

# PRODUÇÃO DE ÉSTERES DO ÓLEO DE CANOLA EM CONDIÇÕES PRESSURIZADAS: CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO E EFEITO DO PERCENTUAL MÁSSICO DE ETANOL NA MISTURA E TEMPERATURA

C.S. VASCONCELOS<sup>1</sup>, B.T.F. MELLO<sup>2</sup>, C. SILVA<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup> Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

**RESUMO** - A produção de biodiesel por transesterificação apresenta algumas desvantagens como a obtenção do glicerol, logo a interesterificação se mostra uma rota alternativa ao processo tradicional para a produção dos ésteres metílicos de ácidos graxos. Os solventes utilizados na reação foram o metil acetato e o etanol para auxiliar evitar a adição de um catalisador e facilitar a mistura dos reagentes. A canola é o grão transgênico da colza e o biodiesel produzido a partir dela possui uma maior capacidade oxidativa, logo o objetivo desse projeto é produzir ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos a partir do óleo de canola utilizando uma mistura de acil aceptores (metil acetato e etanol) em condições pressurizadas (20MPa). As reações foram conduzidas em um reator operado em modo contínuo e foi avaliada a caracterização química do óleo de canola e o efeito do percentual mássico de etanol na mistura e temperatura, o percentual de etanol na mistura variou entre 20%, 35% e 50% e foi estudado a sua influência em três temperaturas 275 °C, 300 °C e 325 °C utilizando um tempo de residência de 20 minutos. A caracterização química do material indica a presença de um teor de ácido oleico de  $56,07 \pm 0,58\%$ , ácido linoleico  $22,73 \pm 0,35\%$ , baixo percentual de ácido erúcido  $0,11 \pm 0,02\%$ , acidez e umidade de  $0,35 \pm 0,14\%$  e  $0,10 \pm 0,08\%$  respectivamente. A partir do aumento da temperatura e do percentual de razão mássica de etanol na mistura houve um incremento de aproximadamente 20% no teor de ésteres obtidos até 300°C.

Palavras-chave: Metil Acetato, Etanol, Interesterificação.

*ABSTRACT – Biodiesel production by transesterification has some disadvantages such as obtaining glycerol, so interesterification is an alternative route to the traditional process for the production of fatty acid methyl esters. The solvents used in the reaction were methyl acetate and ethanol to help avoid the addition of a catalyst and facilitate the mixing of reagents. Canola is the transgenic grain of rapeseed and the biodiesel produced from it has a greater oxidative capacity, so the objective of this project is to produce methyl and ethyl esters of fatty acids from canola oil using a mixture of acyl acceptors (methyl acetate and ethanol) under pressurized conditions (20MPa). The reactions were conducted in a reactor operated in continuous mode and the chemical characterization of canola oil and the effect of the mass percentage of ethanol in the mixture and temperature were evaluated, the*

percentage of ethanol in the mixture varied between 20%, 35% and 50% and its influence was studied at three temperatures 275 °C, 300 °C and 325 °C using a residence time of 20 minutes. The chemical characterization of the material indicates the presence of an oleic acid content of  $56.07 \pm 0.58\%$ , linoleic acid  $22.73 \pm 0.35\%$ , low percentage of erucic acid  $0.11 \pm 0.02\%$ , acidity and humidity of  $0.35 \pm 0.14\%$  and  $0.10 \pm 0.08\%$  respectively. From the increase in temperature and the percentage of mass ratio of ethanol in the mixture, there was an increase of approximately 20% in the content of esters obtained up to 300°C.

*Keywords: Methyl Acetate, Ethanol, Interesterification.*

## 1. INTRODUÇÃO

As problemáticas relacionadas a utilização de fontes fósseis para produção de combustíveis têm alavancado buscas por tecnologias que possibilitem a produção de biocombustíveis, de forma que se possa diminuir o uso de fontes não renováveis, logo o biodiesel se mostra uma excelente alternativa por ser biodegradável e possuir mínima toxicidade (ATABANI et al., 2012). A produção de biodiesel, é comumente realizada através da reação de transesterificação, onde um óleo (triglicerídeo) reage com um álcool na presença de um catalisador para formar ésteres (quando reagido com metanol) e glicerol como um subproduto (KHURSHEED et al., 2018).

