-189.
- Xie, W.; Wan, F. (2018). Basic ionic liquid functionalized magnetically responsive Fe₃O₄@ HKUST-1 composites used for biodiesel production. *Fuel*, 220:248-256.
- Xie, W.; Xiong, Y.; Wang, H. (2021). Fe₃O₄-poly (AGE-DVB-GMA) composites immobilized with guanidine as a magnetically recyclable catalyst for enhanced biodiesel production. *Renewable Energy*, 174:758-768.
- Xie, W.; Zang, X. (2016). Immobilized lipase on core-shell structured Fe₃O₄-MCM-41 nanocomposites as a magnetically recyclable biocatalyst for interesterification of soybean oil and lard. *Food Chemistry*, 194:1283-1292.
- Xu, W.; Ge, X.D.; Yan, X.H.; Shao, R. (2015). Optimization of methyl ricinoleate synthesis with ionic liquids as catalysts using the response surface methodology. *Chemical Engineering Journal*, 275:63-70.
- Xu, X.; Kim, J.Y.; Oh, Y.R.; Park, J.M. (2014). Production of biodiesel from carbon sources of macroalgae, *Laminaria japonica*. *Bioresource Technology*, 169:455-461.
- Yadav, G.; Sekar, M.; Kim, S.H.; Geo, V.E.; Bhatia, S.K.; Sabir, J.S.; Pugazhendhi, A. (2021). Lipid content, biomass density, fatty acid as selection markers for

evaluating the suitability of four fast growing cyanobacterial strains for biodiesel production. *Bioresource Technology*, 325:124654.

Yazdani, P.; Zamani, A.; Karimi, K.; Taherzadeh, M.J. (2015). Characterization of *Nizimuddinia zanardini* macroalgae biomass composition and its potential for biofuel production. *Bioresource Technology*, 176:196-202.

Zhang, F.; Fang, Z.; Wang, Y.T. (2015). Biodiesel production directly from oils with high acid value by magnetic $\text{Na}_2\text{SiO}_3@ \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ catalyst and ultrasound. *Fuel*, 150:370-377.

Zhang, P.; Han, Q.; Fan, M.; Jiang, P. (2014). Magnetic solid base catalyst $\text{CaO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ for biodiesel production: Influence of basicity and wettability of the catalyst in catalytic performance. *Applied Surface Science*, 317:1125-1130.

Zhao, R.; Yang, X.; Li, M.; Peng, X.; Wei, M.; Zhang, X.; Li, J. (2021). Biodiesel preparation from *Thlaspi arvense* L. seed oil utilizing a novel ionic liquid core-shell magnetic catalyst. *Industrial Crops and Products*, 162:1-13.

Zhao, Y.; Wang, Y.; Huang, Y.; Cui, Y.; Hua, J. (2018). Gene network of oil accumulation reveals expression profiles in developing embryos and fatty acid composition in Upland cotton. *Journal of Plant Physiology*, 228:101-112.

Zhou, G.X; Chen, G.; Yan, B. (2014). "Produção de biodiesel em um reator de leito fluidizado magneticamente estabilizado com uma lipase imobilizada em microesferas de quitosana magnética", *Biotechnology Letters*, 36(1):63–68.

Zhou, G.; Chen, G.; Yan, B. (2014). Produção de biodiesel em um reator de leito fluidizado magneticamente estabilizado com uma lipase imobilizada em microesferas magnéticas de quitosana. *Biotechnol Lett*, 36:63–68.

Zhou, J.; Xiong, Y.; Liu, X. (2017). Evaluation of the oxidation stability of biodiesel stabilized with antioxidants using the Rancimat and PDSC methods. *Fuel*, 188:61-68.

Zou, X.; Xu, K.; Chang, W.; Qu, Y.; Li, Y. (2021). A novel microalgal biofilm reactor using walnut shell as substratum for microalgae biofilm cultivation and lipid accumulation. *Renewable Energy*, 175:676-685.

ANEXO

CHAPTER 3

NON-EDIBLE OIL PLANTS FOR BIODIESEL PRODUCTION¹

Euripedes Garcia Silveira Junior², Lilian Fiori Boechat de Souza², Victor Haber Perez³, Fabiana da Silva Melo², Nathalia Ferreira dos Santos², Oselys Rodriguez Justo⁴, Euclésio Simionatto⁵, Marcelo Silva Sthel²

¹ Capítulo de livro aceito para publicação no livro “Potential feedstocks for biofuels production: Challenges and future prospects” a ser publicado pela Editora Springer. Editor: Abhishek Sanjay Guldhedo

² State University of Northern of Rio de Janeiro, Campos dos Goytacazes-RJ, Brazil

³ (✉) State University of Northern of Rio de Janeiro, Campos dos Goytacazes-RJ, 28013-602, Brazil.

⁴ Estácio de Sá University, Campos dos Goytacazes-RJ, Brazil

⁵ State University of Mato Grosso do Sul, Naviraí, MS, Brazil

ABSTRACT

About 80% of the energy consumed in the world comes from the use of oil and its derivatives, while biofuels represent less than 1% in the global scenario. Biodiesel production has a history of overcoming difficulties, as technologies, despite high conversions, are still incipient and can be improved, since at industrial level homogeneous catalysts are used, which cannot be reused, and methanol used as a reagent in the transesterification process it is from fossil origin. In addition, the use of raw materials that compete with the food chain is a matter of systematic debate due to the demand for the use of agricultural land to plants production for energy and/or foods. Based on this, among some of the main challenges in the biodiesel production still prevail: the search for more industrial applications of glycerol, the improvement of the technological process to reduce production costs and increase the efficiency and diversification of alternative sources of inedible oils. In this context, this chapter aims to discuss the potential of different sources of inedible raw materials for the production of biodiesel through information reported in the literature about its oil content, physicochemical properties and quality of biodiesel produced by different routes as well as the challenges that must be faced to make this process more competitive and attractive from a technological and environmental point of view.

3.1 INTRODUCTION

Global warming caused by the increase in greenhouse gases from the constant use of fossil fuels and industrial activity is a concern constantly discussed by the international scientific community and governments around the world. In 2016, global greenhouse gas emissions were recorded at 52 Gt CO₂-equivalent with a forecast to reach 58 Gt CO₂-equivalent per year by 2030. These annual emissions

need to be reduced by up to 30 Gt CO₂-equivalent to limit the average global warming temperature to 1.5 °C (IPCC, 2018). However, still, about 80% of the energy consumed in the world comes from the use of oil and its derivatives (REN21 2020), and despite efforts, the use of renewable energy (biomass, solar, geothermal, among others) is not enough at 20% and biofuels remain between 0.8 – 1% in the world scenario (Fig. 1).

Several countries have investigated, developed, or are considering the introduction of biofuels in their national energy programs (Perez et al. 2014), thus resulting in biofuels such as bioethanol (de Andrade et al. 2021; Dussán et al. 2019), biodiesel (Pinheiro et al. 2019; Silveira et al. 2019a; Silveira Junior et al. 2020; Silveira Junior et al. 2019b), HVO (Li et al. 2019; Dimitriadis et al. 2020) and biogas (Liaw et al. 2020) have been considered to minimize the environmental impact caused by the use of fossil fuels.

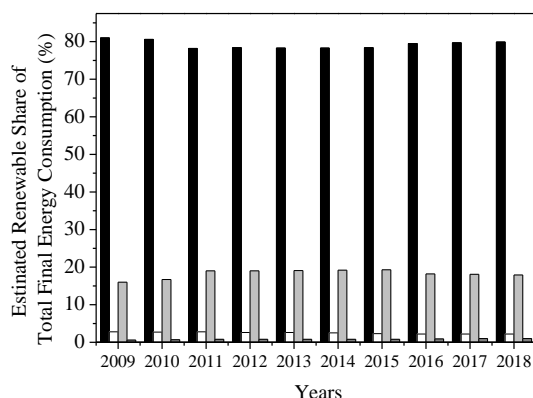


Fig.3.1. Estimated share of renewable sources in total final energy consumption. Symbols: ■ Fossil fuels; □ Nuclear power; ■ All renewables; ■ Biofuels. (REN21 2020).

Unlike biotechnological ethanol production, whose technology is well established, the biodiesel process is still in its infancy, despite the innovations over the years. In general, the methods used in this process are well described in the literature, and chemical transesterification with methanol and basic homogeneous catalysts such as NaOH and/or KOH in the form of alkoxides has been the technology adopted as a conventional route for its production on an industrial scale.

However, depending on the presence of free fatty acids for acid value above 3%, esterification may be required, using mainly H₂SO₄ and HCl as catalysts. Many discussions about the technological disadvantages of this process, which generates effluents that require treatment, as well as the impossibility of reusing catalysts, which increase production costs (Perez et al. 2014) have been held. Furthermore, when the raw materials used constitute food sources for human and/or animal consumption, the controversial competition between energy vs. food, sustainability and limited land use and deforestation reappears (Elbehri et al. 2013).

