

NELSON GARGAN JUNIOR

Estudo cinético da extração supercrítica com CO₂ do óleo da semente de cânhamo

Rosana

2023

Nelson Gargan Junior

Estudo cinético da extração supercrítica com CO₂ do óleo da semente de cânhamo

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Energia da Faculdade de Engenharia e Ciências - Câmpus de Rosana, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientador: Professor Doutor Assistente Leandro Ferreira Pinto.

Rosana

2023

G231e	Gargan, Nelson Junior Estudo cinético da extração supercrítica com CO2 do óleo da semente de cânhamo / Nelson Junior Gargan. -- Rosana, 2023 38 p. : il., tabs. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia de Energia) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Engenharia e Ciências, Rosana Orientador: Leandro Ferreira Pinto 1. Extração com fluido supercrítico. 2. Biodiesel. 3. Sementes oleaginosas. 4. Cannabis. I. Título.
-------	--

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Engenharia e Ciências, Rosana. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus Experimental de Rosana

NELSON GARGAN JUNIOR

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE
“**GRADUADO EM ENGENHARIA DE ENERGIA**”

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ENERGIA

Prof. Dr. Leandro Ferreira Pinto
Coordenador

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Leandro Ferreira Pinto.
Orientador/UNESP - Rosana

M.Sc Guilherme Souza Lopes.
UNESP - Rosana

M.Sc Diego Silva de Melo.
UNESP - Rosana

Novembro, 2023.

Dedico este trabalho a minha família e em especial a meus pais que sempre me apoiaram e me incentivaram a continuar.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de iniciar expressando minha sincera gratidão a Deus por me conceder a valiosa oportunidade de cursar Engenharia de Energia na renomada Unesp. Sua orientação foi a luz nos momentos mais desafiadores desta jornada acadêmica. Não posso deixar de estender meus agradecimentos aos professores que desempenharam um papel fundamental no meu crescimento, apontando meus equívocos e contribuindo significativamente para meu desenvolvimento profissional.

Além disso, sou profundamente grato aos amigos que estiveram ao meu lado, oferecendo apoio incondicional e encorajamento, fatores essenciais para superar obstáculos e seguir em frente com determinação e confiança. Por fim, não poderia deixar de expressar minha imensa gratidão à minha família, cujo apoio constante e dedicado esforço foram alicerces inabaláveis ao longo dessa jornada de crescimento e aprendizado. Suas palavras de encorajamento e amor foram verdadeiramente inspiradoras e fundamentais para o meu sucesso. Sou abençoado por ter cada um de vocês em minha vida.

“Confie no Senhor de todo o seu coração
e não se apoie no seu próprio
entendimento; em todos os seus
caminhos, submeta-se a ele, e ele
endireitará as sua veredas”.

Provérbios 3:5-6

Resumo

Diante da necessidade de desenvolvimento de tecnologias para produção eficiente de biocombustíveis, a extração de óleo de sementes oleaginosas é um procedimento crucial. Uma abordagem promissora é a utilização do método de extração supercrítica, no qual a semente (no caso, cânhamo) é submetida ao CO₂ em altas pressões e temperaturas, transformando-se em um fluido supercrítico e permitindo a extração eficiente do óleo. Em comparação com métodos que envolvem solventes orgânicos, essa técnica oferece vantagens ambientais e eficiência aprimorada. O cânhamo é uma das principais sementes oleaginosas cultivadas globalmente, com destaque para as regiões das Américas, África e Ásia. Sua produção é voltada para diversos produtos, incluindo grãos, óleo e farelo. O CO₂ se destaca como agente extrator devido às suas propriedades físico-químicas, sendo inerte, não polar, não inflamável e de baixo custo. É uma escolha versátil e segura para processos de extração. Neste estudo, foram realizados experimentos de extração supercrítica de óleo de cânhamo em diferentes condições de pressão (200 bar e 280 bar) e temperatura (40 °C e 60 °C), utilizando uma matriz experimental para orientar os procedimentos. Os resultados indicaram rendimentos superiores a 25% no método supercrítico após 80 minutos. Os experimentos evidenciaram a maior influência da pressão sobre os rendimentos de extração, enquanto temperaturas mais elevadas não mostraram resultados mais favoráveis. Esses resultados destacam a eficiência da extração supercrítica de óleo de sementes de cânhamo, especialmente sob condições ideais de pressão e temperatura, permitindo a extração completa em tempo consideravelmente reduzido. Essa abordagem demonstra vantagens energéticas e de rapidez em comparação com métodos tradicionais de extração. Portanto, a contínua otimização das condições operacionais é crucial para maximizar os rendimentos, considerando também a qualidade do óleo e a minimização de resíduos.

Palavras-Chave: Estudo cinético, Biodiesel, Extração Supercrítica, Fluido Supercrítico, CO₂, Semente de Cânhamo (*Cannabis sativa* L.).

Abstract

Given the need for the development of technologies for efficient biofuel production, the extraction of oil from oilseed crops stands as a crucial procedure. A promising approach involves the use of supercritical extraction method, wherein the seed (in this case, hemp) is subjected to CO₂ at high pressures and temperatures, transforming into a supercritical fluid and enabling efficient oil extraction. Compared to methods involving organic solvents, this technique offers environmental advantages and enhanced efficiency. Hemp is among the primary globally cultivated oilseed crops, prominent in the Americas, Africa, and Asia for various products including grains, oil, and meal. CO₂ stands out as an extraction agent due to its physical-chemical properties—being inert, non-polar, non-flammable, and cost-effective. It is a versatile and safe choice for extraction processes. In this study, experiments were conducted for supercritical extraction of hemp oil under different pressure conditions (200 bar and 280 bar) and temperatures (40°C and 60°C), employing an experimental matrix to guide procedures. Results indicated yields exceeding 25% in the supercritical method after 80 minutes. The experiments revealed the predominant influence of pressure on extraction yields, while higher temperatures did not yield significantly better results. These findings underscore the efficiency of supercritical extraction of hemp seed oil, especially under ideal pressure and temperature conditions, enabling complete extraction within considerably reduced timeframes. This approach demonstrates energy and speed advantages compared to traditional extraction methods. Hence, continual optimization of operational conditions is crucial to maximize yields while considering oil quality and waste minimization.

KEYWORDS: Kinetic study, Biodiesel, Supercritical Extraction, Supercritical Fluid, CO₂, Hemp Seed (*Cannabis Sativa* L.).

Lista de Figuras

Figura 1 - Produção global de óleos vegetais de 2000/01 a 2022/23 (em milhões de toneladas métricas) [22].....	16
Figura 2 - Diagrama P x T do CO ₂	19
Figura 3 - Esquema de uma unidade experimental de extração supercrítica.	23
Figura 4 - Curvas cinéticas experimentais e modeladas para as extrações da semente de cânhamo por CO ₂ supercrítico.....	26
Figura 5 - Superfície de resposta referente ao rendimento da extração de óleos da semente de cânhamo em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 mL.min ⁻¹	28
Figura 6 - Gráfico de Pareto: Estimativa dos efeitos lineares das variáveis.	29

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Fatores e níveis para o planejamento fatorial 2^2 com ponto central.....	24
Tabela 2 - Condições experimentais e resultados de rendimento de extração para a extração de metabólitos do cânhamo utilizando CO ₂ supercrítico.....	25
Tabela 3 - Dados de análise de variância para os extratos obtidos utilizando planejamento fatorial 2^2 para extrações com dióxido de carbono.....	30

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS.....	14
2.1. Objetivos Específicos	14
3. REVISÃO DE LITERATURA	14
3.1. Semente de Cânhamo	14
3.2. Biodiesel	16
3.3. Extração de óleo	18
3.4. Extração Supercrítica	19
3.5. Estado da Arte.....	21
4. METODOLOGIA E MATERIAIS	22
4.1. Aparato e Procedimento Experimental	23
4.1.1 <i>Extração supercritica com CO2</i>	<i>23</i>
4.1.2 <i>Calculo dos rendimentos das extrações.....</i>	<i>24</i>
4.2. Análise estatística	24
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
6. CONCLUSÃO	30
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o consumo de produtos alimentícios derivados de sementes de cânhamo tem vivenciado um crescimento significativo [75]. Esse fenômeno é atribuído à natureza altamente nutritiva e ao baixo potencial alergênico dessas sementes [6], que apresentam aproximadamente 25% de proteína e 30% de óleo em sua composição. O óleo extraído das sementes de cânhamo se destaca pela riqueza em ácidos graxos poli-insaturados, conferindo-lhe uma proporção ideal para a saúde [5]. Além disso, as proteínas presentes nessas sementes exibem alta digestibilidade e uma composição de aminoácidos equilibrada. Atualmente, mais de 30 países integram a produção de cânhamo industrial como uma commodity agrícola, cuja comercialização é realizada em âmbito internacional[75].

Paralelamente, as energias renováveis têm desempenhado um papel crucial na busca por soluções sustentáveis no contexto energético global. Este vasto domínio engloba uma pluralidade de fontes, que vão desde a solar e eólica até a hidrelétrica e biomassa. Cada uma delas contribui de maneira crucial para a redução da dependência dos combustíveis fósseis, resultando, por conseguinte, na mitigação dos impactos ambientais associados.

