



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Faculdade de Engenharia e Ciências
Câmpus de Rosana

NÍKOLAS RAMOS BERNARDES

**EXTRAÇÃO DO ÓLEO DO CAROÇO DE AZEITONA VERDE, CAROÇO DE
MANGA E SEMENTE DE CEREJA, COM CO₂ SUPERCRÍTICO: UM ESTUDO DO
POTENCIAL PARA BIOCOMBUSTÍVEIS**

Rosana - SP
2024

NÍKOLAS RAMOS BERNARDES

**EXTRAÇÃO DO ÓLEO DO CAROÇO DE AZEITONA VERDE, CAROÇO DE
MANGA E SEMENTE DE CEREJA, COM CO₂ SUPERCRÍTICO: UM ESTUDO DO
POTENCIAL PARA BIOCOMBUSTÍVEIS**

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(a): Leandro Ferreira Pinto

Rosana - SP
2024

B522e

Bernardes, Nícolas Ramos

Extração do óleo do caroço de azeitona verde, caroço de manga e semente de cereja, com co2 supercrítico: : Extração do óleo do caroço de azeitona verde, caroço de manga e semente de cereja, com co2 supercrítico: / Nícolas Ramos Bernardes. -- Rosana, 2024
68 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 Supercrítica. 2. CO2. 3. Biocombustíveis. 4. Caroço de Azeitona Verde. 5. Caroço de Manga Tommy. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Dados fornecidos pelo autor(a).

NÍKOLAS RAMOS BERNARDES

EXTRAÇÃO DO ÓLEO DO CAROÇO DE AZEITONA VERDE, CAROÇO DE MANGA E SEMENTE DE CEREJA, COM CO₂ SUPERCRTÍCO: UM ESTUDO DO POTENCIAL PARA BIOCOMBUSTÍVEIS

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.

Rosana, 18/11/2024.

Componentes da Banca Examinadora:

Orientador: Prof. Dr. Leandro Ferreira Pinto, UNESP, Rosana.

Membro Titular: Prof. Dr. Renivaldo dos Santos, UNESP, Rosana.

Membro Titular: Dr.Sc. Guilherme Souza Lopes, UNESP, Rosana.

Dedico este trabalho a Deus, a
toda a minha família e amigos
por sempre acreditarem no meu
potencial.

AGRADECIMENTOS

Não poderia iniciar o texto sem citar minha imensa gratidão a Deus, por estar ao meu lado a todo tempo, pela oportunidade de viver durante esse período de forma tão intensa a graduação de Engenharia de Energia na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, no campus da FEC Rosana. Deixo minha gratidão, ao meu pai Haylton Bernardes Júnior e a minha mãe Wanderleia Ramos Bernardes, por me apoiarem, com a minha escolha de curso, bem como, pelo grande auxílio esses longos anos. Meus irmãos, José Guilherme Azevedo de Carvalho, Enrico Lopes Bernardes e Haylton Bernardes Neto, às minhas avós e todos da minha família, também foram fundamentais com seus conselhos e por estarem comigo em cada etapa desta jornada, estruturando meus dias com amor e carinho para poder lidar com cada batalha. Sou imensamente grato à minha namorada Maria Fernanda de Souza da Silva, pelo suporte no diário, por todos os trabalhos realizados juntos e por todos os momentos de dificuldade ou de alegria que vivemos durante a graduação. Deixo em memória de Brian, Raj e Zatanna meus animais que me acompanharam, mas não conseguiram estar comigo até o final da jornada. Complemento meu reconhecimento, por todo o corpo docente e funcionários da universidade e a própria UNESP, por todos os ensinamentos, conselhos e conversas dentro e fora da sala de aula, pelas parcerias nos projetos, pesquisas e estudos. Em especial para o professor doutor Leandro Ferreira Pinto, que atuou como um verdadeiro amigo e mentor acadêmico, demonstrando confiança e disposição para o meu desenvolvimento acadêmico. Finalmente, deixo meu imenso agradecimento aos meus amigos e colegas, por todos os momentos vivenciados, todas as tardes de estudos, todos os projetos e a todas as conversas que me ajudaram com força diária a enfrentar as adversidades.

“Sempre me pareceu estranho que todos aqueles que estudam seriamente esta ciência acabam tomados de uma espécie de paixão pela mesma. Em verdade, o que proporciona o máximo prazer não é o conhecimento e sim a aprendizagem, não é a posse mas a aquisição, não é a presença mas o ato de atingir a meta”

Carl Friedrich Gauss

RESUMO

Com os debates que envolvem preocupações ambientais com o aumento da demanda energética em todo mundo, a busca por fontes de energia elétrica, assim como fontes de geração de produção de novos combustíveis, corroboram para à estudos e implementações de novas tecnologias e técnicas que se voltam à geração de energia. Desta forma, a extração de óleos de matrizes vegetais oleaginosas utilizando fluido supercrítico, como o CO₂, por exemplo, apresenta-se como uma alternativa viável, por apresentar uma extração eficiente devido ao seu rendimento e alinhamento sustentável. O uso do fluido supercrítico apresenta condições de temperatura e pressão acima do ponto crítico termodinâmico, auxiliando no processo de extração de óleo de matrizes vegetais. Esse método garante uma extração de óleo com alta pureza em sua composição, além de um tempo de processo mais curto que demais métodos, como a extração com solvente orgânico (Soxhlet). O CO₂ por se tratar de um fluido inerte, não inflamável, de baixo custo e com condições de temperatura e pressão relativamente baixas (31,1 °C e 72,01 bar) é um gás amplamente utilizado em processo de extração com essa tecnologia. O caroço de azeitona verde, da manga e a semente de cereja são resíduos urbanos provenientes de frutos consumidos no mundo inteiro, devido ao seu alto consumo estas matrizes apresentam um potencial para processos de extração supercrítica em estudos como potencial para produção de biocombustíveis. O Estudo apresenta dados de análises cinéticas em um sequência de experimentos com condições de pressão que variam de 200 a 280 bar e de temperatura de 40 a 60 °C em um período de 80 minutos, utilizando o caroço de azeitona verde onde os resultados de 6,66%, caroço de manga Tommy de 7,14% e da semente de cereja chilena com 6,09% de rendimento.

PALAVRAS-CHAVE: Extração Supercrítica. CO₂. Biocombustíveis. Caroço de Azeitona Verde. Caroço de Manga Tommy. Semente de Cereja Chilena.

ABSTRACT

With debates involving environmental concerns being added to the increase in energy demand around the world, the search for generation sources of electricity, as well as sources of producing new kind of fuels, is linked to the implementation of studies and new technologies and techniques aimed at producing them. In this way, the extraction of oils from oilseeds using supercritical fluids, such as CO₂, is a viable alternative, because it is efficient due to your yield and the sustainability alignment. The use of supercritical fluid provides temperature and pressure conditions above the thermodynamic critical point, helping in the process of extracting oil from vegetable matrices. This methodology guarantees the extraction of oil with a very high purity of composition, as well as a process time that is usually shorter than other methods, such as organic solvent extraction (Soxhlet). CO₂ is an inert, non-flammable, low-cost fluid with relatively low temperature and pressure conditions (around 31,1°C and 72,01 bar) and is therefore widely used in extraction processes using this technology. The Green olive pit, Tommy mango pit and cherry seeds are urban waste products come from fruits widely consumed throughout the world, due to their high consumption these matrices present with a potential for application in the supercritical extraction process and for studying them as potential biofuel producers. The study presents data from kinetic analyses in a sequence of experiments varying the pressure to 200 as 280 bar and the temperature to 40 as 60°C in 80 minutes, using green olive pit with for around 6,66% performance, Tommy mango pit round 7,14% yield, and 6,09% in Chilean cherry seeds.

KEYWORDS: Supercritical Extraction. CO₂. Biofuel. Green Olive Pit. Tommy Mango Pit. Chilean Cherry Seed.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Produção mundial de óleos vegetais de 2000-2023.....	19
Figura 2 - Evolução dos percentuais de adição para a formulação do óleo diesel B.....	20
Figura 3 - Produção mundial de óleos vegetais de sementes 2023-2024.....	21
Figura 4 - Caroço de Azeitona Verde.....	22
Figura 5 - Caroço de Manga Tommy Atkins.....	24
Figura 6 - Semente de Cereja Chilena.....	25
Figura 7 - Extrator de Soxhlet Convencional.....	26
Figura 8 - Diagrama P x T do CO ₂	28
Figura 9 - Três períodos de extração na curva de extração.....	29
Figura 10 - Peneira de Tyler.....	33
Figura 11 - Esquema de uma unidade experimental de extração supercrítica.....	34
Figura 12 - Curvas cinéticas experimentais e modeladas para as extrações do caroço de azeitona verde com CO ₂ supercrítico.....	37
Figura 13 - Superfície de resposta para o rendimento da extração de óleos do caroço da azeitona verde em relação a temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 mL.min ⁻¹	38
Figura 14 - Gráfico de contorno referente ao rendimento da extração de óleo do caroço de azeitona verde em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão de 2,0 mL.min ⁻¹ .	39
Figura 15 - Gráfico de Pareto: Estimativa dos efeitos lineares das variáveis.....	40
Figura 16 - Curvas cinéticas experimentais e modeladas para as extrações do caroço de manga Tommy Atkins com CO ₂ supercrítico.	43
Figura 17 - Superfície de resposta para o rendimento da extração de óleos do caroço da manga Tommy Atkins em relação a temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 mL.min ⁻¹ ...	44
Figura 18 - Gráfico de contorno referente ao rendimento da extração de óleo do caroço de manga Tommy Atkins em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão de 2,0 mL.min ⁻¹	45
Figura 19 - Gráfico de Pareto: Estimativa dos efeitos lineares das variáveis.....	46
Figura 20 - Curvas cinéticas experimentais e modeladas para as extrações da semente de Cereja Chilena com CO ₂ supercrítico.	49

Figura 21 - Superfície de resposta para o rendimento da extração de óleos do caroço da manga Tommy Atkins em relação a temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 mL.min⁻¹... 50

Figura 22 - Gráfico de contorno referente ao rendimento da extração de óleo da semente de cereja chilena em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão de 2,0 mL.min⁻¹. .51

Figura 23 - Gráfico de Pareto: Estimativa dos efeitos lineares das variáveis.....51

Figura 24 - Ótimas curvas cinéticas experimentais e modeladas para as extrações das três biomassas com CO₂ supercrítico.53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplos de Fluidos Supercríticos com propriedades de físicas.....	27
Tabela 2 - Matrizes vegetais submetidas a SFE	30
Tabela 3 - Fatores e níveis para o planejamento fatorial 2^2 com ponto central.....	35
Tabela 4 - Rendimento de extração para a extração de óleo do caroço de azeitona verde utilizando CO_2 supercrítico em diferentes condições.....	36
Tabela 5 - Dados de análise de variância para os extratos obtidos utilizando planejamento fatorial 2^2 para extrações com CO_2 caroço de azeitona verde.	40
Tabela 6 - Rendimentos obtidos nos experimentos com caroço de azeitona verde utilizando álcool etílico.	41
Tabela 7 - Rendimento de extração para a extração de óleo do caroço de manga Tommy Atkins utilizando CO_2 supercrítico em diferentes condições.	42
Tabela 8 - Dados de análise de variância para os extratos obtidos utilizando planejamento fatorial 2^2 para extrações com CO_2 caroço de manga Tommy Atkins.	46
Tabela 9 - Rendimento percentual usando etanol e n-hexano como solventes.	47
Tabela 10 - Rendimento de extração para a extração de óleo da semente de cereja chilena utilizando CO_2 supercrítico em diferentes condições.....	48
Tabela 11 - Dados de análise de variância para os extratos obtidos utilizando planejamento fatorial 2^2 para extrações com CO_2 caroço da semente de cereja chilena.	52

LISTA DE SÍMBOLOS

t	tonelada
Mt	megatonelada
Re	Número de Reynolds
D	diâmetro da tubulação
μ	viscosidade dinâmica do fluido
ρ	massa volúmica do fluido
V	velocidade média de escoamento
Pa	Pascal (Pressão)
Bar	Bar (Pressão)
°C	Graus Celsius
K	Graus Kelvin

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS.....	17
2.1	OBJETIVOS GERAIS	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	BIOMASSA	17
3.1.1	Biodiesel	18
3.1.2	Biocombustíveis com óleos de sementes vegetais	20
3.2	BIOMASSAS ESTUDADAS	22
3.2.1	Caroço de Azeitona Verde.....	22
3.2.2	Caroço de Manga Tommy	23
3.2.3	Semente de Cereja Chilena.....	24
3.3	EXTRAÇÃO DO ÓLEO	25
3.3.1	Extração Supercrítica.....	26
3.4	ESTADO DA ARTE	29
3.4.1	Extração Azeitona Verde.....	30
3.4.2	Extração Manga Tommy Atkins	31
3.4.3	Extração Cereja Chilena	32
4	METODOLOGIA E MATERIAIS	32
4.1	MATERIAL E PREPARO	32
4.2	EXTRAÇÃO SUPERCRTICA	33
4.3	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	35
4.4	EXTRAÇÃO SOXHLET	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
5.1	CAROÇO DE AZEITONA VERDE.....	36
5.1.1	Extração Supercrítica Caroço de Azeitona Verde	36
5.1.2	Extração Soxlet Caroço de Azeitona Verde	41
5.2	CAROÇO DE MANGA TOMMY ATKINS	41
5.2.1	Extração Supercrítica Caroço de Manga Tommy Atkins.....	41
5.2.2	Extração Soxhlet Caroço de Manga Tommy Atkins.....	47
5.3	SEMENTE DE CEREJA CHILENA	48
5.3.1	Extração Supercrítica Semente de Cereja Chilena	48
5.3.2	Extração Soxhlet Semente de Cereja Chilena	52
5.4	COMPARAÇÃO DE RESULTADOS.....	53
6	CONCLUSÃO.....	55
7	REFERÊNCIAS	56

1 INTRODUÇÃO

No ano de 2023 houve um aumento dos registros de temperaturas na Terra, apontados pela Organização das Nações Unidas (ONU) junto com a Organização Meteorológica Mundial (OMM) (2023), estes aumentos estão relacionados ao aumento das emissões de gases do efeito estufa (GEE). Este fato alimenta os esforços mundiais em buscas de soluções mais sustentáveis através de movimentos sociais e geopolíticos observados desde o final do século XX, com conferências mundiais que tratavam sobre metas e estratégias de planejamento sustentável dentro de seu contexto socioeconômico de cada país. (Queiroz, 2016)

Ao passo que, as tratativas com um sistema de social mais sustentável aumentam, os sistemas de produção também se desenvolvem, o setor de energia elétrica cresce exponencialmente segundo o Instituto de Petróleo e Gás (IPB) e a Ember Climate (2022) o primeiro semestre de 2022 foi marcado por um aumento de 389 TWh de energia elétrica no mundo. No Brasil os crescimentos tiveram papel representativo, apontado pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE) em seu estudo do Balanço Energético Nacional (BEN) de 2024, com um crescimento do consumo de energia elétrica de 5,2% equivalente a 28,2 TWh. O setor de combustíveis se direciona para este mesmo caminho, ainda segundo o BEN 2024, com altos investimentos em biocombustíveis, onde alcançaram um consumo de etanol de mais de 30 milhões de metros cúbicos e 2023, já com o biodiesel alcançando um aumento de 19,9% do consumo quando relacionando 2023 à 2022. Este aumento se deve também, do incentivo regulatório por parte dos órgãos responsáveis do setor, como o Ministério de Minas e Energia (MME) que dispôs em 2017 a lei nº 13.576, estabelecendo políticas nacionais voltadas para o aumento da produção de biocombustíveis, com a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio). (ANP, 2017; Lazaro, Thomaz, 2021)

Sobre este contexto, estudam-se formas de extração de óleos de biomassas para produção de biocombustíveis, como a extração com solvente orgânico, conhecida como extração por soxhlet (López-Bascón, 2020). Porém este método apresenta algumas dificuldades relacionadas com o tempo de extração do óleo, e em um nível de pureza do óleo mais baixo, tendo que apresentar uma etapa no processo de separação do solvente com o óleo, esse fator pode degradar os princípios ativos do óleo. Outro método de extração, é o método de extração com fluido supercrítico (EFS), que utiliza um fluido com condições de pressão e de temperatura acima do ponto crítico, fazendo com que tenha um comportamento com propriedades de líquido e propriedades de gás. Este método, garante uma pureza maior do óleo final já que o fluido supercrítico separa-se naturalmente do óleo ao final do processo. O CO₂ supercrítico é

amplamente utilizado para os estudos de EFS, devido a suas condições supercríticas relativamente baixas (33,1°C e 72,01 bar), pelo seu baixo custo de produção e operação, por ser um solvente não tóxico e por não ser inflamável. (Ruzza, 2022; Lopes, 2022 e 2023)