In this context, the main challenges in biodiesel production are focused on the following aspects: a) diversification and use of non-edible oils as raw material, despite the conventionally adopted sources; b) continue exploring new applications for glycerol; and c) technological improvement aimed at reducing production costs, including the development of more environmentally friendly processes, including the use of low-cost heterogeneous catalysts, among others (Silveira Junior et al. 2019b).

This chapter aims to address aspects related to the production of biodiesel in the world, reinforcing the potential of using oils from non-edible raw materials, established technological routes and alternative processes, as well as unconventional methods of characterization of both raw materials and their respective biodiesels. And finally, the challenges that must be faced to make these processes more competitive and attractive in terms of prevailing industrial and environmental concerns.

3.2 GLOBAL SCENERY OF THE BIODIESEL PRODUCTION

The global production of biodiesel increased by 13% in 2019, reaching more than 47 billion liters. In this scenario, Indonesia, USA, Brazil, Germany, France and Argentina together account for 57% of global biodiesel production (REN21 2020). In 2019, the mandatory biodiesel program implemented by the Indonesian government managed to increase the market demand of crude palm oil products, of

which biodiesel was the main product (APROBI 2021). Then, in 2020 Indonesia has become the largest global producer of biodiesel, since its production reached 7.9 billion liters, using palm oil as its main raw material.

In Brazil, there was an 11% increase in biodiesel production achieving record 5.9 billion liters in 2020. The determining factors for that were the increase in the biodiesel/diesel binary mixture from 10 to 11% and the need to meet the higher demand expected of biodiesel with the introduction of the RenovaBio program implemented by the ANP (ANP 2020).

The United States was the most important producer during several years, however, its biodiesel production decreased by 7% due probably to the factories closing as consequence of the withdrawal of national biodiesel blend credit. In addition, the weakening of the American market and ongoing US taxes on biodiesel imports have also affected the production of biodiesel in Argentina, reducing Argentine exports of biodiesel from 1.6 billion liters in 2018 to 1.2 billion liters in 2019.

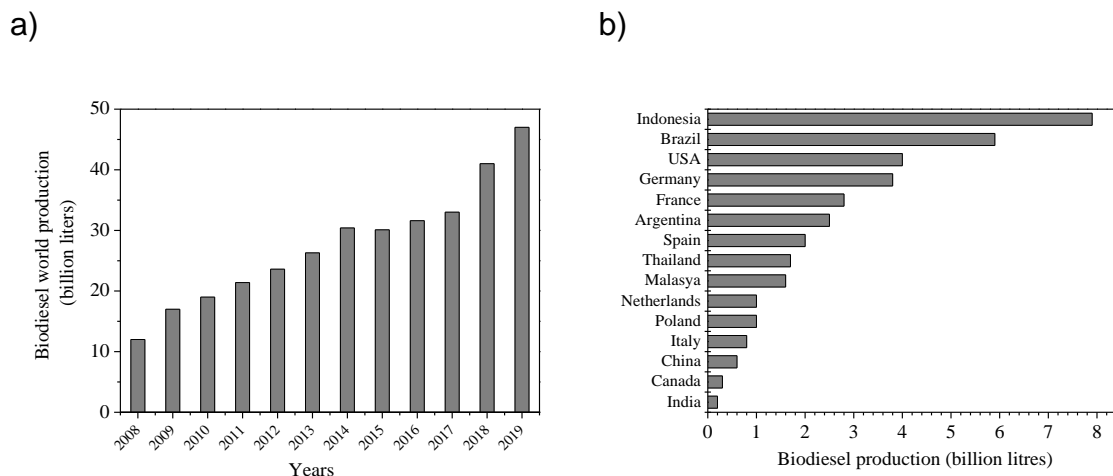


Fig.3.2. Global scenario of biodiesel production: a) biodiesel world production in the last decade; and b) global ranking of biodiesel production in 2019 (REN21 2020).

The Fig. 3.3 shows of the global geographic distribution of the main edible and inedible oil plants by countries used for the production of biodiesel. Soybean is widely cultivated in the world, in 2019 the global production reached 122 million ha,

the largest producers are Brazil, USA, Argentina, India and China, resulting in 106 million hectares in the world for this oilseed cultivation, representing more 85% of all sown area in the world (LATIFUNDIST 2019). Thus, soybean is the predominant raw material on the American continent. Brazil is the largest producer of soybean biodiesel, using in its energy matrix around 71% soy oil for biodiesel production, followed by beef tallow which has a participation of 13% in this scenario (USDA 2020a). The USA is also prominent in this scenario; in 2020 the country consumed 744 million kilograms of soy oil to produce biodiesel (EIA 2020).

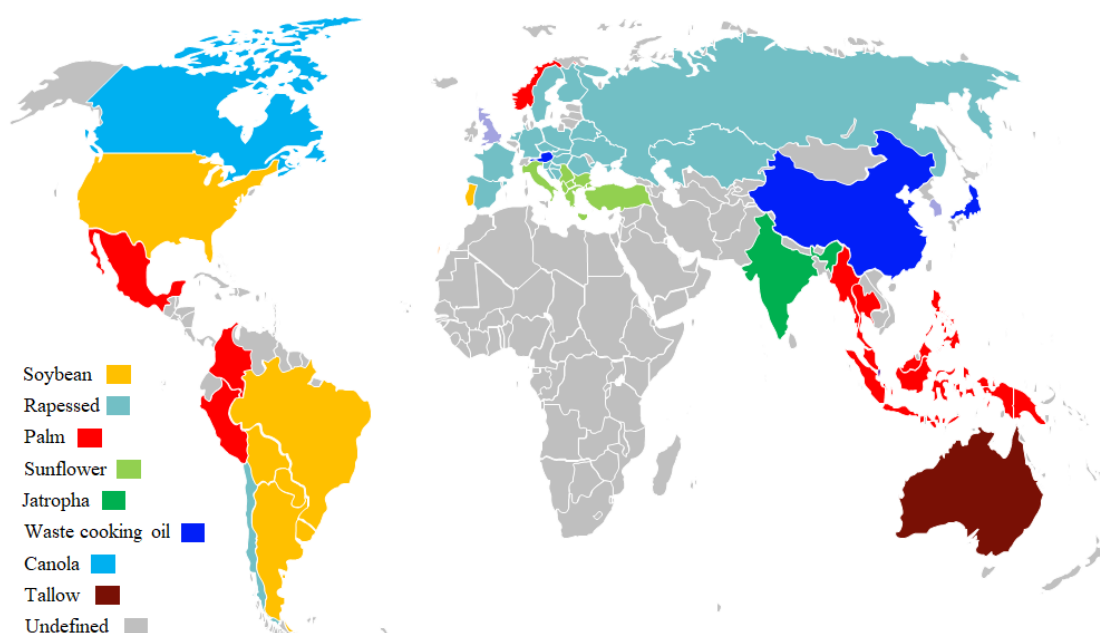


Fig.3.3. Global geographic distribution of the main edible and non-edible oil plants by countries.

Rapeseed is the predominant raw material in European Union (EU) countries, corresponding to 43% of EU production in 2019, however there was a reduction, since waste cooking oil has been gaining ground in this scenario (USDA 2020b). Their biggest producers are Germany, France and Spain, which together add up to a production of 8.6 billion liters of biodiesel. In Germany, rapeseed is the main raw material used for the production of biodiesel that, according to data reported by Verband der Deutschen Biokraftstoffindustrie (VDB) in 2017, its

participation in this scenario was 58%, with a cultivation area of 713000.00 hectares. Other sources such as waste frying oil (27%), palm oil (2%) and soybean oil (5%) are also used (VDB 2018). France is currently the fifth largest producer of biodiesel in the world, however consumption of hydrogenation derived renewable diesel (HDR) is expected to increase at the expense of biodieselconventional. Spain also stands out on the world stage, however, depends heavily on imported raw materials since their oilseeds production is essentially limited to olive and sunflower oils, destined almost exclusively to food purpose. Then, for the production of biodiesel, the internal supply is limited to animal fats and wasted frying oils around 14% (USDA 2020c). In 2020, with the slowdown in the activity of hotels, restaurants and institutions, these raw materials have become more difficult to obtain and this has increased imports of Argentine soybean biodiesel, reaching 28% in 2019. However, the largest import is in palm oil for the production of biodiesel, coming from Indonesia, representing 48% in 2018/19

Other highlights can also be commented, as the Austria case where the MünzerBioindustrie GmbH is the largest biodiesel production plant, with an annual production of 206000.00tons of biodiesel produced, using residual cooking oil as a raw material (MünzerBioindustrie GmbH 2021). In Norway, 126 million liters of biodiesel from palm were produced in 2019. However, there is a negative environmental impact in this country due to the deforestation that has been taking place due to the increase in the cultivation of palm. Rapeseed is believed to be a better option for use in biodiesel production in the near future (Rainforest Foundation Norway 2020).