A extração supercrítica com dióxido de carbono (CO_2) é uma técnica avançada utilizada na obtenção de compostos de interesse a partir de diferentes materiais. Esse método baseia-se na manipulação das propriedades do CO_2 , elevando sua pressão e temperatura para um estado supercrítico, no qual se comporta como um fluido com características intermediárias entre um líquido e um gás. Esse estado permite ao CO_2 atuar como um solvente altamente eficiente, capaz de extrair seletivamente compostos desejados de matrizes complexas, como plantas, alimentos ou produtos naturais. A técnica tem ganhado destaque devido à sua seletividade, eficiência e por ser um processo ambientalmente amigável, não deixando resíduos tóxicos[37].

Dentro deste cenário, torna-se imperativo explorar a aplicação de técnicas inovadoras, como a extração supercrítica, no âmbito da produção de biocombustíveis, com foco particular no biodiesel obtido a partir de sementes. Destaca-se, nesse contexto, a produção global de cânhamo, uma cultura que ostenta um potencial industrial e ambiental notável, emergindo como uma fonte promissora para a obtenção dessas sementes[4].

Este estudo se concentra na extração supercrítica de óleo a partir de sementes de cânhamo (*Cannabis sativa* L.) utilizando dióxido de carbono (CO_2). Analisaremos os efeitos do tempo e pressão de extração na qualidade do óleo obtido, além de avaliar a viabilidade econômica e ambiental dessa abordagem. Visando contribuir para o avanço do conhecimento nessa área, promovendo alternativas sustentáveis para a produção de biocombustíveis.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como principal propósito avaliar o rendimento dos extratos provenientes das sementes de cânhamo (*Cannabis sativa* L.), obtidos por meio da aplicação do dióxido de carbono em estado supercrítico.

2.1. Objetivos Específicos

- i) Conduzir a extração de óleos a partir da matriz oleaginosa utilizando CO₂ supercrítico, e avaliar os efeitos da temperatura e pressão na solubilidade e no rendimento;
- ii) Adquirir as cinéticas de extração dos óleos extraídos, analisando o efeito das variáveis de processo (temperatura, pressão e densidade) sobre o rendimento em óleo;

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Semente de Cânhamo

A produção mundial de semente de cânhamo tem experimentado um crescimento significativo nos últimos anos, impulsionada por uma série de fatores. Países em diferentes continentes têm reconhecido o potencial econômico e ambiental dessa cultura versátil. Com uma ampla variedade de usos, desde alimentos e cosméticos até materiais de construção e têxteis, o cânhamo emerge como uma cultura de alto valor agregado[2].

Particularmente, o interesse na semente de cânhamo como uma fonte potencial de biodiesel vem aumentando. A busca por fontes de energia renovável e sustentável tem motivado pesquisadores e produtores a explorar alternativas ao petróleo e seus derivados. Nesse contexto, o cânhamo se destaca como uma opção promissora devido à sua capacidade de crescimento rápido, baixo impacto ambiental e alto teor de óleo nas sementes[7].

A produção de biodiesel a partir da semente de cânhamo oferece várias vantagens ambientais. Primeiramente, a cultura tem a capacidade de retirar uma quantidade significativa de dióxido de carbono durante seu ciclo de crescimento, contribuindo para a redução das emissões de gases de efeito estufa. Além disso, o biodiesel derivado do cânhamo possui características favoráveis, como baixo teor de enxofre e boa lubrificação, o que pode resultar em menor desgaste dos motores e menor impacto ambiental [7].

A crescente demanda por biocombustíveis tem impulsionado o interesse no cânhamo como uma cultura crucial para a produção de biodiesel. Países como França, Holanda e Suécia têm explorado políticas favoráveis ao cultivo de cânhamo visando à geração de energia mais limpa e à diversificação econômica. A França possui tradição na produção de cânhamo para diversos fins, incluindo biodiesel, enquanto os Países Baixos são líderes na produção de cânhamo industrial. Além disso, a Suécia tem políticas incentivadoras e investido em pesquisas nessa área, destacando o potencial do cânhamo como recurso para o setor de energia renovável. [75].

O cânhamo oferece uma ampla gama de produtos derivados, incluindo sementes com casca e sem casca, cruas ou torradas, farinha de cânhamo, óleo de cânhamo, pasta de cânhamo, entre outros. A semente de cânhamo, proveniente da planta *Cannabis sativa*, tem despertado crescente interesse no campo da produção de biodiesel. Este interesse se deve às propriedades intrínsecas das sementes de cânhamo, que apresentam um teor considerável de óleo, composto por ácidos graxos essenciais.

Além disso, a aplicação da técnica de extração supercrítica utilizando dióxido de carbono (CO_2) tem se destacado como um método eficiente e sustentável para a obtenção desse óleo. Este processo envolve a submissão da semente de cânhamo a condições de alta pressão e temperatura, transformando o CO_2 em um estado supercrítico, capaz de extrair seletivamente os componentes desejados[9].

A produção de biodiesel a partir de sementes de cânhamo e a aplicação da técnica de extração supercrítica com CO_2 representa uma área de pesquisa em rápido crescimento. Esta abordagem inovadora não apenas capitaliza as propriedades benéficas das sementes de cânhamo, mas também ressalta a importância de métodos de extração mais ecológicos e eficientes.

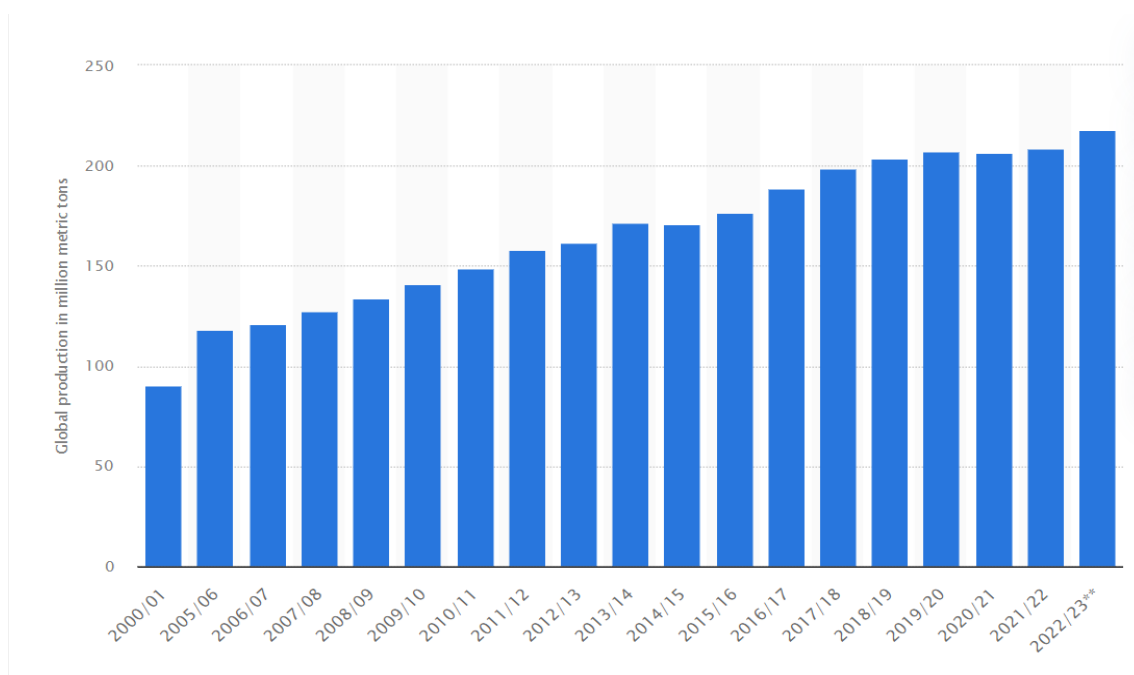
Esta introdução delineia a relevância e o potencial do uso de sementes de cânhamo como uma fonte valiosa na produção de biodiesel, alinhada com os avanços na tecnologia de extração supercrítica. Em média, o cânhamo é composto por cerca de 70% de grãos/sementes e 30% de casca, sendo uma fonte crucial de alimento, seja na forma de óleo ou diretamente para consumo humano [5].

3.2. Biodiesel

O biodiesel se destaca como uma das mais promissoras formas de combustíveis renováveis, não apenas devido à sua biodegradabilidade e sustentabilidade, mas também pelo papel crucial que desempenha na redução das emissões de poluentes nos últimos anos. Esse avanço não é apenas local, mas global, com diversos países investindo na produção de biodiesel a partir de uma variedade de fontes. Além disso, sua crescente acessibilidade e o incentivo por meio de subsídios e isenções fiscais têm impulsionado sua disseminação, tornando-o uma escolha comum em muitas partes do mundo.

A demanda crescente por alternativas sustentáveis de combustíveis impulsiona a contínua expansão da produção e adoção do biodiesel. Sua versatilidade e propriedades ambientalmente benéficas o colocam como uma peça-chave na transição para um futuro energético mais limpo e sustentável. Cada vez mais, o biodiesel se consolida como uma parte integrante da matriz energética global[58].

Figura 1 - Produção global de óleos vegetais de 2000/01 a 2022/23 (em milhões de toneladas métricas).



Fonte: Statista. Global vegetable oil production., 2023.