O estudo de novas matrizes vegetais para biocombustíveis cresce dentro dos setores acadêmicos devido a essa tendência de aumento de produção. O caroço de azeitona verde (*Olea europaea*), por exemplo, tem despertado o interesse em ser estudado em diversas áreas, como nas áreas de cosméticos, fármacos, alimentício, e mais recentemente em estudos energéticos, de acordo com suas características que envolvem pH, acidez além de seus princípios ativos. Seus caroços costumam ser descartados se tornando um problema de resíduos urbanos. (Baldino, 2018) O mesmo acontece com os caroços da Manga Tommy Atkins (*Mangifera indica*), fruto que pode pesar por volta de 460 gramas, com cores que misturam o amarelo, laranja e o vermelho, podendo chegar a representar 90% da exportação de manga no Brasil. (Da Costa, 2021)

No caso das sementes de cereja (*Prunus avium*), devido a sua alta produção os interesses em estudar suas folhas e sementes aumentou dentro do contexto acadêmico, Segundo a Associação de Exportadores do Chile (Asoex), o país exportou mais de 400.000 toneladas de cereja entre 2022-2023, e o Brasil encontra-se como um grande consumidor. (Claro, 2023)

No entanto, devido ao seu vasto território, o Brasil, não consegue atender as necessidades locais de forma uniforme em seu território. Um exemplo disso é demonstrado no fornecimento de energia elétrica no país, onde estados principalmente da região norte, como o Amazonas, Roraima, Acre, apresentam limitações de fornecimentos eletricos, o que resulta em projetos de fornecimento locais, através de pequenas fontes de geração que muitas vezes associam-se ao uso de combustíveis fósseis em geradores a diesel. O governo promove leilões de energia que tem o foco em empreendimentos renováveis, ou em uma maior distribuição de fontes no local. (MME, 2024)

Desta forma, o desenvolvimento de um estudo pautado na utilização do método de extração de óleos do caroço de azeitona verde, do caroço de manga Tommy e da semente de cereja chilena, através do CO₂ em condições supercríticas, como forma de tratamento de resíduos urbanos, alinham-se com as tendências nacionais de aumento de produção de biocombustíveis, com programas como no RenovaBio (Lazaro, Thomaz, 2021), de forma a fornecer potencial para produção de biocombustíveis para atendimento, principalmente local, em zonas de difícil acesso.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O presente trabalho teve o objetivo de avaliar o rendimento da extração de óleos do caroço de azeitona verde (*Olea europaea*), do caroço de manga Tommy Atkins (*Mangifera indica*) e da semente de cereja chilena (*Prunus avium*), obtidos através do uso da tecnologia de fluido supercrítico, para fins de estudos energéticos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i) Extração de óleos das matrizes vegetais com a utilização do CO₂ supercrítico, avaliando os efeitos de rendimento alterando as condições de pressão e temperatura;
- ii) Análise da curva cinética de extração dos óleos em cada parâmetro de pressão e temperatura;
- iii) Estudo do comportamento de cada matriz para identificação da melhor condição para extração;
- iv) Análise estatística com base nos dados de saída das 7 extrações de cada matriz vegetal.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIOMASSA

O conceito de biomassa para o MME trata-se de todo recurso renovável composto de matéria orgânica que pode ser usado na produção de energia (Ministério de Minas e Energia, 2024). O Brasil apresenta um cenário privilegiado referente a suas matérias primas, devido a presença de diversas fontes de biomassas, que podem ser utilizadas em estudos de diversas finalidades, atualmente muitas dessas biomassas ganham atenção para estudos com fins energéticos. Os estudos das biomassas envolvem a produção de três tipos de combustíveis principais de acordo com o estado físico do produto final; o combustível sólido, como a lenha ou briquetes, que trata-se de um combustível preparado em um processo de compressão e tratamento térmico, para aumentar seu poder calorífico (De Alencar, 2024), os combustíveis gasosos como o biogás e os combustíveis líquidos como o etanol e o biodiesel. A produção de combustíveis através da biomassa se deve por conta da necessidade ambiental de reduções de GEEs, mas também por conta fortes investimentos do governo, através de projetos e iniciativas

regulatórias, como com o Plano Nacional de Agroenergia (2006-2011), que promoveu um planejamento estratégico de metas e ações para inserir a produção de energia através da biomassa dentro de diversos setores nas indústrias. (Barros, 2007; De Miranda, Martins, Lopes, 2019)

3.1.1 Biodiesel

Os biocombustíveis são fontes de combustíveis que possuem sua matéria-prima em fontes de rápida recuperação do ambiente, como fontes vegetais (Duarte, 2022). O biodiesel é uma fonte de energia renovável muito promissora, é um dos biocombustíveis mais utilizados no mundo, desempenhando desde o começo dos anos 2000 um avanço gradativo em sua produção e consumo, se tornando atualmente um tipo de combustível muito importante dentro da matriz energética mundial, sendo amplamente estudado no mundo todo em diversos processos. Devido a sua maior versatilidade de uso e estabilidade de operação do combustível e alto poder calorífico, apesar das desvantagens associadas a redução na potência gerada quando relacionado ao diesel convencional, além da presença de óxido de nitrogênio (NO_x). Mesmo assim, a utilização deste tipo de combustível renovável apresenta taxas menores de gases do GEE (Duarte, 2022), o que proporciona um aumento no seu consumo e as projeções indicam que este comportamento tende a continuar (Gargan Junior, 2023; Wang *et al.*, 2024). A Figura 1, ressalta essa ideia, apresentando uma projeção crescente na produção de óleos vegetais no mundo (em milhões de toneladas métricas), como o de soja, colza e girassol, onde é demonstrado o real interesse no investimento na produção de óleos para fins energéticos.

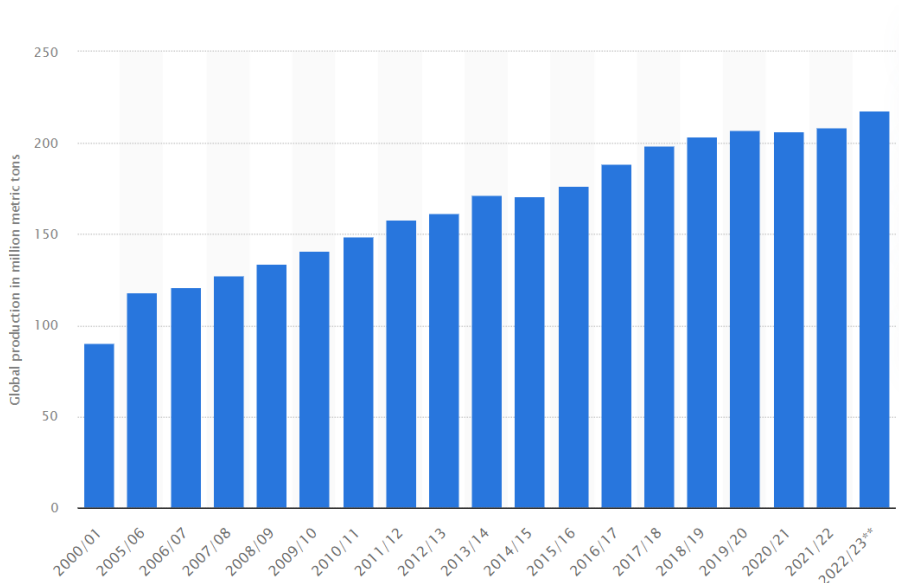


Figura 1 - Produção mundial de óleos vegetais de 2000-2023

Fonte: Statista. apud Gargan Junior, 2023.

Segundo a revista Óleos e Gorduras (ed. 48, 2023) para 2024, no Brasil foi estipulado uma tendência do mercado determinada através de investimentos em setores de produção e extração de óleos através de um alinhamento determinado pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE). O interesse do conselho envolveu políticas de incentivo e inserção de óleos nas áreas de biocombustíveis (Óleos e Gorduras, 2023), reforçado através da lei nº 14.993 em 2024, regulamentando programas de incentivos à produção de combustíveis sustentáveis. (Agência Senado, 2024)

Esta medida não foi isolada dentro do assunto, incentivos regulatórios são propostos dentro do âmbito de biocombustíveis desde o final do século passado, como, por exemplo, com a com a lei nº 11.097 de 2005, introduzindo oficialmente o biodiesel dentro da matriz energética nacional através de processo de adições de pequenas quantidades do biocombustível no diesel comercializado, de forma que não prejudicasse o funcionamento dos motores a diesel e favorece o mercado de biodiesel. Inicialmente em 2005 o biodiesel era misturado com o diesel convencional em uma proporção de 2% (B2), no entanto anos depois em 2021 o percentual de 13% (B13) de biocombustível foi adotado, seguindo a meta de que em 2026 apresentar comercialmente o B15 com 15% de combustível vegetal na composição do diesel. (Brasil, 2005; Tiburcio, 2023). Na Figura 2 é apresentada uma evolução do percentual de biodiesel misturado com o combustível fóssil.

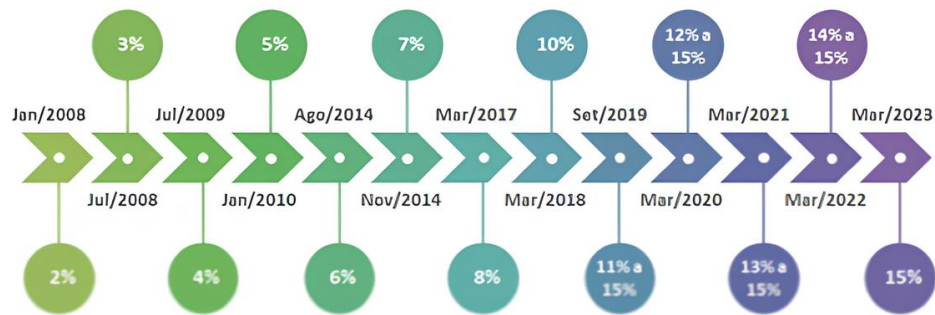


Figura 2 - Evolução dos percentuais de adição para a formulação do óleo diesel B.

Fonte: ANP, 2021 apud Alves, 2022.

O projeto da Política Nacional de Biocombustíveis, o RenovaBio proposto em 2017 através da lei nº 13.576, também teve um papel fundamental, estabelecendo políticas e métricas que desenvolveram o mercado ampliando o consumo e a produção.(ANP, 2017). Esses incentivos colocaram o Brasil como um país de destaque na produção de biocombustíveis, alcançando em 2021 um consumo de 301,4 milhões de toneladas de óleo equivalente para fins energéticos. (Karp *et al.*, 2021)

3.1.2 Biocombustíveis com óleos de sementes vegetais

Os estudos envolvendo os biocombustíveis envolvem a utilização de diversas fontes de biomassa dependendo do tipo de biocombustível, que são classificados em três categorias, os combustíveis de primeira geração, que são produzidos através de alimentos como soja, milho em processos de fermentação e transesterificação, os combustíveis de segunda geração utilizam biomassas referentes a resíduos agrícolas e florestais além de biomassas não comestíveis, como o bagaço de cana. Por fim os combustíveis de terceira geração são voltados aos combustíveis que utilizam algas e microorganismos como biomassa de baixo custo utilizada no processo (Suhara *et al.*, 2024). Para o processo de produção convencional do etanol são utilizadas a cana-de-açúcar e o milho em larga escala, no mundo inteiro.

No Brasil através do programa Proálcool a produção do etanol da cana-de-açúcar, reduzindo a dependência de combustíveis fósseis, através de implementações como a criação de modelos de carros que aceitam apenas o etanol como combustível e os carros modelos flex (Karp *et al.*, 2021). Já utilizando o milho, a fonte de combustível avança em sua produção em

diversos países como nos Estados Unidos, Brasil, China, além de países da União Europeia (UE) somaram uma produção de 142.901 Mt, mas ainda mantém-se o foco em estudos em para aproveitar o milho para produção de etanol e para fins alimentícios concomitantemente (Assaf *et al.*, 2024).

Com o Biodiesel, o foco dos estudos se volta a algumas sementes de oleaginosas, formado por ésteres de ácidos graxos com um alto teor lipídico. (Schuchardt *et al.*, 1998; Zagonel e Ramos, 2001; Ramos, 1999, 2003, Ramos, 2003), é obtido principalmente através do processo de transesterificação com álcool, podendo ter catalisadores no processo. (Gargan Junior, 2023). De acordo com Statista (2024) a fonte de óleos vegetais de sementes mais produzida foi a soja, seguido pela canola, girassol, amendoim, algodão, seguido pela semente de dendê e por fim o coco, como observado na Figura 3 (em milhões de toneladas métricas).

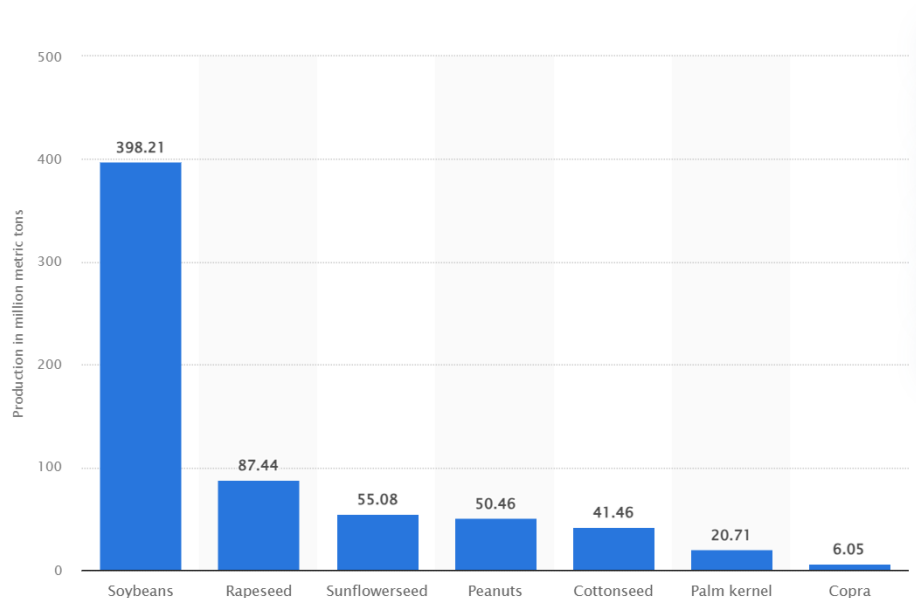


Figura 3 - Produção mundial de óleos vegetais de sementes 2023-2024

Fonte: Statista. Global oil seed production, 2024.

Mesmo com o aumento na produção de biocombustíveis, os combustíveis de origem fóssil, seguem sendo os mais utilizados, segundo o Air Transport Action Group (ATAG) estabeleceu métricas que aumentem a utilização de biocombustíveis em sua meta de redução de gases do efeito estufa até 2050 (Rojas-Michaga *et al.*, 2023; Fernandes, 2024), demonstram que a utilização destes tipos de combustíveis auxiliam em projetos de descarbonização nos países, como apontado por (Silva, 2020). Para Aguiar *et al* (2023), devido a grande diversidade de recursos que podem ser utilizados para produção de combustíveis de baixo carbono, desta forma políticas de incentivo com utilização de Parceria Público-Privada (PPP).

3.2 BIOMASSAS ESTUDADAS

3.2.1 Caroço de Azeitona Verde

A *Olea europea L.*, popularmente conhecida como oliveira, uma árvore muito presente em países mediterrâneos, sendo utilizada para diversos fins, suas folhas são utilizadas com finalidades fitoterápicas, para alimentação de animais, fertilizantes, dentre outros, seu fruto, a azeitona, é utilizado para processos de conserva, bem como em processos de extração que podem ter como finalidade a produção de azeite, fertilizantes, ou em estudos para fins energéticos em centrais de biomassa (Sousa, 2008). Espanha, Itália, e Grécia, lideram o ranking na área de estudos da azeitona, para produção do azeite (FAO, 2024). Segundo o International Olive Council (OIC) (2022) o Brasil é o segundo maior importador de azeite de oliva no mundo, mas internamente a produção deste produto aumenta significativamente, no Rio Grande do Sul, a produção dobrou de 2018 a 2022. (Summit Agro, 2022)

Seu caroço muitas vezes é descartado, se tornando um resíduo agrícola, ou quando consumido em conserva um resíduo urbano. São utilizados com finalidade de fertilizante, além de linhas de pesquisa, o estudo do caroço de azeitona para produção de biocombustíveis se consolidou mais, devido a seu alto teor lipídico e seu potencial de aproveitamento, para conversão da biomassa em energia, possuindo poder calorífico médio de 31,2 kJ.g⁻¹ (Uddin *et al.*, 2021). A Figura 4 apresentam caroços de azeitona.