The UK has adopted used cooking oil as its main raw material, being the largest biodiesel production centered in Liverpool, carried out by the Olleco biorefinery (Olleco 2021). Sewage grease (fatbergs) also enters in the productive matrix, however to a lesser extent. According to the Renewable Energy Association (REA 2019), significant investments have been made in the UK to encourage the production of biodiesel from all types of waste, from used cooking oils to sewage grease (fatbergs) and other waste that often ends up in "waste landfills". With this incentive, 900,000 tons of biodiesel from waste oils are produced, which is equivalent to more than 99 percent of all biodiesel used in the UK

The use of *Jatropha* was encouraged in India through a program called the National Biodiesel Mission that aimed to meet 20% of the country's diesel needs

(Goswami and Hazarika 2016). However, the implementation of this program has become difficult due to problems such as: the absence of institutional support, technology and financial support (Kumar Biswas and Pohit 2013; Syafiuddin et al. 2020). The tendency is for the country to adopt the use of residual frying oil for biodiesel production in the coming years. On the other hand, China is becoming a major producer of biodiesel with residual frying oil, in 2018 the country produced 834 million liters of biodiesel. (USDA 2019).

Finally, as can be seen in Fig. 3.3 that palm has a large participation in the global scenario of biodiesel production, Indonesia is the largest producer of palm oil, followed by Malaysia (Abdul Kapur et al. 2017). It is noteworthy that from the processing of palm oil it is possible to obtain palm fatty acids distillate (PFAD), a residue that becomes a potential raw material to produce biodiesel because it is cheap and abundant, e.g., from one ton of palm oil, 3.25% of PFAD are produced. According to the Malaysian Palm Oil Board (MPOB 2018), in 2018, around 782,048 tons of PFAD were produced.

3.3 AGRICULTURAL ASPECTS ABOUT NON-EDIBLES PLANTS

Over the years, it is predicted that some non-edible oil plants will gain space in the biodiesel production chain. The expansion of their use feedstocks will become more significant as technological advances in agriculture are achieved, especially for those oilseeds with higher energy density than soybeans (Table 3.1), i.e., the higher oil content of the seeds.

Geographical conditions also contribute to the advancement of these oilseeds in this scenario, as regions where there is a vast territory for cultivation, in addition to water resources, regular rainfall, high biodiversity and well-developed agricultural technologies, certainly provide potential for the production of biodiesel. Furthermore, with advances in research in genetic improvement, it was possible to increase the oil productivity of crops such as soybeans and cotton by 64 and 14% respectively. Both oilseeds are technologically well developed, and already have a

large number of cultivars registered (Dias 2011). Soybean, for example, has more than 820 registered cultivars (EMBRAPA 2011). The explanation for this fact is due to investments in the production chain over decades, which have resulted in the development of new varieties of species, genetic improvement and pest control and, consequently, a good productivity in relation to other oilseeds, resulting in at a relatively lower soybean production cost (Perez et al. 2014). Brazil has a very favorable scenario for introducing new raw materials into the biodiesel production chain due to its territorial extension, agricultural development and climate conditions. However, soybean oil has been the main raw material since the beginning of the biodiesel program, representing around 70 to 80% of all raw materials between 2008 and 2017, followed by tallow and some other raw materials in a long way. smaller quantities (see Fig. 3.4).

Table 3.1. Several non-edible plants with potential para biodiesel production.

Non-edible feedstocks	Yield of seeds (kg/ha)	Oil content (%)	Oil yield (kg/ha)	References
Babassu	1480	60-68	120	(Freitas et al. 2009)
Cotton seed	1727	15	259	(CONAB, 2020)
Crambe	2650	38	1000	(Carlsson 2009)
Castor	621	45-55	341	(CONAB 2019)
Forage turnip	1150	42	486	(Silveira et al. 2019a)
Jatropha	6000	34	2000	(PESAGRO 2008)
Macaw	24000	20-25	6000	(EMBRAPA 2015)
Rapeseed	345	40	138	(Azcan and Danisman 2008; Dušek et al. 2021)
Rubber seed	150	40-50	75	(Ramadhas et al. 2005)

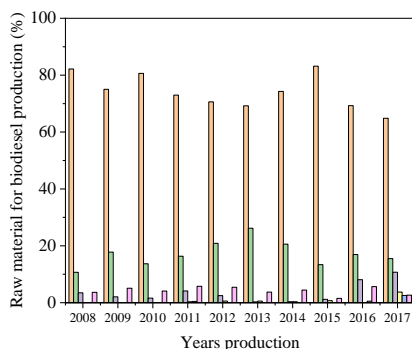


Fig. 3.4. Biodiesel production in Brazil from several feedstock: ■soybean oil; ■beef Tallow; ■other fatty materials; ■ pork fat; ■ palm oil; ■ other fonts (ANP 2021).

On the other hand, as discussed earlier, rapeseed is widely used in Europe to produce biodiesel, however, for human consumption it has an unpleasant taste and a greenish color due to the presence of chlorophyll, in addition to the high concentration of erucic acid. Thus, in the 70's, there was the first attempt to minimize the negative points of this oilseed, and with that, rapeseed emerged through the crossing of two rapeseed cultivars, *Brassica napus* and *Brassica rapa* (Pederson and Storgaard 2015), a cultivar with low erucic acid content. Subsequently, canola was genetically modified aiming at tolerance to the use of herbicide and then the Roundup Ready canola (www.roundupreadycanola.com.au) appears, a cultivar tolerant to the applications herbicides through the use of genetic engineering, providing excellent weed control to canola growers and enabling greater yield potential. With advances since then, canola grown today is disease and drought resistant, herbicide tolerant, and also of the 31 million hectares of canola grown worldwide, 26% are considered genetically modified crops (Beckie et al. 2011; Johnson et al. 2006). *Jatropha* stands out for its high oil content and for being a perennial plant that can produce for up to 40 years (Dias 2011).

Among the non-edible oilseeds shown in Table 3.1, *Jatropha* and Macaw are the most attractive in relation to their oil yield per hectare. According to the Agricultural Research Institute of Rio de Janeiro (PESAGRO 2008) the production of *Jatropha curcas* starts in the first year of planting and with a good agricultural management, it can produce 400 kg/ha in the first year of planting, reaching 1,000

kg/ha in the second year, 3000.00 kg/ha in the third year and reaching up to 6000.00 kg/ha from the fourth year onwards, period in which oil production reaches 2000 kg/ha. Some experimental works have evaluated different planting conditions, such as increasing spacing between planting lines and between plants in the row, which allows an increase from 1000 plants to 5000 plants/ha, and consequently, increasing fruit yield and oil. The main reasons for the initial interest in *Jatropha* sp. were based, in addition to its high oil production, the fact that it is a non-edible oil, and has a good adaptability and drought tolerant, availability in many tropical and subtropical regions, growth capacity fast (commercial production after 5 years of planting), capacity to produce seeds for many years and less need for nutrients when compared to other oilseeds (Baral et al. 2020). However, there is still fear in cultivating *Jatropha curcas* on a large scale because researches with this oilseed are still limited, moreover, its cultivation system is not yet consolidated, and the lack of studies aimed at genetic improvement of this plant are insufficient to recommend its commercial cultivation (Drumond et al. 2016). Finally, the harvest of *Jatropha curcas* is another important bottleneck, as there is still no mechanical harvester for this operation, requiring a high number of harvests throughout the cycle (PESAGRO 2008).

Another oilseed that deserves to be highlighted is Macaw, the fruit with high oil content, reaching up to 6000 kg/ha (see Table 3.1). However, the insertion of this oilseed in the biodiesel production chain still depends on technological development in various stages of the production system (EMBRAPA 2015). Researchers from the São Paulo Agribusiness Technology Agency of Brazil (<http://www.apta.sp.gov.br/>) and the Fraunhofer Institute of Germany (<https://www.fraunhofer.de/en.html>) have dedicated efforts to assess the genetic variability existing in macaw species and thus select matrices for greater production of oil from the pulp and seed of the plant, in the different environments where it can be found naturally and thus develop its production chain, as well as new products, in addition to adding value.

3.4 PHYSIC-CHEMICAL PROPERTIES OF NON-EDIBLE OIL PLANTS

Other non-edible oil plants are gaining space as raw material sources to produce biodiesel. It is expected that over the years, there will be an increase in the use of these raw materials, as technological advances in agriculture are achieved, especially for those oilseeds with higher energy density than soybeans (Table 3.2), i.e., the highest oil content of oil plants. An important aspect to be noted is the high acidity index of some oils (Carvalho et al. 2013; Roschat et al. 2017; Silveira et al. 2019a) (Table 3.3). In this case, these oilseeds should be considered low quality raw materials, as there is a direct relationship between lipid quality, measured as the inverse of the free fatty acid (FFA) content, and cost (Knothe et al., 2005).

3.5 BIODIESEL PRODUCTION FROM NON-EDIBLE OILS: CASE STUDIES

Several studies have demonstrated the potential of some inedible oilseeds for the production of biodiesel and in Table 3.4 some successful examples are presented in which the yields of biodiesel production reached are above 90 and, in some cases, it reaches total conversion. Obviously, the choice of suitable raw materials must respond to the biodiesel quality standards (ASTM, EN), therefore, the physicochemical properties of both the oil and the biodiesel formed must be observed. Thus, depending on the chemical composition of the raw material, some properties of the biodiesel produced may be undesirable (Perez et al. 2014), e.g., the production of biodiesel from oils with a high iodine content can result in a product susceptible to oxidation. Likewise, raw materials with a high content of saturated fatty acids can result in biodiesel that tends to have solidification problems with temperature variations (Knothe et al. 2005).