A produção de biodiesel por transesterificação apresenta algumas desvantagens como a obtenção do glicerol, um subproduto que possui pouco valor agregado no mercado global devido ao excesso de oferta em decorrência da produção de biodiesel, já que aproximadamente 10% do peso do biodiesel gerado é glicerol (MELLO et al., 2020; POSTAUE et al., 2019; VISIOLI et al., 2018). Segundo SOUZA et al. (2021) foram produzidos 5,35 milhões de m<sup>3</sup> de biodiesel no Brasil em 2018, esse valor representa algo entre 0,46 e 0,48 milhões métricos toneladas de glicerol, exemplificando assim que o país estava próximo de ultrapassar o valor anual que foi gerado pelo mundo em 2002 (QUISPE et al., 2013). Ademais, é necessário adicionar etapas subsequentes de separação e purificação ao processo de produção ocasionando um aumento do custo de produção. Logo torna-se necessário uma nova rota de produção mais eficiente para a síntese dos biocombustíveis (KAMPARS et al., 2020)

Ao longo dos anos a interesterificação de óleos e gorduras para a produção de biodiesel, tem sido estudada como alternativa ao processo tradicional de transesterificação (SUSTERE et al., 2016). Esse processo utiliza o acetato de metila como solvente, é livre de glicerol e produz a triacetina, um produto de alto valor agregado e pode ser utilizado como plastificante ou aditivo para compostos de tabaco, farmacêuticos e cosméticos (ELIAS et al., 2016 ; MELLO et al., 2019), a produção ocorre em três reações reversíveis consecutivas, a interesterificação, esterificação e a hidrólise (GOEMBIRA e SAKA, 2014; POSTAUE et al., 2019) a presença de água na reação intermediária promove a formação de ácidos graxos livres, e em consequência ocorre a formação de ésteres metílicos o que contribui para um maior rendimento de ésteres total, como pode ser visto nos trabalhos de (TRENTINI et al., 2020; POSTAUE et al., 2019).

Para otimizar o processo de produção supercrítica é possível adicionar etanol a reação e utilizá-lo como solvente junto do acetato de metila, com isso evita-se a adição de um catalisador ao sistema e permite uma redução do tempo necessário para alcançar uma alta conversão de ésteres, logo contribui com a transferência de massa melhorada no sistema e facilita a separação reagente/solventes, além de melhorar a purificação dos produtos após o processo (LIU et al., 2016; VISIOLI et al., 2016).

Em condições supercríticas, as propriedades do fluido vão estar entre um líquido e um gás, o possibilita um aumento na taxa de transferência de massa já que nessas condições a viscosidade está relativamente baixa, tem-se alta difusividade e baixa tensão superficial. Proporcionando tempos de reação relativamente curtos para altos rendimentos de éster (LAMBA et al., 2017; TRENTINI et al., 2020). Com o uso de alta pressão e temperatura é possível eliminar a necessidade de um catalisador, já que ocorre uma diminuição da densidade dos acil aceptores e da constante dielétrica, o que promove uma maior miscibilidade com o óleo (FAROBIE e MATSUMURA, 2017). A matéria-prima para produção de biodiesel é responsável por 70-80% do custo total de produção (ATABANI et al., 2012; LAMBA et al., 2017). Logo, considerando a canola, que é o grão transgênico da colza e que possui o segundo óleo vegetal mais produzido do mundo, é considerada uma das melhores matérias primas para a produção do biodiesel devido ao fato de possui um teor de óleo entre 38-50% e cerca de 60% de ácido oleico, responsável por garantir uma maior estabilidade oxidativa, o que possibilita a produção de biodiesel de alta qualidade (LEE et al., 2010; LIN et al., 2013).