Figura 4 - Caroço de Azeitona Verde

Fonte: D24am MUNDO, 2017

3.2.2 Carço de Manga Tommy

A manga é uma fruta nativa de regiões tropicais do sudeste da Ásia, seu consumo sofreu uma grande expansão desde o início dos anos 2000, em todo o mundo. Segundo o trabalho de Gazzola (2020) em seu estudo a respeito do mercado internacional de manga estudando a variação de produção da fruta entre os anos de 2008 e 2018, obtidos através da base de dados da Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAOSTAT), apontam a Índia como o principal produtor de manga com um aumento de 38,19% e com a taxa de crescimento de 4,63% a.a., durante o período de estudo, seguido pela China e Tailândia. O Brasil apresenta uma posição privilegiada de 7º maior exportador com uma taxa de 6% no mercado de exportação de manga. Em 2019 o Brasil alcançou uma produção de 1,41 Mt, tendo a região nordeste como a principal representante com quase 80% da produção no país, seguida pela região sudeste, com pouco mais de 20% da produção. Dentre as variações de manga, a manga Tommy Atkins (*Mangifera indica*, L.) é a mais comercializada tanto no Brasil, quanto a nível mundial. (Gazzola, Gründling, Aragão, 2020)

Devido a grande quantidade de bioativos as mangas despertaram interesses em sua composição, para aplicações em diversas áreas como em indústrias, fármacos, cosméticos e nas áreas energéticas, principalmente devido a sua ação antioxidante (Lopes, 2023). Na determinação dos percentuais de lipídios propostos por Leal (2016), foi apontado um peso médio por volta de 0,22g para 100g de manga, no caso da manga Tommy Atkins o valor foi de 0,2 g, este valor demonstra um potencial da biomassa para estudos destes fins.

O fruto é formado por polpa, fibra da polpa, semente e casca, sendo a semente, ou caroço, responsável por quase 40% do peso da manga, contendo certo teor de componentes com potencial para serem estudados. A Figura 5 abaixo apresenta o caroço da manga tommy atkins com fiapos. (Láscaris, *et al.*, 2020)



Figura 5 - Caroço de Manga Tommy Atkins

Fonte: Instituto de Engenharia, 2017

3.2.3 Semente de Cereja Chilena

As cerejas são frutas nativas na Europa e no oeste da Ásia, são divididas em cerejas doces e as cerejas azedas ou ginja, crescendo em condições e climas mais voltados ao frio. A *Prunus avium* por conta da sua composição criam cenários de estudos avançando no entendimento de como são compostas. Seu fruto é formado em tons vermelhos escuros, dependendo da forma de cultivo, popularmente usado em ações que atuam como anti-inflamatório e antioxidante natural, com princípios ativos que envolvem efeitos fitoquímicos (Cultivar, 2020; Hussain *et al.*, 2021). Devido a presença de bioativos medicinais e naturais a sua procura cresceu nos últimos anos, não apenas em um consumo direto, mas na sua extração para utilização em óleos medicinais, como apontado por Wani *et al* (2014) e Athanasiadis *et al* (2024), mas processos de utilização do óleo para fins de combustíveis, ainda é um estudo relativamente recente, Akalin, Tekin e Karagöz (2012) utilizaram o processo de liquefação para extração do óleo da cereja, com viés voltado a combustíveis líquidos por biomassa, reforçado por Li (2023) através de análises termogravimétricas contatando seu potencial energético. Os caroços de cereja são de tonalidades de marrom conforme a Figura 6.



Figura 6 - Semente de Cereja Chilena

Fonte: Dreams Time, 2024

3.3 EXTRAÇÃO DO ÓLEO

Estudos nas áreas fármacos, alimentícias, cosméticas e energéticas aumentam em todo o mundo, os processos relacionados à extração de óleos provenientes de biomassas desenvolvem-se simultaneamente a este fato. A extração de óleos não se trata de um processo recente, na verdade é um processo bem antigo, alguns métodos são utilizados a centenas de anos, um exemplo disso é o método que utiliza a água quente como fluido de trabalho para retirar óleos essenciais ou bioativos, através do processo dos chás, por exemplo, amplamente utilizados em diversas culturas no mundo (Biasi & Deschamps, 2009 apud Silveira *et al.*, 2012; Athanasiadis et al, 2024).

O método de extração mais utilizado atualmente é o método de extração com uso de solvente orgânico, ou extração por Soxhlet. Neste tipo de extração a amostra é posicionada dentro de um cartucho de material poroso que entrará em contato com o solvente orgânico utilizado, em uma bancada de extração através do processo de destilação. Onde um solvente é colocado no frasco de destilação junto a amostra dentro do cartucho, como ilustrado na Figura 7. (López-Bascón, 2020; Mahyuddin *et al*, 2020; Nuralin, Gürü, 2022)

O sistema é submetido a um fornecimento de calor que permite com que o solvente quebre as moléculas da amostra separando seus componentes, através do transporte dos analitos para o líquido a granel (López-Bascón, 2020). Em um período de 8 horas a amostra fica

reagindo com o solvente, que degrada a composição da amostra para capturar as moléculas de óleo. A eficiência do processo está condicionada com o tipo de solvente que será utilizado como exemplo de alguns, o n-hexano, etanol e metanol. (Rajesh, 2023)

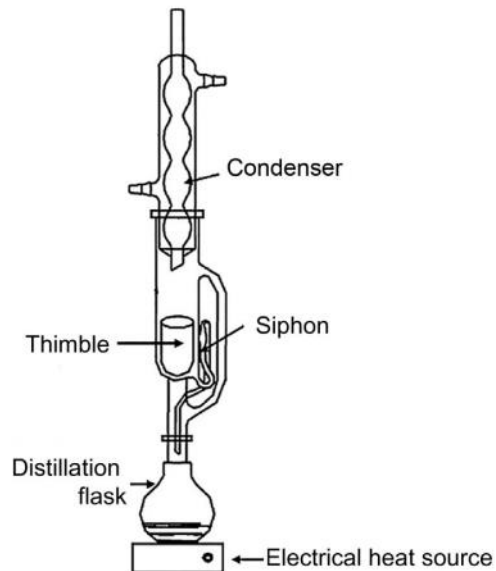


Figura 7 - Extrator de Soxhlet Convencional

Fonte: López-Bascón, 2020

3.3.1 Extração Supercrítica

O fluido em condições supercríticas apresenta condições de densidade próximas a de um líquido e com a compressibilidade, viscosidade e difusividade que se aproximam de um gás, que, nestas condições a solvatação do fluido é maior gerando uma alta permeação entre o fluido e a amostra, o aumentando as chances de obter uma extração completa do óleo da matriz vegetal (Brunner, 2005; Da Silva, 2014; Ahangari, 2021). A extração supercrítica (EFS) considera condições e parâmetros operacionais de transferência de massa semelhantes aos apresentados em métodos de extração convencionais. Realizada entre uma amostra sólida e um solvente no estado supercrítico, em alguns casos é utilizado sílicas de vidro que criam um leito fixo junto a amostra, que cria uma condição mais eficiente, onde o fluido supercrítico se envolve mais com a biomassa em sua superfície porosa (Araujo, 2023).

Com este tipo de fluido é possível ter um controle quanto a condições de pressão e temperatura, alternando questões de suas propriedades físicas, influenciando diretamente na solvatação, difusividade, viscosidade e densidade, o que impacta diretamente no processo de

extração do óleo. Alternando as condições de pressão e temperatura pode-se encontrar pontos melhores que outros em termos de extração (Pimentel-Moral *et al.*, 2019 apud Ruzza, 2022).

Existem muitos fluidos que podem ser utilizados nestes processos, como fluidos refrigerantes, entretanto cada solvente apresenta uma característica única de operação e alguns podem ser considerados mais instáveis quanto a questões relacionados a toxicidade e inflamabilidade, além de aspectos associados a custos. (Doria, 2023)

Na Tabela 1 são apresentados alguns fluidos (e suas propriedades de temperatura e pressão) que podem ser utilizados na extração supercrítica, apresentados na pesquisa de Santos em 2011 e de Do Nascimento Teixeira (2023).

Substâncias	Tc (°C)	Pc (bar)
Xenônio	16,6	58,4
Trifluormetano	26,2	48,6
Clorotrifluormetano	28,9	38,7
Dióxido de Carbono	31,0	73,8
Etano	32,2	48,7
Óxido nitroso	36,4	72,6
Hexafluoreto de enxofre	45,5	37,7
Propano	96,7	42,5
Amônia	132,4	113,5
Dióxido de enxofre	157,7	78,8
Triclorofluormetano	198,0	44,7
Metanol	239,4	80,8
Etanol	240,9	61,4
Água	374,0	220,6

Tabela 1 - Exemplos de Fluidos Supercríticos com propriedades de físicas

Fonte: Lide, 1997, adaptado Santos, 2011; Do Nascimento Teixeira, 2023

O dióxido de carbono (CO₂) é muito utilizado como fluido para processos supercríticos, devido a algumas vantagens que o gás apresenta, por ser um CO₂ de composição mais simples com um átomo de carbono e dois de oxigênio e ser extremamente abundante na natureza, reduzindo seu custo de operação. Por ser proveniente de queima de matéria orgânica, atua como um gás não inflamável, favorecendo o processo de extração. Em sua condição supercrítica apresenta um poder de solvatação alto, que permite uma reação com mais interação com a biomassa (Ruzza, 2022). Para que um fluido alcance o estado supercrítico é necessário estar submetido a condições de pressão e temperatura superiores a do ponto crítico termodinâmico do componente, conforme pode ser observado na Figura 8. (Lopes, 2023)

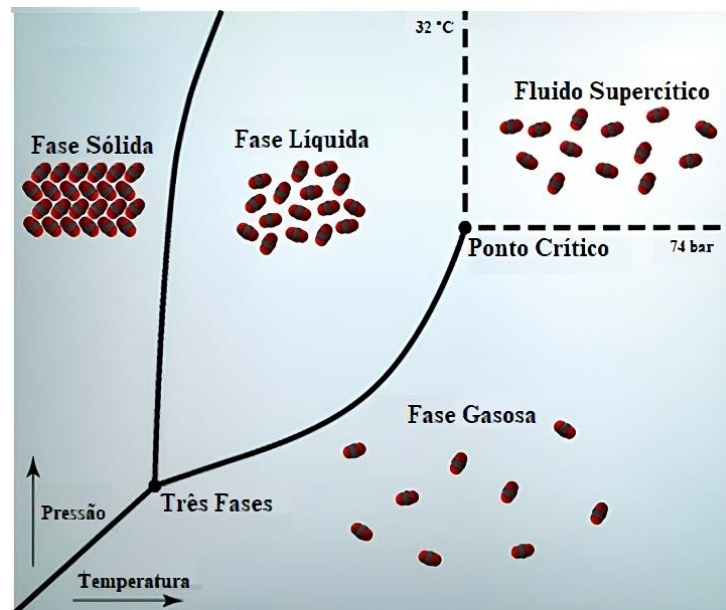


Figura 8 - Diagrama P x T do CO₂

Fonte: Capuzzo *et al.*, 2013 apud adaptado Costa, 2015

A demonstração do processo pode ser realizada através de um monitoramento de duas variáveis que apontam para a terceira variável, que seria o controle da pressão e temperatura no processo, com a demonstração da quantidade de substrato extraído em intervalos de tempo, gerando um estudo com comportamento de extração em função do tempo, que seria a curva cinética de extração do óleo da biomassa. (Santos, 2023)

As curvas cinéticas são divididas em três etapas, sendo a primeira referente a um comportamento com Taxa de extração constante (TEC), onde o fluido possui um acesso mais rápido as moléculas de lipídio, o que facilita a extração durante esta etapa. A segunda etapa é caracterizada com uma variação decrescente na extração do óleo (Período de queda da taxa de extração, ou QTE). Por fim, a última fase é caracterizado pelo controle da extração pela difusão (Difusão Controlada – DC), onde não existe mais substrato para ser retirado, ou a quantidade é muito pouco expressiva, tendendo a um comportamento constante na curva cinética. A Figura 9 elucida e ilustra a respeito destas três etapas dentro do processo. (Da Silva, Rocha-Santos, Duarte, 2016; Souza, 2023).

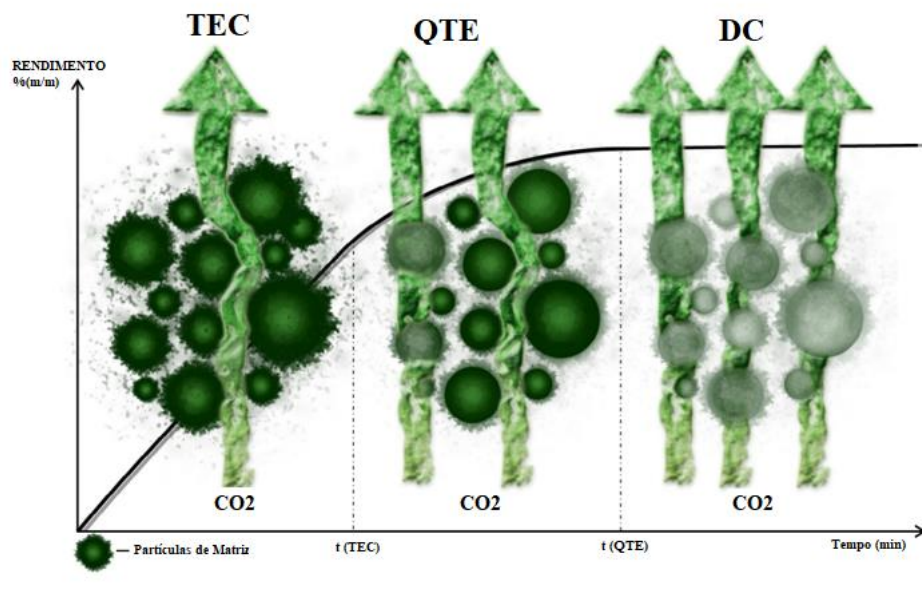


Figura 9 - Três períodos de extração na curva de extração

Fonte: Da Silva, Rocha-Santos, Duarte, 2016; Souza, 2023 (Adaptada)

3.4 ESTADO DA ARTE

Os trabalhos nas áreas de extração supercrítica são compostos por diversas áreas de com diversas biomassas dispostas na literatura, com mais de uma área de aplicação, como para fins fármacos, cosméticos, energéticos e outros. Estas pesquisas auxiliam na consolidação da metodologia de extração supercrítica no contexto acadêmico.

O estudo de Salgin e Çalimli (2006), com a pesquisa utilizando a tecnologia para extração do óleo do girassol, com CO_2 supercrítico, onde foram realizados os experimentos e a modelagem das curvas cinéticas foram feitas em condições de 200 a 600 bar de pressão e com temperaturas de 40 a 80 °C. Os rendimentos foram acima de 20% de óleo, demonstrando que com a granulometria do girassol era inversamente proporcional ao rendimento do processo, de forma que quanto menor for o grau de biomassa, mais ele funciona dentro do processo de extração. Quatro anos mais tarde o mesmo grupo de pesquisa utilizando o CO_2 supercrítico para extração de óleo da semente de sésamo alterando a pressão de 250 a 350 bar e a temperatura entre 50 e 70 °C, adotando tamanhos de partículas menores, o rendimento alcançou quase 50% de rendimento de óleo para amostras secas (Döker *et al.*, 2010). Com Vicentini-Polette (2022) variando de 200 a 300 bar e de 50 a 70 °C, utilizando CO_2 obteve valores de rendimento acima de 30%, com alto teor de pureza do óleo extraído.

O estudo de Rosa (2017) aplicando o processo de extração do óleo da semente da laranja, com mais de uma metodologia, sendo uma delas a EFS com o CO₂ estudando o rendimento alterando a pressão de 200 a 300 bar e a temperatura de 50 a 70°C alcançando o melhor ponto de extração de 34,98% para 300 bar e 70 °C. Barrales em 2021 utilizou o CO₂ supercrítico na casca da laranja mantendo a temperatura a 40 °C e variando a pressão de 150 a 350 bar com rendimentos que passaram de 40%. (Barrales, 2021)

Souza (2022; 2023), Ruzza (2022), Santo (2022) e Araujo (2023) com base em cinco pesquisas utilizando metodologia semelhante, utilizando o CO₂ supercrítico para extração de 12 matrizes vegetais, alterando a pressão de 200, 240 e 280 bar com temperaturas de 40,50 e 60°C, utilizando o planejamento fatorial 2² com triplicata no ponto central, na Tabela 2 é possível observar a matriz vegetal utilizada e o respectivo rendimento coletado em cada caso.