As can be seen in Table 3.4, the works found in the literature have explored not only raw materials from different sources, but also different reaction conditions

and types of catalysts such as: homogeneous catalysts (Moreira et al. 2013; Pinheiro et al. 2019; Shrivastava et al. 2020; Zullaikah et al. 2005; Pierezana et al. 2015), heterogeneous (da Costa and Lima 2021; Foroutan et al. 2021; Roschat et al. 2017; Silveira et al. 2019a) and enzymatic (Carvalho et al. 2013; Da Rós et al. 2014) thus making it difficult to compare the results. Except for enzymes that operate under moderate conditions, it is observed that in almost all cases there were high conversions (around 82 to 100%), but for higher temperatures (da Costa and Lima 2021; Zullaikah et al. 2005) and long reaction times (Carvalho et al. 2013; da Costa and Lima 2021; Da Rós et al. 2014; Roschat et al. 2017; Shrivastava et al. 2020; Silveira et al. 2019a; Zullaikah et al. 2005) which is still undesirable from an industrial point of view. Another relevant point is the oil's high acidity value (Carvalho et al. 2013; Roschat et al. 2017; Silveira et al. 2019a), because when the acidity is high (above 3%), a step prior to transesterification, and in some cases an esterification reaction with acids and then a transesterification step is performed using a sodium or potassium methoxide or ethoxide by homogeneous route (see Fig.3.5). However, when acidity is high this method is costly, as it requires, in addition to the reaction steps, washing and purification steps for the biodiesel and the resulting waste water that needs to be neutralized. An attempt to eliminate these reaction steps could be using heterogeneous bifunctional catalysts which have shown promise in the synthesis of biodiesel from oils with a high acidity value (Nizah et al. 2014).

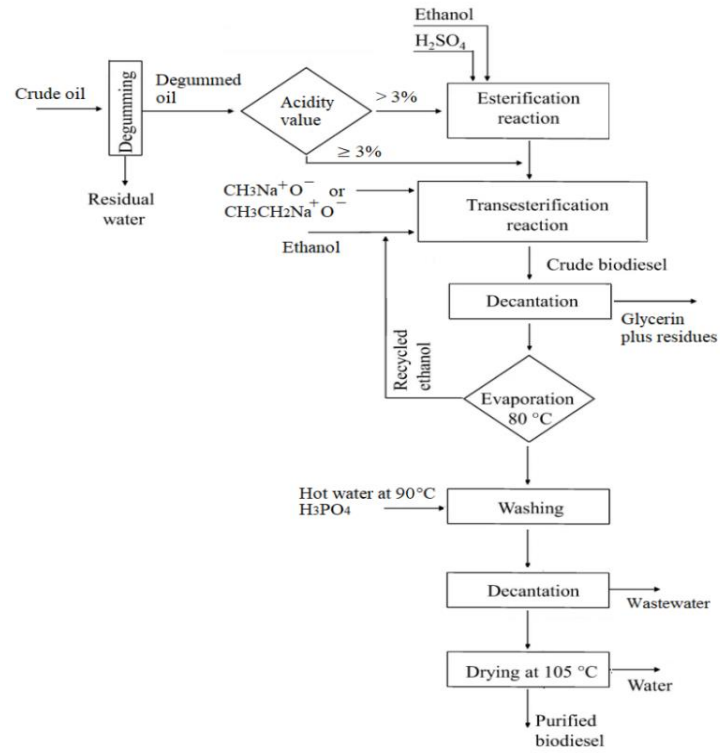


Fig. 3.5 Flowchart of biodiesel production from several feedstocks by chemical ethanolic route.

Table3.2. Fatty acids composition of several non-edible oils used as feedstocks for biodiesel production.

Non-edible oils from several sources	Fatty acids composition														Ref.
	C8	C10	C12	C14	C16	C16:1	C18	C18:1	C18:2	C18:3	C20	C20:1	C22	C22:1	
Andiroba oil	-	-	0.1	0.1	29.0	-	10.0	47.0	10.7	-	-	-	-	-	(Carvalho et al. 2013)
Babassu oil	4.5	3.5	44.7	17.5	9.7	-	3.1	15.2	1.8	-	-	1.05	-	-	(Da Rós et al. 2014)
<i>Butia capitata</i> oil	14.6	15.9	42.2	6.9	3.4	-	2.5	10.6	2.7	-	-	-	-	-	Pierezana et al., 2015
Castor oil*	-	-	-	-	0.7	-	0.9	2.8	4.4	0.2	0.3	-	-	-	(Conceição et al. 2007)
Cotton oil	-	-	-	-	22.92	-	2.22	15.39	57.64	-	-	-	-	-	(Zhao et al. 2018)
Crambe oil	-	-	-	-	2.0	-	-	16.8	8.4	4.8	0.5	3.4	2.3	56.1	(Costa et al. 2018)
Damascus seed oil	-	-	-	-	5.85	-	2.51	63.84	25.34	0.51	-	-	-	-	(Anwar et al. 2019)
Forage turnip oil	-	-	-	-	-	-	-	35.04	22	17.97	-	5.28	-	12.81	(Silveira et al. 2019a)
Jatropha oil	-	-	-	0.1	12.9	-	5.6	39.8	40.0	-	-	-	-	-	(Carvalho et al. 2013)
Karanja oil	-	-	-	-	11.65	-	7.50	51.59	16.46	2.65	-	-	-	-	(Shrivastava et al. 2020)
Macaw oil	5.4	4.0	36.1	10.2	8.7	-	3.6	27.7	3.4	-	-	-	-	-	(Carvalho et al. 2013)
<i>Moringa oleifera</i> oil	-	-	-	0.6	8.2	2.4	4.7	66.5	-	1.4	-	5.8	4.7	1.6	(Foroutan et al. 2021)
Rapeseed oil	-	-	-	-	4.6	-	3.2	60.7	20.5	9.3	0.6	-	-	-	(Raman et al. 2019)
Rubber seed oil	-	-	-	-	9.1	-	5.6	24.0	46.2	14.2	-	-	-	-	(Roschat et al. 2017)
<i>Scheelea phalerata</i> oil	3.6	3.9	30.7	11.9	10.5	-	3.4	30.5	5.2	-	-	-	-	-	(Pierezana et al. 2015)
<i>Syagrus romanzoffiana</i> oil	6.0	6.0	37.0	11.0	8.0	-	3.0	24.0	5.0	-	-	-	-	-	(Moreira et al. 2013)
<i>Terminalia catappa</i> oil	-	-	-	-	-	33.5	4.5	37.5	22.6	-	-	-	-	-	(Pierezana et al.2015)

*Castor oil contain C19:1 1, 2-hydroxy-cis-9-octadecanoic fatty acid (90.2%) and C19 Dihydroxystearic fatty acid (0.5%).

Table 3.3. Physico-chemical properties of non-edible oils for biodiesel production.

Non-edible oils	Properties								Ref.
	Acidity value* ¹	Density (kg/m ³)	Kinematic viscosity 40°C (mm ² /s)	Saponification* ¹	Water content (%w/w oil)	Iodine value* ²	Peroxide value* ³	Oil content (%)	
Andiroba oil	0.1	-	38.7	200	-	69	1.7	45	(Cabral et al. 2013; Carvalho et al. 2013)
Babassu oil	-	-	29,5	-	-	-	-	42	(Da Rós et al. 2014; Moreira et al. 2018)
Castor oil	6.08	-	35.94	174.36	-	38.61	0.17	45	(Umezuegbu et al. 2021)
Cotton oil	0.24	-	29.22	187.94	-	68.91	80	2.71	(Onukwuli et al. 2017); (Li et al. 2009)
Damascus seed oil	1.65	910	34.54	173	-	103	-	53.97	(Anwar et al. 2019)(Mandal et al. 2007)
Forage turnip oil	8.79	926 (20°C)	36.0	-	-	134	-	42	(Silveira et al. 2019a)
Jatropha oil	0.3	-	34.5	141	-	101	4.2	40-50	(Atabani et al. 2012; Carvalho et al. 2013)
Macaw oil	16.1	-	29.8	223	-	28	3.9	55.7	(Carvalho et al. 2013; Oliveira et al. 2021)
<i>Moringa oleífera</i> oil	2.7	916.2	-	192.5	-	-	-	35-45	(Foroutan et al. 2021); (Ayerza 2012)
Rapeseed oil	2.92	916	34.9	184	-	100.4	-	40	(Azcan and Danisman 2008)
Rubber seed oil	10.60	894 (15°C)	7.54	-	0.013	130	-	24	(Roschat et al. 2017)
<i>Scheelea phalerata</i> oil	1.2	-	-	-	-	-	-	34.2	(Pierezana et al. 2015)
<i>Syagrus romanzoffiana</i> oil	1.80	-	30.12	-	699	-	-	52	(Moreira et al. 2013)
<i>Terminalia catappa</i> oil	0.9	-	-	-	-	-	-	46.1	(Pierezana et al. 2015)

Legenda: *¹(mg KOH/g.oil); *²(g I₂/110g oil); *³(meq/kg of oil)

Table 3.4. Case Studies of biodiesel production using non-edible oils from several sources.

