



## Aproveitamento integral do nabo forrageiro (*Raphanus Sativus* L.) em processos de biorrefinaria

### Integral utilization of *Raphanus Sativus* L. in biorefinary processes

Fernando Santos<sup>1</sup>

Louise Marianne de Matos Brasil<sup>2</sup>

Douglas Faria<sup>3</sup>

Vitória Sgorla da Silva<sup>4</sup>

Leandro Gomes<sup>5</sup>

Matheus Vilares<sup>6</sup>

Grazielle Machado<sup>7</sup>

Eduardo de Souza<sup>8</sup>

**RESUMO:** O conceito de sustentabilidade, muito visado nos últimos anos, está ligado à substituição de fontes esgotáveis por fontes renováveis. Neste caminho da sustentabilidade se encaixa o conceito de biorrefinaria, que visa converter biomassa em biocombustíveis, bem como bioquímicos, biomateriais e outros bioprodutos de interesse comercial, a fim de encontrar uma solução que combine viabilidade econômica com uma produção ambientalmente amigável. Neste cenário, devido à grande diversificação de espécies vegetais, às condições climáticas favoráveis e à grande extensão de terra que pode ser usada para produção de culturas energéticas no Brasil, tais como culturas oleaginosas, amiláceas e celulósicas. A soja é a principal matéria-prima usada para extração de óleo no intuito de utilizá-lo para produção de cerca de 70% do total de biodiesel produzido no país. Já o bioetanol, as principais matérias-primas são o bagaço e a palha de cana-de-açúcar. Nesse contexto, há uma necessidade de buscar outras biomassas capazes de produzir de forma eficiente e sustentável tanto o biodiesel quanto o bioetanol. Dentre as diferentes fontes de biomassas, a cultura do nabo forrageiro merece atenção, pois é uma cultura que vem sendo amplamente cultivada, principalmente nas regiões sul e centro-oeste do Brasil. Trata-se de uma biomassa extremamente resistente à pragas e doenças, possui ácido erúgico na composição do óleo presente nas sementes, acarretando uma inibição da planta como cultura alimentícia e, diferentemente da soja, o nabo forrageiro não seria empregada para consumo humano, tornando o uso do óleo apropriado para a produção de biodiesel. Além disso, o volume de resíduo vegetal

<sup>1</sup> UERGS – Universidade Estadual do Rio Grande do Sul

<sup>2</sup> UERGS – Universidade Estadual do Rio Grande do Sul

<sup>3</sup> UERGS – Universidade Estadual do Rio Grande do Sul

<sup>4</sup> UERGS – Universidade Estadual do Rio Grande do Sul

<sup>5</sup> UERGS – Universidade Estadual do Rio Grande do Sul

<sup>6</sup> UERGS – Universidade Estadual do Rio Grande do Sul

<sup>7</sup> UERGS – Universidade Estadual do Rio Grande do Sul

<sup>8</sup> UERGS – Universidade Estadual do Rio Grande do Sul

(palha) produzido é extremamente significativo, podendo chegar a até 60 toneladas por hectare. Neste contexto, o artigo tem como objetivo fazer uma revisão sobre o estado da arte da produção e aproveitamento integral da cultura do nabo forrageiro nos diferentes processos de biorrefinaria.

**Palavras-chave:** biorrefinaria, biomassa lignocelulósica, bioconversão, sustentabilidade.

**ABSTRACT:** Sustainability has been heavily emphasized lately, and it is related to the usage of renewable energy sources. In order to find an eco-friendly and economically viable solution, a biorefinery is a facility where biomass conversion processes are integrated, producing biofuels, biochemicals, biomaterials and other bioproducts of commercial interest. In this scenario, Brazil is a great candidate for energy crops production due to the plant species diversification, favorable climatic conditions and land extension that can be used in agriculture. Soy is the raw material used for oil extraction to produce about 70% of the biodiesel processed in the country. Sugar cane (including bagasse and a straw) is the main raw material for bioethanol production. There is a need for other biomass sources to produce biofuels. Among different resources, extremely resistant to pests and diseases, the culture of *Raphanus sativus* L. deserves attention. It has been widely cultivated in the South and Midwest of Brazil. The oil from its seeds has erucic acid in the composition; therefore, unlike soy and other plants, it is inappropriate as a food crop, making its use suitable for biodiesel production. The significant amount of residues produced could be fully converted into bioproducts of commercial interest.

**Keywords:** biorefinery, lignocellulosic biomass, bioconversion, sustainability.

## 1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis são responsáveis por suprir boa parte da demanda energética mundial. Devido às limitações das fontes de origem fóssil, a busca por fontes alternativas de energia está em crescimento. Como alternativa para substituição dos combustíveis que se originam do petróleo, diversas biomassas têm sido estudadas. Substituir fontes esgotáveis por fontes renováveis de energia, soluções que combinem viabilidade econômica e produções que sejam ambientalmente corretas são ações ligadas ao conceito de sustentabilidade. Seguindo esta linha de raciocínio, a introdução do conceito de biorrefinaria é bem adequada, pois visa a conversão da biomassa em produtos de elevado valor agregado, como biocombustíveis, bioquímicos, biomaterias e outros bioprodutos (Santos *et al*, 2013; Ferrari *et al*, 2005).

Por apresentar vasta extensão de terras agricultáveis, diversificação de espécies e condições de clima favoráveis para produção de biomassas que podem ser empregadas na produção de biocombustíveis, o Brasil é considerado uma potência no desenvolvimento de culturas energéticas (Peres *et al*, 2005; Bilich & Silva, 2006). No país, a soja é a matéria prima mais utilizada para a produção de biodiesel, e a cana-de-açúcar é a principal fonte para o processo de produção do etanol (Ferrari *et al*, 2005). Existe, então, uma necessidade de mais pesquisas e desenvolvimento tecnológico com o intuito de encontrar outras biomassas que produzam biocombustíveis de maneira sustentável e eficiente.

O nabo forrageiro é uma cultura que, dentre outras fontes de biomassa, deve ser destacada. Trata-se de uma cultura abundantemente cultivada nas regiões sul e centro-oeste do Brasil, principalmente, é uma

planta resistente a pragas e doenças. Por possuir ácido erúico na composição do óleo presente nas sementes, tóxico para humanos, a planta não é considerada uma cultura alimentícia, fazendo com que sua aplicação possa ser concentrada na produção de biodiesel. Além disso, a produção de palha pode chegar a 60 toneladas por hectare, quantidade bastante expressiva que pode ser utilizada, como por exemplo, para produção do bioetanol ou outros bioprodutos (Wang, 2000; Roscoe & Ruchetti, 2007).

O óleo proveniente das sementes de nabo forrageiro é notável devido a sua baixa viscosidade, fator que é de grande importância na melhoria do desempenho de motores. Em média, a produtividade da planta é de 1500 kg/ha (Santos *et al*, 2013), e as sementes apresentam um teor médio de óleo de 35%. Quando submetido à prensagem a frio, são disponibilizados aproximadamente 284 L/ha de óleo (Pereira, 2012).

Neste contexto, o artigo tem como objetivo fazer uma revisão sobre o estado da arte da produção e aproveitamento integral da cultura do nabo forrageiro no conceito de biorrefinaria.

## 2. NABO FORRAGEIRO

Pertencente à família das brassicáceas, o nabo forrageiro é uma planta oleaginosa que, devido à suas características de ciclagem de nutrientes é bastante utilizada na rotação de culturas, e também como adubação verde e descompactação do solo (Figura 1) (EMBRAPA, 2017). Trata-se de uma planta anual, de fecundação cruzada, herbácea, ereta, e que pode atingir 180 cm de altura (Derpsch & Calegari, 1985). Da semente é extraído o óleo, e o subproduto deste processo é a torta. Outros componentes estruturais do nabo forrageiro são a palha e a siliqua. Por ser tolerante à geada e à seca, o nabo forrageiro tem sido empregado na adubação verde de inverno nas regiões sul, sudeste e centro-oeste do Brasil (Crusciol *et al*, 2005). Seu crescimento inicial é bastante acelerado, e após dois meses a cultura já cobre 70% do solo (Calegari, 1990).



