

## POTENCIAL DO ÓLEO DE NABO FORRAGEIRO: EXTRAÇÃO E PRODUÇÃO DE ÉSTERES

### POTENTIAL OF RADISH OIL: EXTRACTION AND PRODUCTION OF ESTERS

Natália **Stevanato**<sup>1</sup>, Bruna Tais Ferreira de **Mello**<sup>2</sup>, Thainara Bovo **Massa**<sup>3</sup>, Camila da **Silva**<sup>4\*</sup>

<sup>1</sup> Doutoranda pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá.

<sup>2</sup> Doutora pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá.

<sup>3</sup> Mestranda pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá.

<sup>4</sup> Professora associada da Universidade Estadual de Maringá - DTC (Departamento de Tecnologia). Professora permanente do PEQ/UEM (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química).

\* Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Tecnologia. Av. Ângelo Moreira da Fonseca, 1800 - Zona VII, Umuarama/PR, Brasil. CEP 87506370. E-mail: camiladasilva.eq@gmail.com

Submetido em: 23/04/2019; Aceito em: 20/03/2020.

#### RESUMO

A aplicação de matérias-primas não comestíveis para a produção de biodiesel é uma alternativa para redução de custos, devido ao menor custo comparado à oleaginosas comestíveis, e possível esgotamento de alimentos. Por esta razão, a produção de biodiesel a partir do óleo das sementes de nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.) é interessante. A extração de óleo e a produção de ésteres são tecnologias que necessitam de aprimoramento no sentido de garantir a viabilidade da produção de biodiesel, possibilitando reduzir insumos e gastos energéticos na cadeia produtiva. Diante disto, o objetivo deste trabalho foi a revisar a potencialidade do óleo das sementes de nabo forrageiro para a produção de biodiesel e de tecnologias de intensificação de processos, que permitem simultaneamente o aumento de produtividade e a minimização de custos operacionais. Para tanto, foi realizado uma pesquisa bibliográfica de artigos que podem ser agrupados em quatro categorias: óleos vegetais destinados à produção de biodiesel, óleo das sementes de nabo forrageiro, tecnologias de extração de óleos vegetais e tecnologias de produção de biodiesel. O óleo das sementes de nabo forrageiro possui características favoráveis para aplicação na síntese de biodiesel, como elevado teor de óleo e composição adequada em ácidos graxos. Com o ajuste adequado das variáveis operacionais, a extração assistida por ultrassom (EAU) e extração por líquido pressurizado (ELP) podem fornecer elevado rendimento em óleo. A transesterificação é um método eficiente para obtenção de biodiesel com propriedades comparáveis ao diesel. Esta técnica pode se tornar mais viável a partir da modificação via *in situ*, que reduz etapas do processo.



**Palavras-chaves:** Biodiesel. Nabo forrageiro. Óleos não comestíveis.

## ABSTRACT

The application of non-edible raw materials for biodiesel production constitutes an alternative to cost reduction due to lower costs when compared to edible oilseeds, and possible food depletion. For this reason, the production of biodiesel from radish (*Raphanus sativus* L.) seed oil has become an interesting option. Oil extraction and ester production are technologies that require improvement to ensure the viability of biodiesel production, enabling the reduction of energy inputs and expenses in the production chain. Therefore, the objective of the present study was to review the potential of radish oil for biodiesel production and process intensification technologies, which simultaneously increase productivity and minimize operating costs. To that end, a bibliographic search of scientific articles was conducted, in which the following four categories were established: vegetable oils for biodiesel production, oil from radish seeds, technologies for the extraction of vegetable oils, and technologies for the production of biodiesel. Radish seed oil presents favorable characteristics for application in biodiesel synthesis, such as high oil content and adequate fatty acid composition. Suitable adjustments of operational variables, ultrasound-assisted extraction (UAE), and pressurized liquid extraction (PLE) can provide high oil yields. Transesterification showed to be an efficient method for obtaining biodiesel with properties comparable to diesel. This technique can become more viable with modifications *in situ*, reducing steps in the process.

**Keywords:** Biodiesel. Non-edible oils. Radish.

## INTRODUÇÃO

A exploração dos combustíveis fósseis é responsável pela emissão de CO<sub>2</sub>, além de uma variedade de poluentes do ar, como material particulado e óxidos de nitrogênio, considerados perigosos tanto para a saúde humana como para o meio ambiente. Nas últimas décadas, a concentração desses poluentes na atmosfera tem aumentado consideravelmente e proporcional à evolução industrial e ao crescimento populacional (NICOLETTI *et al.*, 2015; GUTIÉRREZ-ANTONIO *et al.*, 2017).

A pesquisa científica dos biocombustíveis é conduzida por sua potencialidade na redução da exploração dos recursos fósseis e das emissões de gases de efeito estufa na atmosfera, a fim de garantir a segurança energética e a preservação ambiental (AZADI *et al.*, 2017). O biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos sintetizados a partir de óleos vegetais, gorduras animais ou outros materiais constituídos principalmente por triglicerídeos (KNOTHE; RAZON, 2017), que se destaca como biocombustível alternativo devido a sua característica renovável e menos agressiva ao meio ambiente.

A viabilidade econômica é um dos principais desafios encontrados na produção de biodiesel. Algumas alternativas que permitem superar este obstáculo são o desenvolvimento de tecnologias de intensificação de processos,

que combinam alta produtividade e menor custo operacional, e redução do custo da matéria-prima, a qual é a responsável pela maior despesa do custo total da cadeia produtiva (GEBREMARIAM; MARCHETTI, 2018).

Apesar da diversidade de matérias-primas potenciais existentes, como óleo residual de cozinha, óleos não comestíveis e óleo de microalgas (ATABANI *et al.*, 2013), os óleos vegetais comestíveis são as matérias-primas mais aplicadas na obtenção de biodiesel, o que tem levantado alguns questionamentos relacionado ao alto custo e a segurança alimentar a longo período, principalmente em países em desenvolvimento (BALAT, 2011; NAYLOR; HIGGINS, 2018). A escolha da matéria-prima para a produção de biodiesel envolve de vários fatores como clima, terra, necessidades agrônômicas tais como utilização fertilizantes e agrotóxicos, produtividade, teor de óleo e características adequadas do mesmo (CREMONEZ *et al.*, 2015). Por outro lado, óleos vegetais não comestíveis são considerados matérias-primas seguras quanto ao abastecimento alimentar, já que não há competitividade com a agricultura (VERMA; SHARMA, 2016).

Neste contexto, este estudo abordou o potencial do uso do óleo de nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.) como matéria-prima não comestível para produção de biodiesel, incluindo técnicas de intensificação de processos e a influência das condições operacionais no rendimento em óleo. Além disso, será discutida a possibilidade da produção de ésteres etílicos a partir da transesterificação via reação *in situ* com catálise enzimática.

## METODOLOGIA

Este estudo de revisão foi desenvolvido a partir do levantamento bibliográfico em artigos científicos disponibilizados nas plataformas Google Acadêmico, Science Direct, PubMed e Wiley Online Library. Para localizar os artigos foram utilizadas as seguintes palavras-chave: biodiesel, óleos não comestíveis, óleo de nabo forrageiro, técnicas de extração de óleo, extração assistida por ultrassom, extração por líquido pressurizado, técnicas de transesterificação. Foram incluídos artigos originais que abordaram temas relevantes ao presente estudo, preferencialmente indexados no ano de 2009 a 2020.

## DESENVOLVIMENTO

### Biodiesel

Os biocombustíveis são produtos químicos capazes de gerar energia, produzidos por processos biológicos ou a partir da biomassa, como o etanol, biodiesel e biogás (RODIONOVA *et al.*, 2017). A biomassa é todo material orgânico derivado diretamente ou indiretamente de organismos, que pode ser utilizado para geração de energia e outras aplicações como material absorvente na água ou no solo, catalisador e estabilizante de solo (IBRAHIM; KAMARUDIN; MINGGU, 2014; VOLOSHIN *et al.*, 2016; MOAYEDI *et al.*, 2019).

