UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Câmpus de Ilha Solteira

Extração de óleo essenciais de matrizes vegetais a partir de fluidos supercrítico

GUILHERME DE SOUZA LOPES

Ilha Solteira – SP

2023

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Câmpus de Ilha Solteira

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

"Extração de bioativos de matrizes vegetais a partir de fluidos supercrítico"

Guilherme de Souza Lopes

Orientador: Prof. Dr. Leandro Ferreira Pinto

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia - UNESP – Campus de Ilha Solteira, para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.
Área de conhecimento: Química de Materiais.

.

Ilha Solteira – SP

2023

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Câmpus de Ilha Solteira

FICHA CATALOGRÁFICA
Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

L864e

Lopes, Guilherme de Souza.
Extração de óleo essenciais de matrizes vegetais a partir de fluidos supercrítico / Guilherme de Souza Lopes. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2023
84 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química dos Materiais, 2023

Orientador: Leandro Ferreira Pinto

Inclui bibliografia

1. Extração supercrítica. 2. CO2. 3. Óleo essencial. 4. Matriz vegetal. 5. Extração de óleo.

Amanda Sertori dos Santos
Bibliotecária - CRB/8-9081
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao Usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Bibliotecas e Documentação

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

Título:

AUTOR: GUILHERME DE SOUZA LOPES
ORIENTADOR: LEANDRO FERREIRA PINTO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais, área: Química dos Materiais pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. LEANDRO FERREIRA PINTO (Participaçao Presencial)
Departamento de Engenharia de Energia / Faculdade de Engenharia e Ciências - UNESP

Profa. Dra. ANDREIA FATIMA ZANETTE (Participaçao Virtual)
Departamento de Engenharia de Energia / Faculdade de Engenharia e Ciências - UNESP

Prof. Dr. PAULO CARDOZO CARVALHO DE ARAUJO (Participaçao Virtual)
Instituto de Tecnologia e Pesquisa / Universidade Tiradentes - SE

Ilha Solteira, 23 de agosto de 2023.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me conceder a oportunidade de realizar o mestrado no PPGCM na Unesp de Ilha Solteira e por me ajudar em momentos difíceis, agradeço aos professores nos quais me ajudaram durante o processo, me mostrando meus erros e me ajudando a melhora-los, sou grato pelos meus amigos nos quais sempre estiveram ao meu lado me dando forças para continuar, e agradeço a minha família por sempre me apoiar e pelo esforço em que realizaram para me ajudar nesta jornada, e sou grato pelo apoio da Unesp Rosanal.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

Resumo

O CO_2 possui propriedades físico-químicas interessantes, visto que uma vez que é inerte, não polar, não inflamável, inodoro gás insípido e possui baixos parâmetros críticos, sendo sua temperatura crítica de 31,1 °C e pressão crítica de 72,01 bar. O presente trabalho apresenta dados de um estudo cinético realizado a partir da extração supercrítica do óleo de Munguba, Quiabo, Jiló, Leiteira, Grão de Bico, Germem de Trigo, Bacupari e Sansão do Campo, sob as condições de pressão e temperatura, respectivamente, de 200 bar, 280 bar, 40 °C e 60 °C, e utiliza uma matriz experimental 2^2 para auxiliar a realização dos experimentos. Foram realizados experimentos de extração utilizando o Soxhlet para cada uma das matrizes, afim de comparar o rendimento de extração entre o método convencional e o método de extração supercrítica. Para a extração supercrítica no período de 80 minutos obteve-se os seguintes rendimentos: munguba (45,87%), jiló (13,42%), quiabo (12,16%), leiteira (14,6%), grão de bico (5,57%), gérmem de trigo (6,64%), bacupari (13,65%), sansão do campo (4,15%). Para a extração utilizando álcool etílico como solvente no período de 360 minutos, obteve-se os seguintes rendimentos: munguba (37%), jiló (10,5%), quiabo (6,76%), leiteira (8,16%), grão de bico (6,97%), gérmem de trigo (0,95%), bacupari (17,46%), sansão do campo (2,16%).

Palavras-Chave: Estudo cinético, extração supercrítica, fluido supercrítico, CO_2, munguba, jiló, quiabo, leiteira, grão de bico, gérmem de trigo, bacupari, sansão do campo.

Abstract

CO2 has interesting physical-chemical properties, since it is inert, non-polar, non-flammable, odorless, tasteless gas and has critical parameters and low values, with its critical temperature of 31.1 °C and critical pressure of 72.01 bar. The present work presents data from a kinetic study carried out from the supercritical extraction of oil from Munguba, Okra, Jiló, Leiteira, Chickpea, Wheat Germ, Bacupari and Sansão do Campo, under pressure and temperature conditions respectively of 200 bar, 280 bar, 40 °C and 60 °C, and uses a 2^2 experimental matrix to help carry out the experiments. Extraction experiments were carried out using Soxhlet for each of the matrices, in order to compare the extraction yield between the conventional method and the supercritical extraction method. For the supercritical extraction in the period of 80 minutes, the following yields were obtained: munguba (45.87%), eggplant (13.42%), okra (12.16%), milkweed (14.6%), chickpeas (5.57%), wheat germ (6.64%), bacupari (13.65%), field buckthorn (4.15%). For the extraction using Ethyl Alcohol as solvent in the period of 360 minutes, the following yields were obtained: munguba (37%), eggplant (10.5%), okra (6.76%), milkweed (8.16%), chickpeas (6.97%), wheat germ (0.95%), bacupari (17.46%), field buckthorn (2.16%).

KEYWORDS: Kinetic study, supercritical extraction, supercritical fluid, CO2, munguba, eggplant, okra, milkweed, chickpeas, wheat germ, bacupari, field buckthorn.