A partir da figura 1 pode-se notar que a produção e utilização de biodiesel desempenham um papel crucial na esfera global, contribuindo significativamente para a busca por fontes de energia mais sustentáveis e na redução das emissões de gases de efeito estufa. Com a crescente conscientização sobre a importância da transição para energias renováveis, as expectativas para

o futuro dessa área são promissoras. Prevê-se que o biodiesel continuará a desempenhar um papel fundamental na busca pela segurança energética e na mitigação das mudanças climáticas, atendendo assim à crescente demanda por energia de forma mais sustentável e ambientalmente responsável.

O biodiesel, é uma composição de ésteres alquilílicos de ácidos graxos provenientes de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais, apresenta vantagens ambientais notáveis. A Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) destaca seu saldo energético positivo, evidenciando os benefícios abrangentes associados à produção e utilização do biodiesel. Além disso, sua biodegradabilidade superior, eficiência de combustão otimizada e menor teor de enxofre e componentes aromáticos em comparação ao diesel derivado do petróleo o destacam como uma alternativa sustentável [14 -20].

As misturas B20 (20% de biodiesel no diesel) e B5 (5% de biodiesel no diesel) são amplamente aceitas e podem ser implementadas em motores sem a necessidade de modificações, contribuindo para a redução da pegada ambiental [21]. Ao considerar o armazenamento do biodiesel, é essencial monitorar parâmetros cruciais como o ponto de fulgor, que indica a temperatura de inflamação sob exposição a chamas e faíscas. Adicionalmente, a estabilidade à oxidação reflete a qualidade e o desempenho do motor, enquanto um índice de acidez elevado pode potencialmente levar à degradação do combustível [26, 27].

Em termos de desempenho de combustão, o biodiesel pode apresentar variações nos níveis de ignição. O número de cetano, que representa o intervalo de tempo desde a injeção até o início da ignição na câmara de combustão, é crucial para verificar esse parâmetro [30].

O custo de produção do biodiesel é diretamente influenciado pela escolha da matéria-prima. A literatura oferece uma ampla variedade de estudos sobre diferentes fontes utilizadas na produção de biodiesel, como óleo de girassol, azeite de oliva, óleo de farelo de arroz, entre outras alternativas [13].

A classificação do biodiesel em três gerações distintas é um aspecto significativo. Enquanto a primeira geração deriva diretamente de plantas como cana-de-açúcar, e óleo vegetal, a segunda geração é predominantemente proveniente de fontes não comestíveis, como sementes, resíduos orgânicos e restos de culturas alimentares. Por fim, a terceira geração utiliza algas como matéria-prima, oferecendo vantagens como alta eficiência energética, baixo custo e uma fonte de energia renovável promissora [23].

A produção de biodiesel é majoritariamente obtida por meio da transesterificação de triglicerídeos com álcoois, incluindo metanol, etanol e propanol. O metanol é o álcool mais amplamente empregado devido ao seu custo relativamente baixo. Apesar da ampla gama de

matérias-primas disponíveis, a produção tem se concentrado principalmente em óleos vegetais comestíveis e óleos descartados devido à sua viabilidade econômica [24, 25].

3.3. Extração de óleo

Os óleos e lipídios não são utilizados apenas em indústrias alimentícias, eles também podem ser utilizados em outros produtos não comestíveis, como os cosméticos, vernizes, adesivos, lubrificantes, sabões, resinas sintéticas, graxas, tintas, ceras, biocombustíveis e muitos outros produtos [41].

Existem diversas maneiras de realizar a extração de óleos de matérias-primas para a produção de biodiesel, sendo a extração com solvente orgânico o método mais utilizado para realizar a extração de óleos. A utilização de um solvente adequado para a matéria-prima utilizada é capaz de fazer contato e dissolver os lipídios penetrando na parede celular da biomassa [46]. Além disso, o solvente deve ser insolúvel em água, e ter densidade diferente da água, e ter um ponto de ebulição baixo para facilitar a separação após a extração [46].

A eficiência de extração com o uso de solventes depende da capacidade dos solventes de solubilizar os óleos e extraí-los das sementes, da temperatura de extração e do tamanho da partícula da semente [60, 61]. O n-hexano é o solvente mais utilizado para extração de óleo de plantas devido ao seu rendimento e baixo custo [62 - 64]. Outros solventes que podem ser utilizados são o diclorometano, metanol, etanol, tetrahidrofurano e éter de petróleo [65].

Comparado com o método de extração por solvente, o método físico (prensagem a frio) produz menos óleo, porém, é um processo no qual leva menos tempo para realizar a extração e é um processo com custo mais baixo, e não utiliza produtos químicos para extração (prensagem a frio) [70]. Os métodos físicos de extração só podem recuperar aproximadamente 80% do óleo presente no material oleaginoso; portanto, para recuperar os 20% restante, devem ser utilizadas diferentes tipos de tecnologias [69].

Além da extração com solvente e extração física, existem outros métodos de extração como a hidrodestilação, extração enzimática aquosa (EEA), extração assistida por micro-ondas (EAM), extração assistida por ultrassom (EAU), extração assistida por campo elétrico de pulso (CEP), extração assistida por alta pressão (EAAP) [66].

O método para realizar a extração de óleo é muito importante, pois a maneira com o qual é extraída, pode interferir no resultado final, desta maneira alterando a qualidade dos produtos a serem produzido pelo óleo, e além disso, existem os impactos ambientais de cada método de extração [67, 68].

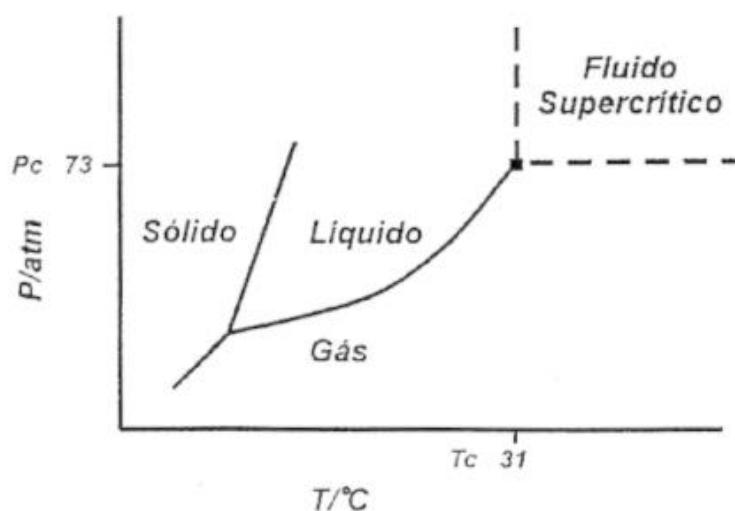
3.4.Extração Supercrítica

O fluido supercrítico (FS) é uma substância que exibe propriedades tanto de um gás quanto de um líquido quando mantido acima de sua temperatura crítica e pressão [33]. Diferentemente de um estado líquido ou gasoso, o fluido supercrítico não possui uma fase claramente definida. Devido a essas características, ele demonstra menor viscosidade e maior difusividade em comparação aos solventes convencionais frequentemente utilizados em processos de extração de óleos. Essa peculiaridade permite uma melhor penetração do solvente na matriz sólida, resultando em rendimentos de extração superiores para uma ampla variedade de biocompostos [34, 35].

Além disso, uma característica crucial do FS é a sua capacidade de ajustar a densidade por meio da variação de pressão e/ou temperatura, tornando mais eficaz a extração de compostos desejados [36].

Um fluido é considerado supercrítico quando opera acima do seu ponto crítico, conforme ilustrado na Figura 2 [74]. Esse estado especial proporciona ao FS uma versatilidade única em processos de extração, tornando-o uma ferramenta valiosa na obtenção de compostos de interesse em diversas aplicações industriais e científicas.

Figura 2 - Diagrama P x T do CO₂.



Fonte: Química Nova. Fluidos supercríticos em química analítica, 2001.

O diagrama de pressão-temperatura (P x T) do CO₂ na extração supercrítica representa as transições de estados físicos - sólido, líquido e gasoso - do dióxido de carbono. Este gráfico

ilustra as condições sob as quais o CO₂ passa de um estado para outro, incluindo a região onde ele se comporta como um fluido supercrítico. Essas curvas delineiam as fronteiras entre as fases, proporcionando uma compreensão visual das mudanças de estado do CO₂.

Existem diversos solventes que podem ser utilizados como fluido supercrítico. Ao selecionar um solvente, é crucial considerar fatores como as condições críticas de pressão e temperatura, toxicidade, custo e poder de solvatação [36]. O dióxido de carbono (CO₂) é o gás mais amplamente empregado no processo de extração supercrítica (ESc). Isso se deve às suas inúmeras vantagens, incluindo sua natureza inofensiva para a saúde humana, caráter ecológico, viabilidade econômica, não corrosividade, disponibilidade prontamente acessível e potencial para reutilização [38].

O CO₂ apresenta propriedades físico-químicas notáveis. Sendo inerte, não polar, não inflamável, inodoro, insípido, e com parâmetros críticos de temperatura e pressão relativamente baixos (31,1 °C e 72,01 bar, respectivamente), o CO₂ é especialmente adequado para a extração de moléculas bioativas termolábeis [33, 37, 39]. Além disso, a baixa polaridade do CO₂ pode ser superada ao adicionar pequenas quantidades de solventes como etanol, metanol, diclometano, ou heptano. Esses aditivos podem aprimorar a capacidade de solvatação do CO₂, permitindo a extração mais eficaz de compostos polares, como polifenóis. O etanol é frequentemente escolhido como modificador devido à sua baixa toxicidade e notável capacidade de extração [34, 38].