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

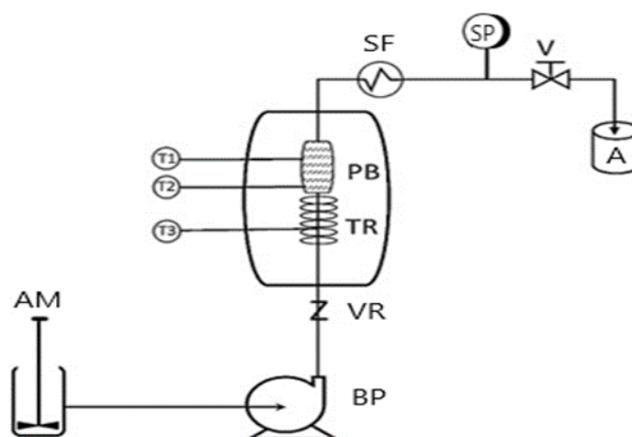
Para as reações foram utilizados óleo de Canola da marca Suavit (Cocamar Cooperativa Agroindustrial, Maringá, Brasil), acetato de metila (Sigma-Aldrich, 99% pureza) e etanol (PanReac, 99,9% pureza), n-hexano (Anidrol,  $\geq 98,5\%$  pureza), água destilada (Osmose Reversa, Te-4007-20 Tecnal) e água ultrapura (milli-Q). Para as análises foram utilizados: heptano (Synth,  $\geq 99\%$  pureza), heptadecanoato de metila (Sigma-Aldrich, 99,9% pureza), hidróxido de potássio (Synth,  $\geq 85\%$  pureza), ácido sulfúrico (Anidrol,  $\geq 95\%$  pureza), metanol (Anidrol, 99,8% pureza) hidróxido de sódio (Neon,  $\geq 97\%$  pureza), fenolftaleína (PA Nuclear), éter etílico (Vetec, 99% pureza), metanol (PanReac,  $\geq 99,5\%$ ).

O óleo de canola foi caracterizado quanto ao seu teor de umidade na estufa a 105 °C conforme metodologia de LUTZ (2008). Para determinar a composição de ácidos graxos, as amostras foram preparadas de acordo com a metodologia de SANTOS JÚNIOR et al. (2014) onde 70 mg de amostra, foram derivatizadas com solução metanólica de hidróxido de potássio (KOH). Após a etapa de derivatização, as amostras foram diluídas em solução de heptadecanoato de metila. Posteriormente, as amostras foram injetadas (1  $\mu$ L), em duplicata, em um cromatógrafo de gás (Shimadzu, GC-2010 Plus) com especificações descritas por POSTAUE et al. (2019). Os componentes presentes nas amostras foram identificados por comparação com uma mistura de FAME (Supelco). O percentual de ácidos graxos livres foi determinado pelo método Ca 5a-40 de WALKER (1998). A estabilidade oxidativa do óleo foi avaliada pelo equipamento Professional Rancimat Biodiesel (Metrohm, modelo 823, Herisau,

Suíça). As condições de análise utilizadas foram descritas por STEVANATO et al. (2020). O resultado foi expresso em tempo de indução oxidativa e determinado automaticamente pelo software StabNet® (Metrohm AG, Suíça).

A Figura 1 mostra um diagrama esquemático do aparato experimental usado para as reações de interesterificação. As reações foram conduzidas em modo contínuo e o aparato consiste em um agitador mecânico (IKA® RW-20D, Campinas, São Paulo, Brasil) que realiza a homogeneização da mistura (óleo/ acil aceptores), uma bomba líquida de alta pressão (Waters 515 HPLC, Wilmslow, Cheshire, United Reino) que permite a alimentação contínua da mistura ao reator. O reator era de aço inoxidável (Hot Isostatic Pressed, Sandvik, Sandviken, Suécia) e consistia em um reator tubular (6 m, 316 L 1/4 de diâmetro externo e diâmetro interno de 3,2 mm) e um reator de leito compactado (0,15 m, 304 L 30,5 mm de diâmetro externo e interno de 13 mm) embalado com contas de vidro (diâmetro de 4,5 mm).

**Figura 1.** Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado no processo contínuo para reação de interesterificação. AM- Agitador mecânico; BP - Bomba de alta pressão; VR- Válvula de retenção; TR- Reator tubular; PB- Reator de leito fixo; T3- Indicador de temperatura na entrada do reator tubular; T2- Indicador de temperatura na saída do reator tubular; T1- Indicador de temperatura na saída do leito fixo; SF - Sistema de refrigeração; SP - Sensor de pressão; V - Válvula reguladora de pressão; A- Amostra



Fonte: O autor

O reator é acoplado ao forno de aquecimento (Sanchis, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil) e a 3 termopares (Salvi Casagrande, São Paulo, São Paulo, Brasil) denominados de T1, T2 e T3 que são conectados no início, meio e fim da zona de reação e são responsáveis pelo monitoramento da temperatura. Por meio de um sistema de refrigeração (Tecnal, modelo TE – 184, Piracicaba, São Paulo,