Lista de Figuras

Figura 1. Munguba. 15
Figura 2. Jiló. 16
Figura 3. Quiabo. 17
Figura 4. Leiteira. 18
Figura 5. Grão de Bico. 19
Figura 6. Gérmem de Trigo. 19
Figura 7. Bacupari. 20
Figura 8. Sansão do Campo. 21
Figura 9. Média de produção de óleo essencial mundial entre 2015 a 2022. 22
Figura 10. Diagrama P x T do CO_2. 23
Figura 11. Curva Cinética de Extração Supercrítica com CO_2. 26
Figura 12. Esquema de uma unidade experimental de extração supercrítica*:* 1 - Cilindro de CO_2, 2 - bomba tipo seringa, 3 - banho termostatizado, 4 - indicador de pressão, 5 - controlador/indicador de temperatura, 6 - extrator, 7 - válvula, 8 - válvula tipo agulha, 9 - banho termostatizado, 10 - estrutura em alumínio. 28
Figura 13. Curvas cinéticas experimentais e modeladas para as extrações da semente de munguba por CO_2 supercrítico. 31
Figura 14. Gráfico de superfície de resposta referente ao rendimento da extração de óleo da munguba em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 $mL.min^{-1}$. 32
Figura 15. Gráfico de contorno referente ao rendimento da extração de óleo da munguba em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 $mL.min^{-1}$. 33
Figura 16. Gráfico de Pareto: Estimativa dos efeitos lineares das variáveis. 34
Figura 17. Gráfico de precisão dos experimentos. 35
Figura 18. Curvas cinéticas experimentais e modeladas para as extrações da semente de jiló por CO_2 supercrítico. 38
Figura 19. Gráfico de superfície de resposta referente ao rendimento da extração de óleo do jiló em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 $mL.min^{-1}$. 39
Figura 20. Gráfico de contorno referente ao rendimento da extração de óleo do jiló em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 $mL.min^{-1}$. 39

Figura 21. Gráfico de Pareto: Estimativa dos efeitos lineares das variáveis. 40
Figura 22. Gráfico de precisão dos experimentos. 41
Figura 23. Curvas cinéticas experimentais e modeladas para as extrações da semente do quiabo por CO_2 supercrítico. 43
Figura 24. Gráfico de superfície de resposta referente ao rendimento da extração de óleo do quiabo em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 $mL.min^{-1}$. 44
Figura 25. Gráfico de contorno referente ao rendimento da extração de óleo do quiabo em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 $mL.min^{-1}$. 45
Figura 26. Gráfico de Pareto: Estimativa dos efeitos lineares das variáveis. 46
Figura 27. Gráfico de precisão dos experimentos. 47
Figura 28. Curvas cinéticas experimentais e modeladas para as extrações da semente da leiteira por CO_2 supercrítico. 49
Figura 29. Gráfico de superfície de resposta referente ao rendimento da extração de óleo da leiteira em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 $mL.min^{-1}$. 50
Figura 30. Gráfico de contorno referente ao rendimento da extração de óleo da leiteira em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 $mL.min^{-1}$. 51
Figura 31. Gráfico de Pareto: Estimativa dos efeitos lineares das variáveis. 51
Figura 32. Gráfico de precisão dos experimentos. 53
Figura 33. Curvas cinéticas experimentais e modeladas para as extrações da semente do grão de bico por CO_2 supercrítico. 55
Figura 34. Gráfico de superfície de resposta referente ao rendimento da extração de óleo do grão de bico em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 $mL.min^{-1}$. 55
Figura 35. Gráfico de contorno referente ao rendimento da extração de óleo do grão de bico em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 $mL.min^{-1}$. 56
Figura 36. Gráfico de Pareto: Estimativa dos efeitos lineares das variáveis. 57
Figura 37. Gráfico de precisão dos experimentos. 58
Figura 38. Curvas cinéticas experimentais e modeladas para as extrações da semente do Gérmem de Trigo por CO_2 supercrítico. 60

Figura 39. Gráfico de superfície de resposta referente ao rendimento da extração de óleo do gérmem de trigo em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 mL.min^{-1}. 61
Figura 40. Gráfico de contorno referente ao rendimento da extração de óleo do gérmem de trigo em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 mL.min^{-1}. 62
Figura 41. Gráfico de Pareto: Estimativa dos efeitos lineares das variáveis. 62
Figura 42. Gráfico de precisão dos experimentos. 64
Figura 43. Curvas cinéticas experimentais e modeladas para as extrações da semente do bacupari por CO_2 supercrítico. 66
Figura 44. Gráfico de superfície de resposta referente ao rendimento da extração de óleo do bacupari em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 mL.min^{-1}. 67
Figura 45. Gráfico de contorno referente ao rendimento da extração de óleo do bacupari em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 mL.min^{-1}. 67
Figura 46. Gráfico de Pareto: Estimativa dos efeitos lineares das variáveis. 68
Figura 47. Gráfico de precisão dos experimentos. 69
Figura 48. Curvas cinéticas experimentais e modeladas para as extrações da semente do sansão do campo por CO_2 supercrítico. 71
Figura 49. Gráfico de superfície de resposta referente ao rendimento da extração de óleo do sansão do campo em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 mL.min^{-1}. 72
Figura 50. Gráfico de contorno referente ao rendimento da extração de óleo do sansão do campo em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 mL.min^{-1}. 73
Figura 51. Gráfico de Pareto: Estimativa dos efeitos lineares das variáveis. 74
Figura 52. Gráfico de precisão dos experimentos. 75