Os fluidos supercríticos, em particular o CO₂, têm uma ampla aplicação na extração de óleos e nutrientes específicos de alimentos, preservando a qualidade dos materiais extraídos através do processo de extração supercrítica (ESc). Essa técnica é amplamente adotada nas indústrias alimentícias e de biocombustíveis devido ao seu potencial para obter extratos de alta pureza e qualidade [40].

A extração supercrítica (ESc) compartilha parâmetros operacionais semelhantes aos processos de extração convencionais, levando em consideração propriedades físico-químicas do solvente e soluto, regime de fluxo, solubilidade e afinidade química [44, 45]. No entanto, seu fluido supercrítico possui características únicas, com densidade comparável à de um líquido e compressibilidade próxima à de um gás [46]. Essas propriedades conferem alta capacidade de solvatação ao fluido supercrítico, permitindo uma penetração eficiente na matriz sólida e aumentando a probabilidade de extração completa [47, 48].

A notável taxa de transferência de massa no estado supercrítico é resultado de sua maior difusividade, menor viscosidade e menor tensão superficial em relação ao solvente líquido. Essas vantagens tornam os fluidos supercríticos uma escolha apropriada para técnicas de

extração e separação [49, 50]. Esse estado possibilita uma extração mais eficaz devido à sua capacidade de penetrar profundamente nos materiais sólidos, aumentando a eficiência do processo e viabilizando a extração completa de compostos desejados.

A tecnologia de extração supercrítica tem se destacado devido a várias razões: o aumento significativo nos custos energéticos de técnicas de separação tradicionais, uma maior regulação governamental dos solventes industriais convencionais, a aceitabilidade ambiental do CO₂ supercrítico como alternativa mais atrativa, regulamentações mais rigorosas de controle de poluição, e uma crescente demanda por desempenho aprimorado nos processos de separação [51].

Uma das vantagens notáveis da extração com fluido supercrítico é a facilidade de recuperação do solvente após o processo de extração. Isso é alcançado simplesmente ajustando a pressão e/ou temperatura, permitindo que o solvente seja reciclado continuamente. Isso elimina uma das etapas mais dispendiosas dos processos de extração convencionais, que é a separação do produto extraído do solvente orgânico [44, 50, 52].

O processo de extração com fluido supercrítico é conduzido através do contato contínuo do substrato sólido com o solvente supercrítico, geralmente em forma de leito fixo. O solvente atravessa o leito fixo, extraindo os componentes do produto com os quais possui maior afinidade até que o substrato esteja completamente esgotado. Esse método consiste em duas etapas principais: a extração propriamente dita e a separação do extrato do solvente. Ao longo da extração supercrítica, o solvente flui através de um leito fixo de partículas sólidas, dissolvendo os componentes extraíveis do sólido. A concentração dos compostos extraídos aumenta na direção do fluxo no fluido supercrítico e no material sólido [44 - 51].

3.5.Estado da Arte

A extração supercrítica, uma técnica que utiliza CO₂ em estado supercrítico como solvente, emerge como um método inovador para extrair óleos e compostos bioativos de sementes. O CO₂ supercrítico, um solvente não tóxico, não inflamável e não poluente, confere à extração supercrítica uma vantagem significativa em relação aos métodos convencionais de extração[52 -53]. Esta técnica tem ganhado destaque na indústria alimentícia e de cosméticos devido à sua superioridade em relação a métodos convencionais, como extração por solvente e prensagem a frio. Sua notável seletividade permite a extração seletiva de compostos desejados, deixando impurezas e componentes indesejados de lado. Além disso, é reconhecida por sua

eficiência, permitindo a extração de compostos bioativos em menos tempo e com menor quantidade de solvente[52, 53].

A aplicação da extração supercrítica se estende à extração de compostos bioativos presentes em sementes, como antioxidantes e compostos fenólicos, que possuem propriedades benéficas para a saúde. Diversos estudos têm se dedicado à otimização das condições de extração, ajustando parâmetros como temperatura, pressão, tempo de extração e razão solvente/sólido para maximizar tanto o rendimento quanto a qualidade do óleo extraído[54].

Um exemplo marcante dessa técnica é a extração do óleo de semente de uva. Pesquisadores realizaram um estudo exaustivo para otimizar as condições de extração supercrítica do óleo de semente de uva, empregando CO₂ como solvente. Os resultados revelaram que a temperatura ideal foi de 40°C, a pressão ideal atingiu 300 bar, enquanto a razão solvente/sólido recomendada foi de 30 g CO₂/g de semente. Esse estudo resultou em um rendimento de extração de 8,55%, produzindo um óleo de alta qualidade, com elevado teor de ácido linoleico e compostos fenólicos. Estes achados destacam a viabilidade e a importância da otimização das condições de extração na obtenção de óleos a partir de sementes, contribuindo significativamente para maximizar tanto a produção quanto a qualidade dos óleos extraídos por meio da extração supercrítica[76].

4. METODOLOGIA E MATERIAIS

A semente de cânhamo (*Cannabis sativa* L.) foi comprada de um fornecedor adequado para os estudos. As sementes foram submetidas a um processo de secagem em estufa a 60 °C, por um período de 72 horas. Posteriormente, foram trituradas em um liquidificador e submetidas à peneiragem para obtenção do material a ser utilizado.

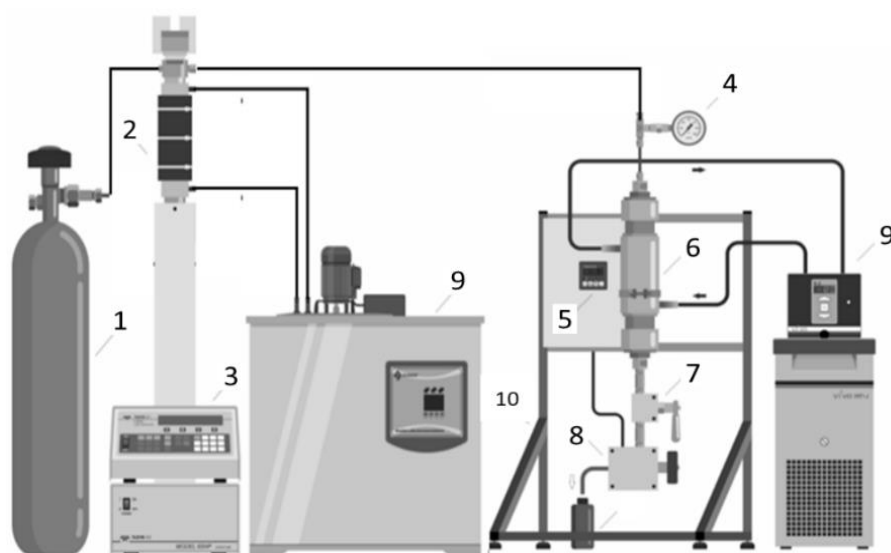
Para a extração supercrítica, utilizou-se dióxido de carbono (CO₂) de pureza elevada (99,9% em peso na fase líquida), adquirido da Air Liquid S.A (Brasil) Ela é conhecida por sua dedicação à excelência na produção e distribuição de gases de alta pureza para diversas indústrias, incluindo a farmacêutica, alimentícia, química e de pesquisa. Este protocolo experimental foi essencial para garantir a precisão e confiabilidade dos resultados, assegurando um estudo robusto sobre o processo de extração supercrítica do óleo da semente de cânhamo.

4.1. Aparato e Procedimento Experimental

4.1.1. Extração supercrítica com CO₂

As condições experimentais de pressão, vazão e temperatura foram selecionadas com base em experimentos preliminares e estudos previamente relatados na literatura. Os testes experimentais foram realizados em uma unidade de extração em escala de bancada, composta por um cilindro de CO₂, um banho termostático, uma bomba seringa (ISCO 260D, EUA), um vaso de extração com camisa de resfriamento construído em aço inoxidável 304 (com 1,90 cm de diâmetro e 16,8 cm de altura), além de um transdutor de pressão absoluta (Smar LD301, Brasil), conforme ilustrado na Figura 3.

Figura 3 - Esquema de uma unidade experimental de extração supercrítica.



Fonte: LIMA, Rafaely N. et al. Selective amides extraction and biological activity from *Piper hispidum* leaves using the supercritical extraction. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2019.

Na Figura 3, o ponto 1 refere-se ao cilindro de CO₂, o ponto 2 à bomba do tipo seringa, o ponto 3 ao banho termostático, o ponto 4 ao indicador de pressão, o ponto 5 ao controlador/indicador de temperatura, o ponto 6 ao extrator, o ponto 7 à válvula, o ponto 8 à válvula tipo agulha acoplada a uma camisa de alumínio para aquecimento, o ponto 9 ao banho termostático, e o ponto 10 à estrutura em alumínio.

O extrator foi carregado uniformemente com 1 g de material (cânhamo sem casca), e o espaço vazio na célula de extração foi preenchido com esferas de vidro (leito inerte). Dessa forma, o CO₂ fornecido ao extrator passou inicialmente pelo leito inerte e depois pela semente moída. Após atingir a temperatura desejada para a extração, a bomba e o extrator foram

pressurizados simultaneamente. Após atingir a pressão operacional, o sistema foi mantido em repouso por 30 minutos para atingir o equilíbrio e assegurar que o solvente estivesse saturado no início da extração.