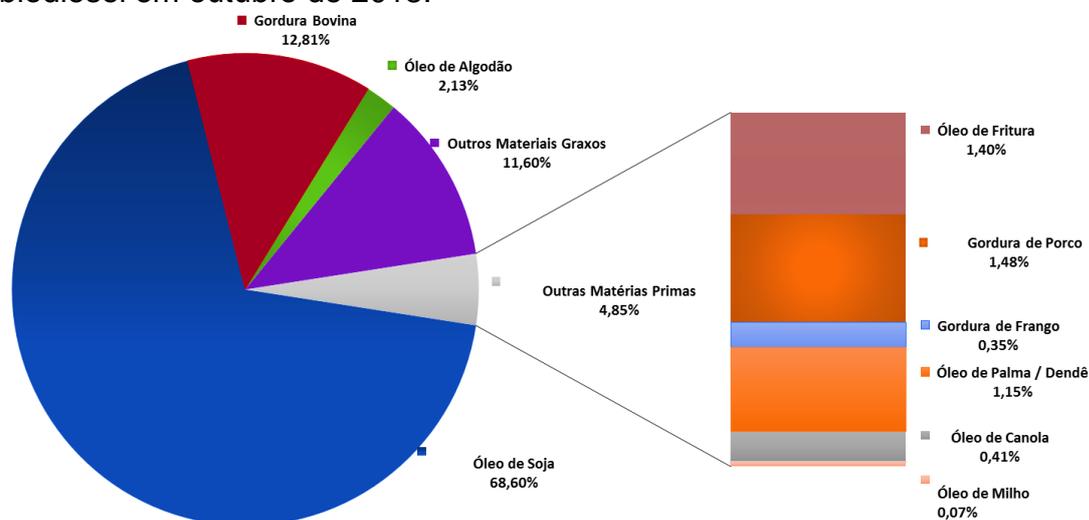
Como alternativa aos combustíveis fósseis, os biocombustíveis são tidos como potenciais fornecedores de energia, uma vez que possuem caráter renovável e reduzem emissões de poluentes (NIGAM; SINGH, 2011). Além

disso, são considerados mais promissores a curto prazo, visto que estão no mercado a mais tempo que outros combustíveis como gás natural e hidrogênio (WIESENTHAL *et al.*, 2009; VOLOSHIN *et al.*, 2016). Porém, o seu uso expandido ainda requer desenvolvimento tecnológico para reduzir os custos de produção e emissão de gases de efeito estufa e aumentar a viabilidade econômica (GAURAV *et al.*, 2017).

O biodiesel, como um dos combustíveis alternativos ao diesel, é considerado ecológico devido às suas propriedades como biodegradabilidade, renovabilidade e não toxicidade. Comparado ao diesel, sua combustão não produz enxofre, dióxido de carbono líquido, compostos aromáticos e produz quantidades reduzidas de gases à base de carbono, ao longo de todo seu ciclo de vida (ATABANI *et al.*, 2012; CHUAH *et al.*, 2017).

Desde 2005, o Brasil tem recebido incentivo para a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira com o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). Desde então, com a Lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005, o país passou a cumprir metas de adição de biodiesel ao óleo diesel, estando atualmente em 8% de biodiesel, de acordo com a Lei nº 13.263, de março de 2016, (OLIVEIRA; COELHO, 2017; ANP, 2018). Apesar deste apoio, o Brasil enfrenta dificuldades em relação ao alto custo do biodiesel, principalmente devido a predominância da soja como matéria-prima principal, como mostra a Figura 1.

**Figura 1** - Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel em outubro de 2018.



Fonte: ANP (2018).

### Óleos vegetais

Os óleos vegetais, que podem ser usados como matéria-prima para a produção de biodiesel, são diversos e dependem da disponibilidade das oleaginosas cultivadas de cada região (ISSARIYAKUL; DALAI, 2014). É o caso da colza e do girassol na Europa, a palma em países tropicais, como a Malásia, e a soja nos EUA e no Brasil (MOSER, 2009).

O principal componente do óleo vegetal é o triacilglicerol (TAG), molécula composta por três ésteres de ácidos graxos ligados a uma molécula de glicerol

(ISSARIYAKUL; DALAI, 2014). Os óleos vegetais diferem entre si, principalmente, pela composição em ácidos graxos, como mostra a Tabela 1. A composição de ácidos graxos da matéria-prima é de suma importância, uma vez que tem influência sobre a qualidade do biodiesel como número de cetano, calor de combustão, fluxo a frio, estabilidade oxidativa, viscosidade e lubrificação. As características estruturais de uma molécula de ácido graxo que influenciam a qualidade do biocombustível são o comprimento e ramificação da cadeia e o grau de saturação (KNOTHE, 2005). Ramos *et al.* (2009) correlacionaram a composição de ácidos graxos de vários óleos vegetais com a qualidade do biodiesel sintetizado e verificaram que os índices de cetano e iodo estão associados com a presença de componentes poliinsaturados, e que o aumento destes diminui a estabilidade oxidativa do biodiesel.

**Tabela 1** - Composição de ácidos graxos de óleos vegetais utilizados na produção de biodiesel.

| Ácidos Graxos (%)       | Óleos vegetais |          |        |       |         |       |
|-------------------------|----------------|----------|--------|-------|---------|-------|
|                         | Soja           | Girassol | Canola | Palma | Algodão | Colza |
| Láurico (C12:0)         | -              | -        | -      | 0,1   | -       | -     |
| Mirístico (C14:0)       | -              | 0,1      | -      | 0,9   | -       | -     |
| Palmitico (C16:0)       | 13,09          | 7,9      | 4,34   | 46,0  | 23,7    | 4,60  |
| Palmitoleico (C16:1)    | -              | 0,1      | -      | -     | -       | 0,28  |
| Esteárico (C18:0)       | 4,37           | 6,4      | 1,80   | 5,0   | 2,5     | 1,32  |
| Oléico (C18:1)          | 19,32          | 21,6     | 62,27  | 38,1  | 15,4    | 61,53 |
| Linoleico (C18:2)       | 57,06          | 61,8     | 18,94  | 9,5   | 55,1    | 20,45 |
| Linolênico (C18:3)      | 6,16           | 0,1      | 8,00   | 0,3   | -       | 9,85  |
| Araquídico (C20:0)      | -              | -        | -      | -     | -       | 0,46  |
| Gadoleico (C20:1)       | -              | -        | -      | -     | -       | 0,98  |
| Eicosadienóico (C20:2)  | -              | -        | -      | -     | -       | <0,1  |
| Eicosatrienóico (C20:3) | -              | -        | -      | -     | -       | 0,21  |
| Referência*             | [1]            | [2]      | [3]    | [4]   | [5]     | [6]   |

**Fonte:** \*[1] Rodrigues, Cardozo-Filho e Silva (2017); [2] Nimet *et al.* (2011); [3] Sánchez *et al.* (2017); [4] Jesus *et al.* (2013); [5] Taghvaei *et al.* (2014); [6] Perrier *et al.* (2017).

A composição em ácidos graxos é um dos principais fatores que afetam a estabilidade oxidativa de óleos. A peroxidação lipídica ocorre quando um átomo de hidrogênio é removido de um grupo metileno de um ácido graxo insaturado por um radical livre, acarretando em uma reação em cadeia a qual leva a formação de peróxidos lipídicos (BENZIE, 1996). Os ácidos graxos insaturados são altamente suscetíveis a reações de peroxidação, devido ao ataque de

radicais livres às duplas ligações. Desta forma, quanto mais insaturações, menor será a estabilidade oxidativa (SZTERK *et al.*, 2010; METHEREL; STARK, 2016).

Componentes presentes em menores quantidades também podem contribuir na qualidade e estabilidade, como: esteróis (colesterol em gorduras animais e fitosteróis em óleos vegetais) e tocoferóis (SHAHIDI; ZHONG, 2010). Esses compostos, presentes na maioria dos óleos vegetais são conhecidos devido às suas propriedades antioxidantes e sua ação contra a peroxidação lipídica e, portanto, auxílio na estabilidade oxidativa de óleos vegetais e/ ou biodiesel foi sugerida na literatura (WANG; HICKS; MOREAU, 2002; TABEE *et al.*, 2008; SERRANO; MARTÍNEZ; ARACIL, 2013; HASSANIEN *et al.*, 2014).