Lista de Tabelas

Tabela 1. Solventes e propriedades críticas. 24
Tabela 2. Fatores e níveis para o planejamento fatorial 2^2 com ponto central. 29
Tabela 3. Condições experimentais e resultados de rendimento de extração para a extração de óleo da munguba utilizando CO_2 supercrítico..... 30
Tabela 4. Dados de análise de variância para os extratos obtidos utilizando planejamento fatorial 2^2 para extrações com dióxido de carbono da munguba. 35
Tabela 5. Comparação experimental do rendimento de extração para a extração de óleo da munguba utilizando solvente orgânico e CO_2 supercrítico..... 36
Tabela 6. Condições experimentais e resultados de rendimento de extração para a extração de óleo do jiló utilizando CO_2 supercrítico. 37
Tabela 7. Dados de análise de variância para os extratos obtidos utilizando planejamento fatorial 2^2 para extrações com dióxido de carbono do jiló. 41
Tabela 8. Comparação experimental do rendimento de extração para a extração de óleo do jiló utilizando solvente orgânico e CO_2 supercrítico. 42
Tabela 9. Condições experimentais e resultados de rendimento de extração para a extração de óleo do quiabo utilizando CO_2 supercrítico. 42
Tabela 10. Dados de análise de variância para os extratos obtidos utilizando planejamento fatorial 2^2 para extrações com dióxido de carbono do Quiabo. 46
Tabela 11. Comparação experimental do rendimento de extração para a extração de óleo do quiabo utilizando solvente orgânico e CO_2 supercrítico. 47
Tabela 12. Condições experimentais e resultados de rendimento de extração para a extração de óleo da leiteira utilizando CO_2 supercrítico. 48
Tabela 13. Dados de análise de variância para os extratos obtidos utilizando planejamento fatorial 2^2 para extrações com dióxido de carbono da leiteira. 52
Tabela 14. Comparação experimental do rendimento de extração para a extração de óleo da leiteira utilizando solvente orgânico e CO_2 supercrítico. 53
Tabela 15. Condições experimentais e resultados de rendimento de extração para a extração de óleo do grão de bico utilizando CO_2 supercrítico. 54
Tabela 16. Dados de análise de variância para os extratos obtidos utilizando planejamento fatorial 2^2 para extrações com dióxido de carbono do grão de bico. 58

Tabela 17 Comparação experimental do rendimento de extração para a extração de óleo do grão de bico utilizando solvente orgânico e CO_2 supercrítico..... 59

Tabela 18. Condições experimentais e resultados de rendimento de extração para a extração de óleo do gérmem de trigo utilizando CO_2 supercrítico..... 59

Tabela 19. Dados de análise de variância para os extratos obtidos utilizando planejamento fatorial 2^2 para extrações com dióxido de carbono do gérmem de trigo.. 63

Tabela 20. Comparação experimental do rendimento de extração para a extração de óleo do gérmemd de trigo utilizando solvente orgânico e CO_2 supercrítico..... 64

Tabela 21. Condições experimentais e resultados de rendimento de extração para a extração de óleo do bacupari utilizando CO_2 supercrítico. 65

Tabela 22. Dados de análise de variância para os extratos obtidos utilizando planejamento fatorial 2^2 para extrações com dióxido de carbono do Bacupari..... 69

Tabela 23. Comparação experimental do rendimento de extração para a extração de óleo do bacupari utilizando solvente orgânico e CO_2 supercrítico..... 70

Tabela 24. Condições experimentais e resultados de rendimento de extração para a extração de óleo do sansão do campo utilizando CO_2 supercrítico..... 70

Tabela 25. Dados de análise de variância para os extratos obtidos utilizando planejamento fatorial 2^2 para extrações com dióxido de carbono do sansão do campo. 74

Tabela 26. Comparação experimental do rendimento de extração para a extração de óleo do sansão do campo utilizando solvente orgânico e CO_2 supercrítico..... 75

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 14

2. OBJETIVOS 14

2.1. Específico 15

3. REVISÃO DE LITERATURA 15

3.1. MUNGUBA 15
3.2. JILÓ 16
3.3. QUIABO 16
3.4. LEITEIRA 17
3.5. GRÃO DE BICO 18
3.6. GÉRMEM DE TRIGO 19
3.7. BACUPARI 20
3.8. SANSÃO DO CAMPO 21
3.9. EXTRAÇÃO DE ÓLEO 21
3.10. FLUIDO SUPERCRÍTICO 23
3.11. EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA 24
3.12. ESTADO DA ARTE 26

4. METODOLOGIA 27

4.1. MATERIAIS 27
4.1. APARATO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 28
4.1.1. EXTRAÇÃO COM SOXHLET 28
4.1.2. EXTRAÇÃO SUPERCRITICA COM CO_2 28
4.1.3. CALCULO DOS RENDIMENTOS DAS EXTRAÇÕES 29
4.2. ANÁLISE ESTATÍSTICA 29

5. RESULTADOS 30

5.1. MUNGUBA 30
5.2. JILÓ 36
5.3. QUIABO 42
5.4. LEITEIRA 48
5.5. GRÃO DE BICO 53

5.6. GÉRMEM DE TRIGO 59
5.7. BACUPARI 64
5.8. SANSÃO DO CAMPO 70
5.9. DISCUSSÕES GERAIS 76

6. CONCLUSÃO 77

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 78

1. Introdução

Com o constante avanço da humanidade na ciência, vem sendo criado diversos métodos para realizar extração de óleo a partir de sementes, para produzir o biodiesel, cosméticos, óleos essenciais, medicamentos, etc. Dentre os diversos processos de extração de óleo, existe o método de extração supercrítica, no qual é utilizado um fluido no estado supercrítico (fluido no qual possui as propriedades de um líquido e um gás ao mesmo tempo), como por exemplo o CO_2, sua principal vantagem é que em sua utilização não deixa resíduos após a conclusão do processo de extração, onde os únicos resíduos presentes serão os da matéria prima utilizada. O método de extração supercrítica utilizando o CO_2 como solvente possui diversas vantagens, onde sua extração possui um alto teor de pureza, não utiliza solventes orgânicos, possui uma separação simples, tem alta seletividade para determinado composto no soluto, é um solvente não tóxico e tem baixa temperatura e pressão crítica (31,1 °C e 72,01 bar) [1, 2].