**Figura 1.** Cultivo do nabo forrageiro no município de Nova Bassano/RS.

Desenvolve-se mesmo em solos pobres, e isto está diretamente ligado à sua alta capacidade de ciclar nitrogênio, fósforo e outros nutrientes no solo, diminuindo custos com adubação (Sluszz & Machado, 2006). Em sua composição, além de contar com um elevado teor de óleo, é uma espécie rica em proteínas, tornando o uso de sua torta residual, matéria-prima para produção de ração animal (Abdalla *et al*, 2008). Apresenta teor de lipídeos nas sementes de aproximadamente 37% da matéria seca, e o teor de proteína bruta na torta aumenta para 49% após a extração do óleo, valores que classificam o nabo forrageiro como potencial fonte para a dieta animal (Souza *et al*, 2009).

O desenvolvimento do nabo forrageiro é favorecido por uma série de fatores ambientais. A produtividade aumenta quando cultivado em temperaturas mais amenas, aumentando, assim, o rendimento dos grãos produzidos. Por outro lado, em temperaturas mais elevadas, há um encurtamento do ciclo devido à maturação precoce da planta. Alguns autores obtiveram valores de produtividade média bem distintos: 500 kg ha (Santos *et al*, 2013; EMBRAPA, 2017,) de 400 kg ha (Santos *et al*, 2013) a 600 kg ha (Santos *et al*, 2013) e 3000 kg ha (Santos *et al*, 2013) (Furlani, 2000; Eichler *et al*, 2015). A produtividade média da espécie apresenta valores bem variáveis na literatura, e essa variação é atribuída às diferentes regiões onde os estudos foram conduzidos, ao tipo, variações no espaçamento e densidades de semeadura.

É indicado que o espaçamento entre linhas durante o plantio seja de 20 cm a 40 cm, e maior quando a produção de grãos é o objetivo. São gastos, em média, de 3 kg ha (Santos *et al*, 2013) a 15 kg ha (Santos *et al*, 2013) de sementes, representando 25 sementes por metro linear. As sementes são bem pequenas, e são feitas misturas na proporção de 1 kg de sementes para 50 kg de fertilizante ou corretivo, como calcário ou superfosfato simples, por exemplo, para facilitar a semeadura, tornando desnecessária uma adubação suplementar. Para o desenvolvimento inicial do nabo forrageiro, o plantio é feito quando ainda há disponibilidade de recursos hídricos (EMBRAPA, 2017).

## 2.1 Estrutura Organizacional do Nabo Forrageiro

De matéria-prima renovável, a biomassa lignocelulósica apresenta significativo potencial de conversão em formas energéticas efetivas e mais elaboradas para o uso final (Eichler *et al*, 2015). Trata-se de um recurso natural que, em termos energéticos, se refere à toda forma de energia acumulada através da fotossíntese. Culturas energéticas, resíduos agrícolas, florestais, industriais e urbanos são promissoras fontes de biomassa para uso em processos de biorrefinaria para produção de biocombustíveis, biomateriais, bioquímicos, e bioenergia (Santos *et al*, 2013; BNDES & CGEE, 2008; Maity, 2015).

Plantações com finalidades energéticas são vastamente cultivadas, apresentam produtividade elevada, e geralmente são de curta duração. Os resíduos que não são colhidos nas plantações como caules, folhas, cascas e palha, principalmente, são considerados resíduos agrícolas. Biomassa resultante de operações de manejo florestal, ou não colhida em locais de exploração de madeira, são os denominados resíduos florestais. Resíduos industriais e urbanos são os sólidos urbanos, lodo de esgoto e resíduos industriais (Santos *et al*, 2013; Maity, 2015). É vantajosa a obtenção de produtos oriundos de biomassa lignocelulósica pois a produtividade é elevada, apresentam alto teor de carboidratos, e o cultivo é relativamente simples devido à tolerância a seca, altas temperaturas, enchentes e estresse salino, baixas exigências de solo e amplo cultivo em curto período de tempo (Phitsuwan *et al*, 2013).

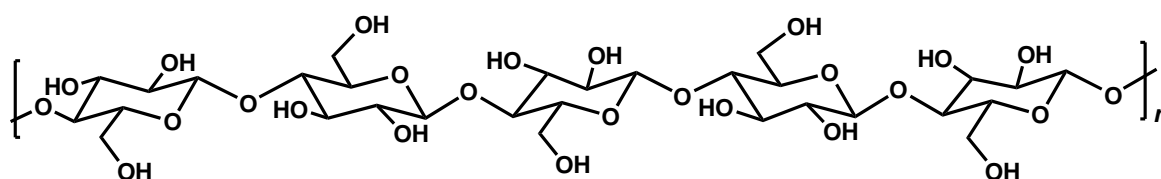
De acordo com o tipo de planta e das condições edafoclimáticas de cultivo, a composição química da biomassa é bastante variada (Tabela 1) (Yang *et al*, 2013; Santos *et al*, 2012). Os principais componentes da biomassa são celulose, hemiceluloses e lignina, os quais formam uma estrutura de microfibrilas de celulose

incorporadas em uma matriz de hemiceluloses e lignina. Também são identificados extrativos (açúcares não estruturais, materiais nitrogenados, clorofila e ceras) e cinzas (materiais inorgânicos).

**Tabela 1.** Composição química de diferentes tipos de biomassas (Yang *et al*, 2013; EMBRAPA, 2010)

Biomassa Lignocelulósica	Celulose	Hemiceluloses	Lignina
	%		
Nabo Forrageiro	16,46	12,36	4,20
Bagaço de cana	40	24	25
Palha de milho	40	25	17
Sabugo de milho	39	35	15
Fibra de milho	15	35	8
Palha de arroz	35	25	12
Palha de soja	25	12	18
Madeira de lei (álamo híbrido)	44,7	18,6	26,4
Madeira resinosa (pinho)	44,6	21,9	27,7
Resíduos de papel	76	13	11

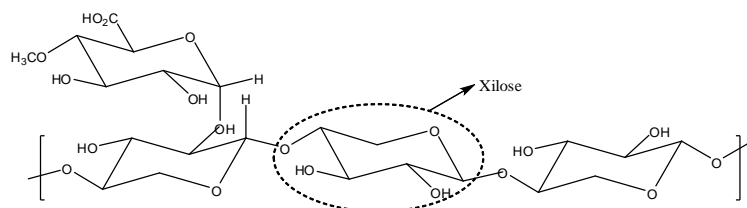
A celulose é um polímero natural de peso molecular elevado, homogêneo, de cadeia linear, e é formado por unidades repetidas de  $\beta$ -celobiose (duas moléculas de D-glicose ligadas por ligações glicosídicas  $\beta$ -1,4). Uma cadeia linear glicana é formada devido à inversão das unidades de glicose em relação às moléculas vizinhas (Figura 2). Microfibrilas são formadas pelas cadeias poliméricas lineares de celulose, e estas se ligam por ligações de hidrogênio e interações de Van der Waals, tornando-as resistentes a ataques biológicos e conferindo elevada cristalinidade. Esta cristalinidade torna a celulose insolúvel em água e em diversos outros solventes, além de proporcionar alta resistência à tensão. Por serem longas, as microfibrilas apresentam algumas regiões desordenadas e amorfas (Phitsuwan *et al*, 2013; Santos *et al*, 2012; Mabee *et al*, 2011).