Non-edible oils from several source	Catalysts	Reaction conditions		Biodiesel yield (%)	Ref.
		Oil: alcohol molar ratio and catalyst weight (g or %)	Reaction parameters		
Andiroba (<i>Carapa guianensis</i>) oil Babassu oil	Immobilized <i>Burkholderiacepacia</i> lipase on SiO ₂ - PVA SiO ₂ - PVA	Oil: ethanol (1:9) Catalyst 20%	45°C; 150 rpm; 1440 min	100	(Carvalho et al. 2013)
		Oil: ethanol (1:12) Catalyst 20%	50°C; 150 rpm; 600 min	100	(Da Rós et al. 2014)
<i>Butia capitata</i> oil	KOH	Oil: ethanol (1:7) Catalyst 0.4g	65 °C; 200 rpm; 60 min	85-88	(Pierezana et al.2015)
Cotton oil	KF/ bentonite	Oil: ethanol (1:13) Catalyst 10%	140°C; 360 min	95	(da Costa and Lima 2021)
Crambe oil	CH ₃ CH ₂ O-Na ⁺	Oil: ethanol (1:6) Catalyst 2%	65°C; 200 rpm; 120 min	100	(Pinheiro et al. 2019)
Forage turnip oil	K ₂ CO ₃ /Sepiolite	Oil: ethanol (1:12) Catalyst 2%	70°C; 300 rpm; 240 min	99.9	(Silveira et al. 2019a)
<i>Jatropha</i> oil	Immobilized <i>Burkholderiacepacia</i> lipase on SiO ₂ - PVA	Oil: ethanol (1:9) Catalyst 20%	45°C; 150 rpm; 1440 min	100	(Carvalho et al. 2013)
<i>Jatropha</i> oil	Bi ₂ O ₃ - La ₂ O ₃ -	Oil: methanol (1:15) Catalyst 2%	150°C; 240 min	93	(Nizah et al. 2014)
Karanja oil	KOH	Oil: methanol (1:6) Catalyst 1%	64°C; 1440 min	96.89	(Shrivastava et al. 2020)
Macaw palm oil	Immobilized <i>Burkholderiacepacia</i> lipase on SiO ₂ - PVA	Oil: ethanol (1:9) Catalyst 20%	45°C; 150 rpm; 1440 min	100	(Carvalho et al. 2013)
<i>Moringa oleifera</i> oil	MgO/K ₂ CO ₃	Oil: methanol (1:2.9) Catalyst 4%	70°C, 200 min	99	(Foroutan et al. 2021)
Rapeseed oil	CH ₃ NaO	Oil: methanol (1:6) Catalyst 0.5%	60 °C; 90 min	92.3	(Moser 2008)
Rice bran oil	H ₂ SO ₄	Oil: methanol (1:5) Catalyst 0.54%	100°C; 300rpm; 480 min	99.8	(Zullaikah et al. 2005)
Rubber seed oil	CaO	Oil: methanol (1:9) Catalyst 9%	65°C; 200 rpm; 210 min	97.74	(Roschat et al. 2017)
<i>Scheeleaphalerata</i> oil	KOH	Oil: ethanol (1:7) Catalyst 0.4g	65 °C; 200 rpm; 60 min	73	(Pierezana et al. 2015)
		Oil: methanol (1:7) Catalyst 0.4g		90	
<i>Syagrus romanzoffiana</i> oil	NaOH	Oil: methanol (1:2) (v/v) Catalyst 0.54%	60°C; 60 min	98.5	(Moreira et al. 2013)
<i>Terminalia catappa</i> oil	KOH	Oil: ethanol (1:7) Catalyst 0.4g	65 °C; 200 rpm; 60 min	82	(Pierezana et al. 2015)
		Oil: methanol (1:7) Catalyst 0.4g		93	

3.5.1 PHYSICO-CHEMICAL PROPRIETIES AND BIODIESEL QUALITY

Some important aspects that must be observed regarding the properties and quality of biodiesel include stability problems and sediment formation during the storage stage. As can be seen in Table 3.5, biodiesel produced from inedible plants meet several of the quality monitoring parameters provided for ASTM and EN standards. However, there is still a need to explore important parameters of oxidative stability, in order to minimize the above-mentioned degradation problems. The use of ethanol in the production of biodiesel (Table 3.4) should also be seen as a positive aspect, due to the resulting environmental advantages when compared to the use of methanol (Perez et al. 2014; Sánchez et al. 2015; Baird and Cann 2012). Briefly, it should be noted that the use of methanol should be discouraged since it is basically produced from fossil sources, such as natural gas. In addition, biodiesel produced by the ethyl route has greater oxidation stability, lower cloud point and pour point, which improves engine starting at lower temperatures, and the extra carbon atom provided by the ethanol molecule slightly increases the combustion heat and cetane number, among others (Pinheiro et al., 2019).

Challenges still remain as the question to be answered is whether these non-edible oil plants are available to provide biofuel in sufficient quantities to meet global demand. One strategy that has been adopted is the elaboration of blends between esters obtained from edible and non-edible oils, with the objective of reducing the proportion of use of edible oils (da Silva et al. 2020). The feasibility of preparing these improved biodiesel blends is already being reported in the literature and revealed that the optimization of fatty acid ester profiles by blending biodiesel from different sources can result in high quality fuels (Adepoju et al. 2021; Albuquerque et al. 2009; Moser 2008; Ong et al. 2019; Sarin et al. 2009). For example, the blend of *Jatropha* biodiesel and palm biodiesel provided a biodiesel with substantial improvements in oxidative stability and thermal properties (Sarin et al. 2007). More recently, Adepoju et al. (Adepoju et al. 2021) carried out a quaternary mixture of oils from *Carica papaya*, *Citrus sinensis*, *Hibiscus sabdariffa* and waste oil in proportions of 25:25:25:25 and obtained a biodiesel with low viscosity and adequate volatility.

Binary blends of oil from three species from the Brazilian biome known as “Cerrado” such as *S. phalerata*; *T. catappa* and *A. moluccanus* with soybean oil in proportions 10:90; 20:80; 30:70; 40:60 and 50:50 were investigated for biodiesel production (da Silva et al. 2020). Then, the formed biodiesel was subjected to thermal and oxidative analysis and attained results were compared with the biodiesel from each oilseed and it was possible to conclude that biodiesel from blends was more suitable as biofuel, because their thermal and oxidative properties were improved. As can be seen in Table 4, the oil from *S. phalerata* has a predominance of saturated fatty acids, while the oil from *T. catappa* shows an equilibrium in the fatty acid profile, with 40.5% saturated and 57.% unsaturated, whereas the oil of *A. moluccanus* presents a predominance of unsaturated fatty acids (90.0%). This varied chemical composition reflected in different degrees the thermal stability as follows: *A. moluccanus* > soybean > *T. catappa* > *S. phalerata*. A fast and efficient way to monitor thermal stability is through thermal analysis (TG-DTG), and in this case, the DTG analysis of these esters can be performed in an oxidative atmosphere of synthetic air, under a linear temperature ramp. Oxidative stability data provided by thermal analysis are also indicators of the quality of biodiesel, whose technique has been used to investigate oxidation stability and indicate low temperature flow properties (Borugadda and Goud 2014; Nicolau et al. 2018).

3.5.2 EMISSIONS OF BIODIESEL FROM NON-EDIBLE OILS

In general, biodiesel causes positive impacts on the environment in relation to fossil diesel due to the reduction of carbon dioxide (CO₂) and particulate emissions into the atmosphere. However, it is known that NO_x levels increase as a function of the biodiesel content in diesel blends or even for pure biodiesel. In this context, the main question is whether biodiesel from non-edible sources pollutes more than other conventional sources, including edible ones, or of animal origin,

such as beef tallow, pork fat or waste frying oil, or even, algae oils or lipids from oleaginous microorganisms.

Previous studies suggest that biodiesel from raw materials with a higher composition of unsaturated fatty acids emit more NO_x. Knotte et al. (2005) for example showed a correlation of NO_x emission with the increase in the "Iodine number", which is a good indicator of unsaturation degree of the fatty acids.

In the current scenario, there are still no fully consistent studies on the reduction of GHGs emissions from biodiesel produced, considering the diversity of sources of non-edible non-edible raw materials available. In this case, biodiesel from non-edible feedstocks with higher iodine indices, it is likely that their percentage of emissions is similar to that of soybeans, for instance.

Table 3.5. Physico-chemical properties of produced biodiesel from non-edible feedstocks.