A utilização de solventes orgânicos para realizar a extração de óleos de matrizes vegetais não possui a mesma eficácia do método de extração supercrítica, pois o processo leva mais tempo para ser concluído, e ao final da extração se faz necessário realizar a separação do solvente com o óleo extraído, podendo assim degradar determinados princípios ativos do óleo extraído.

Visto que a extração supercrítica oferece um processo de extração mais rápido e mantém a pureza dos princípios ativos presentes na matéria prima, sua utilização se torna viável para realizar a extração de óleos essenciais a fim de utilizar seus princípios ativos na produção de medicamentos, cosméticos, etc. Para a produção de medicamentos se faz necessário a obtenção de princípios ativos presentes no interior de sementes de matrizes vegetais.

Desta maneira o presente trabalho tem como objetivo a realização da extração de óleo de oito matrizes vegetais diferentes (munguba, quiabo, jiló, leiteira, grão de bico, germem de trigo, bacupari e sansão do campo) utilizando a extração supercrítica e a extração com solventes pelo método Soxhlet. Afim de validar os resultados obtidos será realizado a análise estatística.

2. Objetivos

Este trabalho teve por objetivo a avaliação do rendimento dos extratos oriundos da Munguba, Quiabo, Jiló, Leiteira, Grão de Bico, Germem de Trigo, Bacupari e Sansão do Campo, obtidos com a utilização do dióxido de carbono supercrítico.

2.1. Específico

i) Extração de óleos das matrizes oleaginosas com CO_2 supercrítico e avaliação dos efeitos da temperatura e pressão na solubilidade e no rendimento;

ii) Obtenção das cinéticas de extração dos óleos extraídos avaliando o efeito de variáveis de processo (temperatura, pressão e densidade) sobre o rendimento em óleo.

3. Revisão de Literatura

3.1. Munguba

A Pachira possui 24 espécies, onde duas de suas espécies possuem frutos comestíveis. A Pachira Aquatica Aublet, também conhecida como munguba, é um fruto nativo em regiões tropicais e pode ser encontrado com maior facilidade em beiras de riachos e rios, devido a sua necessidade de umidade e exposição de luz solar. No Brasil a munguba é comumente encontrada nas regiões norte, nordeste e sudeste. A árvore da munguba possui rápido crescimento, e pode variar entre 4 e 30 metros de altura dependendo das regiões climáticas local, seu tronco possui um diamentro de 25 a 90 centímetros [3, 4].

Sua semente possui comprimento em torno de 12 a 30 centímetros e pesa cerca de 710 a 1.500 gramas, é produzido entre janeiro e setembro, e leva em torno de 4 meses para crescer. Cada fruto da munguba possui em média 38 sementes. A utilização da munguba pode ser realizada em tratamento de doenças, urbanização de cidades, alimentação de animais suínos e bovinos e para o consumo humano. A Figura 1 [5] apresenta a árvore de munguba e seu fruto [3, 6, 7].

Figura 1. Munguba.



A munguba possui em sua composição lipídios que podem chegar até 53%, proteínas, carboidratos, cálcio, magnésio e potássio. No Brasil, a munguba não é muito valorizada economicamente, porém pode ser utilizada para produção de biocombustíveis, como biodiesel de segunda geração, devido aos seu altos índices de lipídios [8, 9].

3.2. Jiló

O Solanum gilo Raddi, é conhecido popularmente como jiló (representado na Figura 2 [10]) pertence à família Solanaceae, possui origem no continente africano e da Índia, e é um arbusto herbáceo que possui folhas aveludadas e flores hermafroditas (são folhas que se auto polinizam, ou fazem polinização cruzada), e pode ser cultivado no Brasil em regiões tropicais e subtropicais [11].

Figura 2. Jiló.



O jiló é constituido por aproximadamente 92,5% de água, 1% de proteínas, 0,3% de gordura e 6% de carboidratos, e é muito utilizado como fonte de alimentação e para fins medicinais, visto que o jiló também apresenta propriedades antioxidantes que são capazes de reduzir os níveis de colesterol e possui baixo valor calórico. O jiló também possui vitaminas C e B5, cálcio, fósforo, ferro, flavonóides e alcalóides [12].

O período de germinação do jiló ocorre em duas semanas, e a cada 10g de semente é possível produzir aproximadamente mil mudas de jiló. Devido a necessidade de calor do jiló, e sua baixa resistência a temperaturas baixas, é realizado seu plantio no período de agosto a fevereiro. Após a colheita, é necessário conservá-lo no ambiente por alguns dias, pois o jiló possui perda de água e pode murchar rapidamente. O jiló também pode ser conservado em geladeira por um período de até cinco dias em embalagens adequadas [10, 13].

3.3. Quiabo

A Abelmoschus esculentus, que também é conhecida como quiabo, é uma hortaliça nativa dos países africanos, e pertencente à família Malvaceae, que são cultivadas em regiões tropicais e subtropicais no continente asiático, europeu e

americano. Suas flores possuem cinco pétalas brancas e amarelas, com um centro violeta avermelhado e suas sementes ficam dentro do fruto em fileiras. A Figura 3 [14] representa o fruto e suas sementes [15, 16].

Figura 3. Quiabo.