### **Óleos vegetais comestíveis**

Alguns óleos vegetais são amplamente usados nas indústrias de alimentos e, por isso, seus preços são altos (STAMENKOVIC; VELICKOVIC; VELJKOVIC, 2011). O alto custo do biodiesel sintetizado a partir de óleos vegetais comestíveis é um obstáculo à sua comercialização, que se deve em grande parte pelo elevado valor da matéria-prima, que representa cerca de 75% do custo total da produção do biodiesel. Assim, optar por matéria-prima menos dispendiosa é essencial para reduzir os custos de produção do biodiesel (PIMENTEL *et al.*, 2009; DEMIRBAS, 2011; ATABANI *et al.*, 2012). Além disso, há preocupações com conflitos no uso da terra, água, energia e outros recursos ambientais para a produção de alimentos e biocombustíveis, visto que ambos dependem dos mesmos recursos para a produção (PIMENTEL *et al.*, 2009). Os óleos vegetais comestíveis são a principal matéria-prima lipídica para produção de biodiesel. A tendência do aumento da demanda de biodiesel e a crescente da população mundial têm causado preocupações relacionadas ao esgotamento de alimentos e a produtividade agrícola (BANKOVIC-ILIC; STAMENKOVIC; VELJKOVIC, 2012; WASIAK, 2017).

Para reduzir a dependência de matérias-primas comestíveis e do alto custo associado para a produção de biodiesel, fontes alternativas não comestíveis estão sendo pesquisadas (BANKOVIC-ILIC; STAMENKOVIC; VELJKOVIC, 2012; ASHRAFUL *et al.*, 2014). O uso destes óleos pode superar dificuldades como competição alimentar, questões ambientais e econômicas referentes às matérias-primas comestíveis (ATABANI *et al.*, 2013). As matérias-primas que atendem os critérios como baixo custo, alto teor de óleo, insumos agrícolas baixos, composição favorável de ácidos graxos, produção em baixas temporadas de culturas de *commodities* tradicionais ou em terras indesejáveis, têm atraído atenção como alternativa promissora à matérias-primas alimentares (MOSER *et al.*, 2009).

### **Óleos não comestíveis**

A disponibilidade de óleos comestíveis é escassa em alguns países em desenvolvimento e, portanto, o custo dessas matérias-primas é alto, já que grande parte da quantidade destes óleos é destinada à alimentação. Com isso, utilizar matérias-primas não comestíveis é mais viável para produção de biodiesel (KARMAKAR; KARMAKAR; MUKHERJEE, 2010). Dentro as plantas não comestíveis que possuem potencial para utilizarem na produção de biodiesel pode-se destacar o pinhão manso (DENG *et al.*, 2011), mamona (DIAS *et al.*,

2013), crambe (MELLO *et al.*, 2019), mahua (BASKAR *et al.*, 2017), *Pongamia pinnata* (KUMAR; KUMAR; CHANDRASHEKAR, 2013) e nabo forrageiro (CHAMMOUN; GELLER; DAS, 2013).

### Óleo de sementes de nabo forrageiro

O nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.) é uma planta oleaginosa que pertence à família Brassicaceae, utilizada na rotação de culturas devido à sua capacidade de reciclar nutrientes. É considerada resistente à pragas e doenças, tolerante a baixas temperaturas, possui poucas necessidades agrônômicas e baixo custo de plantio (CRUSCIOL *et al.*, 2005; DOMINGOS *et al.*, 2008; ÁVILA; SODRÉ, 2012).

O teor de óleo das sementes de nabo forrageiro é relativamente alto (~35%) (SILVA *et al.*, 2017), sendo superior aos teores relatados para a soja (SOUZA *et al.*, 2009; RODRIGUES; CARDOZO-FILHO; SILVA, 2017). A Tabela 2 apresenta os principais ácidos graxos que fazem parte da composição do óleo de nabo forrageiro. A elevada concentração de ácido oléico (C18:1) e ácido erúxico (C22:1) é uma vantagem em termos de estabilidade à oxidação, baixa degradação e polimerização (ÁVILLA; SODRÉ, 2012; PULLEN; SAEED, 2012). O ácido erúxico está presente em elevadas concentrações e a ingestão deste ácido graxo acarreta em efeitos tóxicos à saúde, sendo que o efeito mais comum é a lipidose miocárdica, ou seja, acumulação de triacilglicerídeos no miocárdio (WEST *et al.*, 2002). Desta forma, óleos com elevados teores deste ácido graxo são considerados não comestíveis e tem preferência na aplicação para produção de biocombustíveis (JONG *et al.*, 2016).

Diferenças na composição em ácidos graxos do óleo das sementes de nabo forrageiro encontrados na literatura podem ser atribuídas ao tempo de colheita das sementes, período de armazenamento do óleo, condições de extração do óleo e solventes diferentes (JOLAYEMI; TOKATLI; OZEN, 2016).

**Tabela 2** - Composição de ácidos graxos do óleo de nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.).

| Ácido graxo (%)     | Referências* |      |       |       |
|---------------------|--------------|------|-------|-------|
|                     | [1]          | [2]  | [3]   | [4]   |
| Palmítico (C16:0)   | 5,67         | 7,0  | 6,13  | 5,06  |
| Estearico (C18:0)   | 2,23         | 3,6  | 1,68  | 2,3   |
| Oléico (C18:1)      | 34,53        | 27,9 | 23,87 | 34,06 |
| Linoleico (C18:2)   | 17,78        | 7,6  | 13,46 | 14,75 |
| Linolênico (C18:3)  | 12,46        | 4,6  | 10,34 | 11,31 |
| Araquídico (C20:0)  | 0,97         | 2,2  | 0,68  | -     |
| Gadoleico (C20:1)   | 9,99         | 11,2 | 8,58  | 8,10  |
| Erúxico (C22:1)     | 16,37        | 33,3 | 31,76 | 24,41 |
| Lignocérico (C24:0) | -            | 0,6  | 0,61  | -     |
| Nervônico (C24:1)   | -            | 2,0  | 1,26  | -     |

**Fonte:** \*[1] Domingos *et al.* (2008); [2] Valle *et al.* (2010); [3] Chammoun, Geller e Das (2013); [4] Silva *et al.* (2017).

O óleo das sementes de nabo forrageiro apresenta saturação em torno de 10%, monoinsaturação de 67% e poliinsaturação em cerca de 23%. O óleo de soja possui características semelhantes, diferindo-se na monoinsaturação (24%) e poliinsaturação (60%). A composição altamente monoinsaturada deste óleo confere um equilíbrio entre as propriedades de fluxo a frio (ponto de fluidez, de névoa e de entupimento) e a estabilidade oxidativa, que são características desejáveis para síntese de biodiesel (CHAMMOUN; GELLER; DAS, 2013). O índice de iodo do óleo nabo forrageiro é menor do que os valores relatados para os óleos de soja e girassol, devido a composição insaturada da cadeia carbônica (RAMOS *et al.*, 2009; CHAMMOUN; GELLER; DAS, 2013). Outras características interessantes deste óleo são o poder calorífico superior ao óleo de soja e de girassol e o alto ponto de fulgor, o que o torna mais seguro em relação ao transporte e armazenamento (CREMONEZ *et al.*, 2013).

Ávila e Sodré (2012) investigaram as características físico-químicas do óleo bruto e biodiesel das sementes de nabo forrageiro. Os resultados obtidos mostraram que o biodiesel pode atender às especificações nacionais e internacionais das propriedades físico-químicas, à exceção do teor de acidez, cujo valor foi acima das especificações. Entretanto, Soares *et al.* (2010) determinaram valores de acidez dos ésteres obtidos da mesma matéria-prima conforme o padrão estabelecido pela agência nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis (ANP), o que permite a produção de biodiesel com baixa concentração de ácidos graxos livres.

### **Tecnologias de extração de óleos vegetais**

O processo de extração de óleo visa principalmente a obtenção de máximo rendimento sem interferir nas propriedades do composto e extrair o mínimo de compostos indesejáveis. Os métodos convencionais de extração de óleos possuem algumas limitações como o longo período requerido, riscos ambientais e à saúde, além de possíveis alterações nas características do óleo extraído. Dessa forma, a demanda por tecnologias alternativas de extração está se tornando cada vez maior, visto à necessidade de processos mais ecológicos, que não utilizem produtos químicos tóxicos, eficientes, que resultem em elevados rendimentos e óleos de alta qualidade (TIWARI, 2015; KOUBAA *et al.*, 2016). Com isso, várias técnicas alternativas de extração têm sido investigadas, como a extração assistida por ultrassom (EAU) (MENEZES RODRIGUES *et al.*, 2016; KHOEI; CHEKIN, 2016; SICAIÉ *et al.*, 2016; CHANIOTI; TZIA, 2017) e a extração por líquido pressurizado (ELP) (CONTE *et al.*, 2016; COLIVET *et al.*, 2016; RODRIGUES; CARDOZO-FILHO; SILVA, 2017; TRENTINI *et al.*, 2017).