Matriz Vegetal	Rendimento (%)	Fonte
Amendoim	36,20%	Souza, 2022
Bacupari	13,65%	Souza, 2023
Caroço de Abacate	1,96%	Araujo, 2023
Eichhornia	1,22%	Santo, 2022
Feno Grego	1,65%	Araujo, 2023
Gérmem de Trigo	6,64%	Ruzza, 2022 Souza, 2023
Grão de Bico	5,57%	Ruzza, 2022
Jiló	13,42%	Souza, 2023
Leiteira	14,60%	Souza, 2023
Munguba	45,87%	Souza, 2023
Quiabo	12,16%	Souza, 2023
Sansão do Campo	4,15%	Ruzza, 2022 Souza, 2023

Tabela 2 - Matrizes vegetais submetidas a SFE

Fonte: Autoria Própria, 2024

3.4.1 Extração Azeitona Verde

A extração soxhlet aplicado na azeitona, não é uma metodologia nova, as investigações acerca da azeitona verde podem estar estruturadas no entendimento de sua composição e na presença de óleo em seus caroços, devido a alta presença de triglicerídeos, ácidos graxos livres,

bem como hidrocarbonetos e compostos oxigenados. O desenvolvimento de uma proposta técnica da extração SFE de óleos da azeitona variando as pressões de 200 a 300 bar e a temperatura de 40 a 60°C demonstrou uma intimidade da biomassa com o fluido supercrítico mais alta quando submetido a temperaturas mais altas, embora que o aumento da temperatura dificulta a extração do óleo dentro do processo. (Brunetti *et al.*, 1989), anos depois a pesquisa de Esquivel e seu grupo em 1999 demonstrou o um resultado que se assemelha ao trabalho de Brunetti (1989), onde variando as variáveis entre 120 até 180 bar e entre (35 à 57 °C) aplicado para extração de óleo da casca da azeitona. (Esquivel, Bernardo-Gil, King, 1999). Com Borges *et al* (2020) a azeitona foi submetida a metodologia de soxhlet utilizando 300 mL de água como solvente durante 16 horas, concluindo a alta presença antioxidante presente na matriz vegetal.

Em 2024, Montes Herrera em “Encapsulamento de Partículas de Resíduos de Poda de Oliveira (*Olea europaea* L.) por Tecnologia Supercrítica de CO₂” onde observou-se aspectos relacionados aos potenciais com base no óleo extraído da azeitona, em áreas fármacos e alimentícias, além de serem apontados seu princípio antioxidante que favorece o estudo para biocombustíveis.

3.4.2 Extração Manga Tommy Atkins

Para um maior entendimento a respeito do desempenho de cada método de extração aplicado a *Mangifera indica*, Prado *et al* (2013), submeteu a manga a dois processos diferentes de extração, uma delas utilizou um processo em baixa pressão, com a utilização de álcool etílico 99%, como solvente de extração, em um período de 2 horas, tendo seu pico de extração aos 10 minutos de operação, alcançando um rendimento de quase 10%. A outra metodologia foi a aplicação da tecnologia supercrítica utilizando o CO₂ em um processo de 100 a 300 bar, com temperaturas nas faixas de 40-50 °C, obtendo um rendimento por volta de 2% (Prado *et al.*, 2013).

Alguns anos depois com Sánchez-Mesa *et al* (2020), foi possível obter valores maiores para o caso de EFS, com a mistura de álcool com concentrações de 5, 10 e 15%, junto ao CO₂ supercrítico. Essas novas condições garantiram resultados entre 6 e 11% de rendimento (Sánchez-Mesa *et al*, 2020). Já com novas pesquisas utilizando a extração soxhlet Cerón-Martínez *et al* (2023), aplicou a metodologia utilizando o n-hexano como solvente e obteve valores de 9% de rendimento no processo. Além de demonstrar a presença de uma grande

quantidade de antioxidantes, demonstrando um direcionamento da Manga para biocombustíveis.

3.4.3 Extração Cereja Chilena

O processo de extração da cereja chilena, é estudado a um tempo, inicialmente com a finalidade de utilização de seus princípios ativos, como é o caso de Akalin, Tekin e Karagöz (2012), propuseram pesquisar a respeito da cereja chilena através do processo de liquefação hidrotérmica, alterando os valores de temperatura em escalas de 250 e 300 °C e de tempo de processo de 0, 15 e 30 minutos de reação, onde foram constatados quantidade de óleos com princípios ativos, com potencial para estudo.

Em 2020 Agulló-Chazarra *et al*, no trabalho “Subprodutos de Cereja Doce Processados por Técnicas de Extração Verde como Fonte de Compostos Bioativos com Propriedades Antienvhecimento”, aplicou os conceitos de SFE com o CO₂ na Cereja Chilena, com, 5 gramas de amostra proveniente do caule pré-processado, misturada com areia na proporção de 1:2, a 40°C, 150 bar em 1h de processo. Ao CO₂ supercrítico foi adicionado álcool etílico, com uma proporção de 75% de CO₂ e 15% de solvente orgânico. O estudo demonstrou a presença de bioativos importantes para as áreas de fármacos como a naringenina-O-glucosídeo com potencial terapêutico com base em sua ação antioxidante.

4 METODOLOGIA E MATERIAIS

4.1 MATERIAL E PREPARO

Para o desenvolvimento do estudo foram coletadas as amostras das três matrizes vegetais. O caroço de azeitona verde foi coletado em parceria com as pizzarias do município de Rosana, os caroços de manga Tommy Atkins foram coletados em árvores dispostas no próprio município, já a semente de cereja chilena foi adquirida em uma revendedora de frutas localizada na cidade de São Paulo. Para aumentar a acurácia dos experimentos, as amostras foram submetidas a um processo de secagem, para reduzir o teor de umidade da amostra a 50 °C em uma estufa de esterilização e secagem, por um período de 72 horas. Após esta etapa, as amostras foram submetidas a um processo de trituração, para redução da granulometria utilizando um triturador de lâminas para redução da granulometria das amostras. A medida de granulometria utilizada foi definida através do uso de uma peneira granulométrica, ou peneira de Tyler,

adotando grãos menores que 14 Tylers. Na Figura 10 pode-se observar como é constituída uma peneira de Tyler, onde se tem várias peneiras de tamanhos diferentes.



Figura 10 - Peneira de Tyler

Fonte: LAGETEC, 2018

4.2 EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

Para os experimentos de extração supercrítica foram determinadas as condições de pressão, vazão e temperatura, com base em estudos preliminares dispostos na literatura (Souza, 2022; Ruzza, 2022; Souza 2023), atendendo a metodologia do planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central, que consiste em parametrizar os valores de pressão e temperatura em um ponto inferior, superior e médio, utilizando o dióxido de carbono (CO_2) de pureza elevada (99,9% em peso na fase líquida), que foi adquirido da Air Liquid S.A (Brasil).

Os experimentos foram realizados em uma bancada de extração, formada por um banho termostaticado, uma bomba de seringa (ISCO 260D, EUA), um transdutor de pressão absoluta (Smar LD301, Brasil), um vaso de extração encamisado feito a base de aço 304 (com 1,90 cm de diâmetro e 16,8 cm de altura), medidores digitais para manter os valores de pressão e temperatura dentro da taxa considerada para o estudo, além do cilindro de CO_2 . A Figura 11 demonstra a composição dos componentes da unidade de extração.

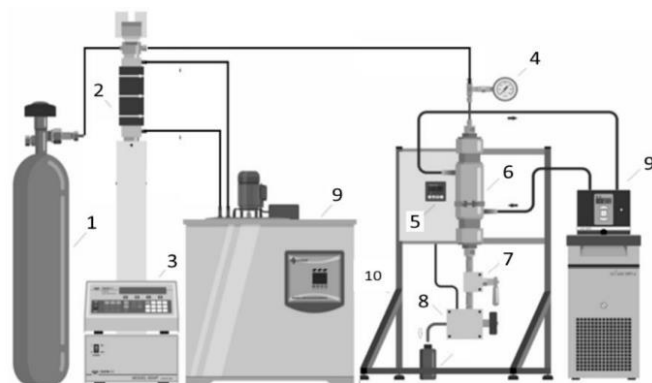


Figura 11 - Esquema de uma unidade experimental de extração supercrítica.

1 – Cilindro de CO₂, 2 – Bomba tipo seringa, 3 – Banho termostatzado, 4 – Indicador de pressão, 5 – Controlador/Indicador de temperatura, 6 – Extrator, 7 – Válvula, 8 – Válvula tipo agulha acoplada a uma camisa de alumínio para aquecimento. 9 – Banho termostatzado. 10 – Estrutura em alumínio.

Fonte: Araujo, 2023.

As condições de pressão definidas com base na literatura, sendo traçadas com base nos valores do estado supercrítico de CO₂, o valor inferior de pressão foi de 200 bar, enquanto que o ponto superior foi de 280 bar. Para o caso da temperatura, foi adotado 40°C como ponto inferior e 60°C como ponto superior. Para determinação da quantidade de massas que seriam utilizadas no processo, foram testados alguns valores, para as três matrizes vegetais foram utilizados os mesmo valor, que se aproxima de 10g.

Uma vez que a matriz passou pelo pré-tratamento, pode ser submetida no reator da unidade, carregado de maneira uniforme e preenchido com esferas de vidro para formar um leito fixo. Após as condições de temperatura serem atingidas no sistema, o CO₂ pode ser pressurizado pela bomba de seringa, até as condições de pressão disposta, permanecendo o fluido supercrítico em contato com as esferas de vidro e as biomassas estudadas por 30 minutos, para estabilizar a unidade e criar uma condição de melhor aproveitamento na extração.

As extrações foram conduzidas variando os valores de pressão de 200, 240 e 280 bar, além de um valor médio associado a uma triplicata, o mesmo ocorre com a temperatura variando entre 40, 50 e 60°C.

Os fatores serão calculados de acordo com cada condição apresentada dentro do planejamento fatorial 2² conforme, apresentado na Tabela 3

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

Tabela 3 - Fatores e níveis para o planejamento fatorial 2^2 com ponto central.

Fonte: Araujo, 2023

Com uma vazão mássica de CO_2 no processo que se aproximasse de $2 \text{ mL}/\text{min}^{-1}$ sendo controlado por uma válvula micrométrica (Parker Autoclave Engineers, EUA) mantida a 90°C , para manter o óleo no estado líquido devido a redução da temperatura com a queda de pressão do CO_2 . O experimento é realizado com base no planejamento fatorial 2^2 , com uma triplicata no ponto central, onde o extrato é coletado em frascos de vidro, pesado em uma balança analítica em 6 medições a cada cinco minutos no início do experimento e complementadas em mais 5 medições a cada 10 minutos mais ao final. O rendimento das matrizes foi determinado gravimetricamente, com base na diferença entre massa de referência do frasco, com a massa em cada ciclo de mensuração, em razão com a massa total utilizada da amostra, conforme demonstrado na Equação 2.

$$Y (\%) = \frac{M_{fa} - M_f}{M_a} \quad (2)$$

Onde Y é o valor do rendimento de óleo no processo percentualmente, M_{fa} é a massa mensurada em cada ciclo, M_f é a massa do frasco no início do experimento e a M_a refere-se a massa de amostra utilizada em cada ensaio experimental.

4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os valores obtidos foram submetidos a uma análise estatística para mapear o comportamento de cada matriz. Neste caso foi utilizado a aplicação da Análise de Variância (ANOVA) com nível de significância de 5% e a utilização do teste de Tukey do software Design Expert, versão 13, para entendimento dos pontos coletados e identificar estatisticamente pontos de importância dentro da extração das matrizes.

4.4 EXTRAÇÃO SOXHLET

As extrações Soxhlet foram conduzidas utilizando solvente orgânico (álcool etílico 99,98%) em um processo de 8 horas, onde a amostra (10 g) foi envolvida em um cartucho de papel filtro e colocado no extrator, com 150 mL de solvente. O processo ocorreu a 50 °C. Foram utilizados a literatura para complementar o estudo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CAROÇO DE AZEITONA VERDE

5.1.1 Extração Supercrítica Caroço de Azeitona Verde

Realizando a extração supercrítica com o CO₂ com vazão de 2 mL.min⁻¹ do óleo do caroço da azeitona verde, foi possível calcular seu rendimento através do cálculo disposto na equação 2, obtendo assim os percentuais de rendimento de cada condição de pressão e temperatura, conforme a Tabela 4. Os experimentos variaram o rendimento em um período de 80 minutos de extração entre os valores de 5,22 e 6,66%.

Experimento	Pressão	Temperatura	Rendimento
	bar	°C	%
1	200	40	6,33
2	200	60	5,22
3	280	40	6,21
4	280	60	6,16
5	240	50	6,64
6	240	50	6,45
7	240	50	6,66

Tabela 4 - Rendimento de extração para a extração de óleo do caroço de azeitona verde utilizando CO₂ supercrítico em diferentes condições.

Fonte: Autoria Própria, 2024.

Na Tabela 3, observa-se que os experimentos de 5 a 7, com condições de 240 bar e 50°C (ponto médio) obtiveram os melhores resultados de rendimento, alcançando uma média de 6,58% de rendimento com um desvio padrão de ± 0,1%. Enquanto que, o experimento 2, com condições de 200 bar e 60°C foi o que teve a menor desempenho do grupo de ensaios. Comparando os experimentos de 200 bar de com os de 240 e 280 bar, as condições de aumento

de pressão melhoram a relação extração e tempo do processo. Entretanto, tanto para o limite de pressão inferior, quanto para o limite superior a 60°C foi alcançada uma quantidade de óleo menor comparado com seus respectivos rendimentos a 40 °C.

Para o entendimento de cada experimento foi plotado o gráfico de curva cinética de todos os testes onde estão dispostas as etapas de extração supercrítica, demonstrados na Figura 12.

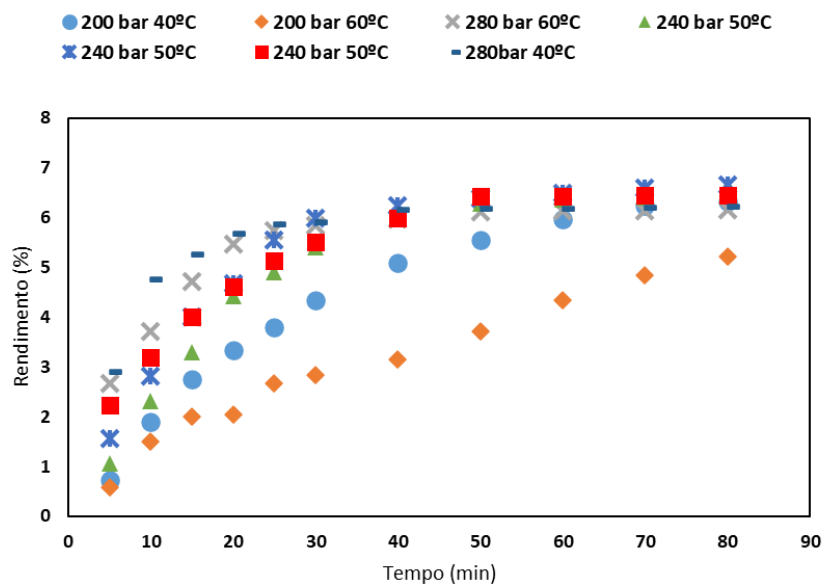


Figura 12 - Curvas cinéticas experimentais e modeladas para as extrações do caroço de azeitona verde com CO₂ supercrítico.

Fonte: Autoria Própria, 2024.

Nos dois primeiros experimentos com condições de 200 bar possuem curvas de extração mais lentas, seus períodos de TEC e QTE não apresentam comportamentos com início e fim bem definidos e separados, prejudicando a extração do óleo. Para os experimentos a 280 bar o TEC é muito bem definido, para o caso de 280 bar e 40 °C com 10 minutos de experimentos já tinha sido extraído quase todo o óleo, com um rendimento de quase 5%. O comportamento dos experimentos de 240 bar e 50 °C tiveram na maioria das medições indicadas no gráfico valores entre os limites de pressão

Com exceção do experimento 2, todos os experimentos possuem valores muito próximos, essas variações podem estar associadas a níveis de perdas do maquinário e estão dentro de condições de erros sistemicos não representativos. Mesmo que a triplicata ou ponto

central, obtendo rendimentos maiores, comercialmente a melhor condição está associada a um maior volume de óleo em menos tempo, aplicando conceitos de eficiência energética, desta forma o experimento 4 é mais indicado para processos curtos de até 20 minutos, para processos de até meia hora, os experimentos do 4-7 são mais indicados.

A influência da pressão e da temperatura sobre os rendimentos finais das extrações foram mapeados para uma visualização de como o CO₂ supercrítico se comporta variando sua pressão e temperatura dentro dos parâmetros estabelecidos, com a amostra de caroço de azeitona, que pode ser observado na Figura 13.