As sementes do quiabo são fontes ricas de proteínas, óleo, vitaminas A e C, ferro e zinco, desta maneira o quiabo se torna muito utilizado no consumo humano, além disso o quiabo também pode ser utilizado como substituto do café [17, 18]. O quiabo possui cerca de 27,72% de óleo, 31,4% de fibra e 27% de proteína, seu óleo é semelhante ao óleo extraído da semente de amendoim e de algodão, pois possuem os teores de ácidos palmítico, oleico e linoleico próximos[19–21].

Ao ser realizada a colheita do quiabo, o mesmo deve ser consumido rapidamente, pois o quiabo fica murcho e fibroso. O quiabo também não possui resistência contra baixas temperaturas [22]. Convencionalmente, o quiabo é conservado fatiado e seco ao sol, desta maneira o fruto pode ser triturado para ser armazenado[23]. A produção de quiabo é de aproximadamente 731.000 toneladas para uma área de 277.000 hectares [24].

3.4. Leiteira

A Euphorbia heterophylla L. pertence à família Euphorbiaceae, popularmente conhecida como leiteiro, amendoim-bravo, leiteira, café-do-diabo e outros nomes. É uma planta daninha anual, que possui reprodução por sementes [25]. A leiteira é uma planta nativa da América Central e América do Sul nas regiões tropicais e subtropicais [26]. A Figura 4 [27] apresenta o fruto da leiteira e suas sementes.

Figura 4. Leiteira.



A leiteira é uma planta herbácea, ereta e pode crescer entre 20 a 200 centímetros de altura, e possui um látex leitoso dentro de sí, no qual possui uma toxicidade que não é alcalóide e nem glicosídeo, porém pode ser prejudicial. Mesmo com sua toxicidade, a leiteira possui propriedades medicinais, nas quais pode ser utilizada como tratamento de gonorréia, infecção do trato respiratório, malária, eczema, asma e cicatrização de feridas [26, 28, 29].

A toxicidade da leiteira pode ser utilizada para produzir inseticida. O látex, quando em contato com a pele e olhos, se torna irritante. Segundo Okeniyi, S. O. et al [30], o extrato da leiteira possui um aspecto de ação antibacteriana contra *Klebsiella pneumoniae* (bactéria que causa pneumonia), *Staphylococcus aureus* (bactérias que causam infecções na pele), *Escherichia coli* (bactéria que causa infecção urinaria, diarréia e etc) e *Pseudomonas aeruginosa* (bactéria que afeta as vias aérias e pulmonares) [30].

3.5. Grão de Bico

A Cicer arietinum, popularmente conhecido como grão de bico é uma leguminosa pertencente à família Faboideae, e é considerado como uma leguminosa que possui diversos benefícios para a saúde [31, 32]. O grão de bico pode ser cultivado em diversos países, em regiões tropicais, subtropical e temperada, e é muito utilizado na alimentação humana. O grão de bico possui em sua composição fenóis, flavonoides, cumarinas, saponinas, glicosídeos cardíacos, terpenoides e fitoesteróides [31]. A Figura 5 [33] apresenta o grão de bico.

Figura 5. Grão de Bico.



O grão de bico possui propriedades na qual podem limpar os fluidos corporais e pode ser usada para tratamento de fraqueza no corpo, perda de apetite, coceira na pele, tratamento de diabetes, redução do risco de obesidade, dores em articulações e como anti-inflamatório [34, 35]. O teor de proteína do grão de bico varia entre 20,9 a 25,27%, e seus aminoácidos essenciais são de 357 gramas por 1000 gramas de proteína de grão de bico. É possível compar as proteínas presentes no grão de bico, com proteínas de de alimentos de origem animal, como ovos, leite, carne de porco, etc [36].

O peptídeo é um princípio ativo que pode ser produzido a partir do grão de bico. Os peptídeos são polímeros de aminoácidos, que são produzidos a partir da hidrólise de proteínas, nas quais podem oferecer efeitos benéficos para a saúde humana, por meio da interação com as moléculas biológicas [37].

3.6. Gérmem de Trigo

O triticum vulgare é um cereal, no qual é popularmente conhecido como gérmem de trigo. O gérmem de trigo é um subproduto, no qual é obtido através da moagem de farinha, e é sistematicamente removido durante o processo de moagem, pois sua presença pode causar interferência na qualidade e na vida útil da farinha [38]. A Figura 6 [39] apresenta o gérmem de trigo.

Figura 6. Gérmem de Trigo.



O gérmem de trigo pode representar de 2 a 3% da massa do grão de trigo, e é rico em proteínas, lipídios, vitaminas, minerais e traços de componentes fisiológicos ativos. Quando o gérmem de trigo é desengordurado, contém dentro de sí aproximadamente de 25 à 35% de proteína com um elevado teor de aminoácidos essenciais [38, 40].

No gérmem de trigo está presente os compostos bioativos peptídeos, que são os peptídeos anti-fadiga, anti-hipertensivos, antioxidantes e antimicrobianos, onde podem ser liberados através de hidrólise da proteína, por meio da ação enzimática da protease [38].

O óleo do gérmem de trigo pode ser utilizado em cosméticos, antioxidante, agente de controle de insetos, produtos fármacos, entre outros [40]. O consumo do óleo de gérmem de trigo pode causar a redução dos níveis de colesterol, melhorar o desempenho físico, microarticulação arterial e até mesmo retardar os efeitos do envelhecimento [41].

3.7. Bacupari

A Gracinia Brasiliensis Mart pertencente à família Guttiferae, popularmente conhecida como bacupari, é uma fruta nativa da floresta amazônica brasileira, que possui a capacidade de resistir a inundações e até mesmo à submersão por vários dias. Com esta capacidade, o bacupari consegue se adaptar a diferentes climas do Brasil. Seu período de produção ocorre entre agosto e setembro. O bacupari possui seu fruto com uma casca amarela, conforme é aspresentado na Figura 7 [42]. A Figura 7 [43].

Figura 7. Bacupari.