### **Extração assistida por ultrassom**

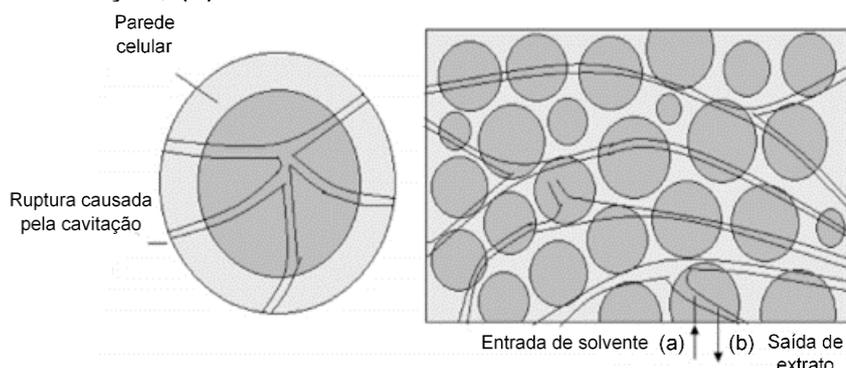
Ultrassom refere-se à ondas sonoras com frequência acima da faixa audível (> 20kHz). Quando uma grande pressão negativa é aplicado em um líquido, as forças intermoleculares são rompidas e pequenas cavidades ou microbolhas cheias de gás são formadas. O crescimento e colapso destas microbolhas constituem no fenômeno de cavitação acústica. A implosão das bolhas de cavitação causa um impacto na superfície da matriz sólida submersa no solvente, o que ocasiona a ruptura dessa superfície. Este dano aumenta a turbulência, a penetração do solvente na matriz vegetal e a causa a liberação do

conteúdo intracelular, como mostra a Figura 2 (CRAVOTTO; CINTAS, 2006; CHANDRAPALA *et al.*, 2012).

Os efeitos da cavitação acústica também causam alterações morfológicas no tecido vegetal, como desintegração, rupturas e amolecimento dos tecidos foliares e das paredes celulares e aumento da porosidade e permeabilidade, o que facilita a passagem do solvente através da matriz vegetal, aumenta a área de contato sólido-solvente e as taxas de transferência de massa (SHIRSATH; SONOWANE; GOGATE, 2012; XU *et al.*, 2014; SERESHTI; HEIDARI; SAMADI, 2014).

A EAU é uma tecnologia baseada em princípios sustentáveis, aplicada amplamente em processos de extração de componentes vegetais. A aplicação desta técnica permite a extração rápida de produtos naturais, substituindo operações que levariam horas com técnicas convencionais como Soxhlet e maceração. A EAU apresenta também alta reprodutibilidade, menor consumo de solvente e facilidade de manipulação (CHEMAT; ZIIL-e; KHAN, 2011; CHEMAT *et al.*, 2017).

**Figura 2** - Mecanismo de ruptura da parede celular (a) quebra da parede célula devido à cavitação; (b) difusão de solvente na estrutura celular.



**Fonte:** Shirsath, Sonowane e Gogate (2012), adaptado.

Na extração de óleo de colza, Perrier *et al.* (2017) reportaram que a EAU proporcionou um aumento no rendimento em óleo em torno de 30% utilizando o etanol e isopropanol e de 15% com *n*-hexano, que se deve a estrutura celular danificada causada pelo tratamento. Menezes Rodrigues *et al.* (2016) relataram um incremento de 40% na obtenção de óleo de macaúba utilizando a mesma técnica de extração com etanol e isopropanol como solventes.

Mohammadpour *et al.* (2019) compararam a EAU e a extração Soxhlet do óleo das sementes de *Moringa peregrina* utilizando *n*-hexano como solvente. O rendimento em óleo máximo obtido por EAU foi de ~53% em apenas 26 min de extração, o qual foi 10% maior comparado a extração Soxhlet realizada em 11 h de processo. A mesma comparação foi realizada por Zhang *et al.* (2019) para o óleo das sementes de mamão, o que resultou em rendimentos em óleo de ~32% e 25% para a EAU e Soxhlet, respectivamente. Além disso, o óleo das sementes de mamão obtido pela EAU apresentou boa estabilidade oxidativa

### Extração por líquido pressurizado

A extração por líquido pressurizado (ELP) é uma técnica menos danosa à natureza, que utiliza elevadas condições de temperatura e pressão, que são responsáveis por manterem o solvente no estado líquido mesmo acima do seu ponto de ebulição à pressão atmosférica (TURNER; WALDEBÄCK, 2010).

O transporte do solvente e analito através da matriz vegetal é influenciado pelas propriedades físico-químicas do solvente, juntamente com vários parâmetros de extração do processo (VAZQUEZ-ROING; PICÓ, 2015). A temperatura é um dos fatores mais críticos que influenciam na técnica ELP. No geral, o emprego de altas temperaturas melhora a eficiência de extração, diminui a tensão superficial e a viscosidade do solvente e melhora a taxa de difusão. Porém, a extração de componentes indesejáveis e a degradação de compostos são fatores que devem ser considerados (MUSTAFA; TURNER, 2011; VAZQUEZ-ROING; PICÓ, 2015).

Os principais fatores que garantem a eficiência da extração com solvente pressurizado são os efeitos de solubilidade e transferência de massa e o rompimento do equilíbrio superficial (MUSTAFA; TURNER, 2011; RICHTER *et al.*, 1996). Comparado com técnicas tradicionais, a ELP é mais rápida e consome menores quantidades de solvente (TURNER; WALDEBÄCK, 2010; VAZQUEZ-ROING; PICÓ, 2015).

Para extrair o óleo das sementes de chia, Castejón, Luna e Señoráns (2017) realizaram a ELP utilizando diferentes solventes e temperaturas e reportaram as condições ótimas com acetato de etila ou *n*-hexano foram à 90 °C em 10 minutos de tempo de extração estática, obtendo rendimento em óleo de até 30,93%.

Trentini *et al.* (2017) estudaram a extração pressurizada do óleo da polpa de macaúba e relataram que o melhor rendimento obtido para o método ELP representou ~76,7% e ~77,6% do método de Soxhlet para o etanol e o isopropanol, respectivamente, em menor tempo de extração (62 min).

Oliveira *et al.* (2019) investigaram a ELP do óleo de amêndoas de babaçu utilizando solventes verdes. Esta técnica removeu 92,4% e 88,7% em relação ao rendimento em óleo obtido por Soxhlet quando foi utilizado o isopropanol e etanol como solventes, respectivamente. Mello *et al.* (2019) reportaram que a ELP do óleo de crambe, também considerado um óleo não comestível, utilizando metil acetato como solvente proporcionou um rendimento em óleo até 15,86% (180 °C e 100 bar) maior comparado a extração Soxhlet empregando o mesmo solvente.

### Técnicas aplicadas na obtenção do óleo de sementes de nabo forrageiro

Dentre os métodos empregados na extração do óleo das sementes de nabo forrageiro, os mais relatados entre os estudos são a prensagem mecânica (SOUZA *et al.*, 2009; VALLE *et al.*, 2009; VALLE *et al.*, 2010; SOARES *et al.*, 2010; CHAMMOUN; GELLER; DAS, 2013; BASSO *et al.*, 2014) e extração por Soxhlet, utilizando *n*-hexano como solvente (SHAH *et al.*, 2013; OLIVEIRA *et al.*, 2015). Essas técnicas convencionais possuem limitações quanto à sua aplicação, como a baixa eficiência de extração das prensas mecânicas e alta toxicidade do associada ao uso de *n*-hexano (ATABANI *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2014).

Zhang, Zhou e Fu (2016) extraíram o óleo das sementes de *Raphanus sativus* L. com CO<sub>2</sub> supercrítico e investigaram a influência das variáveis de processo (pressão, temperatura, tempo e vazão de CO<sub>2</sub>) na extração do óleo. Os resultados mostraram um rendimento em óleo máximo de 36,62 %, obtido a 35 MPa, 45°C, vazão de CO<sub>2</sub> de 0,45 kg min<sup>-1</sup> e tempo de extração de 80 min.