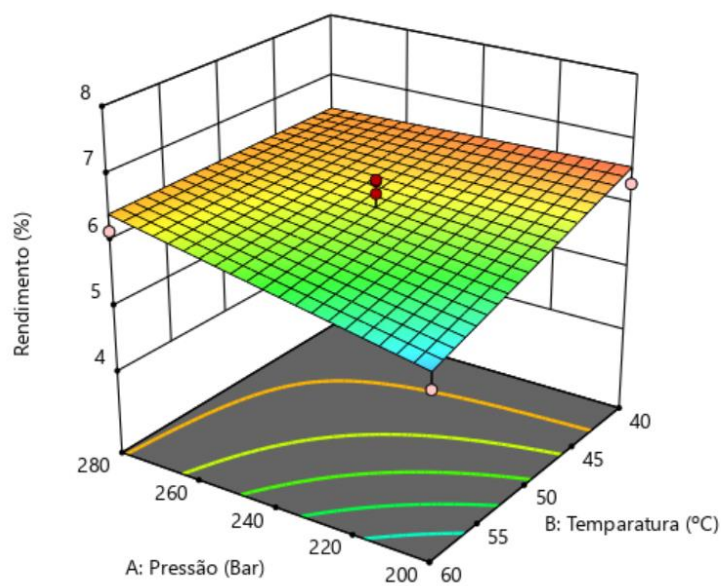


Figura 13 - Superfície de resposta para o rendimento da extração de óleos do caroço da azeitona verde em relação a temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 mL.min⁻¹.

Fonte: Autoria Própria, 2024.

Na Figura 13 verifica-se a influência do processo de extração que o aumento dos níveis da pressão tiveram no rendimento, assim como a influência da temperatura, demonstrando que temperaturas mais altas (55 à 60 °C) tiveram uma redução de rendimento quando comparado a temperaturas menores (40 à 50 °C). Outro fator está associado a pressão, onde as pressões de 200 a 235 bar tem um perfil de rendimento mais comprometido o que resulta em um percentual final menor, enquanto com condições de 240 a 280 bar ocorre uma interação mais íntima entre o CO₂ e a amostra, favorecendo a transferência de massa do processo. Para análises mais amplas dos efeitos dos parâmetros a utilização de um gráfico de contorno permite um entendimento complementar a Figura 13, desta forma, foi utilizado o gráfico de contorno variando os valores

de pressão (P) e Temperatura (T) disposto na Figura 14, onde os valores mais avermelhados indicam uma taxa de extração de óleo maior já para as cores verdes e azuis apontam para rendimentos menores.

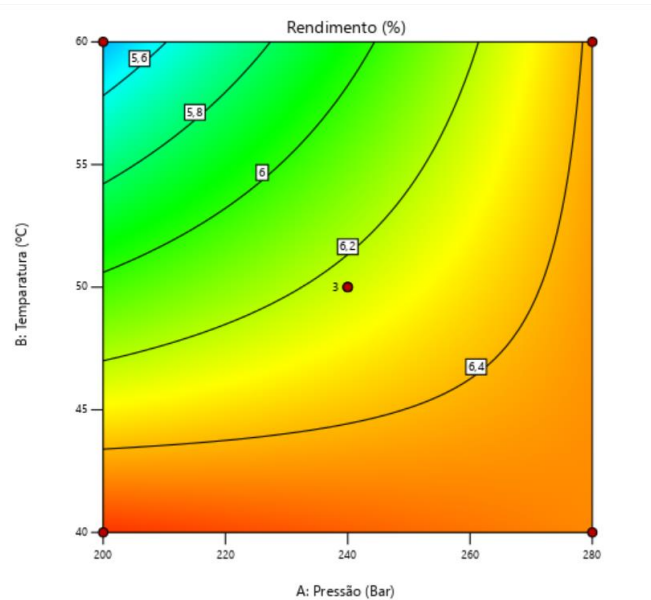


Figura 14 - Gráfico de contorno referente ao rendimento da extração de óleo do caroço de azeitona verde em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão de 2,0 mL.min⁻¹

Fonte: Autoria Própria, 2024.

A partir de uma análise da variância, foi observado a tendência da influência dos parâmetros experimentais, conforme a análise do gráfico de Pareto (Figura 15), pode-se observar a relação que a temperatura (B) apresentou um efeito de influência pouco sensível no processo de extração, influenciando pouco a interação do fluido com a amostra. A pressão (A) apresentou um efeito positivo dentro do estudo, acima do valor-t de 3,18, que demonstra a significância dos ensaios dentro do modelo. A maior influência positiva no processo foi o efeito em conjunto da pressão com a temperatura (AB) que favorecia a extração. A Tabela 5 e Equação 3 complementam a análise de variância.

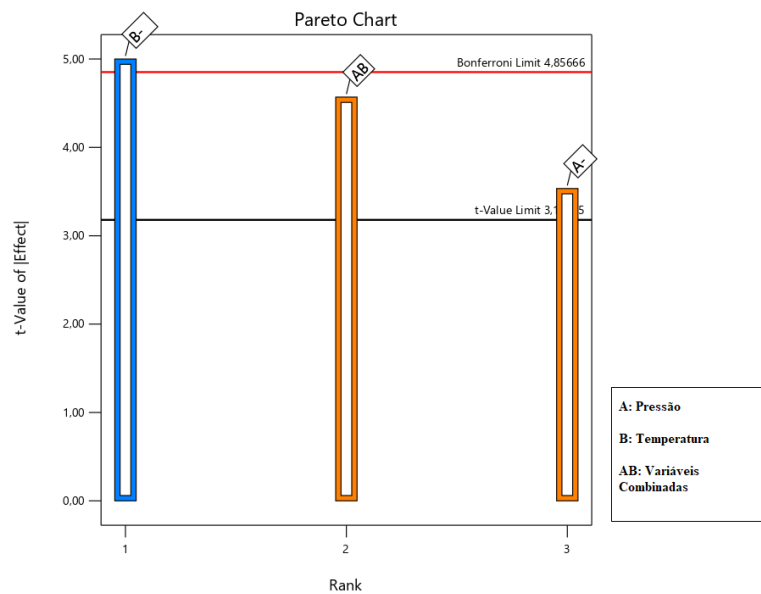


Figura 15 - Gráfico de Pareto: Estimativa dos efeitos lineares das variáveis.

Fonte: Autoria Própria, 2024.

A Equação 3 foi determinada dentro dos parâmetros de pressão e temperatura, para condições entre estes valores, pode ser realizado a substituição dos valores referentes a pressão e temperatura para obter o valor aproximado do rendimento de óleo, realizada com base, nos resultados obtidos na Tabela 4.

$$\text{Rendimento (\%)} = 14,40857 - 0,028 \times A - 1,188 \times B + 0,000663 \times AB \quad (3)$$

Com a Tabela 5 é determinado os valores das variáveis e do modelo em diferentes metodologias e casos através de uma análise de variância.

Termos	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	Valor-F	Valor-p	R ²
Caroço de Azeitona Verde						
Modelo	0,7854	3	0,2618	1,21	0,4405	0,5468
A- Pressão	0,1681	1	0,1681	0,7748	0,4435	
B- Temperatura	0,3364	1	0,3364	1,55	0,3015	
AB	0,2809	1	0,2809	1,29	0,3378	
Erro Puro	0,0269	2	0,0134			
Cor Total	1,44	6				

Tabela 5 - Dados de análise de variância para os extratos obtidos utilizando planejamento fatorial 2² para extrações com CO₂ caroço de azeitona verde.

Fonte: Autoria Própria, 2024.

5.1.2 Extração Soxhlet Caroço de Azeitona Verde

O experimento com a utilização de solvente orgânico foi realizado através de uma bancada Soxhlet, utilizando o álcool etílico 99,98%, em um processo contendo 10 gramas de amostra, envolvida em um cartucho de papel filme, com 300 mL de solvente. O experimento foi realizado duas vezes para testar a acuracidade dos resultados. Os resultados podem ser observados na Tabela 6.

Tabela 6 - Rendimentos obtidos nos experimentos com caroço de azeitona verde utilizando álcool etílico.

Fonte: Autoria Própria, 2024.

Os resultados dos experimentos, ao serem comparados com os resultados da EFS, apresentam valores muito aproximados, tendo a variância podendo estar associada à perdas sistêmicas presentes em ambos os processos. Desta forma, em uma leitura de todos os resultados, todos os casos apontam para um nível de óleo que aproxima-se à performance de 6% de óleo.

5.2 CAROÇO DE MANGA TOMMY ATKINS

5.2.1 Extração Supercrítica Caroço de Manga Tommy Atkins

A extração supercrítica com CO₂ para o óleo do caroço de manga Tommy Atkins, manteve a mesma vazão média de 2 mL.min⁻¹ que foi utilizada com o caroço de azeitona verde. Os resultados do rendimento estão dispostos na Tabela 7, em um experimento de 80 minutos, variando seu rendimento de 4,59 a 7,14%.

Experimento	Pressão	Temperatura	Rendimento
	bar	°C	%
1	200	40	5,97
2	200	60	4,59
3	280	40	7,07
4	280	60	7,14
5	240	50	6,97
6	240	50	7,05
7	240	50	6,98

Tabela 7 - Rendimento de extração para a extração de óleo do caroço de manga Tommy Atkins utilizando CO₂ supercrítico em diferentes condições.

Fonte: Autoria Própria, 2024.

Os experimentos com pressões de 200 bar obtiveram os menores resultados, os experimentos que envolveram a triplicata 5-7, apresentaram uma média de 7% de rendimento com um desvio padrão de $\pm 0,05$. A melhor condição está no limite superior de pressão e temperatura, o experimento 4 apresentou um rendimento de 7,14%. Os experimentos do 3-7 apresentaram valores de rendimentos muito próximos e podem estar associados ao erro sistêmico do maquinário. Entretanto, nota-se que a pressão foi a variável que mais alterou o processo.

Apenas o ensaio de 200 bar e 60°C apresentou uma etapa de TEC e QTE pouco definida e não apresentou o DC do processo na curva cinética plotada. O Experimento 2 (200 bar e 60 °C) apresentou uma TEC mais alongada e uma QTE ao final do processo. Os demais processos apresentaram bem definidas todas as etapas, onde com 30 minutos de processo, o rendimento estava próximo de 7%. O experimento 3 (280 bar e 40° C) apresentou uma TEC bem representativa com quase 4% de rendimento nos primeiros 15 minutos de extração. O experimento de 280 bar e 60 °C, obteve o maior pico de extração durante praticamente todo o processo o DC do processo inicia-se entre a medição de 30 e de 40 minutos e se mantém, como o esperado, até o final do processo, indicando um possível limite de óleo no caroço. A Figura 16 demonstra as curvas cinéticas para o caroço de manga Tommy Atkins.

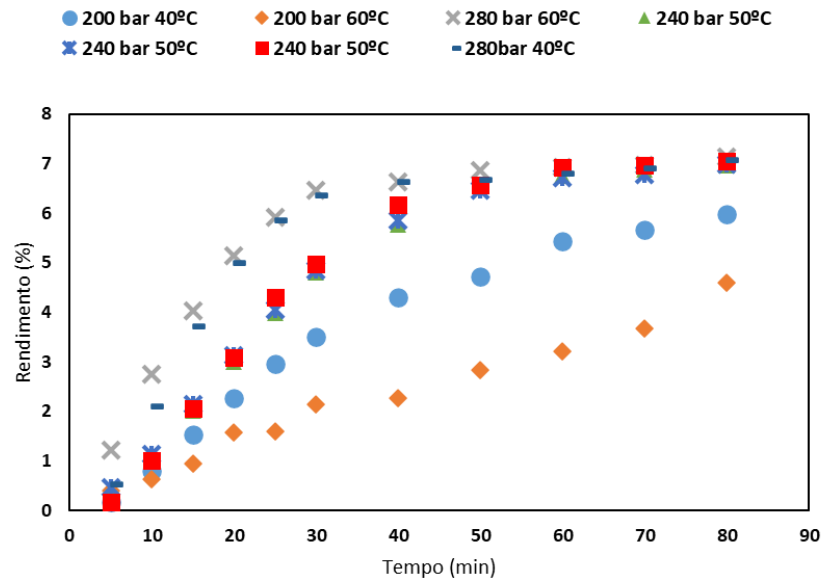


Figura 16 - Curvas cinéticas experimentais e modeladas para as extrações do caroço de manga Tommy Atkins com CO₂ supercrítico.

Fonte: Autoria Própria, 2024.

As variáveis de pressão e temperatura influenciaram diretamente na quantidade de óleo que foi extraído no processo, deste modo a influência destes efeitos dentro do processo pode ser determinada, de forma a definir o comportamento da amostra com o fluido supercrítico é demonstrado na Figura 17.

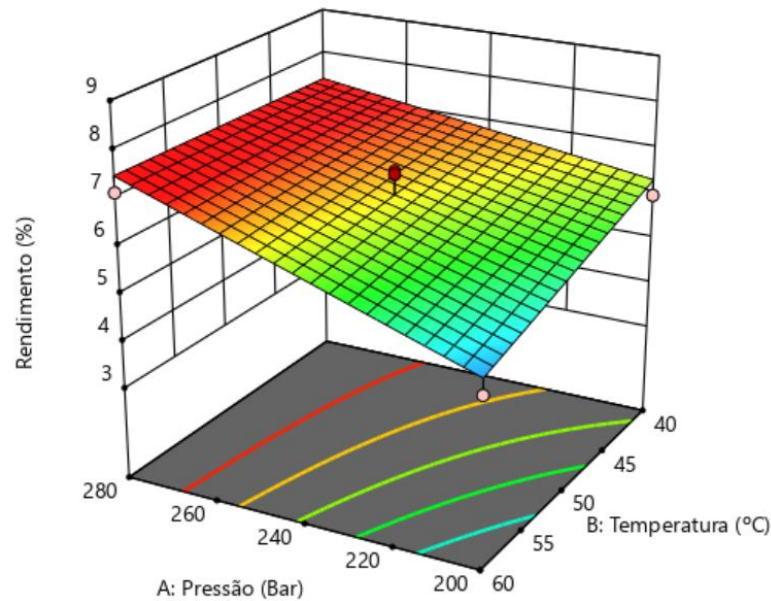


Figura 17 - Superfície de resposta para o rendimento da extração de óleos do caroço da manga Tommy Atkins em relação a temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 mL.min⁻¹.

Fonte: Autoria Própria, 2024.

A Figura 17, aponta que o aumento de pressão no sistema tem uma resposta bem expressiva no experimento auxiliando a extração, com rendimentos menores para pressões menores, de forma que dentro destas condições parametrizadas, a pressão exercesse um papel diretamente proporcional com o rendimento final associado ao óleo da manga, de modo que um sistema com uma pressão maior resulte em um rendimento maior. A temperatura responde dentro do sistema de forma menos influente já que seu comportamento é mais determinado de acordo com a pressão de operação adotada, para o limite inferior de pressão, o aumento de temperatura prejudicou a extração, mas com a condição de pressão no limite superior, a resposta apesar de muito próxima demonstra que o CO₂ e a amostra a 60 °C, interagem melhor. A Figura 18 complementa esta influência apontada através da plotagem de um gráfico de contorno que reflete pontos de maior interação com mais óleo extraído e ponto com uma dificuldade de extração maior.

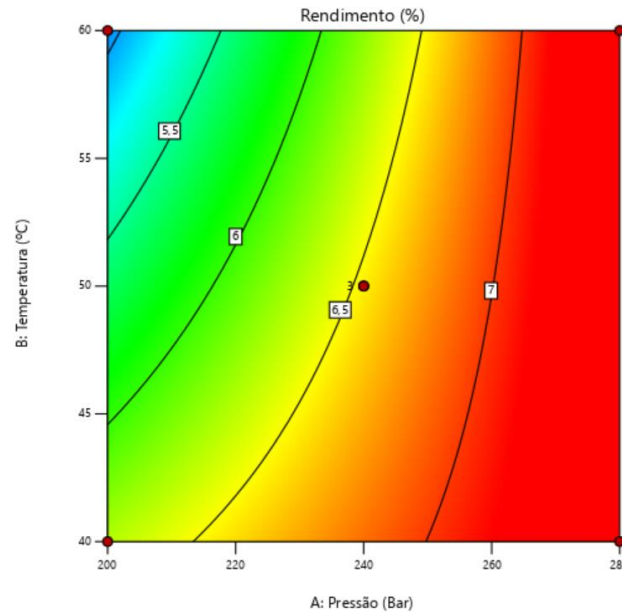


Figura 18 - Gráfico de contorno referente ao rendimento da extração de óleo do caroço de manga Tommy Atkins em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão de $2,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Fonte: Autoria Própria, 2024.