O bacupari possui propriedades nas quais são encontradas biflavonoides benzofenonas, e estas propriedades podem agir contra algumas bactérias, como por exemplo *Escherichia coli* (bactéria que pode causar infecção urinariária, diarreia, colite hemorrógica e síndrome hemolíticourêmica), *Bacilus cereus* (bactéria que causa gastroenterite diarreica e emética), *Pseudomonas aeruginosa* (bactéria que pode causar febre, perda de audição, inflamação de tecidos, dor de ouvido, secreção no ouvido com

forte odor e danos aos nervos), *Staphylococcus aureus* (bactéria que pode causar espinhas, furúnculos, pneumonia, meningite, endocardite entre outras doenças) e *Staphylococcus saprophyticus* (bactéria que pode causar infecção urinária) [44].

Os compostos bioativos presentes na casca e na semente do bacupari podem ser utilizados como agentes antimicrobinanos, anti-inflamatórios e possui princípios ativos ansiolíticos, leishmanicidos, fotoprotetores e antioxidantes [45].

3.8. Sansão do Campo

A Mimosa caesalpiniifolia Benth, popularmente conhecida como sansão do campo, é uma árvore de pequeno porte pertencente à família Fabaceae, que pode atingir até 8 metros de altura e 20 centímetros de diâmetro. Seus frutos podem ser vagens articuladas ou planas, podendo atingir cerca de 5 a 8 milímetros de diâmetro e 10 a 13 milímetros de espessura, e muito utilizada como cerca viva. O sansão do campo é considerado endêmico do Brasil, e pode ser encontrado nas regiões Norte, Nordeste, Sul, Suldeste e Centro-Oeste [46]. A semente do sansão do campo apresenta coloração escura, conforme é apresentado na Figura 8 [47].

Figura 8. Sansão do Campo.



A semente do sansão do campo possui propriedades terapêuticas, pois em seus extratos estão presentes diversos bioativos, tais como anti-convulsantes, anti-inflamatórios e cicatrizantes. Além dos efeitos terapêuticos, a semente do sansão do campo possui propriedades antibacterianas e anti-fúngicas [48].

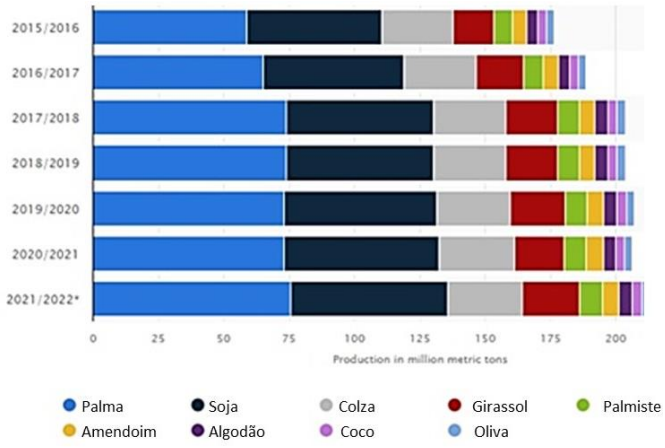
O extrado do sansão do campo apresenta efeitos contra a linha celular do câncer de mama e reduz o dano oxidativo no DNA produzido pelo cádimo [48]. Além disso, os extratos do sansão do campo são muito utilizados no tratamento de bronquite e como cicatrizantes [49].

3.9. Extração de óleo

A extração de óleos essenciais a partir de matrizes vegetais, possui grande importância, pois podem ser utilizados em indústrias alimentícias. Além disso, os óleos

essenciais podem ser utilizados em diversos produtos não comestíveis, como os cosméticos, medicamentos, vernizes, adesivos, lubrificantes, sabões, resinas sintéticas, graxas, tintas, ceras, biocombustíveis e muitos outros produtos [50]. Na Figura 9 [51] apresenta quais são as matrizes vegetais mais utilizados no mundo para a produção de óleo essencial nos anos de 2015 a 2022.

Figura 9. Média de produção de óleo essencial mundial entre 2015 a 2022.



Existem diversas maneiras de realizar a extração de óleos de matérias-primas vegetais para a produção de diversos produtos, sendo que a extração com solvente orgânico o método mais utilizado. A utilização de um solvente adequado para extração de óleo é capaz de fazer contato e dissolver os lipídios penetrando na parede celular da matéria-prima. Existem alguns parâmetros à serem considerados na escolha de um solvente para realizar o processo de extração, como por exemplo, o solvente deve ser insolúvel em água, ter densidade diferente da àgua, e possuir um ponto de ebulição baixo, para facilitar a separação do óelo com o solvente após o processo de extração [52].

A eficiência de extração com o uso de solventes depende da capacidade dos solventes de solubilizar os óleos e extrai-los das sementes, da temperatura de extração e do tamanho da partícula da semente [53, 54]. O n-hexano é o solvente mais utilizado para extração de óleo de plantas devido ao seu rendimento e baixo custo [55–57]. Outros solventes que podem ser utilizados são o diclorometano, metanol, etanol, tetrahidrofurano e éter de petróleo [58].

Comparado com o método de extração por solvente, o método físico (prensagem a frio) produz menos óleo, porém é um processo no qual leva menos tempo para realizar o processo de extração, é um processo de baixo custo e não utiliza produtos químicos [59]. Os métodos físicos de extração só podem recuperar aproximadamente 80% do óleo

presente no material oleaginoso; portanto, para recuperar os 20% restante, devem ser utilizadas diferentes tipos de tecnologias [60].