Ao avaliar a eficiência da EAU utilizando o metil acetato como solvente, na obtenção do óleo de sementes de nabo forrageiro, Silva *et al.* (2017) determinaram um rendimento em óleo máximo de 30,39%, obtido após 90 min de extração, à 60 °C e proporção de solvente e sementes de 10 mL g<sup>-1</sup>.

Silva e Silva (2016) extraíram o óleo de sementes de nabo forrageiro a baixa pressão em agitador orbital e obtiveram um rendimento em óleo de ~32%, o que representa 93,3% do rendimento obtido pelo método convencional Soxhlet, porém com tempo de extração e volume de solvente menores.

Stevanato e Silva (2019) otimizaram a EAU do óleo das sementes de nabo forrageiro utilizando etanol como solvente e obtiveram rendimento em óleo máximo (25,19%) nas seguintes condições: temperatura de 60 °C, razão solvente: sementes de 12 mL g<sup>-1</sup> e tempo de 60 min. A técnica investigada atingiu ~89% do rendimento da técnica convencional (Soxhlet) reduzindo o tempo de extração e volume de solvente em 87,5% e 60%, respectivamente.

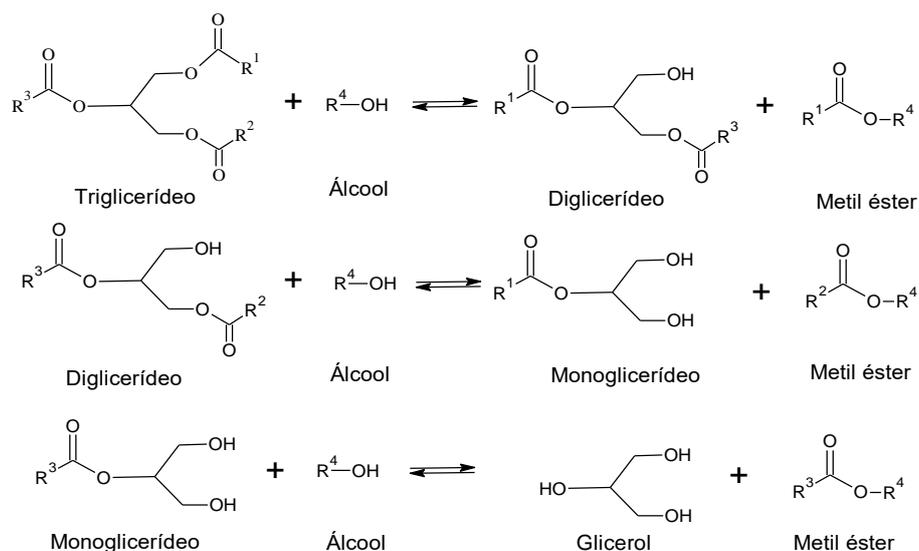
Zhao, Ren e Ma (2016) avaliaram a eficiência de diferentes técnicas de extração na obtenção do óleo das sementes de nabo forrageiro sendo as extrações realizadas com *n*-hexano, CO<sub>2</sub> supercrítico e propano em condições pressurizadas, as quais resultaram em rendimento em óleo de 27,17%, 24,10% e 33,69%, respectivamente.

### **Técnicas de produção de biodiesel**

A via de produção de ésteres depende de fatores como o teor de ácidos graxos livres (AGL), tipo de álcool, tipo de catalisador e sua concentração, tempo e temperatura de reação (VERMA; SHARMA, 2016). O principal motivo para não usar os óleos vegetais diretamente no motor é a elevada viscosidade cinemática e portanto este parâmetro deve ser ajustado através da conversão em biodiesel para torná-los aplicáveis (VERMA; SHARMA, 2016; KNOTHE; RAZON, 2017;). Os óleos vegetais podem ser convertidos em biodiesel por vários processos, são eles: craqueamento térmico (ou pirólise), microemulsão e transesterificação. Com exceção da microemulsão, estes métodos se baseiam na modificação da estrutura química triacilglicerídeos presentes nos óleos vegetais (TABATABAEI *et al.*, 2019). Dentre estes, a transesterificação é o método mais utilizado e que apresenta melhor eficiência para redução da alta viscosidade do óleo e obtenção de propriedades de combustível comparáveis ao diesel (BANKOVIC-ILIC; STAMENKOVIC; VELJKOVIC, 2012).

### **Produção de ésteres alquílicos por transesterificação**

A transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais consistem basicamente na reação de triglicerídeos de cadeia longa com um álcool de cadeia curta, resultando na formação de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos como produto principal, e glicerol como subproduto (SHAHID; JAMAL, 2011; ATABANI *et al.*, 2012; KNOTHE; RAZON, 2017), como mostra a Figura 3.

**Figura 3** - Etapas da reação de transesterificação.

**Fonte:** os autores.

Shah *et al.* (2013) realizaram a transesterificação por agitação do óleo das sementes de nabo forrageiro utilizando uma solução de metanol e KOH e relataram que os ésteres produzidos atenderam os padrões das normas internacionais para biodiesel ASTM D6751 (American Society for Testing and Materials) e EN 14214 (norma europeia) quanto a viscosidade cinemática, lubrificidade, valor ácido e valor de iodo. Resultados semelhantes também foram obtidos por Chamoun, Geller e Das (2013) na obtenção de ésteres metílicos a partir da transesterificação do óleo das sementes de nabo forrageiro.

Junior *et al.* (2019) avaliaram o potencial do óleo de nabo forrageiro como matéria-prima para produção de biodiesel por transesterificação utilizando etanol e catalisador heterogêneo ( $K_2CO_3$ / Sepiolita). Os autores obtiveram rendimento máximo de biodiesel de 99,9% após 4 horas de reação à 70 °C e com 2% de catalisador. Além disso, a qualidade do biodiesel estava de acordo com as especificações ASTM e EN.

Valle *et al.* (2010) investigaram a transesterificação não catalítica do óleo das sementes de nabo forrageiro com álcoois supercríticos (metanol e etanol) e obtiveram rendimento em ésteres etílicos de ~97% utilizando temperatura de 317 °C e tempo de 22 a 27 min.

### Processos de transesterificação *in situ*

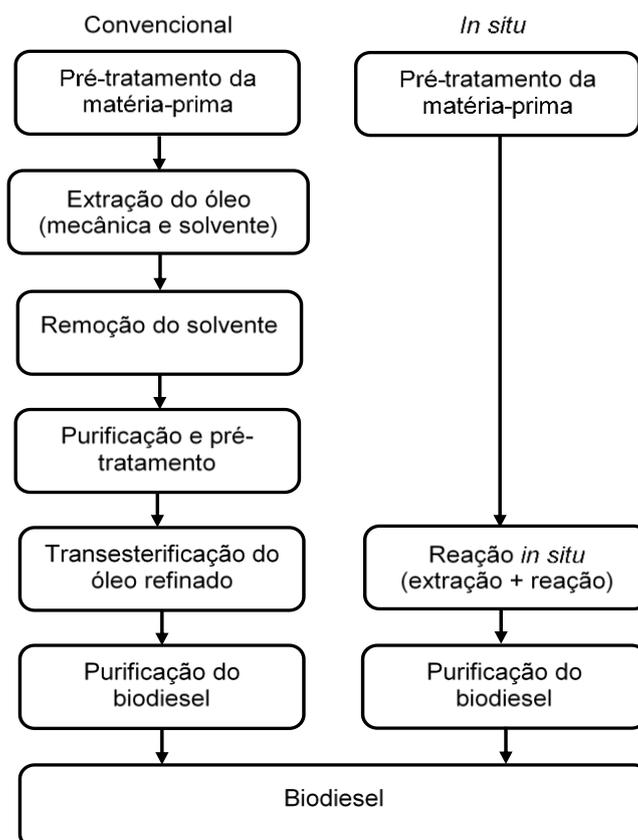
A modificação no processo de transesterificação convencional é uma forma de abordagem para a redução dos custos de produção do biodiesel. A reação *in situ* envolve a extração e transesterificação simultânea do óleo, ou seja, o álcool desempenha a função de solvente e reagente em uma única etapa. Esta técnica elimina as etapas de extração do óleo da matéria-prima, evaporação do solvente, degomagem e refino do óleo e reduz a necessidade de solvente, como mostra a Figura 4, tornando o processo mais viável em termos de fatores econômicos e tecnológicos. Entretanto, maiores quantidades de álcool são necessárias comparada à transesterificação convencional, o que torna o processo mais dispendioso (BANKOVIC-ILIC; STAMENKOVIC; VELJKOVIC,

2012; SKORUPSKAITE; MAKAREVICIENCE; GUMBYTE, 2016). Além disso, a reação *in situ* tolera um certo nível de água presente no meio reacional comparado ao método convencional, o que permite a aplicação de matérias-primas com certo grau de impurezas (WAHLEN; WILLIS; SEEFELDT, 2011). A utilização do etanol permite a substituição de produtos tóxicos como o *n*-hexano na etapa de extração de óleo e o metanol como reagente de transesterificação no processo produção de biodiesel convencional.