As extrações foram conduzidas a pressões de 200, 240 e 280 bar, temperaturas de 40 °C, 50 °C e 60 °C, com uma taxa de fluxo de CO₂ de 2,0 mL.min⁻¹, seguindo um planejamento fatorial 2² com triplicata no ponto central (conforme Tabela 2). A taxa de fluxo de 2,0 mL.min⁻¹ de solvente foi controlada por uma válvula micrométrica (Parker Autoclave Engineers, EUA), mantida a 90 °C. O extrato total foi coletado em frascos de vidro e pesado em 6 ciclos iniciais de 5 minutos e 5 ciclos de 10 minutos.

Tabela 1 - Fatores e níveis para o planejamento fatorial 2² com ponto central.

Fatores	Símbolos	Unidades	Níveis		
			-1	0	+1
Temperatura	T	°C	40	50	60
Pressão	P	bar	200	240	280

Fonte: Elaboração Própria.

4.1.2. Cálculo dos rendimentos das extrações

O rendimento da extração foi determinado gravimetricamente por meio de uma balança analítica e calculado como a razão entre a massa total extraída e a massa inicial de cânhamo no extrator (em base seca), conforme a Equação 1 demonstra.

$$Y = \frac{M_{fa} - M_f}{M_a} \times 100 \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde M_{fa} é o valor pesado do óleo extraído, M_f é o valor pesado do frasco utilizado e M_a é o valor pesado da amostra de cânhamo.

4.2. Análise estatística

Os resultados foram submetidos a uma análise estatística para investigar possíveis diferenças significativas entre os grupos. Este procedimento envolveu a aplicação da Análise de Variância (ANOVA) com um nível de significância de 5% e a utilização do teste de Tukey para identificar diferenças estatisticamente relevantes entre as médias. Essas análises foram realizadas por meio do software Design Expert, versão 13 [71].

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os experimentos foram realizados com as sementes de cânhamo sem casca. As condições experimentais e o rendimento total para extração por CO₂ supercrítico (2,0 mL.min⁻¹) e por solvente orgânicos (etanol) são apresentados na Tabela 3. Os rendimentos dos experimentos de extração supercrítica variou entre 17,1% e 28,3%. Por outro lado, conforme a literatura consultada, a extração convencional, realizada através do método Soxhlet utilizando solventes orgânicos, alcançou um rendimento médio de 25% de material lipídico[77].

Tabela 2 - Condições experimentais e resultados de rendimento de extração para a extração de metabólitos do cânhamo utilizando CO₂ supercrítico.

Teste	Temperatura	Pressão	Tempo	Rendimento
Semente de cânhamo				
	(°C)	(bar)	(min)	(%)
1	40	280	80	28,3
2	60	280	80	27
3	40	200	80	24,3
4	60	200	80	17,1
5-7	50	240	80	26 ± 0,3 ^a

^a Média ± desvio padrão (n =3).

Fonte: Elaboração Própria.

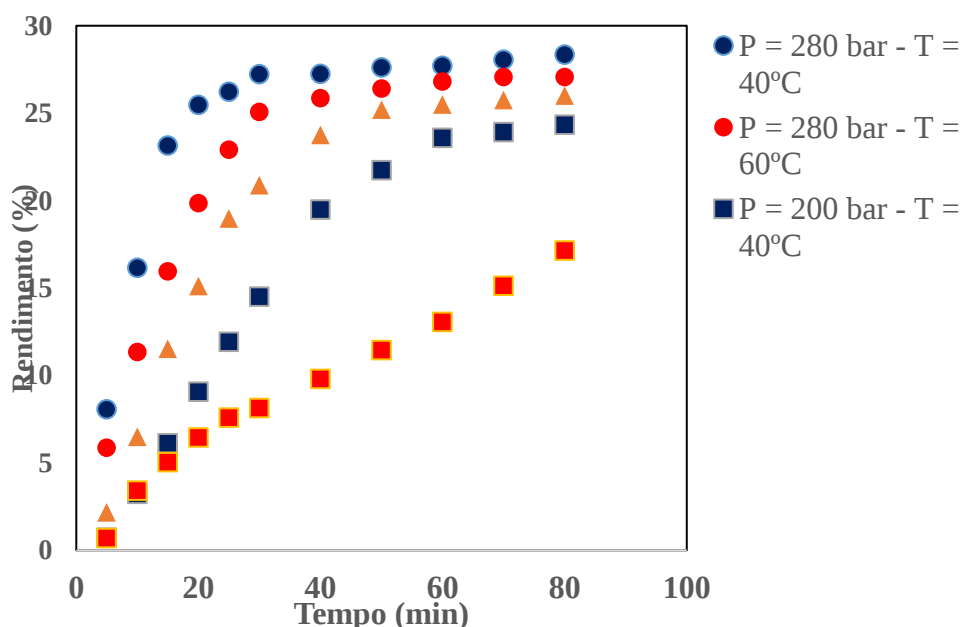
Compreendendo os resultados da tabela, observa-se uma variação significativa nos rendimentos de extração supercrítica. O Experimento 1, conduzido a 40 °C e 280 bar durante 80 minutos, exibiu o rendimento mais elevado, alcançando 28,3%. Este resultado demonstra a importância crítica de uma pressão substancial e uma temperatura moderada para uma extração eficaz. No Experimento 2, ao aumentar a temperatura para 60 °C mantendo a pressão e o tempo de extração constantes, obteve-se um rendimento ligeiramente menor de 27%. Esse resultado indica que o aumento da temperatura pode não ser tão vantajoso. A redução da pressão para 200 bar no Experimento 3, enquanto mantendo a temperatura a 40 °C, resultou em um rendimento de 24,3%. Isso indicca o papel influente que a pressão desempenha na eficiência da extração. Por outro lado, o Experimento 4, realizado a 60 °C e 200 bar, apresentou o rendimento mais baixo, atingindo 17,1%. Isso sugere que, nestas condições, a eficiência de extração é mais comprometida, possivelmente devido a fatores como a diminuição da solubilidade do óleo ou outras interações entre os componentes. Os Experimentos 5-7, conduzidos a 50 °C e 240 bar,

revelaram uma média de rendimento de aproximadamente 26%, com uma variação mínima. Esta consistência indica que estas condições proporcionam resultados estáveis e confiáveis.

Nas extrações supercríticas, são identificados dois estágios distintos de transferência de massa e três períodos de extração bem definidos. O primeiro estágio engloba a extração do óleo de fácil acesso, fortemente dependente da solubilidade na fase fluida. Essa fase inicial é caracterizada por uma curva linear com uma inclinação próxima ao valor da solubilidade do óleo no solvente. Em seguida, observa-se uma redução na taxa de extração, seguida pela extração do óleo de acesso mais difícil, controlada por um mecanismo de difusão interna. No terceiro período, a curva de extração assume uma inclinação quase linear, com uma taxa de extração consideravelmente menor em comparação ao primeiro estágio.

De modo geral, a maioria dos extratos foram obtidos nos primeiros 30 minutos de extração. Após esse período, a quantidade de extrato obtido diminuiu significativamente. Ao analisar os resultados na Figura 4, observa-se uma alteração na inclinação das curvas cinéticas de extração. Essa variação na inclinação é atribuída a flutuações nos mecanismos convectivos e difusivos de transferência de massa. A velocidade do processo de transferência de massa é mais influenciada pelo mecanismo de convecção na fase fluida, com uma menor influência do mecanismo difusivo. Com a remoção gradual do material lipídico, inicia-se um efeito de descontinuidade na camada superficial. No início dessa descontinuidade, ocorre uma diminuição na taxa de extração governada pelo mecanismo difusivo.

Figura 4 - Curvas cinéticas experimentais e modeladas para as extrações da semente de cânhamo por CO₂ supercrítico.



Fonte: Elaboração Própria.

Com base nos resultados experimentais apresentados, é possível observar um padrão interessante no processo de extração supercrítica. O estágio inicial é marcado por uma rápida extração, onde o óleo de fácil acesso é prontamente solubilizado na fase fluida. Este estágio inicial demonstra uma relação linear, sugerindo uma forte dependência da solubilidade do óleo no solvente.

No segundo estágio, a taxa de extração começa a diminuir, indicando a extração do óleo mais desafiador de alcançar, controlada por um processo de difusão interna. Neste ponto, a curva de extração assume uma inclinação menos pronunciada em comparação com o primeiro estágio, indicando uma taxa de extração consideravelmente menor.

Em relação à duração da extração, a maioria dos extratos é obtida nos primeiros 30 minutos do processo. Após esse período, observa-se uma redução significativa na quantidade de extrato obtido. Esta observação destaca a eficiência energética do processo de extração supercrítica em comparação a métodos convencionais, onde tempos significativamente mais longos podem ser necessários para atingir resultados semelhantes.