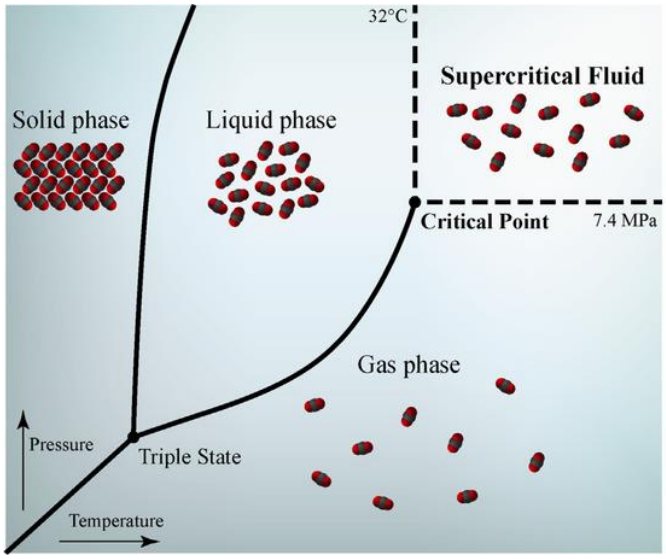
Além da extração com solvente e extração física, existem outros métodos de extração como a hidrodestilação, extração enzimática aquosa (EEA), extração assistida por micro-ondas (EAM), extração assistida por ultrassom (EAU), extração assistida por campo elétrico de pulso (CEP) e extração assistida por alta pressão (EAAP) [61].

O método para realizar a extração de óleo é muito importante, pois a maneira com o qual é extraído, pode interferir no resultado final, ou seja, a qualidade dos produtos finais produzidos à partir dos óleos extraídos podem ser alteradas [50, 62].

3.10. Fluido Supercrítico

O fluido supercrítico (FS) pode ser definido como qualquer substância que apresenta propriedades de gás e líquido, ambos acima de sua temperatura crítica e pressão [63] conforme é apresentado na Figura 10 [64]. Com essas condições, o fluido supercrítico possui menor viscosidade e maior difusidade do que os solventes mais tradicionais utilizados no processo de extração de óleos, o que permite aumentar a penetração do solvente através da matriz sólida e, portanto, aumentando os rendimentos de extração de biocompostos [65, 66]. Uma outra característica importante do FS é a possibilidade de modificar sua densidade, que altera sua pressão e/ou temperatura, dessa forma facilitando a extração de compostos desejados [67].

Figura 10. Diagrama P x T do CO_2.



Existem diversos solventes que podem ser utilizados como fluido supercrítico, porém, para selecionar um solvente deve-se levar em consideração as condições críticas de pressão, temperatura, toxicidade, custo e poder de solvatação [68]. A Tabela 1 [69]

apresenta alguns solventes que podem ser utilizados como fluido supercrítico e suas propriedades críticas.

Tabela 1. Solventes e propriedades críticas.

Solvente	Propriedades Críticas		
	Temperatura (°C)	Pressão (atm)	Densidade (g/mL)
Dióxido de Carbono	31,2	72,9	0,470
Etano	32,4	48,2	0,200
Metanol	-34,4	79,9	0,272
Óxido Nitroso	36,7	71,7	0,460
n-Butano	-139,9	36,0	0,221
n-Pentano	-76,5	33,3	0,237
Água	101,1	217,6	0,322

O dióxido de carbono (CO_2) é o gás mais utilizado no processo de extração supercrítica (ESc) devido a suas várias vantagens, como sua natureza inócua para a saúde humana, ecologicamente correto, economicamente viável, não corrosivo, e pode ser reutilizado [70].

O CO_2 possui propriedades físico-químicas interessantes, visto que uma vez que é inerte, não polar, não inflamável, inodoro, gás insípido e possui parâmetros críticos de baixo valor, sendo sua temperatura crítica de 31,2 °C e pressão crítica de 72,9 bar [63]. Seu baixo valor de temperatura crítica o torna especialmente adequado para a extração de moléculas termolábeis bioativas [68, 71].

O CO_2 também possui a vantagem de ser gasoso a temperatura e pressão ambiente, ou seja, uma vez que a extração esteja concluída e o sistema esteja despressurizado com a remoção total de CO_2, não há a necessidade de que haja tratamentos de purificação dos extratos obtidos durante o processo, pois ocorrerá natualmente a separação do CO_2 com o conteúdo lipídico extraído [72].

3.11. Extração Supercrítica

A extração supercrítica considera os mesmos parâmetros operacionais de transferência de massa (propriedades físico-químicas do solvente/soluto, substâncias, regime de fluxo, efeito de mistura, solubilidade, afinidade química, entre outros) de um processo de extração convencional [73, 74]. No entanto, devido às suas características, o

fluido supercrítico adquire uma densidade similar a de um líquido e simultaneamente uma compressibilidade próxima a de um gás [52].

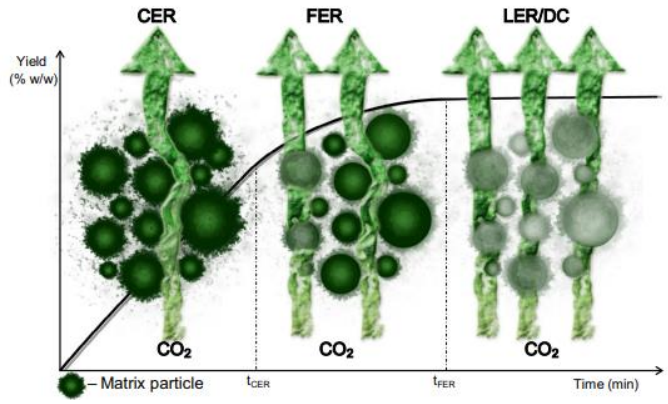
O fluído, em condições supercríticas possui um maior poder de solvatação que ocasiona uma alta permeação do fluído na amostra, aumentando a probabilidade de uma extração completa [69, 75]. A elevada taxa de transferência de massa dos solutos no fluído no estado supercrítico ocorre devido a maior difusividade, menor viscosidade e menor tensão superficial em relação ao solvente líquido. Isso faz dos fluidos supercríticos um meio de processamento adequado para técnicas de extração e separação [76, 77].