Brasil) na saída do reator a mistura alcança 10°C e é coletada para análise. Além disso, o aparato contém uma válvula reguladora de pressão (Autoclave Engineers, modelo 10V2071, Erie, Pennsylvania, Estados Unidos) para ajuste da pressão de reação e um sensor de pressão (Record, São Paulo, São Paulo Brasil), o reator operou numa pressão de 20MPa, segundo estudos previamente realizados por GOEMBIRA e SAKA (2013), POSTAUE et al. (2019) e VISIOLI et al (2018).O volume do reator vazio foi de 57 ml, o tempo de residência foi calculado dividindo-se o volume do reator vazio (ml) pela vazão do substrato (mL·min<sup>-1</sup>), e foi fixado na bomba de líquido. As amostras foram coletadas após a condição de estado estacionário ter sido atingida, ou seja, após a mistura de reação ter permanecido pelo menos duas vezes no espaço-tempo do reator conforme relatado por MELLO et al. (2020). Por fim as amostras obtidas foram colocadas numa estufa (Marconi model MA035, Piracicaba, São Paulo, Brasil) a 120°C, até que seu peso se mantivesse constante, para evaporar o solvente remanescente.

As análises foram realizadas em um cromatógrafo (Shimadzu, GC-2010 Plus, Tokyo, Japan) de gás equipado com detectores de ionização de chama e foram injetadas automaticamente. Para determinar o conteúdo de ésteres, as amostras foram diluídas em heptano e depois analisadas em uma coluna capilar SH-RtxWax™ (Shimadzu, 30 m ×0.32 mm ×0.25 μm, Oregon, United States), por meio de uma rampa de aquecimento de coluna e outras condições analíticas como: temperatura do injetor e detector a 250 °C, volume de injeção de 2 μl e tempo total de análise de 21 minutos.

A temperatura inicial da coluna foi de 120 °C e o equipamento foi programado para seguir as seguintes rampas de temperatura: de 120°C para 160 °C a uma taxa de 15 °C.min<sup>-1</sup> e em seguida houve um aumento para 180°C a 5°C min<sup>-1</sup> e por fim 240°C a 15 °C. min<sup>-1</sup> por 8,5 minutos, a temperatura máxima estabelecida foi de 240 °C. A equação 1 foi utilizada para calcular o teor de ésteres etílicos:

$$\text{Teor de ésteres (\%)} = \left( \frac{\sum A - AP}{AP} \frac{CP}{CA} \right) \quad (1)$$

Em que  $\sum A$  é a soma das áreas dos picos correspondentes aos ésteres e ao padrão interno, AP é a área para o padrão interno, CP é a concentração do padrão interno e CA é a concentração da amostra injetada.

Os experimentos foram realizados em duplicata e para avaliar as diferenças significativas entres as amostras foi realizada uma análise estatística ANOVA e um teste de Tukey (com intervalo de confiança de 95%) por meio do software Statistica® 8.0 (StatSoft, Inc., Tulsa, OK, EUA).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Caracterização do óleo de canola

A Tabela 1 apresenta os valores obtidos com relação a composição química em relação aos ácidos graxos, tempo de indução oxidativa, acidez e umidade do óleo de canola comercial. Os ácidos graxos

encontrados nas maiores concentrações foram o ácido oleico, linoleico, linolênico e palmítico.

Tabela 1- Caracterização do óleo de canola

Propriedade	Valores	
	Láurico(C12:0)	0,03±0,0002
	Mirístico(C14:0)	0,07±0,0464
	Palmítico(C16:0)	6,88±0,2337
	Palmitoleico(C16:1)	0,27±0,0126
	Estearico(C18:0)	3,12±0,0863
	Oleico(C18:1)	56,07±0,5789
<b>Ácido Graxo (%) <sup>a</sup></b>	Linoleico(C18:3)	22,73±0,3484
	Linolênico(C18:3)	7,62±0,5566
	Araquídico(C20:0)	0,95±0,0247
	Eicosadeinóico(C20:2)	1,19±0,3593
	Behênico(C22:0)	0,55±0,0272
	Erúcico(C22:1)	0,11±0,0162
	Lignocérico(C24:0)	0,25±0,0018
	Nervônico(C24:1)	0,17±0,0177
<b>Acidez (%)</b>		0,35±0,1360
<b>Umidade (%)</b>		0,10±0,0812
<b>Tempo de indução oxidativa (h)</b>		2,09±0,0212

<sup>a</sup> Percentual em relação a composição de ésteres obtidos após a derivatização do óleo.