Biodiesel from non-edible oilseeds	Cetane number	Acidity value (mg KOH/g oil)	Density (kg/m ³)	Kinematic viscosity (mm ² /s)	Water content (%w/w oil)	Iodine value (g I ₂ /110g of oil)	Ref.
<i>Andiroba (Carapa guianensis)</i>	-	-	888	6.0	-	-	(Carvalho et al. 2013)
Babassu	63.7	-	870	4.2	-	-	(Da Rós et al. 2014)
<i>Butia capitata</i>	-	0.187	-	3.86	-	5.77	(Pierezana et al. 2015)
Castor bean	43.7	-	9461	15.40	0.15	-	(Keera et al. 2018)
Crambe	-	0.48	874	5.5	-	87.8	(Pinheiro et al. 2019)
Cotton	-	-	878	4.7	-	-	(da Costa and Lima 2021)
<i>Forage turnip</i>	50.90	-	879.5	4.53	-	119	(Silveira et al. 2019a)
Jatropha	-	-	882	4.9	-	-	(Carvalho et al. 2013)
Karanja	52	0.12	880-913	3.99-5.71	-	-	(Shrivastava et al. 2020)
Macaw	-	-	880	4.6	-	-	(Carvalho et al. 2013)
<i>Moringa oleífera</i>	57.2	0.12	876	4.4	-	-	(Foroutan et al. 2021)
Rapeseed	-	0.22	882	4.02	-	-	(Serqueira et al. 2014)
Rubber seed	-	0.35	880	4.84	0.023	-	(Roschat et al. 2017)
<i>Syagrus romanzoffiana</i>	-	0.08	-	3.16	453	-	(Moreira et al. 2013)

In order to investigate the generation of greenhouse gases emitted by burning biodiesel produced by edible and non-edible oils and their mixtures in diesel, several studies have been carried out to evaluate the combustion of these biofuels on N_2O emission levels, NO_x , NO , CO_2 and CO (Navaneeth et al. 2021; Pinheiro et al. 2019; Rocha et al. 2014). In this context, Pinheiro et al. (Pinheiro et al. 2019) in a comparative study, evaluated the effect of combustion of blends of diesel and ethanolic biodiesel produced from various raw materials, among which are soy, crambe, macaw, sunflower and residual cooking oil using an engine operated in low and high rotation where the emission levels of NO_x , N_2O , NO , CO_2 and CO in the atmosphere were monitored. To assess the effect of combustion, biodiesel/diesel blends were prepared in the following proportions: 10% (B10), 15% (B15), 25% (B25) and 50% (B50). The results showed the formation of NO_x during the combustion of all prepared biodiesels, regardless of the engine's operating mode. However, as the biodiesel content in diesel increases, the NO_x concentration also increases, this is justified because biodiesel emits more nitrogen oxides than diesel, and this issue is still a matter of great concern. Regarding N_2O , it is noteworthy that this is a gas that also raises concerns as it has great potential to retain around 300 times more heat in the atmosphere than CO_2 and degrade the ozone layer. Comparatively, the levels produced were similar for all blends, except for blends containing crambe and macaw biodiesel, whose emissions were reduced and therefore, these raw materials were found to be the most environmentally sustainable for the production of biodiesel in this study, as they generated fewer emissions of greenhouse gases. These results are particularly attractive considering that in addition to being inedible sources, their resulting biodiesel from these sources can more favorably impact the environment. On the other hand, this study pointed that blends containing biodiesel from waste cooking oil generated highest N_2O comparatively; thus, this source it does not seem to be a good option for biodiesel production and thus, more studies about that must be carried out to verify which one is the best techno-economic and environmental option, waste oil disposal or its use for biodiesel?

3.6. CONCLUDING REMARKS

This book chapter presents the potential of several non-edible feedstocks for biodiesel production. The expectation of using non-edible oil plants as feedstocks for the production of biodiesel is a matter of great relevance in order to diversify alternative sources, although more research is needed to improve the current processes and reduce production costs. In general, additional efforts must be made to develop pest resistant varieties that adapt to the climate and soil conditions of different regions. Brazil, which is one of the major global producers of biodiesel, has a very favorable scenario to find a way to increase the use of non-edible raw materials in the biodiesel production chain, since soybean has been the main raw material throughout all these years. Challenges still remain, as the question to be answered is about the availability of these non-edible oil plants to provide a sufficient quantity of biofuel to meet global demand and logically within the quality standards required by each legislation. On the other hand, the debated issue about the conflicts between energy versus food may be increasingly mitigated as new raw materials that do not compete with the food chain start to gain more attention in the production of biodiesel.

ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful to the following Brazilian agencies for financial support: Foundation Carlos Chagas Filho Research Support from the State of Rio de Janeiro (FAPERJ—Grant No.: E-26/202.457/2019 and E-26/202.688/2019); Coordination for the Improvement of Higher-Level Personnel-Brazil (CAPES Finance Code 001); National Council for Scientific and Technological Development for Support the Research Fellowships (CNPq-Process No. 315389/2020-6); The Grants Program of

the Estacio de Sá University for Research Productivity and Financial support provided by Fundect-MS.

REFERENCES

- Abdul Kapur, N.Z.; Maniam, G.P.; Rahim, M.H.A.; Yusoff, M.M. (2017). Palm fatty acid distillate as a potential source for biodiesel production-a review. *Journal of Cleaner Production*, 143:1-9.
- Adepoju, T.F.; Ibeh, M.A.; Udoetuk, E.N.; Babatunde, E.O. (2021). Quaternary blend of Carica papaya - Citrus sinensis - Hibiscus sabdariffa - Waste used oil for biodiesel synthesis using CaO-based catalyst derived from binary mix of Lattorina littorea and Mactra coralline shell. *Renewable Energy*, 171:22-33.
- Albuquerque, M.C.G.; Machado, Y.L.; Torres, A.E.B.; Azevedo, D.C.S.; Cavalcante, C.L.; Firmiano, L.R.; Parente, E.J.S. (2009). Properties of biodiesel oils formulated using different biomass sources and their blends. *Renewable Energy*, 34:857-859.
- Anwar, M.; Rasul, M.G.; Ashwath, N.; Nabi, M.D.N. (2019). The potential of utilising papaya seed oil and stone fruit kernel oil as non-edible feedstock for biodiesel production in Australia - A review. *Energy Reports*, 5:280-297.
- National Agency of Petroleum - ANP. Natural Gas and Biofuels (2020a) <https://www.gov.br/anp/pt-br/matters/production-and-supply-of-biofuels/renovation.html> em 20/07/2021.
- National Agency of Petroleum - ANP. Natural Gas and Biofuels (2021) <https://www.gov.br/anp/pt-br/search?SearchableText=boletim%20mensal%20da%20produ%C3%A7%C3%A3o%20de%20biodiesel.html> em 03/08/2021.
- Indonesia Biofuel Producer Association - APROBI (2021). *Program biodiesel Perkuat Pasar Domestik*. <https://www.aprobi.or.id/2021/02/22/program-biodiesel-perkuat-pasar-domestik/> em 22/02/2021.

- Atabani, A.E.; Silitonga, A.S.; Badruddin, I.A.; Mahlia, T.M.I.; Masjuki, H.H; Mekhilef, S. (2012). A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16:2070-2093.
- Ayerza, R. (2012) Seed and oil yields of *Moringa oleifera* variety Periyakalum-1 introduced for oil production in four ecosystems of South America. *Industrial Crops and Products*, 36(1):70-73.
- Azcan, N.; Danisman, A. (2008). Microwave assisted transesterification of rapeseed oil. *Fuel*, 87:1781-1788.
- Baird, C.; Cann, M. (2012). *Environmental chemistry*, 5th edn. W.H. Freeman, New York, p 848.
- Baral, N.R.; Neupane, P.; Ale, B.B.; Quiroz-Arita, C.; Manandhar, S.; Bradley, T.H. (2020). Stochastic economic and environmental footprints of biodiesel production from *Jatropha curcas* Linnaeus in the different federal states of Nepal. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 120:1-58.
- Beckie, H. et al. (Autumn 2011). GM Canola: The Canadian Experience Archived 4 April 2016 at the Wayback Machine. *Farm Policy Journal*, 8(8).
- Borugadda, V.B., Goud, V.V. (2014). Thermal, oxidative and low temperature properties of methyl esters prepared from oils of different fatty acids composition: A comparative study. *Thermochimica Acta* 577:33-40.
- Cabral, E. et al. (2013). Typification and quality control of the Andiroba (*Carapa guianensis*) oil via mass spectrometry fingerprinting. *Anal Methods*, 5:1385-1391.
- Carlsson, A.S. (2009). Plant oils as feedstock alternatives to petroleum – A short survey of potential oil crop platforms. *Biochimie*, 91:665-670.
- Carvalho, A.K.F.; Da Rós, P.C.M.; Teixeira, L.F.; Andrade, G.S.S.; Zanin, G.M.; Castro, H.F. (2013). Assessing the potential of non-edible oils and residual fat to be used as a feedstock source in the enzymatic ethanolysis reaction. *Industrial Crops and Products*, 50:485-493.
- Conceição, M.M.; Candeia, R.A.; Silva, F.C.; Bezerra, A.F.; Fernandes, V.J.; Souza, A.G. (2007). Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11:964-975 .