Com base na análise estatística da EFS, inclina-se ao entendimento de quais efeitos possui maior influência dentro do processo, desta forma a Figura 19 é a representação de um gráfico de pareto, representando a pressão dentro dos testes foi o efeito que mais influenciou na relação fluido e biomassa, conforme observado também no gráfico de superfície da manga (Figura 17) bem como, no gráfico de contorno (Figura 18). Análise da temperatura somente, atuou com um baixo efeito, como no caso de de pressão a 200 bar e de 40 a 60°C . Todas as variáveis apresentaram valores acima de valor-t (3,18) que explicitam uma grande influência entre o fluido e a manga. A Tabela 8 e Equação 4 complementa a análise de variância.

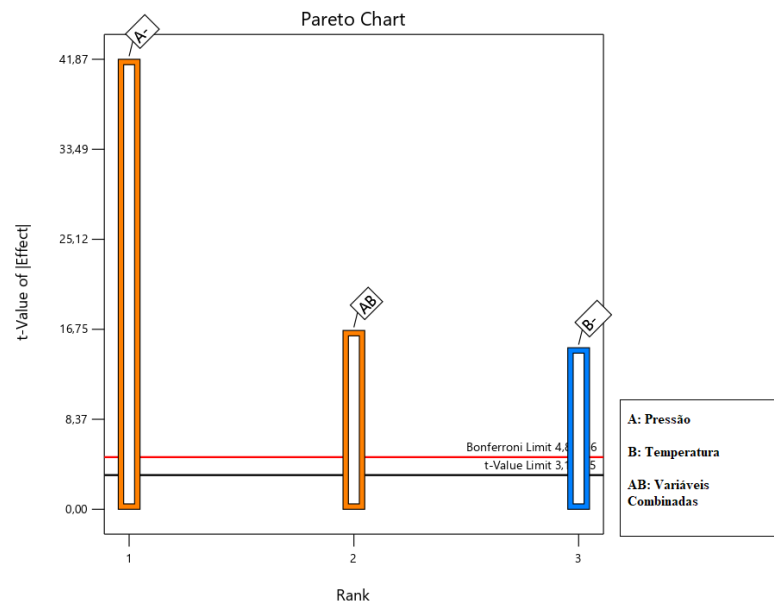


Figura 19 - Gráfico de Pareto: Estimativa dos efeitos lineares das variáveis.

Fonte: Autoria Própria, 2024.

A Equação 4 atua como uma equação para determinação do rendimento dentro dos parâmetros do planejamento fatorial 2².

$$\text{Rendimento (\%)} = 13,57607 - 0,0225 \times A - 0,25025 \times B + 0,000906 \times AB \quad (4)$$

A Tabela 8 determina as variáveis de modelo em diferentes metodologias e casos através de uma análise de variância.

Termos	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	Valor-F	Valor-p	R ²
Caroço de Manga Tommy Atkins						
Modelo	4,29	3	1,43	3,82	0,15	0,7926
A- Pressão	3,33	1	3,33	8,91	0,0584	
B- Temperatura	0,429	1	0,429	1,15	0,3626	
AB	0,5256	1	0,5256	1,41	0,3211	
Erro Puro	0,0038	2	0,0019			
Cor Total	5,41	6				

Tabela 8 - Dados de análise de variância para os extratos obtidos utilizando planejamento fatorial 2² para extrações com CO₂ caroço de manga Tommy Atkins.

Fonte: Autoria Própria, 2024.

5.2.2 Extração Soxhlet Carço de Manga Tommy Atkins

Os trabalhos dispostos na literatura (Kittiphoom, Sutasinee, 2013; Balacuit et al., 2021) serviram de base para a constituição de uma análise do comportamento do caroço de manga em meio a uma extração utilizando solvente. Uma pesquisa publicada no International Food Research Journal em 2013 submeteu o caroço de manga (*Mangifera indica* L.) no processo de extração soxhlet com mais de um tipo de solvente, em um processo com 200 mL de solvente a 50 °C durante 6 horas. Os principais solventes utilizados foram o etanol, hexano e o Éter de petróleo. (Kittiphoom, Sutasinee, 2013)

A pesquisa obteve um rendimento de óleo de 7% utilizando o etanol como solvente; quase 8,5% com o uso do hexano e de 8% com o éter de petróleo. Esses valores estão próximos dos valores obtidos com a extração com CO₂ supercrítico, apesar do hexano e do éter de petróleo terem valores maiores o tempo de processo é determinante neste ponto, assim como a necessidade de uma etapa de separação do solvente e do óleo. (Kittiphoom, Sutasinee, 2013)

Publicada no Journal of Chemical Engineering em 2021, Balacuit desenvolveu uma pesquisa utilizando o caroço de manga, o ethanol e o n-hexano como solventes de extração, aplicando temperaturas maiores, sendo 80 °C para o n-hexano e 90 °C para o etanol, variando a massa de amostra de 6g a 12g e a quantidade de solvente de 60 e 75 mL, para processos de 4, 6 e 8 horas. Os resultados foram variados considerando X/Ma sendo X a quantidade em mL de solvente e Ma a quantidade de massa. Os resultados foram computados na Tabela 9. (Balacuit et al., 2021)

Tempo (horas)	75/12	75/10	60/6
90 °C	Etanol		
4	10,97	13,58	6,13
6	13,78	16,81	12,48
8	15,02	17,45	18
80 °C	n-Hexano		
4	3,05	2,75	7,83
6	5,38	5,9	8,04
8	7,14	6,62	9,38

Tabela 9 - Rendimento percentual usando etanol e n-hexano como solventes.

Fonte: Balacuit et al., 2021 (Adaptado).

O n-hexano obteve resultados para todas as condições mais aproximados as extrações realizadas utilizando CO₂ supercrítico, entretanto o etanol demonstrou uma superioridade no

grau de interação com a amostra. Mesmo assim o EFS demonstrou um potencial, já que o processo pode ser otimizado em cerca de 30 minutos.

5.3 SEMENTE DE CEREJA CHILENA

5.3.1 Extração Supercrítica Semente de Cereja Chilena

A semente de cereja chilena foi submetida ao extração supercrítica com CO₂, com o planejamento fatorial 2², com uma vazão média de 2 mL.min⁻¹, com os resultados preenchidos na Tabela 10, estão os rendimentos de óleo para cada condição. A semente foi submetida em 80 minutos de extração variando seu rendimento de 3,65 à 6,09%

Experimento	Pressão	Temperatura	Rendimento
	bar	°C	%
1	200	40	5,23
2	200	60	3,65
3	280	40	5,49
4	280	60	6,09
5	240	50	5,19
6	240	50	6,02
7	240	50	5,67

Tabela 10 - Rendimento de extração para a extração de óleo da semente de cereja chilena utilizando CO₂ supercrítico em diferentes condições.

Fonte: Autoria Própria, 2024.

A cereja chilena a 200 bar e 40°C obteve a menor performance dos ensaios obtendo 3,65%, enquanto o experimento 4 de 280 bar e 60°C obteve o maior rendimento de 6,09%, com um rendimento próximo a um dos experimentos com condições médias de pressão e temperatura de 240 bar e 50°C de 6,02%. As triplicatas tiveram um percentual médio de extração de 5,63% com um desvio padrão de $\pm 0,45\%$. Os resultados dos experimentos do 3-7 são muito próximos, e podem estar associados aos erros técnicos referentes aos maquinários.

O experimento 2 apresentou uma etapa de TEC, mas ao final dos 80 minutos não concluiu a etapa tendo a QTE não iniciada após o tempo de extração. O experimento de 200 bar e 40 °C possui uma etapa de TEC e QTE definidos, com a QTE iniciando entre 30 e 40 minutos. As extrações referentes as triplicatas tiveram uma extração mais demorada mas alcançaram valores próximos aos testes a 280 bar, o que caracterizou uma demora maior para entrar na fase

de redução do nível de extração. O experimento 3 aos 15 minutos tinha um rendimento próximo a 5% de óleo, com uma fase de DC definida por volta da medição de 30 e 40 minutos. A Figura 20 apresentam as curvas cinéticas coletadas nos 7 testes.

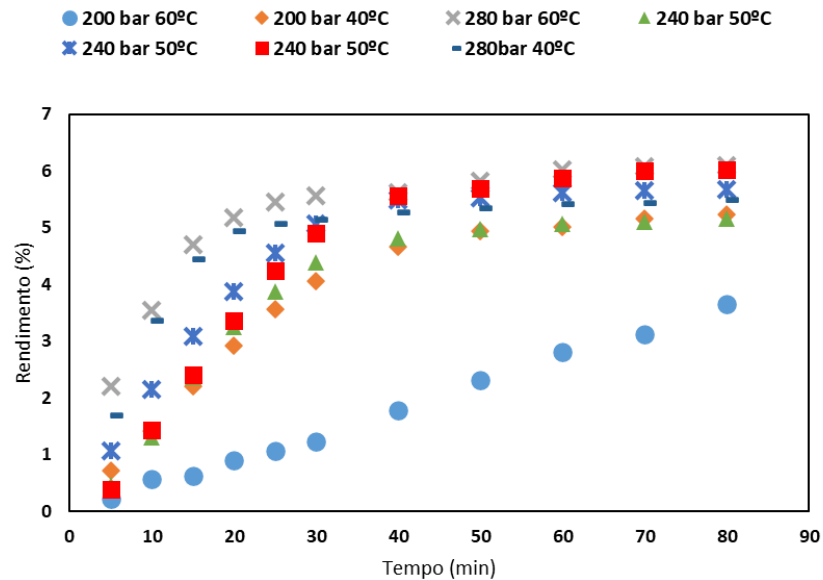


Figura 20 - Curvas cinéticas experimentais e modeladas para as extrações da semente de Cereja Chilena com CO₂ supercrítico.

Fonte: Autoria Própria., 2024.

Os fatores associados a pressão interferem diretamente na velocidade de extração do óleo, sobre uma ótica de aplicação comercial o experimento 4 é mais indicado, pois apesar de chegar em valores próximos aos experimentos 3 e 5-7, possui uma extração mais rápida. O comportamento entre o CO₂ e a semente de cereja chilena é dado pela Figura 20 apresenta um gráfico de superfície mapeando os rendimentos dentro dos parâmetros de P e T definidos.

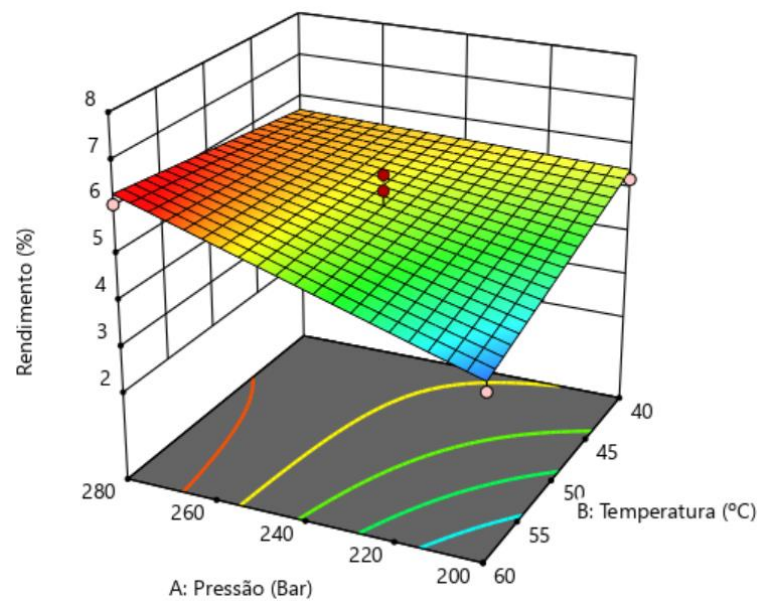


Figura 21 - Superfície de resposta para o rendimento da extração de óleos do caroço da manga Tommy Atkins em relação a temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 mL.min⁻¹.

Fonte: Autoria Própria, 2024.

O gráfico de superfície de resposta demonstra que o aumento de pressão favorece a quantidade lipídica extraída em cada experimento. A temperatura influencia um comportamento semelhante ao apresentado no caroço de azeitona verde e no caroço de manga Tommy Atkins, com 60 °C para a pressão mais baixa teve uma dificuldade maior em extrair o óleo, mas para maior pressão os rendimentos foram superiores. As condições do ponto médio mantiveram valores próximos aos das condições de pressão superiores. A Figura 22, apresenta um gráfico de contorno fortalece as informações do gráfico de superfície (Figura 21) complementa esta influência apontada tendo terminado em colorações vermelhas os pontos de maior extração e em azul os pontos de menor extração.

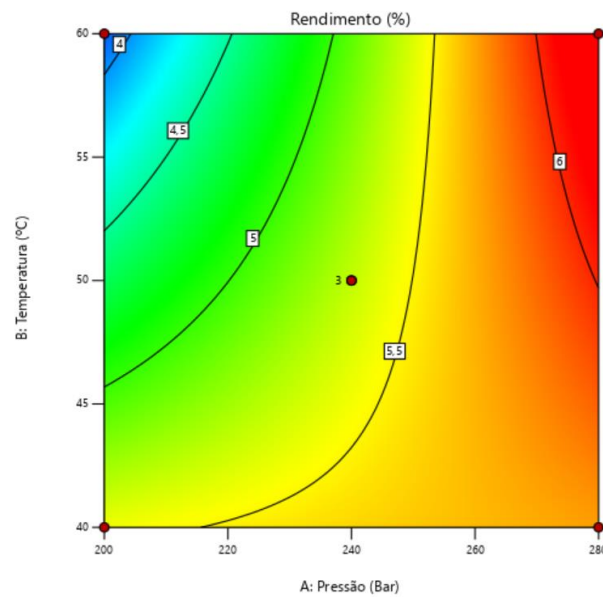


Figura 22 - Gráfico de contorno referente ao rendimento da extração de óleo da semente de cereja chilena em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão de $2,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Fonte: Autoria Própria, 2024.

A análise estatística permite o estudo do gráfico de pareto, onde os efeitos referentes a influência das variáveis são demonstrados na Figura 23. A temperatura influencia muito pouco o processo de extração sendo abaixo do valor-t. A pressão, tem um peso maior para influencia em como o processo vai se desenvolver. A junção de P e T, em laranja (AB) atua com uma influência positiva um pouco abaixo do valor-t. A Equação 5 e a Tabela 11 complementam a análise estatística da semente da cereja chilena.

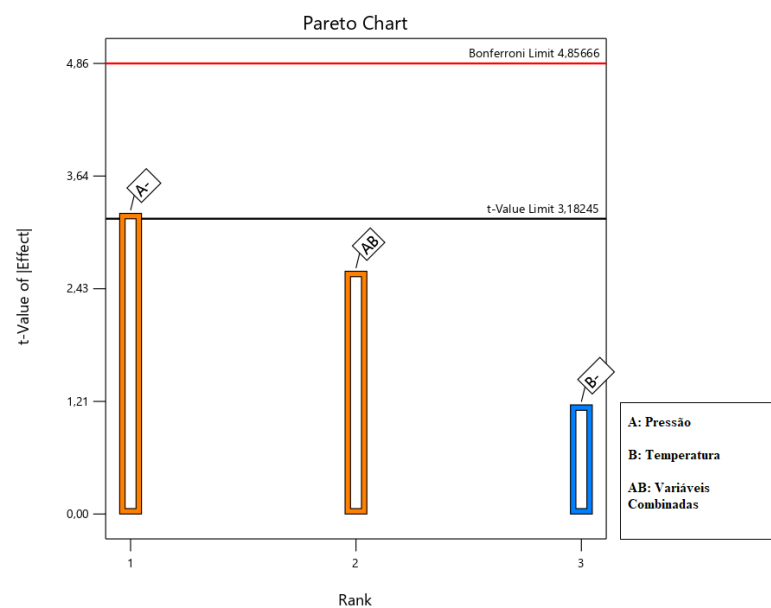


Figura 23 - Gráfico de Pareto: Estimativa dos efeitos lineares das variáveis.

Fonte: Autoria Própria, 2024.

A Equação 5 atua como uma equação para determinação do rendimento dentro dos parâmetros do planejamento fatorial 2².

$$Rendimento (\%) = 18,85929 - 0,05125 \times A - 0,3515 \times B + 0,001363 \times AB \quad (5)$$

Utilizando as informações da análise estatística é possível a determinação dos valores da análise de variância na Tabela 11.

Termos	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	Valor-F	Valor-p	R^2
Semente de Cereja Chilena						
Modelo	3,25	3	1,08	4,08	0,139	0,8033
A- Pressão	1,82	1	1,82	6,87	0,079	
B- Temperatura	0,2401	1	0,2401	0,9048	0,4117	
AB	1,19	1	1,19	4,48	0,1247	
Erro Puro	0,3473	2	0,1736			
Cor Total	4,05	6				

Tabela 11 - Dados de análise de variância para os extratos obtidos utilizando planejamento fatorial 2² para extrações com CO₂ caroço da semente de cereja chilena.

Fonte: Autoria Própria, 2024.