Fonte: O autor

A caracterização química do material indica a presença de um teor de ácido oleico de 56,07±0,5789%, ácido linoleico 22,73±0,3484% e baixo percentual de ácido erúcico 0,11±0,0162%. O óleo de canola comercial apresentou valores de acidez e umidade de 0,35±0,1360% e 0,10±0,0812% respectivamente, teores superiores aos que foram encontrados por REZKI et al. (2020). O percentual de ácido oleico foi inferior aos valores observados nos estudos de ADJONU et al.(2019) e KLEYMENOVA et al.(2021) além disso, os percentuais de ácidos linoleico e linolênico foram superiores aos valores observados para os mesmos autores, o que mostra que o óleo de canola é mais propenso a oxidação, considerando que os ácidos graxos poli-insaturados, como o ácido linoleico e linolênico, são reativos e vulneráveis a desnaturação por oxidação (MELLO et al., 2020; POSTAUE et al., 2019).

A estabilidade oxidativa dos óleos vegetais é determinada pela composição dos ácidos graxos, ou seja, quanto maior for o número de ligações insaturadas, maior a suscetibilidade à oxidação, o tempo de indução registrado para o óleo de colza foi de 2,09 horas, período semelhante ao que foi observado por outros autores como SAGAN et al.(2019), ao misturar o óleo de canola com álcoois de cadeias longas e NUORTILA et al.(2021) o qual relataram que é possível melhorar a viscosidade cinemática da mistura e também sua densidade e estabilidade oxidativa.

### 3.2. Efeito do percentual mássico de etanol na mistura e temperatura

Na Tabela 2 constam os teores de ésteres que foram obtidos em diferentes razões mássicas de etanol: metil acetato. O percentual de etanol na mistura variou entre 20%, 35% e 50% e foi estudado a sua influência em três temperaturas 275 °C, 300 °C e 325 °C utilizando um tempo de residência de 20 minutos. A análise dos resultados mostra que em maiores temperaturas e na mesma razão, temos diferenças significativas nas médias ( $p>0,05$ ), o que indica que a temperatura e o percentual mássico de etanol na mistura influenciam no percentual de ésteres obtidos, o que é consistente com os estudos de outros autores como GHOREISH e MOEIN (2013) e TRENTINI et al. (2020). Além disso, é possível observar que ao aumentar o percentual de etanol no meio reacional houve um incremento no percentual de ésteres obtidos ( $p>0,05$ ) de aproximadamente 20% até 300°C, considerando a razão mássica de 50:50 de etanol na mistura, segundo ABDALA et al. (2014) o aumento do teor de álcool no meio reacional possibilita um maior contato entre reagentes, melhorando a reação de conversão.

**Tabela 2-** Efeito de diferentes percentuais de razões mássicas de etanol na mistura em diferentes temperaturas a 20 MPa, utilizando o tempo de residência de 20 minutos e razão mássica de óleo/acil aceptores de 1:1.

Experimento	Razão mássica de etanol: metil acetato	Temperatura (°C)	Teor de ésteres (%)
1	20:80	275	35,81±0,03 <sup>a</sup>
2	50:50	275	37,92±0,35 <sup>d</sup>
3	20:80	325	33,37±0,10 <sup>c</sup>
4	50:50	325	35,51±0,43 <sup>a</sup>
5-8 <sup>l</sup>	35:65	300	47,50±0,27 <sup>b</sup>
9	20:80	300	44,96±1,03 <sup>f</sup>

10	50:50	300	47,92±0,15 <sup>b</sup>
11 <sup>2</sup>	50:50	300	41,26±0,66 <sup>c</sup>
12 <sup>3</sup>	50:50	300	62,00±0,26 <sup>e</sup>

<sup>1</sup> Experimentos de 5 a 8 foram realizados utilizando as mesmas condições de razão mássica e temperatura.

<sup>2</sup> Experimento realizado utilizando somente metil acetato como solvente.

<sup>3</sup> Experimento realizado utilizando somente etanol como solvente.

*Médias seguidas pelas mesmas letras minúsculas indicam que não há diferenças significativas entre o efeito de cada temperatura em cada razão mássica ( $p < 0,05$ ).*

Fonte: O autor

É possível perceber um incremento no percentual de ésteres entre os experimentos 1 e 10 ao aumentar a temperatura e a razão de etanol na mistura, segundo FAROBIE et al. (2017) com o incremento da temperatura, é possível melhorar a solubilidade entre os componentes da mistura, aumentando a reatividade e, portanto, a taxa de reação. Além disso, a tabela mostra que na razão de 50% em massa de etanol a 300 °C encontra-se o maior percentual de ésteres produzidos, devido a melhora na solubilidade dos reagentes e conseqüentemente quebra das ligações das moléculas de triacilglicerol para formar ésteres metílicos de ácidos graxos (TOBAR e NÚÑEZ, 2018).