**Figura 2.** Representação esquemática da molécula de celulose (Santos *et al*, 2012).

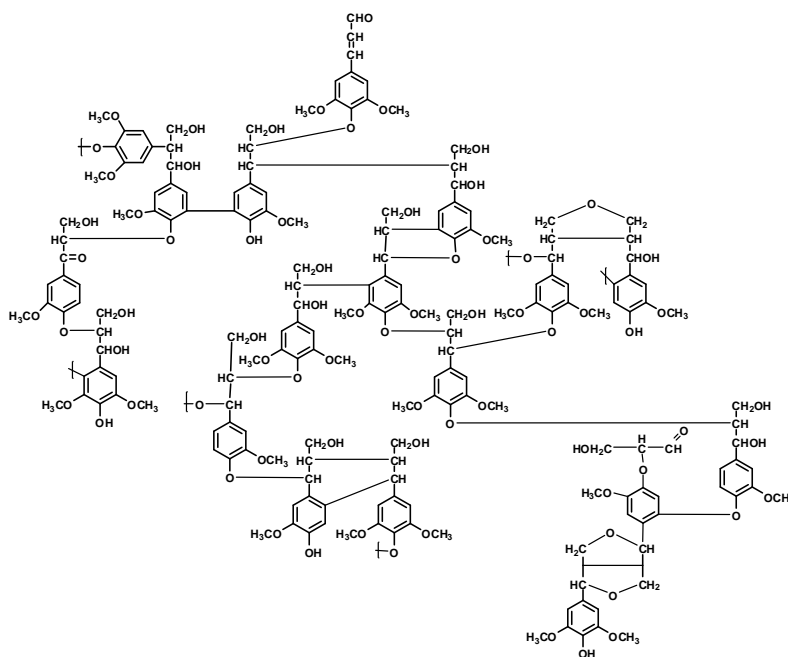
As hemiceluloses são polímeros amorfos, de cadeia ramificada, compostas por D-glicose, D-galactose, D-manose, D-xilose, L-arabinose, ácido D-glucurônico e ácido 4-O-metil-glucurônico, e apresentam alguns substituintes como os ácidos 4-O-metilglicurônicos, D-glicurônico e D-galacturônico (Figura 3). A clivagem enzimática de resíduos lignocelulósicos se torna ainda mais complicada, pois complexos carboidrato-lignina são formados pela associação da lignina a açúcares presentes nas hemiceluloses. A xilana é um polímero formado por unidades de xilose, e é o bloco estrutural mais abundante em plantas agrícolas e madeiras de lei. A glucomana, um polímero linear de D-manose e D-

glicose conectadas por ligações glicosídicas  $\beta$ -1,4, com algumas ramificações, é o bloco mais frequente em madeiras resinosas (Phitsuwan *et al*, 2013; Maity, 2015; Santos *et al*, 2012).



**Figura 3.** Representação esquemática da molécula das hemiceluloses (Santos *et al*, 2012).

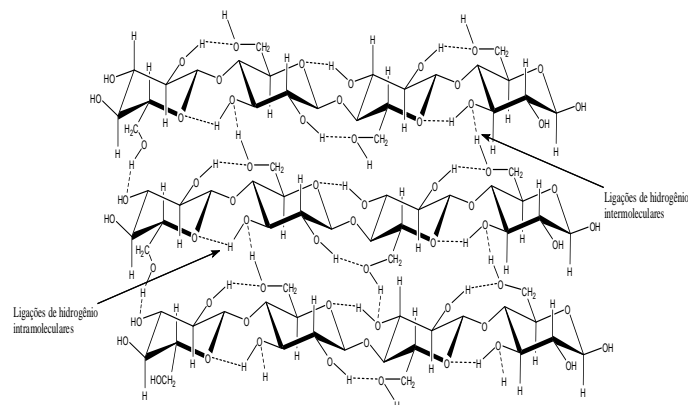
Também incorporada à estrutura da microfibrila, a lignina, que é um polímero natural aromático, de peso molecular elevado, cuja composição e estrutura são variáveis em relação à biomassa em questão (Figura 4). Sintetizada de precursores fenilpropanóides, diferentes unidades de fenilpropano compõe a estrutura da lignina, como os alcoóis coniferílico, sinapílico e cumarílico (Santos *et al*, 2012).



**Figura 4.** Representação esquemática da lignina florestal (Santos *et al*, 2012).

A estrutura recalcitrante da biomassa é determinada pelas interações intermoleculares existentes entre a celulose, hemiceluloses e lignina (Figura 5). Por outro lado, as ligações de hidrogênio intramoleculares entre as hidroxilas tornam a celulose resistente à hidrólise química e biológica. O acesso de enzimas catalíticas a essa microfibrila é dificultado, pois esta está coberta por lignina, hemiceluloses e regiões amorfas da celulose. Uma das etapas mais importantes na produção de bioprodutos a partir de biomassa lignocelulósica é a liberação dos polissacarídeos como fonte de açúcares fermentescíveis, pois o rendimento obtido aqui interfere em todas as etapas subsequentes. Em função da recalcitrância da estrutura, a

etapa de pré-tratamento se faz necessária para garantir a eficiência do processo (Santos *et al*, 2013; Yang *et al*, 2013; Corbett *et al*, 2015; Cortez, 2010).



**Figura 5.** Representação esquemática da recalcitrância da biomassa lignocelulósica (Santos *et al*, 2012).

## 2.2 Sementes do Nabo Forrageiro

As sementes do nabo forrageiro apresentam superfície lisa, brilhante, em formato de elipse, e medem aproximadamente 3 mm no eixo maior (Nery, 2008). A produtividade média de sementes de nabo forrageiro é de 500 kg ha (Santos *et al*, 2012) (EMBRAPA, 2017). É necessário que os campos para produção de sementes de nabo forrageiro sejam isolados de outras espécies em no mínimo 300 m, de modo a evitar a fecundação cruzada (Hernani *at al*, 1995). O teor de óleo varia de 30% a 43% (Figura 6) (Silva, *et al*, 2005).



**Figura 6.** Sementes de nabo forrageiro.

O óleo extraído das sementes do nabo é de baixa viscosidade, bastante apropriado para a produção de biodiesel. Na Tabela 2 são apresentados os teores de ácidos graxos presentes no óleo de nabo forrageiro em comparação com óleo de soja e girassol.

**Tabela 2.** Percentuais de ácidos graxos presente no óleo de nabo forrageiro, soja e girassol (Cerbio, 2007)

Ácidos Graxos	Nabo forrageiro	Soja	Girassol
	%		
Mirístico (C14:0)	6,0	-	0,1
Palmítico (C16:0)	7,9	10,8	6,2
Estearico (C18:0)	3,1	3,2	4,1
Vacênico (C18:1 cis 9)	1,4	-	-
Oléico (C18:1)	29,1	23,7	23,5
Linoléico (C18:2)	16,3	55,3	63,0
Linolênico (C18:3)	12,7	7,0	0,5
Araquídico (C20:0)	8,2	-	-
Behênico (C22:0)	14,1	-	-
Erúico (C22:1)	1,2	-	-

A predominância de ácidos graxos monoinsaturados, como o ácido oléico, na composição do biodiesel traz resultados melhores em relação a outras composições. Tais proporções conferem níveis inferiores de degradação, menores quantidades de resíduos sólidos no biodiesel e maior estabilidade oxidativa em comparação com óleos de outras culturas (Knothe *et al*, 2006). Características físico-químicas dos óleos de nabo forrageiro, soja e girassol, diesel automotivo interior e biodiesel do óleo de soja são comparadas na Tabela 3.