- Companhia Nacional de Abastecimento - CONAB. (2020). <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos.html> em 03/08/2021.
- Companhia Nacional de Abastecimento - CONAB. (2019). <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos.html> em 03/08/2021.
- Costa, E.; Almeida, M.F.; Alvim-Ferraz, Md.C.; Dias, J.M. (2018). Effect of Crambe abyssinica oil degumming in phosphorus concentration of refined oil and derived biodiesel. *Renewable Energy*, 124:27-33.
- Da Costa, J.M.; Lima, L.R.Pd.A. (2021). Transesterification of cotton oil with ethanol for biodiesel using a KF/bentonite solid catalyst. *Fuel* 293(1):1-7.
- Da Rós, P.C.M.; Silva, W.Ce.; Grabauskas, D.; Perez, V.H.; Castro, H.F. (2014). Biodiesel from babassu oil: Characterization of the product obtained by enzymatic route accelerated by microwave irradiation. *Industrial Crops and Products*, 52:313-320.
- Da Silva, J.C.M. et al. (2020) Thermal and oxidative stabilities of binary blends of esters from soybean oil and non-edible oils (*Aleurites moluccanus*, *Terminalia catappa*, and *Scheelea phalerata*). *Fuel*, 262:1-9.
- De Andrade, C.M.; Cogo, A.J.D. Perez, V.H.; Santos, N.F.; Okorokova-Façanha, A.L.; Justo, O.R.; Façanha, A.R. (2021). Increases of bioethanol productivity by *S. cerevisiae* in unconventional bioreactor under ELF-magnetic field: New advances in the biophysical mechanism elucidation on yeasts. *Renewable Energy*, 169:836-842.
- Dias, L.A.S. (2011). Biofuel plant species and the contribution of genetic improvement. *Crop Breeding and Applied Biotechnology*, 11:16-26.
- Dimitriadis, A. et al. (2020). Improving PM-NOx trade-off with paraffinic fuels: A study towards diesel engine optimization with HVO. *Fuel*, 265:1-20.
- Dušek, J.; Jerman, M.; Podlena, M.; Böhm, M.; Černý, R. (2021). Sustainable composite material based on surface-modified rape straw and environment-friendly adhesive. *Construction and Building Materials*, 300:1-10.
- Dussán, K.J.; Justo, O.R.; Perez, V.H.; David, G.F.; Junior, E.G.S.; Silva, S.S. (2019). Bioethanol Production From Sugarcane Bagasse Hemicellulose

Hydrolysate by Immobilized *S. shehatae* in a Fluidized Bed Fermenter Under Magnetic Field. *BioEnergy Research*, 12:338-346.

Drumond, M.A.; Oliveira, A.R.; Simões, W.L.; Junqueira, N.T.V.; Anjos, J.B.; Laviola, B.G. (2016). Produção e distribuição da biomassa de *Jatropha curcas* no semiárido brasileiro. *Cerne* 22:35-42.

EIA - U.S. Energy Information Administration (2020). Monthly Biodiesel Production Report <https://www.eia.gov/biofuels/biodiesel/production/.html> em 20/07/2021.

Elbehri, A.; Segerstedt, A.; Liu, P. (2013) Biofuels and the sustainability challenge: a global assessment of sustainability issues, trends and policies for biofuels and related feedstocks. *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (FAO), Rome.

EMBRAPA- Brazilian Agricultural Research Corporation Ministry of Agriculture, Livestock, and Food Supply (2015) *Matérias-primas oleaginosas para a produção de bioquerosene – oportunidades e desafios*. <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/3344909/artigo-materias-primas-oleaginosas-para-a-producao-de-bioquerosene--oportunidades-e-desafios.html> em 03/08/2021

EMBRAPA - Brazilian Agricultural Research Corporation Ministry of Agriculture, Livestock, and Food Supply (2011). *Disponibilização de cultivares de soja no Brasil*. <https://www.embrapa.br/en/busca-de-publicacoes/-/publicacao/920172/%20disponibilizacao-de-cultivares-de-soja-no-brasil.html> em 02/08/2021.

Foroutan, R.; Peighambardoust, S.J.; Mohammadi, R.; Ramavandi, B.; Boffito, D.C. (2021). One-pot transesterification of non-edible *Moringa oleifera* oil over a MgO/K₂CO₃/HAp catalyst derived from poultry skeletal waste. *Environmental Technology & Innovation*, 21:1-14.

Freitas, L.; Da Rós, P.C.M.; Santos, J.C. et al (2009) An integrated approach to produce biodiesel and monoglycerides by enzymatic interestification of babassu oil (*Orbinya sp*). *Process Biochem*, 44(10):1068–1074.

Goswami, K.; Hazarika, A. (2016) Supply chain network of *Jatropha* based biodiesel industry in North East India. *Sustainable Production and Consumption*, 6:38-50.

- Johnson, S.R. et al (2008). *Quantification of the Impacts on US Agriculture of Biotechnology-Derived Crops Planted in 2006*. National Center for Food and Agricultural Policy, Washington DC, February 2008.
- Keera, S.T.E.I.; Sabagh, S.M.; Taman, A.R. (2018). Castor oil biodiesel production and optimization. *Egyptian Journal of Petroleum*, 27:979-984.
- Kumar Biswas, P.; Pohit, S. (2013). What ails India's biodiesel programme?. *Energy Policy*, 52:789-796.
- Knothe, G.; Krahl, J.; Van Gerpen, J. et al (2005). *The biodiesel handbook*, 2nd edn. AOCS Press, Urbana.
- LATIFUNDIST (2020)- TOP 10 Soybean Producing Countries in 2019. <https://latifundist.com/en/rating/top-10-proizvoditelej-soi-v-mire-v-2019-godu.html> em 20/07/2021.
- Li, Y.; Xu, H.; Cracknell, R.; Head, R.; Shuai, S. (2019). An experimental investigation into combustion characteristics of HVO compared with TME and ULSD at varied blend ratios. *Fuel*, 255:1-9.
- Liaw, S.S.; Perez, V.H.; Westerhof, R.J.M.; David, G.F.; Frear, C.; Garcia-Perez, M. (2020). Biomethane Production from Pyrolytic Aqueous Phase: Biomass Acid Washing and Condensation Temperature Effect on the Bio-oil and Aqueous Phase Composition. *BioEnergy Research*, 13:878-886.
- Moreira, F.; Bezerra, R.; Rodrigues, F.; Assunção, J.; Arruda, T. (2018). In situ Transesterification of Babassu for Production of Biodiesel as Sustainable Energy Option for Aratuba Community in State of Ceará, Brazil *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, 10.
- Moreira, M.A.C.; Payret Arrúa, M.E.; Antunes, A.C.; Fiuza, T.E.R.; Costa, B.J.; Weirich Neto, P.H.; Antunes, S.R.M. (2013). Characterization of *Syagrus romanzoffiana* oil aiming at biodiesel production. *Industrial Crops and Products*, 48:57-60.
- Moser, B.R. (2008). Influence of Blending Canola, Palm, Soybean, and Sunflower Oil Methyl Esters on Fuel Properties of Biodiesel. *Energy & Fuels*, 22:4301-4306.
- Münzer Bioindustrie, GmbH 2021 - *Sustainability-Productions*. <https://www.muenzer.at/en/productions.html>. em 03/08/2021.

- MPOB - Malaysian Palm Oil Board (2018). https://bepi.mpob.gov.my/index.php/en/?option=com_content&view=category&id=106.html em 03/08/2021.
- Navaneeth, P.V.; Suraj, C.K.; Mehta, P.S.; Anand, K. (2021). Predicting the effect of biodiesel composition on the performance and emission of a compression ignition engine using a phenomenological model. *Fuel*, 293:1-17.
- Nicolau, C.L. et al. (2018). Thermal Properties of the Blends of Methyl and Ethyl Esters Prepared from Babassu and Soybean Oils. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 29:1672-1679.
- Nizah, M.; Taufiq-Yap, Y.H.; Rashid, T.D.U.; Teo, S.H.; Nur, Z.A.; Islam, A. (2014). Production of biodiesel from non-edible *Jatropha curcas* oil via transesterification using Bi₂O₃-La₂O₃ catalyst. *Energy Conversion and Management*, 88:1257-1262.
- Olleco (2021) Biodiesel - *Creating biodiesel that delivers an 88% carbon saving compared to fossil diesel* <https://www.olleco.co.uk/sustainability/biodiesel.html> em 30/06/2021.
- Oliveira, U.F.; Costa, A.M.; Roque, J.V.; Cardoso, W.; Motoike, S.Y.; Barbosa, M.H.P.; Teofilo, R.F. (2021). Predicting oil content in ripe Macaw fruits (*Acrocomia aculeata*) from unripe ones by near infrared spectroscopy and PLS regression. *Food Chemistry*, 351:129314.
- Ong, H.C. et al. (2019). Biodiesel production from *Calophyllum inophyllum*-*Ceiba pentandra* oil mixture: Optimization and characterization. *Journal of Cleaner Production*, 219:183-198.
- Onukwuli, D.O.; Emembolu, L.N.; Ude, C.N.; Aliozo, S.O.; Menkiti, M.C. (2017). Optimization of biodiesel production from refined cotton seed oil and its characterization. *Egyptian Journal of Petroleum*, 26:103-110.
- Pederson, A.; Storgaard, A.K. (2015). *Baldur Rosmund Stefansson*. The Canadian Encyclopedia. <https://thecanadianencyclopedia.ca/en/article/baldur-rosmund-stefansson.html> em 03/08/2021.
- Perez, V.H. et al. (2014) *Trends in Biodiesel Production: Present Status and Future Directions*. In: Silva, S.S.; Chandel, A.K. (eds) *Biofuels in Brazil: Fundamental*

Aspects, Recent Developments, and Future Perspectives. Springer International Publishing, Cham, p.281-302.