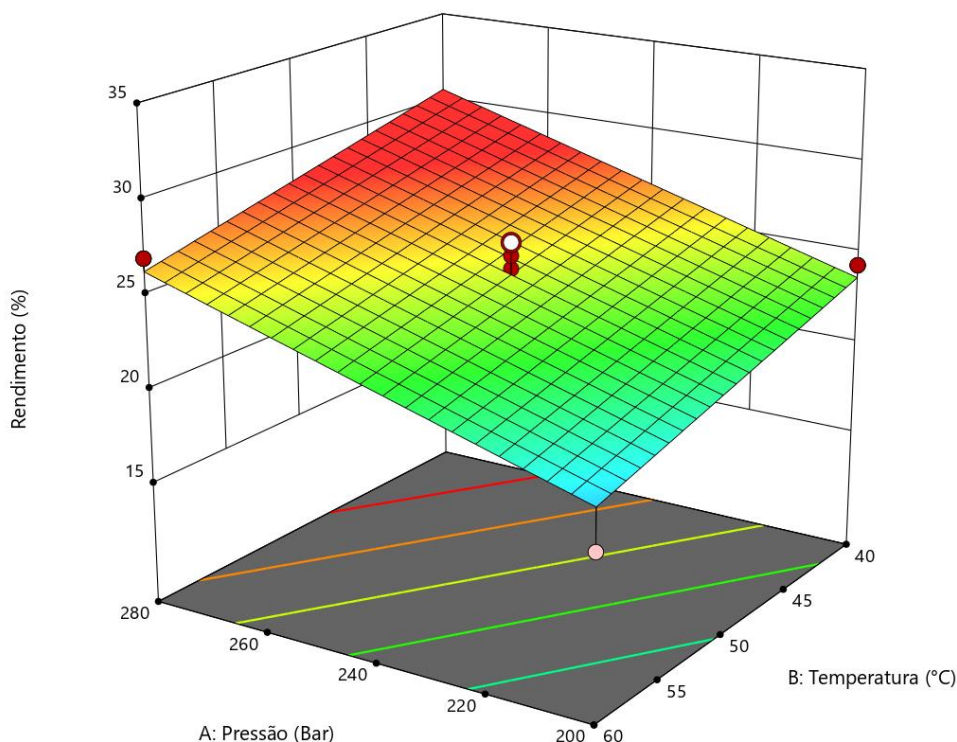
Ao analisar mais detalhadamente os dados da tabela, fica a mostra que as extrações supercríticas realizadas a 60°C resultaram em uma diminuição do rendimento. Em contrapartida, temperaturas de 40°C e pressões mais elevadas de 280 bar. Demonstraram um aumento no rendimento da extração. Este fenômeno demonstra a correlação direta entre pressão e eficiência do processo, ressaltando a importância da escolha apropriada deste parâmetro.

Além disso, a análise dos dados revelou uma tendência à estabilização dos rendimentos após um período crítico, indicando possíveis limites na disponibilidade de óleo para extração adicional. Este achado sugere a importância de monitorar cuidadosamente o processo ao longo do tempo para otimizar a eficiência.

Em síntese, os resultados obtidos sublinham a promissora eficácia da extração supercrítica de óleo de sementes de cânhamo. Essa abordagem apresenta vantagens significativas em termos de eficiência energética e rapidez em comparação a métodos tradicionais de extração. No entanto, é crucial ressaltar que a otimização contínua das condições operacionais é essencial para maximizar os rendimentos, considerando também métricas de qualidade do óleo e minimização de resíduos.

A visualização da influência da pressão e temperatura no rendimento da extração pode ser observada pelo gráfico de superfície de resposta do rendimento, conforme é apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Superfície de resposta para o rendimento da extração de óleos da semente de cânhamo em relação a temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 mL.min⁻¹.



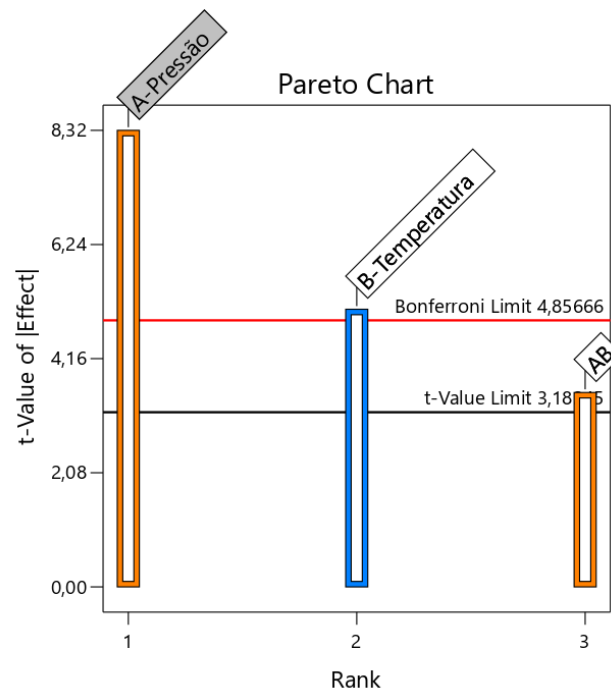
Fonte: Design Expert. Versão 12.0. Minneapolis: Stat-Ease Inc., 2021.

A análise do gráfico de superfície de resposta (Figura 4) revela a influência significativa da pressão e temperatura nos rendimentos das extrações. Verifica-se que em baixas pressões (200 a 220 bar) e temperaturas elevadas, houve uma redução no rendimento total. Por outro lado, com pressões mais elevadas (240 a 280 bar) e temperaturas mais baixas, o rendimento de extração foi otimizado.

A análise estatística dos resultados experimentais, conforme demonstrado no gráfico de Pareto (Figura 6), corroborou a importância das variáveis temperatura (T) e pressão (P) na determinação do rendimento. Ambos os fatores demonstraram significância estatística em relação ao desempenho do processo.

A pressão emerge como o fator preponderante nas extrações de sementes de cânhamo. Enquanto a temperatura desempenha um papel crucial, sua influência tende a diminuir o rendimento da extração. A pressão, ao reduzir a distância entre as moléculas e intensificar as interações entre o CO₂ e a amostra, favorece a transferência de massa por convecção.

Figura 6 - Gráfico de Pareto: Estimativa dos efeitos lineares das variáveis.



Fonte: Design Expert. Versão 12.0. Minneapolis: Stat-Ease Inc., 2021.

O gráfico de Pareto exibe a relação entre temperatura (representada em azul) e pressão (em laranja), destacando a importância relativa de cada variável no rendimento da extração de óleo da semente de cânhamo. Nesta representação acadêmica, as cores indicam o impacto das variáveis nos experimentos: a cor azul, associada à temperatura, representa uma influência negativa, enquanto a cor vermelha, relacionada à pressão, denota uma influência positiva.

A representação gráfica demonstra que, entre temperatura e pressão, a pressão tem maior influência no rendimento do óleo extraído das sementes de cânhamo. Essa constatação destaca a pressão como o fator superior no processo de extração. Além disso, a análise estatística, representada na Tabela 3 e pela Equação 2, reforça a relevância da pressão e temperatura, evidenciando um modelo linear significativo para a obtenção dos rendimentos

$$\text{Rendimento_cânhamo} = 14,84036 + 0,086688 \cdot P - 0,213250 \cdot T \quad \text{Eq. (2)}$$

No entanto, é importante ressaltar que a substituição de zero nas variáveis de pressão (P) e temperatura (T) não é aconselhável, visto que o modelo foi desenvolvido com base em dados experimentais provenientes de um intervalo específico de pressões e temperaturas

Tabela 3. Dados de análise de variância para os extratos obtidos utilizando planejamento fatorial 2^2 para extrações com dióxido de carbono.

Termos	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F-valor	p-valor
Modelo	66,28	2	33,14	8,70	< 0,035
P	48,09	1	48,90	12,63	0,023
T	18,19	1	18,19	4,78	< 0,0942
Erro Puro	1,010	2	0,5041		
Cor Total	81,52	6			

Fonte: Design Expert. Versão 12.0. Minneapolis: Stat-Ease Inc., 2021.

6. CONCLUSÃO

A aplicação da extração supercrítica utilizando CO₂ nas sementes de cânhamo revelou que a pressão é o parâmetro de maior importância para a obtenção de mais de óleo. Nos experimentos conduzidos, ficou evidente que, sob condições ideais de pressão e temperatura, a extração completa do óleo das sementes de cânhamo foi realizada em um tempo surpreendentemente curto de 30 minutos. Esse resultado destaca de forma marcante a eficiência energética inerente ao processo de extração supercrítica em comparação aos métodos convencionais, que frequentemente demandam tempos consideravelmente mais longos para atingir resultados semelhantes.

A análise dos dados demonstrou de maneira clara a influência preponderante da pressão nos rendimentos de extração, indicando uma relação proporcional entre a pressão aplicada e a eficiência do processo. Esta observação reforça a importância crítica da seleção criteriosa deste parâmetro operacional. Observou-se também que variações na temperatura impactaram os rendimentos, embora de maneira menos acentuada em comparação com a influência da pressão. Essa complexa interação entre pressão e temperatura sublinha a necessidade de uma compreensão abrangente da dinâmica termodinâmica subjacente ao processo supercrítico.