Stevanato e Silva (2019) investigaram a influência do ultrassom na transesterificação *in situ* via catálise enzimática do óleo das sementes de nabo forrageiro utilizando etanol. Os autores reportaram que a aplicação da irradiação por ultrassom, nas mesmas condições de reação, resultou no aumento do rendimento em ésteres etílicos de 1,7 para 6,8 g/ 100 g de sementes.

Tuntiwiwattanapun *et al.* (2017) avaliaram a transesterificação *in situ* do óleo de borra de café utilizando metanol e catalisador alcalino e obtiveram um rendimento máximo de biodiesel de 77% após 3 h utilizando uma temperatura de 50 °C. Koutsouki *et al.* (2016) investigaram a transesterificação *in situ* do óleo de colza e relataram rendimentos em ésteres etílicos de 80,6% e 37,0% para a via de produção utilizando ultrassom (24 kHz) e agitação mecânica (600 rpm, 60 °C), respectivamente, após 120 min de reação, utilizando 7,5% de NaOH e razão molar de metanol e óleo de 400:1

**Figura 4** - Comparação entre as principais etapas de processamento da transesterificação convencional e *in situ*.



Fonte: Go *et al.* (2016), adaptado

Ginting *et al.* (2012) investigaram a obtenção de biodiesel por meio da reação *in situ* do óleo de pinhão manso com etanol e diferentes catalisadores alcalinos (NaOH, KOH e CH<sub>3</sub>ONa). O rendimento máximo obtido foi de 99,98% de ésteres etílicos utilizando 2% em peso de CH<sub>3</sub>ONa, temperatura de 30°C e tempo reacional de 2 h. O biodiesel produzido foi caracterizado e os parâmetros de ponto de fulgor, viscosidade, valor ácido e glicerina total atenderam às especificações da ASTM D 6751-07a. Martinez-Silveira *et al.* (2019) otimizaram a reação *in situ* para obtenção de biodiesel a partir de óleo microbiano e as condições ótimas para o rendimento máximo em ésteres foram: razão metanol para biomassa de 60:1, temperatura de 70 °C, e tempo de 3 h. Estas condições operacionais resultaram no aumento de 123% do rendimento comparado ao método convencional.

Em suma, o biodiesel pode ser produzido a partir de grande variedade de óleos vegetais, entretanto a predominância na utilização de culturas comestíveis, como a soja, para esta finalidade pode afetar futuramente a produção agrícola. A aplicação de matérias-primas não comestíveis na síntese de biodiesel destampa preocupações acerca da competição com recursos necessários à produção de alimentos (ATABANI *et al.*, 2013). Entretanto, além da seleção de uma matéria-prima adequada, a capacidade de extração de óleo, bem como a qualidade do óleo removido são fatores que devem ser avaliados previamente à síntese de biodiesel (SINGH *et al.*, 2020).

A aplicação de tecnologias eficientes de extração de óleos correspondem à menores custos de produção de biodiesel e, portanto, são preferíveis. Estas tecnologias visam minimizar custos a partir da otimização de parâmetros operacionais como tempo, volume de solvente e temperatura de extração, além de maximizar a capacidade de extração de óleo (KARMAKAR; HALDER, 2019). Já a composição química deste óleo desempenha um papel importante nas propriedades de qualidade do biodiesel produzido, que são influenciadas principalmente pela composição em ácidos graxos da matéria-prima (KNOTHE, 2005). Tais propriedades devem ser adequadas para o bom desempenho do biocombustível no motor.

Além da composição da matéria-prima lipídica, o método de síntese de biodiesel também exerce influência nas propriedades físico-químicas do mesmo. A transesterificação é conhecida como um método eficiente na obtenção de biodiesel com propriedades compatíveis ao motor diesel (MAHLIA *et al.*, 2020). Com isso, modificações no processo via transesterificação podem ser realizadas com o intuito de melhorar a produtividade de biodiesel e reduzir custos (MARTINEZ-SILVEIRA *et al.*, 2019)

Desta forma, uma análise exploratória dos fatores mencionados acima pode contribuir para a economia a curta prazo e para produção em grande escala de biodiesel sem limitações agrícolas.

## CONCLUSÃO

O aumento da demanda por biodiesel tem impulsionado a exploração por matérias-primas não comestíveis, devido a competitividade com alimentos e ocupação do solo. O nabo forrageiro apresenta potencial como matéria-prima

para produção de biodiesel, graças a baixo custo de plantio e características agrônômicas favoráveis, como tolerância à baixas temperaturas e resistência à pragas e doenças. Foi verificada a composição adequada em ácidos graxos provenientes do nabo forrageiro e é possível a obtenção de biodiesel com características físico-químicas que atendam a legislação vigente. Além disso, a EAU e ELP são tecnologias de intensificação de processos que podem aumentar a viabilidade econômica do processo para obtenção de biodiesel. A extração do óleo com etanol possibilita a produção *in situ* de ésteres etílicos, eliminando etapas na cadeia de produção e reduzindo custos e toxicidade de solventes como *n*-hexano e metanol.

## REFERÊNCIAS

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim Mensal de Biodiesel**, 2018. Disponível em:<<http://www.anp.gov.br/wwwanp/producao-de-biocombustiveis/biodiesel?view=default>>. Acesso em 28 novembro de 2018.

ASHRAFUL, A.M. *et al.* Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 80, p. 202-228, 2014.

ATABANI, A.E. *et al.* comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 4, p.2070-2093, 2012.

ATABANI, A.E. *et al.* Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 211-245, 2013.

ÁVILA, R.N.A.; SODRÉ, J. R. Physical–chemical properties and thermal behavior of fodder radish crude oil and biodiesel. **Industrial Crops and Products**, v. 38, p. 54-57, 2012.

AZADI, P. *et al.* The evolution of the biofuel science. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 1479-1484, 2017.

BALAT, M. Potential alternatives to edible oils for biodiesel production – A review of current work. **Energy Conversion and Management**, v. 52, p. 1479-1492, 2011.

BANKOVIC-ILIC, I.B. Biodiesel production from non-edible plant oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 16, n. 6, p. 3621-3647, 2012.

BASKAR, G. *et al.* Optimization and kinetics of biodiesel production from Mahua oil using manganese doped zinc oxide nanocatalyst. **Renewable Energy**, v. 103, p. 641-646, 2017.

BASSO, R.C. *et al.* Liquid–liquid equilibrium data and thermodynamic modeling, at T/K = 298.2, in the washing step of ethyl biodiesel production from crambe, fodder radish and macauba pulp oils. **Fuel**, v. 117, part A, p.590-597, 2014.

BATISTELLA, L. *et al.* Ultrasound-assisted lipase-catalyzed transesterification of soybean oil in organic solvent system. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.19, p.452-458, 2012.

BENZIE, I.F.F. Lipid peroxidation: A review of causes, consequences, measurement and dietary influences. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v.47, p. 233-261, 1996.

CASTEJÓN, N.; LUNA, P.; SEÑORÁNS, F.J. Ultrasonic removal of mucilage for pressurized liquid extraction of omega-3 rich oil from chia seeds (*Salvia hispanica* L.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.65, p.2572-2579, 2017.

CHAMMOUN, N.; GELLER, D.P.; DAS, K.C. Fuel properties, performance testing and economic feasibility of *Raphanus sativus* (oilseed radish) biodiesel. **Industrial Crops and Products**, v.45, p.155-159, 2013.

CHANDRAPALA, J. *et al.* Ultrasonics in food processing. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.19, n.5, p.975-983, 2012.