**Tabela 3.** Características dos óleos de nabo forrageiro, soja e girassol, diesel e biodiesel (Cerbio, 2007; Souza *et al*, 2009; Bastos *et al*, 2011; Medeiros, 2004; Chendynski *et al*, 2014)

Parâmetros	Nabo forrageiro	Soja	Girassol	Diesel	Biodiesel
Ponto de fulgor (°C)	288	254	274	71	175
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	38,10	32,60	37,10	3,50	4,32
Massa específica a 20 °C (kg.m <sup>-3</sup> )	918,0	919,0	918,0	838,5	882,0
Enxofre total (% massa)	Não detectado	Não detectado	Não detectado	0,134	Não detectado
Índice de iodo	104,0	129,2	130,0	-	131,3
Poder calorífico superior (MJ kg <sup>-1</sup> )	39,9	39,5	39,4	50,99	42,61
Ponto de névoa (°C)	0	-3,9	7,2	14,0	3,0
Ponto de fluidez (°C)	-15,0	-12,2	-15,0	-12,0	-2,0

O óleo do nabo forrageiro, em comparação aos óleos de soja e girassol, apresenta poder calorífico é mais elevado, além de alto ponto de fulgor, tornando-o mais seguro para transporte, armazenamento e manuseio, pois o óleo é inflamável a temperaturas mais altas. Em comparação com o diesel e com o biodiesel, percebe-se que a viscosidade cinemática do óleo de nabo forrageiro é aproximadamente dez vezes mais elevada. Tanto do diesel quanto do diesel, a massa específica é mais baixa, e o poder calorífico superior é mais alto. Por não ser considerado uma *commodity*, o uso do óleo de nabo forrageiro para produção de



biodiesel é uma alternativa interessante, pois evita que óleos que podem ser usados para consumo humano sejam usados na fabricação de biocombustíveis (Knothe *et al*, 2006; Dambinski, 2007). Conforme Tabela 4, com exceção do índice de enxofre, que pode limitar a produção do combustível, as propriedades do biodiesel de nabo forrageiro atendem as especificações da Agência Nacional de Petróleo.

**Tabela 4.** Propriedades físico-químicas do óleo cru e biodiesel de nabo forrageiro, com métodos aplicados e limites da Agência Nacional de Petróleo (ANP)

Propriedades	Óleo cru	Biodiesel	ANP	Método
Acidez (mg KOH g <sup>-1</sup> )	3,84	1,15	<0,5	ASTM D664
Índice de Iodo (g I <sub>2</sub> 100 g <sup>-1</sup> )	110	112	130	EN 14111
Resíduo de Carbono (m.%)	0,4	0,02	<0,05	ASTM D4530
Conteúdo de Enxofre (m.%)	0,002	0,002	<0,005	ASTM D5453
Viscosidade a 40 °C (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	37,77	4,87	3,0-6,0	ASTM D7042-04
Densidade a 20 °C (kg m <sup>3</sup> )	913	877	850-900	ASTM D7042-04

Fonte: Ávila & Sodré (2012); Aricetti *et al*, (2009).

A torta, oriunda da extração mecânica do óleo contido no grão, é de elevado teor de proteína bruta e importante valor energético (Wilhelm *et al*, 2006; Mello *et al*, 2008). Foram observados valores médios de 25,5% de proteína bruta na torta do nabo forrageiro, constituindo a fração majoritária da torta de nabo forrageiro (Amaral *et al*, 2004). Este valor é considerado elevado, e classifica essa torta para utilização em dietas animais devido ao seu potencial como alimento proteico. O amido foi a porção mais significativa da fração glicídica (Souza *et al*, 2009; Neiva Júnior *et al*, 2007; Van Cleef, 2008). A extração lipídica gera resíduos ricos em polissacarídeos como celulose, hemiceluloses e amido, e estes podem ser utilizados para a produção de etanol pela rota da hidrólise (Math, 2010). Para cada tonelada de óleo extraído, pode-se obter até 150 L de etanol (Macedo *et al*, 2014).

### 2.3 Palha do Nabo Forrageiro

O nabo forrageiro apresenta alta produção de fitomassa, cerca de 40 a 60 t ha (Santos *et al*, 2013) (Crusciol *et al*, 2005; EMBRAPA, 2017; Denardin, 2006). Quando utiliza como planta de cobertura vegetal, dependendo da interação entre a espécie utilizada, a época de semeadura, corte, regime de chuvas, temperatura, composição química e energética da palha, a disponibilização de reservas de nutrientes contidos na palha na superfície do solo pode ser rápida e intensa ou lenta e gradual (Rosolem *et al*, 2003; Primavesi *et al*, 2002). A produtividade de massa seca da parte aérea do nabo forrageiro é em média de 3.000 kg ha (Santos *et al*, 2013) e esse valor pode variar entre 2.000 e 6.000 kg ha (Santos *et al*, 2013) de massa seca no estágio de floração mesmo em áreas sem adubação (Derpsch & Calegari, 1992; Darolt, 1998).

Na massa seca da parte aérea do nabo, 60 dias após a emergência, no florescimento, foram determinados os teores de nutrientes: 29,6, 1,9, 39,0, 21,5 e 9,5 g kg (Santos *et al*, 2013), respectivamente, de N, P, K, Ca e Mg. Comparando estes com valores de outras espécies, seus teores de P, K, Ca e Mg conferiram ao nabo forrageiro destaque como cultura cicladora de nutrientes (Calegari, 1990). O mesmo

autor encontrou, na massa seca do nabo forrageiro, concentrações de 26,8, 1,7, 28,0, 15,4 e 7,6 g kg (Santos *et al*, 2013) de N, P, K, Ca e Mg, respectivamente.

Assim como a palha da cana-de-açúcar, a palha do nabo forrageiro tem a microfibrila celulósica em sua composição, que é formada pelos polímeros celulose e hemiceluloses, além da macromolécula lignina, e constituem a estrutura recalcitrante da biomassa. Ainda, a palha da cana-de-açúcar apresenta potencial para geração de calor, eletricidade, e é uma das matérias-primas em destaque para a produção de etanol de segunda geração. Devido à composição semelhante, a palha de nabo forrageiro é considerada uma matéria-prima potencial para conversão em produtos de biorrefinaria (Santos *et al*, 2012).

### 3. PROCESSOS DE BIORREFINARIA

O conceito de biorrefinaria, uma unidade industrial onde ocorrem os processos de conversão, surgiu no intuito de aproveitar integralmente a biomassa, e este é considerado um dos caminhos mais promissores para o futuro industrial. Objetivando a substituição, mesmo que gradativamente dos combustíveis fósseis por fontes renováveis, a biorrefinaria objetiva converter a biomassa em bioquímicos, biomateriais, bioenergia e biocombustíveis de forma sustentável. São utilizadas tecnologias que empregam processos químicos, termoquímicos e bioquímicos (Figura 7) (Santos *et al*, 2013).

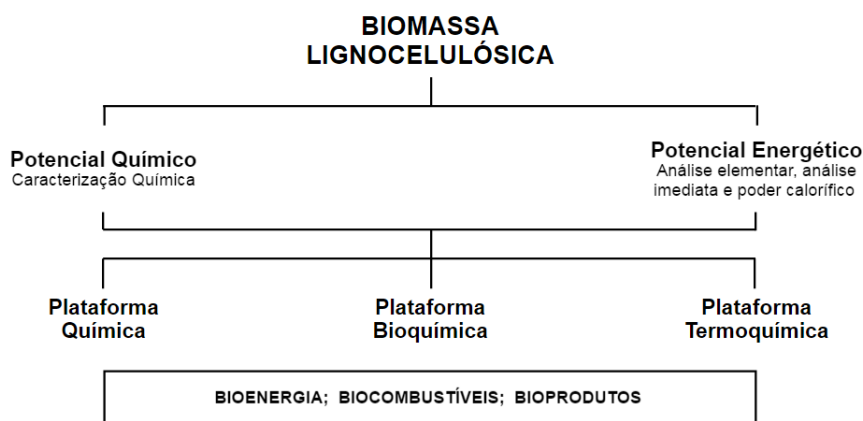


Figura 7. Esquematização do conceito de biorrefinaria.