Enquanto em outros estudos, o método convencional (soxhlet) utilizando álcool como solvente orgânico demandou um tempo de 480 minutos para alcançar um rendimento de 25%, a extração supercrítica alcançou rendimentos superiores a 25% em apenas 30 minutos, representando uma grande superioridade em questão de tempo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANWAR, Farooq; LATIL, Sajid; ASHRAF, Muhammad. Analytical Characterization of Hemp (*Cannabis sativa*) Seed Oil from Different Agro-ecological Zones of Pakistan. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 83, n. 4, 2006.
2. SOARES, F. P. Semente de cânhamo: uma revisão. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Energia) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2021. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/228380/TCC_Semente_de_c%C3%A2nhamo_revis%C3%A3o.pdf?sequence=2&isAllowed=y>. Acesso em: 30 ago. 2023.
3. Arsad, N.H., M.A.C. Yunus, M.A.A. Zaini, Z.A. Rahman, and Z. Idham, (2016). Effect of Operating Conditions of Supercritical Carbon Dioxide on Piper Betle Leave Oil Yield and Antioxidant Activity. *International Journal of Applied Chemistry*, 12(4): p. 741-751.
4. Yaqoob, H.; Teoh, Y. H.; Sher, F.; Farooq, M. U.; Jamil, M. A.; Kausar, Z.; Sabah, N. U.; Shah, M. F.; Rehman, H. Z. U.; Rehman, A. U. Potential of Waste Cooking Oil Biodiesel as Renewable Fuel in Combustion Engines: A Review. [S.l.], 2023. Disponível em: <https://www.semanticscholar.org/reader/ed42e01f88a92a7e482c9788077e32dbc21b84de>. Acesso em: 02 nov. 2023.
5. CALLAWAY, J. C. Hempseed as a nutritional resource: An overview. *Euphytica*, v. 140, p. 65–72, 2004. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10681-004-4811-6>>. Acesso em: 05 agosto 2023.
6. MAMONE, Gianfranco et al. Production, digestibility and allergenicity of hemp (*Cannabis sativa* L.) protein isolates. *Food Research International*, v. 115, p. 562-571, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2018.09.017>. Acesso em: 05 out. 2023.
7. SILVA, Mylene Mariano da. Custos e lucratividade da produção de cânhamo como promotor de renda para a agricultura familiar no semiárido. 2023. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia Florestal) - Universidade de Brasília, Brasília, 2023. Disponível em:

- <https://bdm.unb.br/bitstream/10483/34918/1/2023_MyleneMarianoDaSilva_tcc.pdf>
Acesso em: 05 out.. 2023.
8. REZENDE, Daniel. Produção de biodiesel a partir de sementes oleaginosas. Universidade Federal de Minas Gerais, 2015. Disponível em: https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/BUBD-A3CH4H/1/tese_de_dotorado___daniel_rezende.pdf. Acesso em: 26 ago. 2023.
 9. GRIJO, Daniel Ribeiro. Extração de compostos bioativos de sementes de cânhamo (*Cannabis sativa* L.) por fluidos pressurizados. Universidade Estadual de Maringá, 2018. Disponível em: http://repositorio.uem.br:8080/jspui/bitstream/1/5862/1/Daniel%20Ribeiro%20Grijo_2018.pdf. Acesso em: 03 out. 2023.
 10. Conab [Companhia Nacional de Abastecimento]. Produção de grãos pela primeira vez na historia deve superar 270 milhões de toneladas, 2023. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/3915-producao-de-graos-pela-primeira-vez-na-historia-deve-superar-270-milhoes-de-toneladas>>.
 11. DORS, Gisanara. Etanólise enzimática do óleo de palma visando à produção de biodiesel em sistema contínuo. Universidade Federal de Santa Catarina, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/95880/289742.pdf?sequence=1> . Acesso em: 05 out. 2023.
 12. REZENDE, Tatiana Martins Bacelar de. Análise da cadeia produtiva italiana do biodiesel. Repositório da Produção USP, 2009. Disponível em: <https://repositorio.usp.br/directbitstream/7c535999-2807-49cc-827e-033c6f8263f8/TatianaMartinsBacelardeRezende%20TCCPRO09.pdf>. Acesso em: 05 out. 2023.
 13. Mathew. G. M., Raina. D., Narisetty. V. & et al. Recent advances in biodiesel production: Callenges and solutions. *Science of The Total Environment*, 794 (2023).
 14. G. Knothe Analyzing biodiesel: standards and other methods *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 83 (10) (2006), pp. 823-833.
 15. J.K. Poppe, C. Garcia-Galan, C.R. Matte, R. Fernandez Lafuente, R.C. Rodrigues, M.A.Z. Ayub Optimization of synthesis of fatty acid methyl esters catalyzed by lipase B from *Candida antarctica* immobilized on hydrophobic supports *J. Mol. Catal. B Enzym.*, 94 (2013), pp. 51-56.

16. A. Pradhan, D. Shrestha, A. McAloon, W. Yee, M. Haas, J. Duffield Energy life-cycle assessment of soybean biodiesel revisited *Trans. ASABE*, 54 (3) (2011), pp. 1031-1039.
17. Y. Manik, A. Halog A meta-analytic review of life cycle assessment and flow analyses studies of palm oil biodiesel *Integr. Environ. Assess. Manag.*, 9 (1) (2013), pp. 134-141.
18. M. Aghbashlo, S. Shamshirband, M. Tabatabaei, L. Yee, Y.N. Larimi The use of ELM-WT (extreme learning machine with wavelet transform algorithm) to predict exergetic performance of a DI diesel engine running on diesel/biodiesel blends containing polymer waste *Energy*, 94 (2016), pp. 443-456.
19. D. Qi, L. Geng, H. Chen, Y.Z. Bian, J. Liu, X.C. Ren Combustion and performance evaluation of a diesel engine fueled with biodiesel produced from soybean crude oil *Renew. Energy*, 34 (12) (2009), pp. 2706-2713.
20. M. Aghbashlo, M. Tabatabaei, S. Hosseinpour On the exergoeconomic and exergoenvironmental evaluation and optimization of biodiesel synthesis from waste cooking oil (WCO) using a low power, high frequency ultrasonic reactor *Energy Convers. Manag.*, 164 (2018), pp. 385-398.
21. R.L. McCormick Empirical Study of the Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends: Milestone Report DIANE Publishing (2009).
22. Precedence Research. Biofuels Market. Disponível em: <https://www.precedenceresearch.com/biofuels-market>. Acesso em: 16 out. 2023..
23. Verma, T. N., Shrivastava, P., Rajak, U., Dwivedi, G., Jain, S., Zare, A., ... Verma, P. (2023). A comprehensive review of the influence of physicochemical properties of biodiesel on combustion characteristics, engine performance and emissions. *Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)*.
24. A.S. Al Hatrooshi, V.C. Eze, A.P. Harvey Production of biodiesel from waste shark liver oil for biofuel applications *Renew. Energy*, 145 (2020), pp. 99-105.
25. G. Knothe, L.F. Razon Biodiesel fuels *Prog. Energy Combust. Sci.*, 58 (2017), pp. 36-59.
26. Pisarello ML, Dalla Costa BO, Veizaga NS, Querini CA. Volumetric Method for Free and Total Glycerin Determination in Biodiesel. *Ind Eng Chem Res* 2010.
27. Reis CER, Valle GF, Bento HBS, Carvalho AKF, Alves TM, de Castro HF. Sugarcane by-products within the biodiesel production chain: Vinasse and molasses as feedstock for oleaginous fungi and conversion to ethyl esters. *Fuel* 2020.

28. Thoai DN, Photaworn S, Kumar A, Prasertsit K, Tongurai C. A Novel Chemical Method for Determining Ester Content in Biodiesel. *Energy Procedia* 2017.
29. Cavalcante, F. T. T., Neto, F. S., Rafael de Aguiar Falcão, I., Erick da Silva Souza, J., de Moura Junior, L. S., da Silva Sousa, P., ... dos Santos, J. C. S. (2020). Opportunities for improving biodiesel production via lipase catalysis. *Fuel*, 119577.
30. Raj FRMS, Sahayaraj JW. A comparative study over alternative fuel (biodiesel) for environmental friendly emission. *Proc. Int. Conf. Recent Adv. Sp. Technol. Serv. Clim. Chang.* 2010; IEEE Xplore, 2010. p. 80–86.
31. Atabani AE, Silitonga AS, Ong HC, Mahlia TMI, Masjuki HH, Badruddin IA, et al. Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. *Renew Sustain Energy Rev* 2013.
32. Kafuku G, Mbarawa M. Biodiesel production from Croton megalocarpus oil and its process optimization. *Fuel* 2010.
33. Zhou. J., Gullón. B., Wang. M., et al. The Application of Supercritical Fluids Technology to Recover Healthy valuable Compounds from Marine and Agricultural Food Processing By-Products: A Review. *Processes* 2021, 9, 357.
34. Ameer, K.; Shahbaz, H.M.; Kwon, J.H. Green extraction methods for polyphenols from plant matrices and their byproducts: A review. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 2017, 16, 295–315.
35. Gallego, R.; Bueno, M.; Herrero, M. Sub- and supercritical fluid extraction of bioactive compounds from plants, food-by-products, seaweeds and microalgae – An update. *TrAC Trends Anal. Chem.* 2019, 116, 198–213.
36. Pimentel-Moral, S.; Borrás-Linares, I.; Lozano-Sánchez, J.; Arráez-Román, D.; Martínez-Férez, A.; Segura-Carretero, A. Supercritical CO₂ extraction of bioactive compounds from Hibiscus sabdariffa. *J. Supercrit. Fluids* 2019, 147, 213–221.
37. Pereira, C.G.; Meireles, M.A.A. Supercritical fluid extraction of bioactive compounds: Fundamentals, applications and economic perspectives. *Food Bioprocess Technol.* 2010, 3, 340–372.
38. Wrona, O.; Rafińska, K.; Mozeński, C.; Buszewski, B. Supercritical fluid extraction of bioactive compounds from plant materials. *J. AOAC Int.* 2017, 100, 1624–1635.
39. Da Silva, R.P.F.F.; Rocha-Santos, T.A.P.; Duarte, A.C. Supercritical fluid extraction of bioactive compounds. *TrAC Trends Anal. Chem.* 2016, 76, 40–51.