CHANIOTI, S.; TZIA, C. Optimization of ultrasound-assisted extraction of oil from olive pomace using response surface technology: Oil recovery, unsaponifiable matter, total phenol content and antioxidant activity. **LWT - Food Science and Technology**, v.79, p.178-189, 2017.

CHEMAT, F. *et al.* Solvent-free extraction of food and natural products. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v.71, p.157-168, 2015.

CHEMAT, F. *et al.* Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p.540-560, 2017.

CHEMAT, F.; ZIL-e, H.; KHAN, M.K. Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.18, n.4, p.813-835, 2011.

CHUAH, L.F. *et al.* A review of cleaner intensification technologies in biodiesel production. **Journal of Cleaner Production**, v.146, p.181-193, 2017.

COLIVET, J.; OLIVEIRA, A.L.; CARVALHO, R.A. Influence of the bed height on the kinetics of watermelon seed oil extraction with pressurized ethanol. **Separation and Purification Technology**, v.169, p.187-195, 2016.

CONTE, R. *et al.* Pressurized liquid extraction and chemical characterization of safflower oil: A comparison between methods. **Food Chemistry**, v.213, p.425-430, 2016.

CREMONEZ, P.A. *et al.* Biodiesel production in Brazil: Current scenario and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.42, p. 415-428, 2015.

CREMONEZ, P.A. *et al.* Nabo forrageiro: do cultivo a produção de biodiesel. **Acta Iguazu**, v. 2, p. 64-72, 2013.

CRUSCIOL, C.A.C. *et al.* Persistência de palhada e liberação de nutrientes do nabo forrageiro no plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 40, p. 161-168, 2005.

DEMIRBAS, A. Competitive liquid biofuels from biomass. **Applied Energy**, v. 88, n. 1, p. 17-28, 2011.

DENG, X. *et al.* Production of biodiesel from *Jatropha oil* catalyzed by nanosized solid basic catalyst. **Energy**, v. 36, p. 777-784, 2011.

DIAS, J. M. *et al.* Biodiesel production from raw castor oil. **Energy**, v.53, p.58-66, 2013.

DOMINGOS, A.K. *et al.* Optimization of the ethanolysis of *Raphanus sativus* (L. Var.) crude oil applying the response surface methodology. **Bioresource Technology**, v.99, p.1837-1845, 2008.

GAURAV, N. *et al.* Utilization of bioresources for sustainable biofuels: A Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.73, p.205-214, 2017.

GEBREMARIAM, S.N.; MARCHETTI, J.M. Economics of biodiesel production: Review. **Energy Conversion and Management**, v. 168, p. 74-84, 2018.

GINTING, M.S.A.; AZIZAN, M.T.; YUSUP, S. Alkaline in situ ethanolysis of *Jatropha curcas*. **Fuel**, v.93, p. 82-85, 2012.

GO, A.W. *et al.* Developments in *in-situ (trans)* esterification for biodiesel production: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.60, p.284-305, 2016.

GUTIÉRREZ-ANTONIO, C. *et al.* A review on the production processes of renewable jet fuel. **Renewable and Sustainable Energy Review**, v.79, p.709-729, 2017.

HAMA, S.; KONDO, A. Enzymatic biodiesel production: An overview of potential feedstocks and process development. **Bioresource Technology**, v.135, p.386-395, 2013.

HASSANIEN, M.M.M. *et al.* Phytochemical contents and oxidative stability of oils from non-traditional sources. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 116, p.1563-1571, 2014.

IBRAHIM, N.; KAMARUDIN, S.K.; MINGGU, L.J. Biofuel from biomass via photo-electrochemical reactions: An overview. **Journal of Power Sources**, v.259, p.33-42, 2014.

ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A.K. Biodiesel from de vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.31, p.446-471, 2014.

JESUS, A.A. *et al.* Extraction of palm oil using propane, ethanol and its mixtures as compressed solvent. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.81, p.245-253, 2013.

JOLAYEMI, O. S.; TOKATLI, F.; OZEN, B. Effects of malaxation temperature and harvest time on the chemical characteristics of olive oils. **Food Chemistry**, v.211, p776-783, 2016.

JONG, T.J. de *et al.* Major effects of glucosinolates and minor effects of erucic acid on predation of *Brassica* seeds by mice. **Basic and Applied Ecology**, v.17, p. 706-713, 2016.

JUNIOR, E. G. S. *et al.* Biodiesel production from non-edible forage turnip oil by extruded catalyst. **Industrial Crops and Products**, v. 139, p. 111503, 2019

KARMAKAR, A.; KARMAKAR, S.; MUKHERJEE, S. Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v.101, p.7201-7210, 2010.

KARMAKAR, B.; HALDER, G. Progress and future of biodiesel synthesis: Advancements in oil extraction and conversion technologies. **Energy Conversion and Management**, v. 182, p. 307-339, 2019.

KHOEI, M.; CHEKIN, F. The ultrasound-assisted aqueous extraction of rice bran oil. **Food Chemistry**, v.194, p.503-507, 2016.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v.86, p.1059-1070, 2005.

KNOTHE, G.; RAZON, L.F. Biodiesel fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.58, p.36-59, 2017.

KOUBAA, M. *et al.* Oilseed treatment by ultrasounds and microwaves to improve oil yield and quality: An overview. **Food Research International**, v.85, p.59-66, 2016.

KOUTSOUKI, A.A. *et al.* *In situ* and conventional transesterification of rapeseeds for biodiesel production: The effect of direct sonication. **Industrial Crops and Products**, v.84, p. 399-407, 2016.

KUMAR, R.; KUMAR, G. R.; CHANDRASHEKAR, N. Microwave assisted alkali-catalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* seed oil for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v.102. p. 6617-6620, 2011.

MAHLIA, T.M.I. *et al.* Patent landscape review on biodiesel production: Technology updates. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 118, 109526, 2020.

MARTINEZ-GUERRA, E.; GUDE, V.G. Alcohol effect on microwave-ultrasound enhanced transesterification reaction. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v.101, p.1-7, 2016.

MARTINEZ-SILVEIRA, A. *et al.* Process conditions for a rapid *in situ* transesterification for biodiesel production from oleaginous yeasts. **Electronic Journal of Biotechnology**, v.38, p. 1-9, 2019.

MCDONNELL, C.; TIWARI, B.K. Chapter Five - Ultrasound: A clean, green extraction technology for bioactives and contaminants. **Comprehensive Analytical Chemistry**, n.6, p.11-129, 2017.

MELLO, B. T. F. *et al.* Methyl acetate as solvent in pressurized liquid extraction of crambe seed oil. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.145, p. 66-73, 2019.

MENEZES RODRIGUES, G. *et al.* Ultrasound-assisted extraction of oil from macauba pulp using alcoholic solvents. **Journal of Food Process Engineering**, v.40, p.1-8, 2016.

METHEREL, A.; STARK, K. The stability of blood fatty acids during storage and potential mechanisms of degradation: A review. **Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids**, v.104, p.33-43, 2016.

MOAYEDI, H. *et al.* Applications of rice husk ash as green and sustainable biomass. **Journal of Cleaner Production**, v. 237, 11785, 2019.

MOHAMMADPOUR, S. *et al.* Optimization of ultrasound-assisted extraction of *Moringa peregrina* oil with response surface methodology and comparison with Soxhlet method. **Industrial Crops and Products**, v.131, p.106-116, 2019.

MOSER, B.R. Biodiesel production, properties, and feedstocks. **In Vitro Cellular & Developmental Biology-Plant**, v.45, p.229-266, 2009.

MOSER, B.R. *et al.* Production and evaluation of biodiesel from field pennycress (*Thlaspi arvense* L.) oil. **Energy & Fuels**, v.23, p.4149-4155, 2009.

MUSTAFA, A.; TURNER, C. Pressurized liquid extraction as a green approach in food and herbal plants extraction: A review. **Analytica Chimica Acta**, v.703, p.8-18, 2011.

NAYLOR, R.L.; HIGGINS, M.M. The rise in global biodiesel production: Implications for food security. **Global Food Security**, v.16, p. 75-84, 2018.

NICOLETTI, G. *et al.* A technical and environmental comparison between hydrogen and some fossil fuels. **Energy Conversion and Management**, v.89, p.205-2013, 2015.

NIGAM, P. S.; SINGH, A. Production of liquid biofuels from renewable resources. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.37, n.1, p.52-68, 2011.