#### 3.1 Plataforma Química

A rota química consiste de processos químicos que são fundamentados unicamente em reações químicas de formação ou rompimento, e o processo mais frequente é a síntese orgânica. Catalisadores são utilizados com o intuito de reduzir o tempo de reação, e também de aumentar o rendimento do produto desejado. Processos desenvolvidos pela indústria química e petrolífera têm sido adaptados em processos de biorrefinaria (Santos *et al*, 2013). A hidrólise ácida é um processo bem conhecido, e foi utilizado por Loaiza *et al*. (2017) em amostras de madeira de *Leucaena leucocephala*. A reação ocorreu a temperaturas entre 130 e 170 °C e com variações na concentração de ácido sulfúrico, e foi observado que até 89,73% das hemiceluloses foram extraídas (Loaiza *et al* 2017).

### **3.2 Plataforma Termoquímica**

Nesta rota estão incluídos processos que envolvem transferência de calor e transformações físicas, como os processos de combustão, liquefação, gaseificação e pirólise. O calor gerado pela combustão vaporiza a água, e o vapor move turbinas para a produção de bioeletricidade. A gaseificação gera gás de síntese (*syngas*), composto principalmente por monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H<sub>2</sub>), que pode ser usado na síntese orgânica de várias moléculas que podem substituir os petroquímicos (Santos *et al*, 2013). Singh *et al*. (2016) destacou o elevado potencial dos processos termoquímicos para a conversão de bioprodutos. Combustão, gaseificação e pirólise são exemplos de processos e serão discutidos mais detalhadamente nas próximas seções. Dentre os parâmetros estudados, verificou-se que a pirólise da lignina é um processo complexo e que ocorre em uma série de reações, acontece em uma ampla faixa de temperaturas, e tem como característica variada distribuição de energia de ativação. Ainda, o mecanismo de reação para pirólise da palha do arroz pode ser cineticamente caracterizado por duas reações sucessivas (Singh *et al*, 2016).

### **3.3 Plataforma Bioquímica**

A característica principal desta rota é o uso de microrganismos em seus processos. A digestão anaeróbia é utilizada na produção de biogás e biofertilizantes. Na aceleração das reações metabólicas, a catálise enzimática é de grande contribuição. Outro exemplo é a fermentação, uma das etapas mais importantes no processo de produção do etanol de segunda geração e outros produtos químicos, como álcoois e ácidos orgânicos (Santos *et al*, 2013). Processos bioquímicos foram destacados por Saxena *et al*, (2009) especialmente a produção de hidrogênio a partir de processos fermentativos, fotossintéticos e reações de monóxido de carbono e vapor de água (WGSR), onde a bactéria *Rubrivivax gelatinosus* realiza a conversão em temperatura ambiente e pressão atmosférica. Também foram destacados os processos de produção de etanol a partir de melão, matéria-prima lignocelulósica e amido, onde diversos processos bioquímicos são envolvidos: hidrólise enzimática utilizando principalmente um coquetel de celulases, seguida de fermentação e recuperação.

## **4. POTENCIAL DO NABO FORRAGEIRO EM PROCESSOS DE BIORREFINARIA**

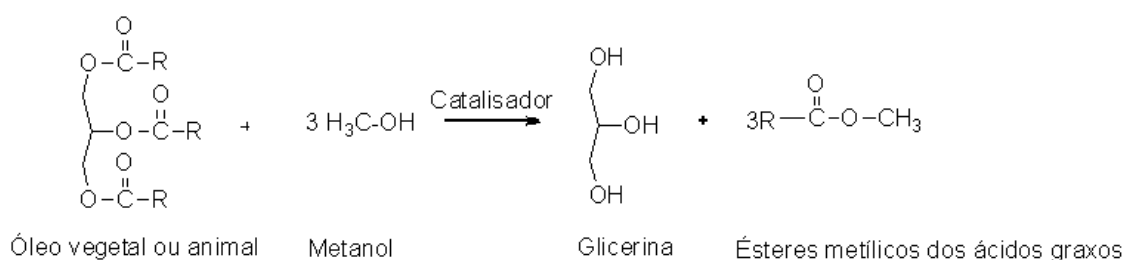
O nabo forrageiro é uma cultura que apresenta grande potencial para ser integralmente aproveitada dentro de conceito de biorrefinaria. Comumente, o produto mais obtido atualmente é o biodiesel, mas vários outros processos podem ser aplicados. Cada parte da planta pode ser utilizada para obtenção de diferentes produtos.

### **4.1 Aproveitamento do Óleo**

Extraído das sementes através de ações mecânicas e químicas, o óleo pode ser utilizado para a produção de biodiesel através dos processos de transesterificação ou craqueamento, conforme descrito a seguir.

#### 4.1.1 Transesterificação

A transesterificação é um processo químico cujos produtos são a glicerina e o biodiesel, uma mistura de ésteres etílicos e metílicos (Figura 8). Consiste na reação entre um éster, como os óleos vegetais, e um álcool na presença de um catalisador, o qual pode ser ácido, básico, enzimático ou heterogêneo (Ribeiro *et al.*, 2011). As características físico-químicas do biodiesel são similares ao diesel. Sendo assim, o biodiesel pode ser usado em motores de combustão interna e outras aplicações semelhantes (ANEEL, 2017).

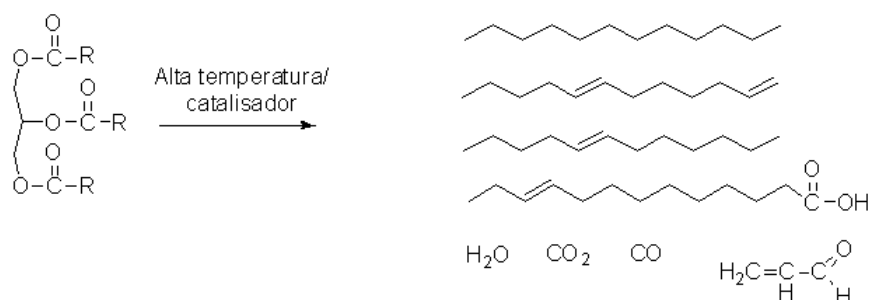


**Figura 8.** Reação de transesterificação

Uma reação de transesterificação do óleo do nabo forrageiro, segundo Damaceno *et al.* (2010), pode ser realizada por catálise homogênea em meio básico, em temperaturas de até 70 °C, a diferentes razões molares de óleo e álcool, e com tempo de reação variado de acordo com a temperatura. Quanto mais elevada a temperatura, menor o tempo de reação (Damaceno, 2012).

#### 4.1.2 Craqueamento

Assim como a transesterificação, o processo de craqueamento do óleo também tem o biodiesel como um dos produtos finais, além de pequenas quantidades de gasolina e querosene. Consiste na clivagem das moléculas de óleo e gordura, e é uma reação feita sob temperaturas elevadas, com ou sem o auxílio de um catalisador (Figura 9). Pela semelhança do produto formado ao diesel de petróleo, este pode ser usado em motores de combustão interna com ignição por compressão (Lora & Venturini, 2012).



**Figura 9.** Reação de craqueamento

Conforme estudos de Gonzalez *et al.* (2003), óleos vegetais iniciam os processos de degradação e polimerização a 300 °C, e é a 400 °C que ocorre o craqueamento térmico. Os produtos geralmente são ácidos e não possuem enxofre. O rendimento teórico máximo é de aproximadamente 85% em produtos líquidos (Gonzalez *et al.*, 2000).

## **4.2 Aproveitamento da Palha, Sílqua e Torta Residual**

A palha e a sílqua são considerados resíduos agrícolas, enquanto a torta é um resíduo industrial do processo de extração do óleo. Conforme estudos conduzidos por Mathioudakis *et al.* sobre bioenergia de segunda geração, a eficiência de conversão e os impactos variam de acordo com a matéria-prima. Em comparação com as culturas estudadas, para a produção de etanol de segunda geração a partir da palha, sílqua e torta, são necessárias às etapas de pré-processamento, pré-tratamento, hidrólise e fermentação, respectivamente. Pode-se obter biogás pelo processo de digestão anaeróbia. Gases para síntese, aplicação em motores de combustão interna, geração de energia térmica, e uso em turbinas são obtidos pelo processo de gaseificação. Da combustão direta obtém-se energia térmica, enquanto na cogeração os produtos (energia térmica e elétrica) são obtidos simultaneamente. Na liquefação, os produtos são o bio-óleo e hidrocarbonetos. No processo de pirólise pode-se obter bio-óleo e biochar (Santos *et al.*, 2012; Mathioudakis *et al.*, 2017).