5.3.2 Extração Soxhlet Semente de Cereja Chilena

Foram utilizados 20g de amostra submetido em um processo de 6 horas (Straccia *et al.*, 2012) com o solvente de éter dietílico, além da realização de uma EFS tendo o CO₂ supercrítico como solvente, os resultados foram próximos tendo o valor mais baixo para extração supercrítica com 5% e com um rendimento de 6,5% no Soxhlet em relação ao óleo extraído da cereja (Straccia *et al.*, 2012). Na pesquisa de Korlesky (2016) o uso de hexano como solvente na semente de cereja chilena interagiu em um processo de 24 horas os resultados foram utilizados para pesquisar os aspetos que envolvem as características do óleo, como sua ação antioxidante.

Os usos do n-hexano nos processos de extração estão associados à sua facilidade de

interagir com a cereja auxiliando na extração. Utilizando este solvente a 69 °C, com valores superiores a 10% de rendimento no processo. (Saeed *et al.*, 2023)

Os valores coletados com o soxhlet são aproximados dos valores obtidos na extração supercrítica.

5.4 COMPARAÇÃO DE RESULTADOS

As três biomassas estudadas variaram seus rendimentos de 3,65 à 7,14%, para uma aplicação comercial deve-se levar em consideração o rendimento do experimento e o tempo ótimo, ou seja, um tempo que maximize a extração e minimize o desperdício de fluido e de energia, que seria ao final da etapa de QTE da extração SFE. Desta forma, na Figura 24 foi apresentado a melhor condição de cada biomassa.

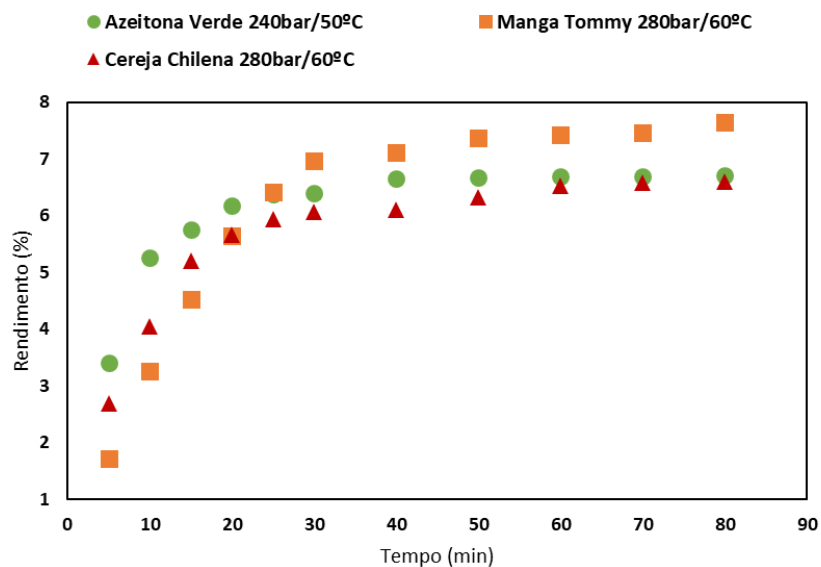


Figura 24 - Ótimas curvas cinéticas experimentais e modeladas para as extrações das três biomassas com CO₂ supercrítico.

Fonte: Autoria Própria, 2024

O caroço de azeitona verde a condição de 280 bar e 40 °C embora muitos dos testes obtiveram valores próximos, mas com rendimentos um pouco superiores, o que pode ser configurado como percentuais iguais dentro dos erros do sistema, para a manga Tommy e para a semente de cereja chilena o experimento com os limites superiores de pressão e temperatura

foi o melhor registrado. Inicialmente o caroço de azeitona verde obteve uma maior quantidade de óleo, com quase 3,5% nos primeiros 5 minutos, a cereja apresentou um comportamento semelhante, com um TEC acelerado com quase 2,5% de rendimento em 5 minutos. Apesar do caroço da manga ter uma taxa de extração crescente mais lenta no começo, os valores de óleo extraído se aproximam das demais matrizes na etapa de QTE, onde ao final do processo apresenta um percentual levemente superior. O comportamento das três matrizes são muito semelhantes em 30 minutos de interação com o CO₂, os ensaios já atingiam aproximadamente 90% do óleo extraído em todo o processo.

Em contrapartida aos 20 minutos a quantidade de óleo da cereja e da manga ficaram muito próximas. Nos intervalos de 25-30 min a cereja possuiu um percentual de óleo acima da azeitona, mas as medições adiante a azeitona manteve-se na frente. A etapa de FER da cereja também foi mais acelerada.

Em processos mais rápidos a cereja desempenha um processo completo mais acelerado, em processos com mais de 20 minutos a manga apresenta um processo com uma maior taxa de extração. A azeitona apesar de inicialmente ter um valor menor comparado ao da cereja inicialmente, não ultrapassa o valor de rendimento da manga em suas melhores condições.

6 CONCLUSÃO

A utilização do processo de extração supercrítica utilizando o CO₂ se apresenta como um processo viável comparado a outros processos como a extração Soxhlet, por vantagens como a pureza do óleo ao final do experimento, bem como a possibilidade de reciclagem e baixo custo referente ao CO₂. Sua utilização para extração do óleo do caroço da azeitona verde, do caroço da manga Tommy Atkins e da semente de cereja chilena, apontou que a pressão é o principal fator que influencia o percentual final de óleo, a temperatura apresenta uma influência reduzida, mas ainda pode impactar significativamente na quantidade de óleo extraída.

O caroço de azeitona verde 6,66% de rendimento com uma extração inicialmente mais lenta, mas com uma constância ao longo do processo, já o caroço de manga Tommy Atkins apresnetou um valor de 7,14% de rendimento, com uma extração definida quanto suas etapas e estável, enquanto que a cereja apresentou um valor de 6,09%, com uma rápida extração inicial, mas uma rápida saturação do processo. O trabalho demonstrou a necessidade do estudo prévio das condições de operação do sistema. Os percentuais extraídos em um processo de EFS de 80 minutos satisfazem os valores encontrados na literatura e se alinham para biomassas com potencial para produção de biocombustíveis principalmente para um atendimento local.

Além disso, em todos os casos os processos podem ser otimizados, para melhorar sua eficiência em casos de aplicações comerciais, com processos que durem de 20 a 40 minutos, percorrendo completamente a etapa de TEC associada a maior parte da extração da biomassa e a QTE associada ao declínio da extração do óleo e início da linearização do comportamento da curva cinética, demonstrando a escassez da presença lipídica ao final do processo. Os estudos podem servir de base para protótipos de biodiesel com essas biomassas.

7 REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, Gás Natural e Biocombustíveis. **RenovaBio**. Rio de Janeiro. 2017. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/renovabio>. Acesso dia 12 out. 2024

AGUIAR, Ana Beatriz et al. **Biocombustíveis e Descarbonização: Oportunidades Político- Regulatórios para a Transição Energética Brasileira**. Fundação Getúlio Vargas (FGV Energia). Rio de Janeiro. 14 p. 2023.

AGULLÓ-CHAZARRA, Luz et al. Sweet cherry byproducts processed by green extraction techniques as a source of bioactive compounds with antiaging properties. **Antioxidants**, v. 9, n. 5, p. 418, 2020.

AHANGARI, Hossein et al. Supercritical fluid extraction of seed oils—A short review of current trends. **Trends in Food Science & Technology**, v. 111, p. 249-260, 2021.

AKALIN, Mehmet K.; TEKIN, Kubilay; KARAGÖZ, Selhan. Hydrothermal liquefaction of cornelian cherry stones for bio-oil production. **Bioresource technology**, v. 110, p. 682-687, 2012.

ALVES, Lucio. **Desafios da Precificação no Mercado de Biodiesel Brasileiro**. CEPEA, ESALQ e USP. 2022. Disponível em: <https://www.cepea.esalq.usp.br/br/opinioao-cepea/desafios-da-precificacao-no-mercado-de-biodiesel-brasileiro-1.aspx>. Acesso dia 12 set. 2024.

ARAÚJO, Lucas Finco Valle de. **Avaliação da extração de óleos do feno grego e caroço de abacate a partir de CO₂ supercrítico e solventes para a produção de biodiesel**. 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Energia) - Faculdade de Engenharia e Ciências, Universidade Estadual Paulista, Rosana, SP, 2023. Acesso em: 11 dez. 2024.

ASSAF, Jean Claude et al. Comparative review on the production and purification of Bioethanol from Biomass: A Focus on Corn. Processes, **MDPI Process**. v. 12, n. 5, p. 1001, 2024. DOI: <https://doi.org/10.3390/pr12051001>.

ATHANASIADIS, Vassilis et al. Utilization of Blackthorn Plums (*Prunus spinosa*) and Sweet Cherry (*Prunus avium*) Kernel Oil: Assessment of Chemical Composition, Antioxidant Activity, and Oxidative Stability. **MDPI Biomass**, v. 4, n. 1, p. 49-64, 2024.

BALACUIT, June Neil G. et al. Comparison of microwave-assisted extraction to soxhlet extraction of mango seed kernel oil using ethanol and n-hexane as solvents. **ASEAN Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 2, p. 158-169, 2021.

BALDINO, Lucia et al. Concentrated oleuropein powder from olive leaves using alcoholic extraction and supercritical CO₂ assisted extraction. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 133, p. 65-69, 2018.

BARRALES, Francisco Manuel. **Extração de compostos de casca de laranja com fluidos pressurizados e fracionamento de óleo essencial de laranja por adsorção em CO₂ supercrítico**. 2021. 117 p. Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, SP. Disponível em: <https://hdl.handle.net/20.500.12733/2025>. Acesso em: 11 dez. 2024.

BARROS, R. et al. **Energia para um Novo Mundo**. 2 ed. Rio de Janeiro. CREA-RJ. 2007.

BINATURAL. **Biodiesel é a Solução Sustentável para Descarboxonar o Transporte Rodoviário no Brasil**. 2024. Disponível em: <https://binatural.com.br/biodiesel-e-a-solucao-sustentavel-para-descarbonizar-o-transporte-rodoviario-no-brasil/>. Acesso dia 21 set. 2024.

BORGES, Anabela et al. Comparison of Techniques and Solvents on the Antimicrobial and Antioxidant Potential of Extracts from *Acacia dealbata* and *Olea europaea*. **Antibiotics**, v. 9, n. 2, p. 48, 2020.

BRASIL. **Lei nº 14.993, de 10 de outubro de 2024.** Brasília, DF, 2024. Disponível: <https://www12.senado.leg.br/noticias/materias/2024/10/10/lei-que-incentiva-combustiveis-do-futuro-e-sancionada-com-vetos>. Acesso dia 12 out. 2024.

BRASIL. **Lei nº 13.576, de 26 de dezembro de 2017.** Brasília, DF, 2017. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/lei/111097.htm. Acesso dia 15 out. 2024.

BRASIL. **Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005.** Brasília, DF, 2005. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/lei/111097.htm. Acesso dia 14 out. 2024.

BRASIL. **Lei nº 13.576, de 26 de dezembro de 2017.** Brasília, DF, 2017. Disponível em: <https://www2.camara.leg.br/legin/fed/lei/2017/lei-13576-26-dezembro-2017-786013-publicacaooriginal-154631-pl.html>. Acesso dia 12 out. 2024.

BRASIL. **Consulta Pública nº 167/2024:** Leilão para Suprimento aos Sistemas Isolados, de 2024. 2024. Disponível em: https://antigo.mme.gov.br/pt/web/guest/servicos/consultaspublicas?p_p_id=consultapublicammeportlet_WAR_consultapublicammeportlet&p_p_lifecycle=0&p_p_state=normal&p_p_mode=view&p_p_col_id=column-1&p_p_col_pos=1&p_p_col_count=2&consultapublicammeportlet_WAR_consultapublicammeportlet_view=detalharConsulta&resourcePrimKey=6492352&detalharConsulta=true&entryId=6492354. Acesso dia 14 jul. 2024.

BRASIL. **Saiba mais sobre a biomassa utilizada para gerar energia elétrica.** (s.d.). <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/saiba-mais-sobre-a-biomassa-utilizada-para-gerar-energia-eletrica>. 2024. Acesso dia 13 out. 2024.

BRUNETTI, L. et al. Deacidification of olive oils by supercritical carbon dioxide. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 66, p. 209-217, 1989.

BRUNNER, Gerd. Supercritical fluids: technology and application to food processing. **Journal of food engineering**, v. 67, n. 1-2, p. 21-33, 2005.

CERÓN-MARTÍNEZ, Leidy J. et al. Bioactive fractions isolated from by-products of the guava (*Psidium guajava*) and mango (*Mangifera indica* L.) agri-food industry. **Fluids**, v. 8, n. 9, p. 256, 2023.

CLARO, Hernan. **Descobrimos as cerejas chilenas: uma iguaria de exportação**. Chile.travel. 2023. Disponível em: <https://www.chile.travel/pt-br/blog-pt-br/descobrimos-as-cerejas-chilenas-uma-iguaria-de-exportacao/#:~:text=Chile%3A%20o%20principal%20exportador%20mundial%20de%20cerejas&text=De%20acordo%20as%20cifras%20da,17%25%20relacionado%20ao%20ciclo%20anterior>. Acesso dia 12 set. 2024.

COSTA, Fabíola Medeiros da. **Extração de compostos bioativos de folhas de *Vernonia amygdalina* Delile utilizando dióxido de carbono em condições supercríticas**. 2015. 94 f. Tese (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia – Faculdade de Engenharia Química, Uberlândia, 2015. DOI <https://doi.org/10.14393/ufu.di.2015.362>. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15262>. Acesso dia 12 dez. 2024.

CULTIVAR. **Cereja e Ginja: *Prunus avium* e *P. Cerasus***. Centro 2020. Portugal. 2020. Disponível em: file:///C:/Users/EliteBook/Downloads/icultivar_content.pdf. Acesso dia 12 set. 2024.

D24AM MUNDO. **Brasileiros e espanhóis criam cimento com caroço de azeitona**. 2017. Disponível em: <https://d24am.com/mundo/brasileiros-e-espanhois-criam-cimento-com-caroco-de-azeitona/>. Acesso dia 12 set. 2024.

DA COSTA, João Gomes; SANTOS, Carlos Antônio Fernandes. **Tommy Atkins**. Portal Embrapa. 2021. Disponível em: <https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/cultivos/manga/pre-producao/caracteristicas/cultivares/tommy-atkins>. Acesso 12 dez. 2024.

DA SILVA, I. C. M.; dos Santos, W. L.; Leal, I. C. R.; Zoghbi, M. das G. B.; Feirhmann, A. C.; Cabral, V. F.; Macedo, E. N.; Cardozo-Filho, L. **Extraction of Essential Oil from *Cyperus Articulatus* L. Var. *Articulatus* (Priprioca) with Pressurized CO₂**. J.

Supercrit. Fluids 2014, 88, 134–141.

DA SILVA, Rui PFF; ROCHA-SANTOS, Teresa AP; DUARTE, Armando C. Supercritical fluid extraction of bioactive compounds. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 76, p. 40- 51, 2016.

DE ALENCAR, Jean Philippe Santos Gherardi. Potencial uso de pó de balão em briquetes e bloquetes para a siderurgia. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 21, p., 2024. DOI: <http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.20242803>. Acesso dia 12 dez. 2024.

DE ALMEIDA RODRIGUES SISSOM, Leighton E.; PITTS, Donald R. **Fenômenos de transporte**. Guanabara Dois, p 326-486 e p. 514-557. 1979

DE ALMEIDA RODRIGUES, César et al. **Aplicações de diferentes tipos de escoamento para determinar o número de reynolds**. III Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (CONEPETRO). Aracaju, SE, 2012.

DE MIRANDA, Ronaldo Leão; MARTINS, Eliane Maria; LOPES, Kamila. A potencialidade energética da biomassa no Brasil. **Desenvolvimento Socioeconômico em Debate**, v. 5, n. 1, p. 94-106, 2019.

DÖKER, Onur et al. Extraction of sesame seed oil using supercritical CO₂ and mathematical modeling. **Journal of Food Engineering**, v. 97, n. 3, p. 360-366, 2010.

DO NASCIMENTO TEIXEIRA, Larisse et al. Evolução da extração supercrítica de matrizes de sementes oleaginosas cultivadas no brasil: uma revisão Evolution of the supercritical extraction of oilseeds matrix cultivated in brasil: a review. **International Seven Journal of Health Research**, São José dos Pinhais, v.2, n.4, p. 476-522. 2023.

DORIA, Alexandre Gonçalves. **Novas metodologias de extração verde para aplicação em biorrefinarias**. 2023. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Química) Universidade Estadual Paulista, Araraquara. 2023. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/items/845b77b2-2685-4a65-975c-c1317cb096f6>. Acesso dia

12 dez. 2024.