No experimento 11 que utilizou somente metil acetato como solvente é possível perceber que houve um aumento percentual em relação aos resultados que utilizaram sua mistura, mas não um valor próximo ao que foi obtido no experimento 12 que utilizou somente etanol, alguns autores como VISIOLI et al. (2018) relataram que quando em excesso o MA(metil acetato) pode permitir uma baixa concentração de reagentes no meio e impedir o andamento da reação. Em consequência disso, o MA que não foi reagido pode limitar o equilíbrio da reação, resultando em baixo teor de éster, por isso é importante utilizar uma mistura dos dois solventes para aumentar o percentual de ésteres produzidos sem limitar o equilíbrio da reação.

De acordo com OSMIERI et al.(2017) ao aumentar a razão percentual de etanol na mistura é possível obter um maior percentual de ésteres, devido a maior quantidade de álcool na reação ser responsável por aumentar a capacidade de formação dos produtos, assim o aumento do volume de etanol disponível no meio reacional permite uma diminuição da temperatura crítica da mistura de reação e aumento da cinética química da reação (TRENTINI et al., 2018), sendo assim, em seu ponto crítico, atua não apenas como reagente, mas também como um solvente, possibilitando que o óleo se dissolva completamente e a reação se torne quase homogênea, além da presença do etanol reduzir a decomposição (LIU et al., 2016).

Além disso, segundo FAROBIE e MATSUMURA (2017) é possível observar que a partir do aumento da temperatura ocorre um aumento na reatividade, o que contribui para uma maior solubilidade mútua dos componentes e conseqüentemente uma melhora na taxa de reação assim tem-se um aumento do percentual de ésteres. Entretanto, em temperaturas mais altas, ou seja, acima de 300 °C, é possível observar um decréscimo no teor de ésteres que pode ser justificado devido ao maior consumo de compostos intermediários de reação e aumento da degradação térmica. Os resultados obtidos neste estudo estão de acordo com outros anteriormente relatados na literatura por BOLONIO et al. (2018), COSTA et al. (2016), MELLO et al. (2020) e SILVA et al. (2014). Assim, a partir da avaliação dos dados desse estudo foi determinado a razão de 50% de etanol na mistura e uma temperatura de processo de 300°C.

#### 4. CONCLUSÃO

Neste estudo foi investigado a produção de ésteres metílicos e etílicos em meio pressurizado a partir do óleo de canola, sendo avaliados a caracterização química do óleo de canola e o efeito do percentual mássico de etanol na mistura e temperatura. A partir da análise da composição do óleo de canola foi possível observar que o óleo de canola é mais propenso a oxidação, considerando que os ácidos graxos poli-insaturados, como o ácido linoleico e linolênico, são reativos e vulneráveis a desnaturação por oxidação. Pode-se verificar também que ao aumentar o percentual de etanol no meio reacional houve um incremento no percentual de ésteres obtidos de aproximadamente 20% até 300°C, considerando a razão mássica de 50:50 de etanol na mistura e isso pode ser justificado devido a maior quantidade de álcool na reação contribuir para o aumento da capacidade de formação dos produtos, com isso, o aumento do volume de etanol disponível no meio reacional permite uma diminuição da temperatura crítica da mistura de reação e aumento da cinética química da reação.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

#### 5. REFERÊNCIAS

ABDALA, A.C.A.; GARCIA, V.A.S.; TRENTINI, C.P.; FILHO, L.C.; SILVA, E.A.; SILVA, C. **Continuous Catalyst-Free Esterification of Oleic Acid in Compressed Ethanol**. International Journal of Chemical Engineering, v. 2014, p. 1-5, 2014.

ADJONU, R.; ZHOU, Z.; PRENZLER, P.D.; AYTUN, J.; BLANCHARD, C.L. **Different Processing Practices and the Frying Life of Refined Canola Oil**. Foods, v. 8, n.11, p. 1-15, 2019.

ATABANI, A.E.; SILITONGA, A.S.; ANJUM, I.; MAHLIA, T. M. I.; MASJUKI, H. H.;

MEKHILEF, S. **A 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.

BOLONIO, D.; NEU, P.M.; SCHOBBER, S.; MITTELBAACH, M. **Fatty Acid Ethyl Esters from Animal Fat Using Supercritical Ethanol Process**. Energy&fuels, v.32, n.1, p.490-496, 2018.