### *4.2.1 Pré-tratamento*

Neste processo, que pode ser físico, químico, biológico ou combinado, ocorrem limpezas, operações mecânicas e físicas, ajustes de granulometria, e outras ações que objetivam a facilitação da conversão da celulose e hemiceluloses, polímeros que não podem ser fermentados, em monossacarídeos. Para cada tipo de biomassa e produto desejado existe um pré-tratamento adequado (Tabela 5) (Santos *et al.*, 2013; Lora & Venturini, 2012).

**Tabela 5.** Efeitos dos diferentes pré-tratamentos na biomassa lignocelulósica (Santos *et al*, 2013)

Pré-tratamento		Características composicionais			Vantagens	Desvantagens
		Celulose	Hemiceluloses	Lignina		
<b>Físico</b>	Moinho de bolas	Intensiva diminuição da cristalinidade	Não remove	Não remove	Redução da cristalinidade	Alto consumo de energia
<b>Químico</b>	Ácido diluído	Pouca despolimerização	80-100% de remoção	Pouca remoção	Condições médias, alta produção de xilose	Difícil recuperação do ácido, corrosivo e custo elevado
	Hidróxido de sódio	Inchamento significativo	Considerável solubilidade	Considerável solubilização, >50%	Remoção efetiva de ésteres	Reagente caro
	ARP	Menor que <5% de despolimerização	~50% de solubilidade	~70% de solubilização	Efetiva deslignificação	Reagente caro
	Hidróxido de cálcio	Pouca despolimerização	Significativa solubilização	Solubilização parcial (~40%)	Efetiva remoção de lignina e acetil, baixo custo	Menor efetividade devido a pouca solubilidade da cal
	Ozonólise	Não foi observada despolimerização	Pequena solubilização	Solubilização acima de 70%	Efetiva deslignificação em condições suaves	Caro, necessidade de mais ozônio
	Organosolve	Considerável inchamento	Significativa, quase completa	Significativo, pode ser quase completa	Alta produção de xilose, efetiva deslignificação	Recuperação de solvente cara
<b>Biológico</b>	Biológico	20-30% de despolimerização	Acima de 80% de solubilização	~40% de deslignificação	Baixo requerimento de energia, efetiva deslignificação	Perda de celulose, baixa taxa de hidrólise
<b>Combinado</b>	Explosão a vapor	Pouca despolimerização	80-100% de remoção	Pouca remoção, mas ocorre mudança da estrutura	Energia eficiente, nenhum custo de reciclagem	Degradação da xilana como produto inibitório
	AFEX	Diminuição do grau de cristalinidade	Acima de 60% de solubilidade	10-20% de solubilização	Menor perda de xilanas, não formação de inibidores	Recuperação de amônia, não é efetivo para alta concentração de lignina

O pré-tratamento hidrotérmico foi utilizado por Santos *et al.* (2013) com a palha da cana-de-açúcar, colocada em um reator com agitador e termômetro, juntamente com água. Após passar pelo processo a alta pressão e temperatura, licor negro e palha são retirados do reator. Para obtenção de etanol de segunda geração, depois de lavada e seca, a palha passa pelo processo de hidrólise (Santos *et al.*, 2014).

#### 4.2.2 Hidrólise

A hidrólise é a dissociação dos polissacarídeos presentes na biomassa lignocelulósica em açúcares fermentescíveis. Dentre os processos da produção de etanol de segunda geração, este é o com mais limitações tecnológicas e maiores desafios de viabilidade econômica. São utilizados métodos químicos e enzimáticos. No entanto, a hidrólise enzimática é o mais utilizado, por apresentar os maiores rendimentos. Existe grande expectativa de melhorias devido ao significativo número de pesquisas relacionadas ao assunto, porém o custo operacional é mais expressivo (Lora & Venturini, 2012).

A hidrólise enzimática do bagaço da cana-de-açúcar pré-tratado, por exemplo, foi realizada por Rabelo (2007) utilizando-se água destilada e determinadas concentrações de celulase e  $\beta$ -glicosidase, onde tanto o pH quanto a temperatura são ajustados para o valor ótimo da enzima. Após o tempo de reação, que pode variar de três a 72 h, o produto é fervido para desativação das enzimas (Rabelo, 2007).

#### 4.2.3 Fermentação

A fermentação dos açúcares fermentescíveis acontece sob condições livres de oxigênio e na presença de microorganismos, principalmente fungos e bactérias. Métodos para fermentação de açúcares de C<sub>6</sub>, como a glicose e a frutose, são vastamente conhecidos há milhares de anos, enquanto os mecanismos de fermentação de açúcares de C<sub>5</sub>, como a L-arabinose e a D-xilose, têm se tornado de interesse recentemente. A ação dos microorganismos é bem específica. Assim, a determinação do organismo biológico a ser utilizado depende dos açúcares a seres fermentados, e quanto mais diversos forem os açúcares componentes, mais complexa é a administração dos microorganismos durante o processo. Além disso, dependendo das propriedades cinéticas dos microorganismos, tipo de hidrolisado lignocelulósico e aspectos econômicos, a fermentação pode ser feita em batelada, em batelada alimentada, ou fermentação contínua (Lora & Venturini, 2012; ANEEL, 2017).

A *Saccharomyces cerevisiae* é a levedura mais utilizada para fermentação alcoólica e apresenta os melhores rendimentos. Grãos de *kefir* foram estudados por Dornelles e Rodrigues (2006) como opção de agente fermentador para a produção de etanol. São constituídos por lactobacilos e leveduras, utilizados há muito para produção de um fermentado a base de leite, e diversas pesquisas na área tem sido desenvolvidas (Dornelles & Rodrigues, 2006).

#### 4.2.4 Digestão Anaeróbia

A digestão anaeróbia é a decomposição do material orgânico através da ação de microorganismos. O produto final é biogás, composto majoritariamente por dióxido de carbono e metano, e o efluente que é

gerado no processo pode ser empregado como fertilizante. O procedimento é simples, acontece na ausência de ar, e ocorre na natureza com a maioria dos compostos orgânicos. Essa forma de aproveitamento de resíduos industriais, esterco animal e outros dejetos orgânicos pode ser realizada em ambiente umido e aquecido como os biodigestores (Lora & Venturini, 2012; ANEEL, 2017).

Além da aplicação para geração de energia, Silva *et al.* (2012) estudaram a utilização de produtos da digestão anaeróbia como fertilizantes agrícolas. Afluentes compostos por esgoto gerado tanto por humanos quanto suínos podem ser misturados e utilizados em biodigestores anaeróbios, produzindo efluentes ricos em nitrogênio, fósforo e uma série de micronutrientes, importantes para o desenvolvimento das plantas (Silva *et al.*, 2012).

#### 4.2.5 Gaseificação

A conversão de combustíveis sólidos ou líquidos em gasosos é conhecida como gaseificação. O processo emprega vapor quente e oxigênio ou ar em quantidades teóricas para combustão mínima. O gás pode ser aplicado na queima em motores de combustão interna, turbinas para geração de energia elétrica ou mecânica, geração de calor, ou como matéria para síntese de outros produtos, como combustíveis líquidos e outros produtos químicos por meio da síntese química catalítica. Uma das misturas produzidas mais conhecidas é o *syngas*, produto usado na síntese de hidrocarbonetos, rico em hidrogênio e monóxido de carbono. É um processo complicado, e o cuidado com a limpeza dos gases é essencial (Lora & Venturini, 2012; ANEEL, 2017).