DREAMS TIME. **Sementes de cereja seca sobre fundo branco**. 2024. Disponível em: <https://pt.dreamstime.com/sementes-de-cereja-seca-sobre-fundo-branco-image241754870>. Acesso dia 06 set. 2024

DUARTE, Victória Huch et al. Biocombustíveis: uma revisão sobre o panorama histórico, produção e aplicações do biodiesel. **Meio Ambiente (Brasil)**, v. 4, n. 2, 2022.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanco Energético Nacional 2024**. 2024. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2024>. Acesso dia 10 ago. 2024.

ESQUIVEL, M. M.; BERNARDO-GIL, M. G.; KING, M. B. Mathematical models for supercritical extraction of olive husk oil. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 16, n. 1, p. 43-58, 1999.

FERNANDES, J. L. da S.; ALVES, L. F. R. da C.; MOTA, M. M. de A.; TAVARES, A. C. de A.; SANTOS, T. E. F.; CAVALCANTE NETO, J. L.; FERREIRA NETO, M. P.; GOUVEIA, D. S. Biocombustíveis na Aviação: Desafios e Inovações. **Revista Foco**, [S. l.], v. 17, n. 10, p. e6360, 2024. DOI: 10.54751/revistafoco.v17n10-021. Disponível em: <https://ojs.focopublicacoes.com.br/foco/article/view/6360>. Acesso dia 03 nov. 2024.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. Quantidades de produção de Azeite por país Média 2020 - 2022. Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL/visualize>. Acesso dia 09 nov. 2024.

FRANÇA, Antonio Carlos. **Escoamentos em meios porosos: uma análise teórica e experimental dos efeitos dos esforços capilares provocados por percolação de água em elementos de alvenaria**. 2000. 67 p. Tese (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia Mecânica, Guaratinguetá, SP. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/server/api/core/bitstreams/19421eb7-c7f5-4401-9f0e-c5b2e1c9fc90/content>. Acesso dia 12 dez. 2024.

FROTA, Willamy Moreira. **Sistemas Isolados de Energia Elétrica na Amazônia no Novo Contexto do Setor Elétrico Brasileiro**. 2004. Tese (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, SP. Disponível em: <https://repositorio.unicamp.br/acervo/detalhe/328588>. Acesso dia 12 dez. 2024.

GARGAN JUNIOR, Nelson. **Estudo cinético da extração supercrítica com CO₂ do óleo da semente de cânhamo**. 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Energia) - Faculdade de Engenharia e Ciências, Universidade Estadual Paulista, Rosana, 2023. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/items/1ddbf7c2-0b0d-47a6-bd38-0ce2e2417e47>. Acesso em: 12 dez. 2024.

GAZZOLA, Rosaura; GRÜNDLING, Roberta Dalla Porta; ARAGÃO, Adalberto Araújo. Produção e Mercado Internacional de Manga. **Revista Brasileira de Agrotecnologia (REBAGRO)**. v. 10, nº 3, p. 81-87. 2020. Garanhuns, PE. 2020. DOI: 10.18378/REBAGRO.V10I3.8566.

HUSSAIN, Shabbir et al. Prunus avium L.; Phytochemistry, nutritional and pharmacological review. **Advancements in Life Sciences**, v. 8, n. 4, p. 307-314, 2021.

INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO E GÁS. **Comparação das fontes de geração de eletricidade com a demanda mundial em 2022**. 2022. Disponível em: <https://www.ibp.org.br/observatorio-do-setor/snapshots/comparacao-das-fontes-de-geracao-de-eletricidade-com-a-demanda-mundial-em2022/#:~:text=Segundo%20a%20Ember%20Climate%2C%20as,energia%20renov%C3%A1vel%20aumentou%20416%20TWh>. Acesso dia 18/10/2024.

INSTITUTO DE ENGENHARIA. **Cientistas brasileiros desenvolvem plástico a partir do caroço de manga**. 27 de nov. de 2017. Disponível em: <https://www.institutodeengenharia.org.br/site/2017/11/27/cientistas-brasileirosdesenvolvem-plastico-a-partir-do-caroco-de-manga/>. Acesso dia 03 ago. 2024.

I. Stat-Ease, Design Expert Software Version 7.1.3, 2008.

JUNIOR, Wiclef D. Marra. **Escoamento em Leito Fixo**. Tratamento da Poluição do Ar. Universidade de São Paulo. Disponível em:
https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5464079/mod_book/chapter/23383/SHS0321%20-%202015%20%20Escoamento%20em%20Leito%20Fixo.pdf?time=1595937434478#:~:text=Um%20leito%20fixo%20ou%20leito,part%C3%ADculas%20esf%C3%A9ricas%20de%20mesmo%20tamanho. Acesso dia 12 dez. 2024.

KARP, Susan G. et al. Bioeconomy and biofuels: the case of sugarcane ethanol in Brazil. *Biofuels*. **Bioproducts and Biorefining**, v. 15, n. 3, p. 899-912, 2021. DOI:
<https://doi.org/10.1002/bbb.2195>. Acesso dia 12 dez. 2024

KITTIPHOOM, S.; SUTASINEE, S. Mango seed kernel oil and its physicochemical properties. **International Food Research Journal**, v. 20, n. 3, p. 1145, 2013.

KORLESKY, Nathan M. et al. Extraction and characterization of Montmorency sour cherry (*Prunus cerasus* L.) pit oil. **Journal of the American oil chemists' society**, v. 93, n. 7, p. 995-1005, 2016.

LABORATÓRIO de Geotécnica e Prospecção - LAGETEC. Universidade Federal do Ceará. 2018. Disponível em: <http://www.lagetec.ufc.br/wp-content/uploads/2017/08/Análise-granulométrica-de-material-granular-por-peneiramento-e-sedimentação-em-meio-líquido1.pdf>. Acesso dia 17 nov. 2024.

LÁSCARIS, Matheus Pércles Silva.; et al. de. Extraction, characterization, antioxidant and antimicrobial activity of mango (Tommy Atkins) residues. **Research, Society and Development**, [S. l.], v. 9, n. 10, p. e3519108696, 2020. DOI: 10.33448/rsd-v9i10.8696.

LAZARO, Lira Luz Benites; THOMAZ, Lais Forti. A Participação de stakeholders na formulação da política brasileira de biocombustíveis (RenovaBio). **Ambiente & Sociedade**, v. 24, p. e00562, 2021.

LEAL, Sonaly de Sousa. **Determinação de Macronutrientes na Manga: Variedades Rosa e Espada**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química), Universidade

Federal do Maranhão, São Luís, MA, 2016. Disponível em:
<https://rosario.ufma.br/jspui/handle/123456789/1416>. Acesso dia 12 dez. 2024

LI, Quan et al. Pyrolysis characteristics and kinetics of *Prunus avium* L. leaves using thermogravimetric analysis. **BioResources**, v. 18, n. 4, p. 7320, 2023.

LOPES, Guilherme de Souza. **Extração de óleo essenciais de matrizes vegetais a partir de fluidos supercríticos**. 2023. 85 p. Tese (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia em Ciência dos Materiais, Ilha Solteira, SP. Disponível em:
<https://repositorio.unesp.br/items/a322d21e-9942-47cb-9149-dc51c3ebeb7>. Acesso dia 11 dez. 2024.

LOPES, Guilherme de Souza. **Estudo cinético da extração supercrítica com CO₂ do óleo da semente de amendoim**. Repositório Unesp. Rosana, SP, 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Energia) - Faculdade de Engenharia e Ciências, Universidade Estadual Paulista, Rosana, 2022. Disponível em:
<https://repositorio.unesp.br/server/api/core/bitstreams/b30b8acb-fda7-4fbf-8407-e6d58fcbeab7/content>. Acesso dia 11 dez. 2024

LOPES, Leticia Rodrigues Barrozo; SANNOMIYA, Miriam. Um olhar sustentável para os resíduos de manga tomy atkins (*Mangifera indica* L.) através da química e atividade fitotóxica. **6º Congresso Sul-Americano de Resíduos Sólidos e Sustentabilidade**. Foz do iguaçu, PR, 2023.

LÓPEZ-BASCÓN, M. A.; DE CASTRO, MD Luque. Soxhlet extraction. In: Liquid-phase extraction. **Elsevier**, p. 327-354. 2020.

MAUL, Aldo Adolar; WASICKY, Roberto; BACCHI, Elfriede Marianne. Extração por fluido supercrítico. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 5, p. 185-200, 1996.

MEMLAK, Deisy Maria. **Aplicação de coluna de leito fixo na adsorção e dessorção mono e multicomponente de metais tóxicos presentes em água utilizando adsorvente alternativo**. 2019. 89 p. Tese (mestrado) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Faculdade em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Pinhalzinho, SC, 2021. Disponível em:

<https://sistemabu.udesc.br/pergamumweb/vinculos/00006d/00006d41.pdf>. Acesso dia 12 dez. 2024.

MONTES HERRERA, Antonio et al. Encapsulation of Olive (*Olea europaea* L.) Pruning Waste Particles by Supercritical CO₂ Technology. **MDPI Foods**. 15 p. 2024.

ÓLEOS E GORDURAS: GRÃOS E DERIVADOS. A Indústria dos Biocombustíveis: Oportunidades no Brasil e Urgência Mundial na Transição Energética. **Stilo**. ed. 48. 2023.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS (ONU). **ONU confirma que 2023 bate recorde de temperatura global**. 2023. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/257750-onu-confirma-que-2023-bate-recorde-de-temperatura-global>. Acesso dia 30/09/2024.

PEREIRA, Ivo Alexandre Brás Barroso et al. **Escoamento turbulento em torno de um cilindro a baixo número de Reynolds**: Comparação entre modelos de turbulência. 2010. Tese (mestrado) – Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Engenharia Mecânica, Porto, PT. 2010. Disponível em: <https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/59120/1/000143563.pdf>. Acesso dia 12 dez. 2024.

PRADO, Ivor M. et al. Supercritical CO₂ and low-pressure solvent extraction of mango (*Mangifera indica*) leaves: Global yield, extraction kinetics, chemical composition and cost of manufacturing. **Food and Bioproducts Processing**, v. 91, n. 4, p. 656-664, 2013.

QUEIROZ, Fabio Luiz Leonel; CAMACHO, Rodrigo Simão. Considerações acerca do debate da educação ambiental presente historicamente nas conferências ambientais internacionais. **Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 12, n. 1, 2016.

RAJESH, Yennam et al. Investigation of geranium oil extraction performance by using soxhlet extraction. **Materials Today: Proceedings**, v. 72, p. 2610-2617, 2023.

RAMOS, Luiz Pereira et al. **Biodiesel. Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**- Edição nº, v. 31, p. 29, 2003.

ROJAS-MICHAGA, Maria Fernanda et al. Sustainable aviation fuel (SAF) production through power-to-liquid (PtL): A combined techno-economic and life cycle assessment. **Energy Conversion and Management**, v. 292, p. 117427, 2023.

ROSA, Daniele Penteado. **Extração de óleo de sementes de laranja por métodos não convencionais: estudo comparativo da extração por ultrassom e com fluido supercrítico**. 2017. 93 p. Tese (doutorado) Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia e Ciência de Alimentos, São José do Rio Preto, SP, 2017. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/items/bf846374-2fd3-4a3b-9c23-31aadccf4c4d>. Acesso dia 12

RUZZA, Marcos Antonio Avibar. **Extração do óleo das sementes de grão-de-bico, gérmen de trigo e sansão do campo para a produção de biodiesel a partir da utilização de CO2 supercrítico**. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Energia) - Faculdade de Engenharia e Ciências, Universidade Estadual Paulista, Rosana, 2022. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/server/api/core/bitstreams/56b6be08-b7fe-4d66-afb9-47b4018bdeb7/content> Acesso em: 12 dez. 2024.

SAEED, Iram et al. Characterization of total phenolic content and antioxidant property in sweet cherry (*Prunus avium*) kernel extract and oil. **Pure and Applied Biology**, v. 12, n. 1, p. 378-382, 2023.

SCHMIDT, Frank W.; HENDERSON, Robert E.; WOLGEMUTH, Carl H. Introdução às ciências térmicas: termodinâmica, mecânica dos fluidos e transferência de calor. 2. ed. **Editora Blucher**. p 1-12. 1996.

SALGIN, Uğur; DÖKER, Onur; ÇALIMLI, Ayla. Extraction of sunflower oil with supercritical CO2: Experiments and modeling. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 38, n. 3, p. 326-331, 2006.

SÁNCHEZ-MESA, N. et al. Bioactive compounds from mango peel (*Mangifera indica* L. var. Tommy Atkins) obtained by supercritical fluids and pressurized liquids extraction. **Revista Mexicana de Ingeniería Química**, v. 19, n. 2, p. 755-766, 2020.

SANTOS, Gabriel Cuareli Felix. **Extração em CO₂ supercrítico de óleo de Eichhornia Azurea**. Repositório Unesp. Rosana, SP, 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Energia) - Faculdade de Engenharia e Ciências, Universidade Estadual Paulista, Rosana, 2023. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/items/b64decb8-6de9-40a4-94c3-7aed0a1e5ad9>. Acesso em: 11 dez. 2024.

SANTOS, Jaqueline Campiol dos. **Extração com fluido supercrítico e suas aplicações na obtenção de produtos naturais**. 2011. Trabalho de Conclusão de Curso (Farmácia) Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Faculdade de Farmácia, Porto Alegre, RS, 2011. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/70133>. Acesso dia 12 dez. 2024.

SILVA, Ana Veruska Cruz da; MENEZES, Josivan Barbosa. Caracterização físico-química da manga 'Tommy Atkins' submetida a aplicação de cloreto de cálcio pré-colheita e armazenamento refrigerado. **Scientia Agricola**, v. 58, p. 67-72, 2001.

SILVA, Leonardo Cunha. **Análise jurídico-institucional do mercado de créditos de descarbonização na política nacional de biocombustíveis-RenovaBio**. 2020. 193 p. Tese (mestrado) – Universidade de São Paulo, Faculdade de Direito de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, SP, 2020. Disponível em: https://bdtd.ibict.br/vufind/Record/USP_cfa6513a3c283a7a5c20ebf6111cc7d3. Acesso dia 12 dez. 2024.

SILVEIRA, Jeniffer Cristina; BUSATO, Nathália ; COSTA, Andréa ; COSTA JUNIOR, Esly. Levantamento e análise de métodos de extração de óleos essenciais. enciclopedia biosfera. **Centro Científico Conhecer**. [S. l.], v. 8, n.15, 2012. Disponível em: <http://www.conhecer.org.br/ojs/index.php/biosfera/article/view/3767>. Acesso dia 09 jul. 2024.

SOUSA, A. C. **Caracterização química e actividade biológica de azeitonas verdes descaroçadas "alcaparras" produzidas em Trás-os-Montes**, 2008. 105 p. Tese (mestrado) – Instituto Politécnico de Bragança. Escola Superior Agrária de Bragança,

Bragança, SP, 2008. Disponível em:

<https://www.proquest.com/openview/917cf0b36eaa812423f5ab16ca15ede5/1?pq-origsite=gscholar&cbl=2026366&diss=y>. Acesso dia 12 dez. 2024.

Statista. **Worldwide oilseed production in 2023/2024**, by type. Statista, [S.l.]. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/267271/worldwide-oilseed-production-since-2008/>. Acesso dia 11 out. 2024.

STRACCIA, Maria Cristina et al. Extraction and characterization of vegetable oils from cherry seed by different extraction processes. **Chem. Eng. g Trans**, v. 27, p. 391-396, 2012.

SUHARA, Ade et al. Biodiesel Sustainability: Review of Progress and Challenges of Biodiesel as Sustainable Biofuel. **Clean Technologies**, v. 6, n. 3, p. 886-906, 2024.

Summit Agro. **Produção de azeite de oliva cresce exponencialmente no Brasil**. 2022. Disponível em: <https://summitagro.estadao.com.br/noticias-do-campo/producao-de-azeite-de-oliva-cresce-exponencialmente-no-brasil/>. Acesso dia 20/10/2024.

TIBURCIO, Rodolfo Sbrolini; DE MACÊDO, Thales Rocha; NETO, Ana Maria Pereira. Brazilian Biofuels Policy (RenovaBio): Overview and generation of decarbonization credits by biodiesel production facilities. **Energy for Sustainable Development**, v. 77, p. 101334, 2023.

UDDIN, Md Alhaz et al. Estimation of sustainable bioenergy production from olive mill solid waste. **Energies**, v. 14, n. 22, p. 7654, 2021.

WANG, Yajing et al. A comprehensive review of exergy analysis in biodiesel-powered engines for sustainable power generation. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**. Elsevier, v. 68, p. 103869, 2024.

WANI, Ali Abas et al. Sweet cherry (*Prunus avium*): Critical factors affecting the composition and shelf life. **Food packaging and Shelf life**, v. 1, n. 1, p. 86-99, 2014.