Pesagro- Empresa de Pesquisa Agropecuária do Estado do Rio de Janeiro (2008.)
http://www.pesagro.rj.gov.br/downloads/publicacao/DOC_101_Oleaginosas.pdf.

em 03/08/2021.

Pierezana, L.; Cabral, M.R.P.; Neto, D.M.; Stropa, J.M.; Oliveira, L.C.S.; Scharf, D.R.; Simionatto, E.L.; Silva, R.C.L.; Simionatto, E. (2015). Chemical Composition and Crystallization Temperatures of esters obtained from four vegetable oils extracted from seeds of brazilian cerrado plants. *Química nova*, 38:328-332.

Pinheiro, T.F.; Castro, M.P.P.; Perez, V.H.; Silveira Junior, E.G.; Sthel, M.S.; Silva, M.G. (2019). Environmental impact of combustion of ethanolic biodiesel/diesel blends from several feedstocks on the gas emission levels in the atmosphere. *Environmental Science and Pollution Research*, 26:22846-22855.

REN21 (2020) *Renewables 2010 global status report* (Paris: REN21 Secretariat).

[https://www.ren21.net/wp-](https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/gsr_2020_full_report_en.pdf)

[content/uploads/2019/05/gsr_2020_full_report_en.pdf](https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/gsr_2020_full_report_en.pdf). em 30/07/2021.

Rainforest Foundation Norway 2020 - *Norway tightens its biofuel policy stifling the use of palm oil- Biofuels with high deforestation risk, such as palm oil, will likely be forced out of the Norwegian market as a result of a bold new policy*
<https://www.regnskog.no/en/news/norway-tightens-its-biofuel-policy-stifling-the-use-of-palm-oil.html> em 03/08/2021.

ROUNDUP READ CANOLA - *Bayer- Canola Roundup Ready* (2021)

<https://www.roundupreadycanola.com.au/products/roundup-ready-canola/>.html

em 03/08/2021.

Ramadhas, A.S.; Jayaraj, S.; Muraleedharan, C. (2005). Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. *Fuel*, 84:335-340.

Raman, L.A.; Deepanraj, B.; Rajakumar, S.; Sivasubramanian, V. (2019). Experimental investigation on performance, combustion and emission analysis of a direct injection diesel engine fuelled with rapeseed oil biodiesel. *Fuel*, 246:69-74.

- Renewable Energy Association - REA (2019). *Industry progress on UCO sustainability for UK biodiesel production* – REA <https://bioenergyinternational.com/opinion-commentary/industry-progress-on-uco-sustainability-for-uk-biodiesel-production-rea.html> em 30/07/2021.
- Rocha, A.; Castro, M.; Sthel, M.; Mothé, G.; Pérez, V.H.; Silva, M.; Vargas, H. (2014). Detection of gaseous pollutants emitted from powered engine by biodiesel and diesel mixtures. *Renewable Energy and Power Quality Journal*, 51-55
- Roschat, W.; Siritanon, T.; Yoosuk, B.; Sudyoasuk, T.; Promarak, V. (2017). Rubber seed oil as potential non-edible feedstock for biodiesel production using heterogeneous catalyst in Thailand. *Renewable Energy*, 101:937-944.
- Sánchez, B.S.; Benitez, B.; Querini, C.A.; Mendow, G. (2015). Transesterification of sunflower oil with ethanol using sodium ethoxide as catalyst. Effect of the reaction conditions. *Fuel Processing Technology*, 131:29-35.
- Sarin, A.; Arora, R.; Singh, N.P.; Sarin, R.; Malhotra, R.K.; Kundu, K. (2009). Effect of blends of Palm-Jatropha-Pongamia biodiesels on cloud point and pour point. *Energy*, 34:2016-2021.
- Sarin, R.; Sharma, M.; Sinharay, S.; Malhotra, R.K. (2007). Jatropha–Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia. *Fuel*, 86:1365-1371.
- Serqueira, D.S.; Fernandes, D.M.; Cunha, R.R.; Squissato, A.L.; Santos, D.Q.; Richter, E.M.; Munoz, R.A.A. (2014). Influence of blending soybean, sunflower, colza, corn, cottonseed, and residual cooking oil methyl biodiesels on the oxidation stability. *Fuel*, 118:16-20.
- Shrivastava, P.; Verma, T.N.; David Samuel, O.; Pugazhendhi, A. (2020). An experimental investigation on engine characteristics, cost and energy analysis of CI engine fuelled with Roselle, Karanja biodiesel and its blends. *Fuel*, 275:1-11.
- Silveira, E.G.; Barcelos, L.F.T.; Perez, V.H.; Justo, O.R.; Ramirez, L.C.; Rêgo Filho, L.M.; Castro, M.P.P. (2019a). Biodiesel production from non-edible forage turnip oil by extruded catalyst. *Industrial Crops and Products*, 139:1-5.
- Silveira Junior, E.G.; Justo, O.R.; Perez, V.H.; Silva Melo, F.; Reyero, I.; Serrano-Lotina, A.; Mompean, F.J. (2020). Biodiesel synthesis using a novel monolithic

catalyst with magnetic properties ($K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3/Sepiolite/\gamma-Fe_2O_3$) by ethanolic route. *Fuel*, 271:1-8.

Silveira Junior, E.G.; Perez, V.H.; Reyero, I.; Serrano-Lotina, A.; Justo, O.R. (2019b). Biodiesel production from heterogeneous catalysts based K_2CO_3 supported on extruded $\gamma-Al_2O_3$. *Fuel*, 241:311-318.

Syafiuddin, A.; Chong, J.H.; Yuniarto, A.; Hadibarata, T. (2020). The current scenario and challenges of biodiesel production in Asian countries: A review. *Bioresource Technology Reports*, 12:1-8.

Umezuegbu, J.C.; Okiy, S.; Nwobi-Okoye, C.C.; Onukwuli, O.D. (2021). Computational modeling and multi-objective optimization of engine performance of biodiesel made with castor oil. *Heliyon*, 7:1-17.

USDA - U.S. Department of Agriculture (2020a). *Report Name: Biofuels Annual-Country Brazil - Report Number: BR2020-0032, September 04,2020.* https://apps.fas.usda.gov/newgainapi/api/Report/DownloadReportByFileName?fileName=Biofuels%20Annual_Sao%20Paulo%20ATO_Brazil_08-03-2020.html em 03/08/2021.

USDA - U.S. Department of Agriculture (2020b). *Report Name: Biofuels Annual-Country European Union: Report Number: E42020-0032, June 29,2020.* https://apps.fas.usda.gov/newgainapi/api/Report/DownloadReportByFileName?fileName=Biofuels%20Annual_The%20Hague_European%20Union_06-29-2020.html em 03/08/2021.

USDA - U.S. Department of Agriculture (2020c). *Report Name: Biofuels Annual-Country Spain: Report Number: SP2020-0026, July 29,2020.* https://apps.fas.usda.gov/newgainapi/api/Report/DownloadReportByFileName?fileName=Spain%20Biofuels%20Policy%20and%20Market_Madrid_Spain_07-24-2020.html em 03/08/2021.

USDA- U.S. Department of Agriculture (2019). *Report Name: Biofuels Annual-Country China: Report Number CH19047, July 26,2019* https://apps.fas.usda.gov/newgainapi/api/report/downloadreportbyfilename?filename=Biofuels%20Annual_Beijing_China%20-%20Peoples%20Republic%20of_8-9-2019.pdf. em 03/08/2021.

- Verband der Deutschen Biodieselindustrie e.V. - VDB (2018). *Rohstoffe für Biodiesel: 2018 mehr Raps und Altspeisefette, deutlich weniger Palm*. <http://www.biokraftstoffverband.de/index.php/detail/items/rohstoffe-fuer-iodiesel-2018-mehr-raps-und-altspeisefette-deutlich-weniger-palm.html>. em 01/06/2021.
- Zhao, Y.; Wang, Y.; Huang, Y.; Cui, Y.; Hua, J. (2018). Gene network of oil accumulation reveals expression profiles in developing embryos and fatty acid composition in Upland cotton. *Journal of Plant Physiology*, 228:101-112.
- Zullaikah, S.; Lai, C.C.; Vali, S.R.; Ju, Y.H. (2005). A two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil. *Bioresource Technology*, 96:1889-1896.