COSTA, W.; PRISCILA, M.; CASTRO, P.; HABER, V.; MACHADO, F.A.; MOTA, L.; SILVA, M. **Thermal degradation of ethanolic biodiesel: Physicochemical and thermal properties evaluation**. Energy, v.114, p.1093–1099, 2016.

ELIAS, R.C.; SENRA, M.; SOH, L. **Cold Flow Properties of Fatty Acid Methyl Ester Blends with and without Triacetin**. Energy&fuels, v.30, n.9, p. 7400–7409, 2016.

FAROBIE, O.; MATSUMURA, Y. **State of the art of biodiesel production under supercritical conditions**. Progress in Energy and Combustion Science, v. 63, p. 177-203, 2017.

FAROBIE, O.; YAN, Z.; LEOW, M.; SAMANMULYA, T.; MATSUMURA, Y. **In-depth study of continuous production of biodiesel using supercritical**. Energy Conversion and Management, v.132, p.410–417, 2017.

GHOREISHI, S.M.; MOEIN, P. **Biodiesel synthesis from waste vegetable oil via transesterification reaction in supercritical methanol**. The Journal of Supercritical Fluids, v.76, p. 24–31, 2013.

GOEMBIRA, F.; SAKA, S. **Effect of additives to supercritical methyl acetate on biodiesel production**. Fuel Processing Technology, v.125, p.114–118, 2014.

GOEMBIRA, F.; SAKA, S. **Optimization of biodiesel production by supercritical methyl acetate**. Bioresource Technology, v.131, p. 47–52, 2013.

KAMPARS, V.; ABELNIECE, Z.; LAZDOVICA, K.; KAMPARE, R. **Interesterification of rapeseed oil with methyl acetate in the presence of potassium tert -butoxide solution in tetrahydrofuran**. Renewable Energy, v.158, p. 668–674, 2020.

KHURSHEED, U.; MUSHTAQ, A.; QAYYUM, A. **Catalyst free supercritical fluid technology for sustainable biodiesel production: A review**. International Journal of Chemical and Biochemical Sciences, v.13, p.104–110, 2018.

KLEYMENOVA, N.L.; BOLGOVA, I.N.; KOPYLOV, M. V; EKATERINA, Y. **Study of the Qualitative Characteristics of Rapeseed Oil Obtained by Cold Pressing**. KnE Life Sciences, v.6, n.3 p. 289–297, 2021.

LAMBA, N.; GUPTA, K.; MODAK, J.M.; MADRAS, G. **Biodiesel synthesis from Calophyllum inophyllum oil with different supercritical fluids**. Bioresource Technology, v.241, p.767–774, 2017.

LEE, S.B.; HAN, K.H.; LEE, J.D.; HONG, I.K. **Optimum process and energy density analysis of canola oil biodiesel synthesis**. Journal of industrial and Engineering Chemistry, v.16, n.6, p.1006–

1010, 2010.

LIN, L.; ALLEMEKINDERS, H.; DANSBY, A.; CAMPBELL, L.; DURANCE-TOD, S.; BERGER, A.; JONES P.J.H. **Evidence of health benefits of canola oil**. *Nutrition Reviews*, v. 71, n. 6, p. 370–385, 2013.

LIU, J.; SHEN, Y.; NAN, Y.; TAVLARIDES, L.L. **Thermal decomposition of ethanol-based biodiesel: Mechanism, kinetics and effect on viscosity and cold flow property**. *FUEL*, v.178, n.15, p.23–36, 2016.

LUTZ, INSTITUTO ADOLFO. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. São Paulo: ANVISA, 2008.

MELLO, B.T.F; IWASSA, I.J.; CUCO, R.P.; GARCIA, V.A.S. **Methyl acetate as solvent in pressurized liquid extraction of crambe seed oil**. *The Journal of Supercritical Fluids*, v.145, p.66–73, 2019.

MELLO, B.T.F; TRENTINI, C.P.; POSTAUE, N.; SILVA, C. **Sequential process for obtaining methyl esters and triacetin from crambe oil using pressurized methyl acetate**. *Industrial Crops and Products*, v. 147, 112233, 2020.

NUORTILA, C.; HEIKKILÄ, S.; HELP, R.; SUOPANKI, H.; SIRVIÖ, K.; NIEMI, S. **Effects of storage on the properties of rapeseed oil and alcohol blends**. *Agronomy Research*, v. 19, n.1, p. 868–876, 2021.