Segundo Eichler *et al.*, (2015) ocorrem basicamente quatro processos nos gaseificadores para produção de biometanol. São elas a secagem, pirólise, combustão e gaseificação (redução). Nesta última etapa ocorrem diversas reações endotérmicas que formam o gás de síntese, e é de interesse que H<sub>2</sub> e CO sejam os compostos em maior proporção na composição final. O gás passa por um processo de limpeza, reforma dos hidrocarbonetos, ajuste da razão H<sub>2</sub>/CO, remoção de CO<sub>2</sub> e o processo de síntese do biometanol, que pode ser feito em fase líquida ou gasosa (Eichler, 2015).

#### 4.2.6 Combustão direta

A combustão direta consiste em transformar energia química em calor através de reações com o oxigênio fornecido. É um processo prático, porém de baixa eficiência. A umidade e a baixa densidade de combustíveis como a palha e outros resíduos dificultam seu transporte e armazenamento. Fogões, fornos e caldeiras são as principais aplicações de finalidade energética para este processo (Lora & Venturini, 2012; ANEEL, 2017).

Ainda, de acordo com Barros *et al.*, (2004) a combustão direta é uma tecnologia que pode ser aplicada em motores Stirling, de combustão externa, onde não há contato dos gases de trabalho com os gases provenientes da combustão (Barros *et al.*, 2004).



#### 4.2.7 Cogeração

Utilizando uma mesma matéria-prima, o processo de cogeração gera, simultaneamente, energia térmica e mecânica. A principal aplicação da energia térmica é como fonte de calor em diversos processos industriais, enquanto a energia mecânica normalmente é aproveitada para geração de energia elétrica. As indústrias sucroenergéticas são pioneiras no setor de cogeração, e isso é um dos fatores que vêm permitindo a sustentabilidade energética do setor (Lora & Venturini, 2012; ANEEL, 2017).

A tecnologia de produção de energia elétrica por cogeração é bastante difundida, e Cordebella *et al.* (2006) estudaram os custos relacionados à aplicação de biogás nesse tipo de sistema. Considerando que a eficiência do sistema varia entre 30 e 38%, e dependendo da tarifa da concessionária de energia elétrica, é possível implementar um sistema com um prazo de retorno de quatro anos (Cordebella *et al.*, 2006).

#### 4.2.8 Liquefação

É a transformação em produtos líquidos, e pode ser feita de forma direta (atmosfera redutora de hidrogênio ou mistura de hidrogênio e monóxido de carbono) ou indireta (a partir do *syngas*). O processo ocorre a elevadas pressões e temperaturas. Após a trituração da biomassa, está é misturada a um solvente, formando suspensão. Normalmente a reação não dura mais que algumas horas, podendo-se usar um catalisador, é de altas conversões (Carvalho *et al.*, 2016).

A liquefação hidrotérmica é um processo comum para aproveitamento de microalgas. O bio-óleo foi obtido por Couto (2016) utilizando-se catalisadores homogêneos ou heterogêneos. As reações ocorrem entre 250 e 374 °C, a pressões entre 100 e 221 bar, e podem ocorrer em um período de apenas 10 minutos (Couto, 2016).

#### 4.2.9 Pirólise

É um processo endotérmico de degradação termoquímica na ausência de ar que acontece quando calor é aplicado a uma substância ou material, e as frações sólida, líquida e gasosa são obtidas como produtos. Para o aproveitamento de resíduos agroindustriais, normalmente é necessária a sua compactação, transformando-os em pellets e briquetes. Carvão, alcatrão e ácido pirolenhoso são exemplos dos produtos obtidos na pirólise. Fatores como temperatura, granulometria e fluxo de fluido de trabalho são parâmetros que interferem no desempenho do processo. Geralmente a densidade energética do produto final é o dobro da do material de origem (Lora & Venturini, 2012; Cortez & Lora, 2007).

Experimentos utilizando a torta do nabo forrageiro foram realizados por Silvestre (2016) em um reator rotativo tubular para a condensação do bio-óleo, à temperatura de 500 °C, considerada ideal para maximização da produção de bio-óleo, e mantido no reator por 30 minutos. Após a extração e purificação, foi feita a caracterização, e as propriedades demonstram que o produto possui potencial para ser utilizado tanto como combustível quanto na produção de energia e produtos químicos (Silvestre, 2016).

## 5. CONCLUSÃO

Finalmente, apesar de ser bastante utilizado na rotação de culturas e adubação verde, o nabo forrageiro apresenta um grande potencial em processo de biorrefinaria. O uso desta biomassa como matéria-prima em biorrefinarias possibilita o aproveitamento integral a partir do uso de diferentes processos, obtendo diversos produtos, tais como biocombustíveis, bioenergia e biomateriais. Além da viabilidade da produção em função da tolerância em climas frios e secos, a cultura do nabo forrageiro também tem contribuído para a diminuição do êxodo rural e redução dos gases causadores do efeito estufa.

## REFERÊNCIAS

- Abdalla, A.L.; Silva Filho, J. C.; Godoi, A. R.; Carmo, C. A.; Eduardo, J. L. P. *Revista Brasileira de Zootecnia*, 2008, 37, 260.
- Agência Nacional de Energia Elétrica: <http://www.aneel.gov.br>, acessada em Maio de 2017.
- Amaral, A. S.; Anghinoni, I.; Deschamps, F. C.; *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 2004, 28, 115.
- Aricetti, J. A.; Tubino, M.; Maciel, A. J. S.; Lopes, O.; Resumos da 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Fortaleza, Brasil, 2009.
- Ávila, R. N. De A.; Sodré, J. R.; *Industrial Crops and Products* (2012), <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.01.007>.
- Barros, R. W.; Aradas, M. E. C.; Cobas, V. R. M. et al.; *Anais do 5o Encontro de Energia no Meio Rural*, Campinas, Brasil, 2004.
- Bastos, F. A., Aricetti, J. A., Tubino, M. Resumos da 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, São Paulo, Brasil, 2011.
- Bilich, F. and Silva, R.; *Anais do XXXVII Simpósio Brasileiro de Pesquisa Operacional*, Goiânia, Brasil, 2006.
- BNDES; CGEE; *Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável*, 1ª ed, BNDES: Rio de Janeiro, 2008.
- Brasil, Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária: [http://livraria.sct.embrapa.br/liv\\_resumos/pdf/00076260.pdf](http://livraria.sct.embrapa.br/liv_resumos/pdf/00076260.pdf), acessada em Maio de 2017.
- Brasil, Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fb123vn002wx5eo0sawqe38tspej q.html>, acessado em Abril de 2017.
- Brasil, Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária; *Teores de Hemiceluloses, Celulose e Lignina em Plantas de Cobertura com potencial para Sistema Plantio Direto no Cerrado. Boletim de Desenvolvimento e Pesquisa*, Distrito Federal: Embrapa, 2010.
- Calegari, A. *Sustentabilidade sim. Encontro de Plantio Direto no Cerrado*, Mato Grosso do Sul, Brasil, 2001.
- Calegari, A.; *Ata e resumos da II Reunião Centro-sul de adubação verde e rotação de culturas*. Londrina, Brasil, 1990.
- Carvalho, P. S. C.; Farinas, C. S.; Badino Junior, A. C.; *Anais da VIII Jornada Científica – Embrapa*, São Carlos, Brasil, 2016.
- Cerbio; *Technical Report on Vegetable Oils and Biodiesel Characterization*, Instituto de Tecnologia do Paraná: Curitiba, 2007.
- Chendynski, L. T.; Angilleli, K. G. Ferreira, B. A. D.; Rodrigues, C. H. F. Borsato. D.; *Revista Brasileira de Energias Renováveis* 2014, 3, 307.
- Corbett, D. B., Kohan, N., Machado, G., Jing, C., Nagardeolekar, A., Bujanovic, B.; *Energies*, 2015, 8, 9640.
- Cordebella, A.; Souza, S. N. M.; Souza, J.; Koheler, A. C.; *Anais do 6o Encontro de Energia no Meio Rural*, Campinas, Brasil, 2006.
- Cortez, L.A.B.; *Em Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para Produtividade Sustentabilidade*. Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 2010.
- Cortez, L.A.B.; Lora, E.E.S. *Tecnologias de Conversão Energética da Biomassa*, 2ª ed, Unicamp: Campinas, 2007.
- Couto, E. A.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Viçosa, Brasil, 2016.