NIMET, G. *et al.* Extraction of sunflower (*Heliantus annuus* L.) oil with supercritical CO<sub>2</sub> and subcritical propane: Experimental and modeling. **Chemical Engineering Journal**, v.168, p.262-268, 2011.

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

OLIVEIRA, I.P. *et al.* Thermal oxidation analysis of forage turnip (*Raphanus sativus* L. var. *oleiferus* Metzg.) Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.92, p.403-408, 2015.

OLIVEIRA, N. A. *et al.* Babassu almonds oil extracted with alternative pressurized green solvents, its triacylglycerol prediction and  $\beta$ -sitosterol composition. **Journal of Food Process Engineering**, v. 42, e13139, 2019.

PERRIER, A. *et al.* Effect of ultrasound and green solvents addition on the oil extraction efficiency from rapeseed flakes. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.39, p.58-65, 2017.

PIMENTEL, D. *et al.* Food versus biofuels: Environmental and economic costs. **Human Ecology**, v.37, p.1-12, 2009.

PULLEN, J.; SAEED, K. An overview of biodiesel oxidation stability. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v.16, p.5924–5950, 2012.

RAMOS, M.J. *et al.* Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. **Bioresource Technology**, v.100, p.261-268, 2009.

RICHTER, B. E. *et al.* Accelerated solvent extraction: A technique for sample preparation. **Analytical Chemistry**, v.68, n.6, p.1033-1039, 1996.

RODIONOVA, M.V. *et al.* Biofuel production: Challenges and opportunities. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.42, n.12, p.8450-8461, 2017.

RODRIGUES, G. M.; CARDOZO-FILHO, L.; SILVA, C. Pressurized liquid extraction of oil from soybean seeds. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.95, p.2383-2389, 2017.

SÁNCHEZ, R.J. *et al.* Bidimensional modeling applied to oil extraction kinetics of microwave-pretreated canola seeds. **Journal of Food Engineering**, v.192, p.28-35, 2017.

SERESHTI, H.; HEIDARI, R.; SAMADI, S. Determination of volatile components of saffron by optimised ultrasound-assisted extraction in tandem with dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry. **Food Chemistry**, v.143, p. 499-505, 2014.

SERRANO, M.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Long term storage stability of biodiesel: Influence of feedstock, commercial additives and purification step. **Fuel Processing Technology**, v.116, p. 135-141, 2013.

SHAH, S.N. *et al.* Potential application of turnip oil (*Raphanus sativus* L.) for biodiesel production: physical–chemical properties of neat oil, biofuels and their blends with ultra-low sulphur diesel (ULSD). **BioEnergy Research**, v.6, p.841-850, 2013.

SHAHID, E.; JAMAL, Y. Production of biodiesel: A technical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.15, p.4732-4745, 2011.

SHAHIDI, F.; ZHONG, Y. Lipid oxidation and improving the oxidative stability. **Chemical Society Reviews**, v.39, p. 4067-4079, 2010.

SHIRSATH, S.R.; SONOWANE, S.H.; GOGATE, P.R. Intensification of extraction of natural products using ultrasonic irradiations - A review of current status. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v.53, p.10-23, 2012.

SICAIRE, A. *et al.* Ultrasound induced green solvent extraction of oil from oleaginous seeds. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.31, p.319-329, 2016.

SILVA, C.; SILVA, B.S. Avaliação de solventes e condições experimentais para a extração do óleo de sementes de nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.) **Engvista**, v.18, n.2, p.348-362, 2016.

SILVA, S.B. *et al.* Ultrasound-assisted extraction of radish seed oil with methyl acetate for biodiesel production. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.95, p.2142-2147, 2017.

SINGH, D. *et al.* A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. **Fuel**, v.262, 116553, 2020.

SKORUPSKAITE. V.; MAKAREVICIENCE, V.; GUMBYTE, M. Opportunities for simultaneous oil extraction and transesterification during biodiesel fuel production from microalgae: A review. **Fuel Processing Technology**, v.150, p.78-87, 2016.

SOARES, C.M. *et al.* Forage turnip, sunflower, and soybean biodiesel obtained by ethanol synthesis: Production protocols and thermal behavior. **Fuel**, v.89, p.3725-3729, 2010.

SOUZA, A.D.V. *et al.* Chemical characterization of seeds and presscakes of physic nut, radish and crambe. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.44, 2009.

STAMENKOVIC, O.S.; VELICKOVIC, A.V.; VELJKOVIC, V.B. The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives. **Fuel**, v.90, n.11, p.3141-3155, 2011.

STEVANATO, N.; SILVA, C. Radish seed oil: Ultrasound-assisted extraction using ethanol as solvent and assessment of its potential for ester production **Industrial Crops and Products**, v.132, p. 238-291, 2019.

SZTERK, A. *et al.* Chemical composition and oxidative stability of selected plant oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.87, p.637-645, 2010.

TABEE, E. *et al.* Effects of  $\alpha$ -tocopherol on oxidative stability and phytosterol oxidation during heating in some regular and high-oleic vegetable Oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.85, p.857–867, 2008.

TAGHVAEI, M. *et al.* Optimization of microwave-assisted extraction of cottonseed oil and evaluation of its oxidative stability and physicochemical properties. **Food Chemistry**, v.160, p. 90-97, 2014.

TIWARI, B. K. Ultrasound: A clean, green extraction technology. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v.71, p.100-109, 2015.

TRENTINI, C.P. *et al.* pressurized liquid extraction of macauba pulp oil. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.95, p.1579-1584, 2017.

TUNTIWIWATTANAPUN, N. *et al.* *In-situ* transesterification process for biodiesel production using spent coffee grounds from the instant coffee industry. **Industrial Crops and Products**, v.102, p.23-31, 2017.

TURNER, C.; WALDEBÄCK, M. Separation extraction and concentration processes in the food, beverage and nutraceutical industries. S.S.H. Rizvi (Ed.), Series in Food Science, Technology and Nutrition, Woodhead Publishing, Cambridge, v.202, 2010.

VALLE, P. *et al.* Biodiesel production using supercritical alcohols with a non-edible vegetable oil in a batch reactor. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.54, p.61–70, 2010.

VALLE, P.W.A. *et al.* Combination of fractional factorial and doehlert experimental designs in biodiesel production: ethanolysis of *Raphanus sativus* L. var. oleiferus stokes oil catalyzed by sodium ethoxide. **Energy Fuels**, v.23, n.10, p.5219-5227, 2009.

VAZQUEZ-ROING, P.; PICÓ, Y. Pressurized liquid extraction of organic contaminants in environmental and food samples. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v.71, p.55-64, 2015.

VERMA, P., SHARMA, M.P. Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p.1063-1071, 2016.

VOLOSHIN, R. *et al.* Review: Biofuel production from plant and algal biomass. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.41, n.39, p.1757-17273, 2016.

WAHLEN, B.D.; WILLIS, R. M.; SEEFELDT, L. C. Biodiesel production by simultaneous extraction and conversion of total lipids from microalgae, cyanobacteria, and wild mixed-cultures. **Bioresource Technology**, v.102, p.2724-2730, 2011.

WANG, T.; HICKS, K.B.; MOREAU, R. Antioxidant activity of phytosterols, oryzanol, and other phytosterol conjugates. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.79, p.1201-1206, 2002.

WASIAK, A.L. Effect of biofuel production on sustainability of agriculture. **Procedia Engineering**, v.182, p.739-746, 2017.

WEST, L. *et al.* Determination and health implication of the erucic acid content of broccoli florets, sprouts, and seeds. **Journal Food Science**, v.67, p.2641-2643, 2002.

WIESENTHAL, T. *et al.* Biofuel support policies in Europe: Lessons learnt for the long way ahead. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.13, p.789-800, 2009.

XU, Y. *et al.* Effects of ultrasound and/or heating on the extraction of pectin from grapefruit peel. **Journal of Food Engineering**, v.126, p. 72-81, 2014.

ZHANG, J.; ZHOU, X.; FU, M. Integrated utilization of red radish seeds for the efficient production of seed oil and sulforaphene. **Food Chemistry**, v.192, p.541-547, 2016.

ZHANG, W. *et al.* Optimized ultrasonic-assisted extraction of papaya seed oil from Hainan/Eksotika variety. **Food Science and Nutrition**, v.7, p. 2692-2701, 2019.

ZHANG, X. *et al.* Ultrasonication assisted lipid extraction from oleaginous microorganisms. **Bioresource Technology**, v.158, p.253-261, 2014.