OSMIERI, L.; ESFAHANI R.A.M.; RECASENS, F. **Continuous biodiesel production in supercritical two-step process: phase equilibrium and process design**. *The Journal of Supercritical Fluids*, v.124, p.57–71, 2017.

POSTAUE, N.; TRENTINI, C.P.; MELLO, B.T.F.; CARDOZO-FILHO, L.; SILVA, C. **Continuous catalyst-free interesterification of crambe oil using methyl acetate under pressurized conditions**. *Energy Conversion and Management*, v. 187, p.398–406, 2019.

QUISPE, C.A.G.; CORONADO, C.J.R.; CARVALHO, J.A. **Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.27, p.475–493, 2013.

REZKI, B.; ESSAMLALI, Y.; AADIL, M.; SEMLAL, N.; ZAHOUILY, M. **Biodiesel production from rapeseed oil and low free fatty acid waste cooking oil using a cesium modified natural phosphate catalyst**. *RSC Advances*, v. 10, n.67, p. 41065–41077, 2020.

SAGAN, A.; Blicharz-Kania, A.; SZMIGIELSKI, M.; ANDREJKO, D.; SOBCZAK P.; ZAWIŚLAK K.; STAREK A. **Assessment of the Properties of Rapeseed Oil Enriched with Oils Characterized by High Content of  $\alpha$ -linolenic Acid**. *Sustainability*, v.11, n.20 p. 1-11, 2019.

SANTOS JÚNIOR, O.O.; MONTANHER, P.F.; BONAFÉ, E.G.; PRADO, I.N.; MARUYAMA, S.A.; MATSUSHITA, M.; VISENTAINER, J.V. **A simple, fast and efficient method for transesterification of fatty acids in foods assisted by ultrasound energy**. *Journal of the Brazilian*

Chemical Society, v.25, n.9, p.1712–1719, 2014.

SILVA, C.; OLIVEIRA, J.V. **Biodiesel production through non-catalytic supercritical transesterification: Current state and perspectives.** Brazilian Journal of Chemical Engineering, v.31, n.2, p.271–285, 2014.

SOUZA, T.A.Z.; CORONADO, C.J.R.; SILVEIRA, J.L.; PINTO, G.M. **Economic assessment of hydrogen and electricity cogeneration through steam reforming-SOFC system in the Brazilian biodiesel industry.** Journal of Cleaner Production. v. 279, ,123814, 2021.

STEVANATO, N.; IWASSA, I.J.; CARDOZO-FILHO, L.; SILVA, C. **Quality parameters of radish seed oil obtained using compressed propane as solvent.** The Journal of Supercritical Fluids, v.159, 104751, 2020.

SUSTERE, Z.; MURNIEKS, R.; KAMPARS, V. **Chemical interesterification of rapeseed oil with methyl, ethyl, propyl and isopropyl acetates and fuel properties of obtained mixtures.** Fuel Processing Technology, v. 149, p. 320–325, 2016.

TOBAR, M.; NUÑEZ, G.A. **Supercritical transesterification of microalgae triglycerides for biodiesel production: Effect of alcohol type and co-solvent.** The Journal of Supercritical Fluids, v.137, p.50–56, 2018.

TRENTINI, C.P.; DE MELLO, B.T.F.; FERREIRA, V.C.; SILVA, C. **Crambe seed oil: Extraction and reaction with dimethyl carbonate under pressurized conditions.** The Journal of Supercritical Fluids, v.159, 104780, 2020.

TRENTINI, C.P.; FONSECA, J.M.; CARDOZO-FILHO, L.; REIS, R.R.; SAMPAIO, S.C.; SILVA, C. **Assessment of continuous catalyst-free production of ethyl esters from grease trap waste.** The Journal of Supercritical Fluids, v. 136, p.157–163, 2018.

VISIOLI, L.J.; CASTILHOS, F.; CARDOZO-FILHO, L.; MELLO, B.T.F.; SILVA, C. **Production of esters from soybean oil deodorizer distillate in pressurized ethanol.** Fuel Processing Technology, v.149, p.326–331, 2016.

VISIOLI, L.J.; TRENTINI, C.P.; CASTILHOS, F.; SILVA, C. **Esters production in continuous reactor from macauba pulp oil using methyl acetate in pressurized conditions.** The Journal of Supercritical Fluids, v. 140, p.238–247, 2018.

WALKER, R. E. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society (Method AOCS Ca 5a-40).** United States: Champaign. v. 5th ed., 1998.