- Crusciol, C.A.C., Cottica, R. L.; Lima, E. do V.; Andreotti, M.; Moro, E.; Marcon, E. Pesquisa Agropecuária Brasileira, 2005, 40, 161.
- Damaceno, D. D. S.; Resumos apresentados no XII Salão de Iniciação Científica da UFRGS, Porto Alegre, Brasil, 2012.
- Dambiski, L. Tese de Mestrado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil, 2007.
- Darolt, M.R.; Plantio direto: pequena propriedade sustentável. Iapar: Londrina, 1998.
- Denardin, R. B. N. Panzera, C. M.; Wildner, L. P.; Tofollo, K. A.; Schneider, A.; Pele, M.; Berwanger, A. L.; Revista Brasileira de Agroecologia, 2006, 1, 1505.
- Derpsch, R.; Calegari, A.; Guia de Plantas para Adubação Verde de Inverno, IAPAR: Londrina, 1985.
- Derpsch, R.; Calegari, A.; Plantas para adubação verde de inverno. Instituto Agrônomo do Paraná: Londrina, 1992.
- Dornelles, A. S.; Rodrigues, S.; Revista Ciência Agronômica 2006, 27, 386.
- Eichler, P., Santos, F., Toledo, M., Zerbin, P., Schmitz, G., Alves, C., Ries, L., Gomes, F.; Quim. Nova, 2015, 38, 828.
- Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A.; Quim. Nova 2005, 28, 19.
- Furlani, C. E.; Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista, Brasil, 2000.
- Gonzalez, W.A.; Nunes, P.P.; Ferreira, M.S.; Martins, E.P.; Reguera, F.M.; Pastura, N.M.R.; 3º Encontro de Energia no Meio Rural, Campinas, Brasil, 2000.
- Hernani, L. C.; Endres, V. C.; Pitol, C.; Salton, J. C.; Em Adubos verdes de outono/inverno no Mato Grosso do Sul. V.4, EMBRAPA-CPAO: Dourados, 1995.
- Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J.; Manual de Biodiesel. Edgard Blucher: São Paulo, 2006.
- Loaiza, J.M.; López, F.; García, M.T.; García, J.C.; Díaz, M.J.; Biomass valorization by using a sequence of acid hydrolysis and pyrolysis processes. Application to Leucaena Leucocephala. Fuel (2017), <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.135>.
- Lora, E. E. S.; Venturini, O. J.; Biocombustíveis, Interciência: Rio de Janeiro, 2012.
- Mabee, W.E., Mcfarlane, P.N., Saddler, J.N.; Biomass and Bioenergy, 2011, 35, 4519.
- Macedo A. L., Santos R. S., Langbhen R. K, Silva R. G. C., Silva A. A., Santos H. T. L., Lauar T., Ferreira C. A., Pantoja L. A., Santos A. S.; XX Congresso brasileiro de engenharia química, Florianópolis, Brasil, 2014.
- Maity, S. K.; Renewable and Sustainable Energy Reviews 2015, 43, 1427.
- Math, M. C. K., S. P.; Energy for Sustainable Development, 2010, V14, pg 339.
- Mathioudakisa, V.; Gerbens-Leenesb, P.W.; Van der Meerc, T.H.; Hoekstrad, A.Y.; Journal of Cleaner Production (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.032>.
- Medeiros, M. A. O.; Monografia, Universidade Federal do Rio Grande Do Norte, Brasil, 2004.
- Mello, D. F.; Franzolin, R.; Fernandes, A. L. B.; Franco, V. M.; Alves, T. C.; Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal, 2008, 9, 45.
- Neiva Júnior, A.P. Van Cleef, E.H.C.B.; Congresso da rede brasileira de tecnologia do biodiesel, Brasília, Brasil, 2007.
- Nery, M. C.; Tese de Doutorado, Universidade Federal de Lavras, Brasil, 2008.
- Pereira, P.P. Tese de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil, 2012.
- Peres, J. R. R.; Freitas J. R. E.; Gazzoni, D. L.; Revista de Política Agrícola 2005, 14, 31.
- Phitsuwan, P., Sakka, K., Ratanakhanokchai, K.; Biomass and Bioenergy, 2013, 58, 390.
- Primavesi, O.; Primavesi, A.C.; Armelin, M.J.A.; Revista de Agricultura, 2002, 77, 89.
- Rabelo, S. C.; Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2007.
- Ribeiro, B. D.; Castro, A. M. D.; Coelho, M. A. Z.; Freire, D. M. G.; Enzyme Research 2011, 2011.
- Roscoe, R.; Richetti, A.; Maranhão, E.; Revista de Política Agrícola, 2007, 16, 48.
- Rosolem, C.A.; Calonego, J.C.; Foloni, J.S.S.; Revista Brasileira de Ciência do Solo, 2003, 27, 355.
- Santos, F. A. Queiroz; J. H., Colodette, J. L.; Manfredi, M.; Queiroz, M. E. L. R.; Caldas, C. S.; Soares, F. E. F.; Quim. Nova 2014, 37, 56.
- Santos, F.A., Queiróz, J. H., Colodette, J. L., Fernandes, S. A., Guimarães, V. M., Rezende, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. Quim. Nova, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.
- Saxena, R. C.; Adhikari, D. K.; Goyal, H. B.; Renewable and Sustainable Energy Reviews (2009), <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.07.011>.

- Silva, A. R. B.; Silva, T. R. B.; Silva, M. L. L.; Vianna, J. F.; Martinez, M. M.; Vianas, L. H.; Silva, R. F. II Congresso brasileiro de plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel, Varginha, Brasil, 2005.
- Silva, W. T. L.; Novaes, A. P.; Kuroki, V.; Martelli, L. F. A.; Magnoni Júnior, L.; Quim Nova 2012, pg35.
- Silvestre, W. P.; Dissertação de Mestrado, Universidade de Caxias do Sul, Brasil, 2016.
- Singh, R., Krishna, B. B., Mishra, G., Kumar, J., & Bhaskar, T.; Renewable Energy (2016), <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.03.023>.
- Sluszz, T.; Machado, J.A.D. Anais do 6. Encontro de Energia no Meio Rural, Fortaleza, Brasil, 2006.
- Souza, A.D.V. de; Fávaro, S.P.; Ítavo, L.C.V.; Roscoe, R. Caracterização química de sementes e tortas de pinhão-mansão, nabo-forrageiro e crambe. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v.44, p.1328-1335, 2009.
- Souza, C. D. R. D., Chaar, J. D. S., Souza, R. C. R., Jeffreys, M. F., Souza, K. D. S. D., Costa, E. J. C., Santos, J. C. D.; Acta Amazonica 2009, 39, 383.
- Van Cleef, E. H. C. B.; Tese de Mestrado, Universidade Federal de Lavras, 2008.
- Wang, Y.P.; Tang, J. S.; Chu, C. Q. Tian, J.,; Industrial Crops and Products, 2000, 12, 47.
- Wilhelm, H. M.; Domingos, A. K.; Ramos, L. P.; Congresso da rede brasileira de tecnologia do biodiesel, Brasília, Brasil, 2006.
- Yang, S. T.; El-Ensashy, H.; Thongchul, N.; Bioprocessing Technologies in Biorefinery for Sustainable Production of Fuels, Chemicals, and Polymers, John Wiley & Sons.: New York, 2013.