40. Herrero, M.; Cifuentes, A.; Ibañez, E. Sub- and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources: Plants, food-by-products, algae and microalgae-A review. *Food Chem.* 2006, 98, 136–148.
41. Mwaurah, P. W., Kumar, S., Kumar, N., Attkan, A. K., Panghal, A., Singh, V. K., & Garg, M. K. (2019). Novel oil extraction technologies: Process conditions, quality parameters, and optimization. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*.
42. Kant Bhatia, S., Kant Bhatia, R., Jeon, J.-M., Pugazhendhi, A., Kumar Awasthi, M., Kumar, D., Yang, Y.-H. (2023). An overview on advancements in biobased transesterification methods for biodiesel production: Oil resources, extraction, biocatalysts, and process intensification Technologies.
43. Conheça quais são os métodos de extração de óleos essenciais. MUNDO DOS ÓLEOS. 20 Jan. 2020. Disponível em: <https://www.mundodosoleos.com/blogs/news/metodos-de-extracao-de-oleos-essenciais>. Acesso em: 30 ago. 2023.
44. Lemos, C. O. T. *et al.* Supercritical extraction of neolignans from *Piper regnelli* var. *pallescens*. *J. Supercrit. Fluids* 71, 64–70 (2012).
45. Gonçalves, R. M. *et al.* Comparing conventional and supercritical extraction of (-)-mammea A/BB and the antioxidant activity of *Calophyllum brasiliense* extracts. *Molecules* 18, 6215–29 (2013).
46. Brunner, G. Supercritical fluids: technology and application to food processing. *J. Food Eng.* 67, 21–33 (2005).
47. da Silva, I. C. M. *et al.* Extraction of essential oil from *Cyperus articulatus* L. var. *articulatus* (pripioca) with pressurized CO₂. *J. Supercrit. Fluids* 88, 134–141 (2014).
48. Giufrida, W. M. *et al.* Liquid–vapor equilibrium data of CO₂+dichloromethane+medroxyprogesterone system. *Fluid Phase Equilib.* 362, 307–312 (2014).
49. Sihvonen, M. Advances in supercritical carbon dioxide technologies. *Trends Food Sci. Technol.* 10, 217–222 (1999).
50. Raventós, M., Duarte, S. & Alarcón, R. Application and Possibilities of Supercritical CO₂ Extraction in Food Processing Industry: An Overview. *Food Sci. Technol. Int.* 8, 269–284 (2002).
51. Garcia, V. A. D. S., Cabral, V. F., Zanoelo, É. F., da Silva, C. & Filho, L. C. Extraction of *Mucuna* seed oil using supercritical carbon dioxide to increase the concentration of l-Dopa in the defatted meal. *J. Supercrit. Fluids* 69, 75–81 (2012).

52. Pederssetti, M. M. *et al.* Extraction of canola seed (*Brassica napus*) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide. *J. Food Eng.* 102, 189–196 (2011).
53. Leila, M., Ratiba, D., & Al-Marzouqi, A.-H. (2023). Experimental and mathematical modelling data of green process of essential oil extraction: Supercritical CO₂ extraction.
54. Buriti, M., S. Extração de compostos bioativos da carnauba (*Copernicia prunifera*) através de CO₂ supercrítico. (2020). Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-20052021-110639/publico/MateusdeSouzaBuritiCorr20.pdf>>. Acesso em 30 ago. 2023.
55. Torres-Ramón, E., García-Rodríguez, C. M., Estévez-Sánchez, K. H., Ruiz-López, I. I., Rodríguez-Jimenes, G. C., Romero de la Vega, G., & García-Alvarado, M. A. (2023). Optimization of a coconut oil extraction process with supercritical CO₂ considering economical and thermal variables. *The Journal of Supercritical Fluids*.
56. Rodrigues, A. P., Náthia-Neves, G., Pereira, G. A., Massarioli, A. P., Meireles, M. Â. D. A., de Alencar, S. M., & Pastore, G. M. (2023). Obtaining high-quality oil from monguba (*Pachira aquatica* Aubl.) seeds by using supercritical CO₂ process. *The Journal of Supercritical Fluids*, 171, 105192.
57. R.L. Naylor, M.M. Higgins The political economy of biodiesel in an era of low oil prices *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 77 (2017), pp. 695-705.
58. Changmai, B., Vanlalveni, C., Ingle, A.V., Bhagat, R., Rokhum, L., 2020. Widely used catalysts in biodiesel production: a review. *RSC Adv.* 10, 41625–41679.
59. Mathew, G. M., Raina, D., Narisetty, V., Kumar, V., Saran, S., Pugazhendhi, A., ... Binod, P. (2023). Recent advances in biodiesel production: Challenges and solutions. *Science of The Total Environment*, 794, 148751.
60. M. Abdul Hakim Shaah, M.S. Hossain, F.A. Salem Allafi, A. Alsaedi, N. Ismail, M.O. Ab Kadir, M.I. Ahmad A review on non-edible oil as a potential feedstock for biodiesel: physicochemical properties and production Technologies *RSC Adv.*, 11 (40) (2023), pp. 25018 – 25037.
61. D.B. Nde, A.C. Foncha Optimization methods for the extraction of vegetable oils: a review *Processes*, 8 (2) (2020), p. 209.
62. M.-H. Cheng, K.A. Rosentrater Economic feasibility analysis of soybean oil production by hexane extraction *Ind. Crops Products*, 108 (2017), pp. 775-785.

63. M.-H. Cheng, J.J.K. Sekhon, K.A. Rosentrater, T. Wang, S. Jung, L.A. Johnson Environmental impact assessment of soybean oil production: Extruding expelling process, hexane extraction and aqueous extraction Food Bioproducts Process., 108 (2018), pp. 58-68.
64. Y. Tian, Z. Xu, B. Zheng, Y. Martin Lo Optimization of ultrasonic-assisted extraction of pomegranate (*Punica granatum* L.) seed oil Ultrason. Sonochem., 20 (1) (2013), pp. 202-208.
65. Y.G. Keneni, L.A. Bahiru, J.M. Marchetti Effects of different extraction solvents on oil extracted from jatropha seeds and the potential of seed residues as a heat provider BioEnergy Res. (2020).
66. Ferrentino, G., Asaduzzaman, M., & Scampicchio, M. M. (2018). Current technologies and new insights for the recovery of high valuable compounds from fruits by-products. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 58(3), 386–404.
67. Tiwari, B. K. (2015). Ultrasound: A clean, green extraction technology. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 71, 100–109.
68. Mwaurah, P. W., Kumar, S., Kumar, N., Attkan, A. K., Panghal, A., Singh, V. K., & Garg, M. K. (2019). Novel oil extraction technologies: Process conditions, quality parameters, and optimization. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety.
69. Puertolas, E., Alvarez-Sabatel, S., & Cruz, Z. (2016). Pulsed electric field: Groundbreaking technology for improving olive oil extraction. Inform, 27(3), 12–14.
70. B. Aydeniz, O. Güneşer, E. Yilmaz, J. Am. Oil Chem. Soc. 91, 99–110 (2014).
71. I. Stat-Ease, Design Expert Software Version 7.1.3, (2008).
72. I. StatSoft, Statistica: Data Analysis Software System Version 8.0, (2008).
73. Nunes, S. P. Produção e consumo de óleos vegetais no Brasil. Departamento de Estudos Sócio-Econômico Rurais, 159, 2007.
74. Carrilho. E., Tavares. M. C., H. Lanças F. Fluidos Supercríticos em Química Análítica. I. Cromatografia Com Fluido Supercrítico: Conceitos Termodinâmicos. Quim. Nova, Vol.24. No.4. p.509-515. 2001.
75. JOHNSON, Renée. Hemp as an Agricultural Commodity. Congressional Research Service (CRS Report). 2018.
76. Desenvolvimento de procedimentos de extração do óleo de semente de uva e caracterização química dos compostos extraídos. Lisiane dos Santos Freitas. Disponível em:

<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/11279/000609456.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 25 out. 2023.

77. YANG, Yi et al. Cannabis sativa (Hemp) Seeds, Δ^9 -Tetrahydrocannabinol, and Potential Overdose. Cannabis and Cannabinoid Research, [S.l.], v. 2, n. 1, p. 274-281, dez. 2017. Disponível em: <http://doi.org/10.1089/can.2017.0040>. Acesso em: Acesso em: 02 nov. 2023.
78. Statista. Global vegetable oil production from 2000/2001 to 2021/2022. Statista, [S.l.]. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/263978/global-vegetable-oil-production-since-2000-2001/>. Acesso em: 16 out. 2023.