Uma vantagem da extração com fluido supercrítico é a possibilidade da fácil recuperação do solvente supercrítico após o processo de extração, no qual pode ser reutilizado para um novo processo de extração. Em comparação, o método tradicional de extração não permite a reutilização do solvente para a realização de uma nova extração. [73, 77, 78].

A extração com fluídos pressurizados é realizada pelo contato contínuo do substrato sólido com o solvente supercrítico. Na maioria dos casos, o substrato sólido forma um leito fixo. O fluido supercrítico atravessa o leito fixo e extrai os componentes do produto com os quais tem mais afinidade até o esgotamento do substrato. É possível demonstrar os períodos do processo de extração utilizando um fluido supercrítico através de uma curva cinética, na qual é formada pela quantidade de óleo extraído (porcentagem de rendimento de extração) em função do tempo [79]. Além de demonstrar o processo de extração, utilizando as curvas cinéticas é possível determinar os parâmetros (pressão, temperatura e tempo) que possuem maior influência durante o processo [73].

As curvas cinéticas são divididas em três etapas, onde a primeira etapa, denominada de período de taxa constante de extração (CER – Constant Extraction Rate Period), ocorre uma taxa de extração constante, na qual a superfície a superfície externa do material está coberta pelo fluido supercrítico. Desta maneira, o fluído possui contato com a área de fácil acesso, extraindo os produtos da camada superficial do material. A segunda etapa, denominada de período de taxa decrescente de extração (FER – Falling Extraction Rate Period), é onde ocorre a taxa decrescente de extração, na qual o fluido supercrítco penetra as camadas de difícil acesso do material, ou seja, nas camadas internas do material. E por fim a terceira etapa do processo, denominada de período de extração controlada pela difusão (DC – Diffusion Controlled), é onde não há mais produtos a serem extraídos, desta maneira a curva de extração se torna constante [80–82]. A Figura 11 [71] apresenta os períodos de extração de uma curva cinética.

Figura 11. Curva Cinética de Extração Supercrítica com CO_2.



3.12. Estado da Arte

Em relação ao tema de extração supercrítica existem diversos estudos realizados, onde verifica-se a partir de pesquisas reportadas na literatura especializada [83–86] que a metodologia de extração de óleos utilizando fluídos supercríticos está consolidada. Sendo assim, essa metodologia é utilizada para diversas áreas, sendo uma delas ligadas a extração de óleo de oleaginosas e matrizes vegetais. Dentre diversos artigos publicados [83–86], relacionados a extração de óleo, notou-se que a extração supercrítica é um dos métodos que não agride o meio ambiente, sendo assim obtido um óleo limpo e puro para ser utilzado.

Soldan., et al. [83] realizou a extração de óleo de resíduo industrial da pimenta capsicum annuum (Jalapeno) utilizando CO_2 supercrítico, com o objetivo de explorar o potencial da extração supercrítica. Seus experimentos foram realizados utilizando CO_2 com os parâmetros de temperaturas de 40 e 60°C, e pressões de 200 e 250 bar. Em um dos experimentos foi utilizado um cossolvente (etanol) no processo de extração. O percentual de rendimento variou entre 9,38 e 10,08%, sendo que o maior rendimento foi no experimento utilizando cossolvente com a pressão de 250 bar e temperatura de 40°C. Já o experimento com menor rendimento ocorreu com a pressão de 200 bar e temperatura de 40°C. Soldan., et al [83] afirma que a pressão não obteve um efeito significativo no rendimento de extração [83].

Lopes., et al. [84], em um estudo sobre a cinética de extração de óleo do amendoim utilizando CO_2 supercrítico, afim de determinar os parâmetros de extração que produziam maior quantidade de extratos de óleo, utilizou um planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central. Os parâmetros de pressão utilizados foram de 200, 240 e 280 bar, e temperaturas de 40, 50 e 60°C. A porcentagem de extratos obtidos variou entre 27 e 36%,

sendo a pressão de 280 bar e temperatura de 40°C as condições que obtiveram maior quantidade de conteúdo lipídico, e a pressão de 200 bar e temperatura de 60°C com a menor quantidade de contudo lipídico extraído. Em suas considerações finais, a pressão foi o fator de maior impacto para o rendimento de extração de óleo do amendoim [84].

Segundo Rodrigues., et al. [85], em seu trabalho sobre a obtenção de óleo de alta qualidade da semente da monguba utilizando CO_2 supercrítico, foi realizado a extração com diferentes parâmetros de pressão e temperatura, sendo a pressão de 15 a 35 Mpa e a tempertatura de 40 a 60°C. A porcentagem de rendimento dos extratos variaram entre 7,42 e 39,64%, onde a maior quantidade de extratos obtidos foram utilizando a pressão de 35 Mpa e temperatura de 60°C, e o menor rendimento com os parâmetros de pressão e temperatura respectivamente de, 15 MPa e 40°C [85].

A fim de compreender os mecanismos envolvidos no método de extração supercrítica utilizando CO_2 Leila., et al. [86] fez a aplicação de três modelos matemáticos sobre os dados cinéticos de extração obtidos a partir do processo de extração supercrítica das folhas de Algerian Inula Viscosa. Os parâmetros de pressão estabelecidos foram de 200 a 400 bar, e os parâmetros de temperatura estabelecidos foram de 40 a 50°C. A variação de rendimento dos extratos foram próximos, com um percentual de 7,32 a 8,04%. O experimento cuja pressão era de 400 bar e a temperatura de 40°C obteve o maior rendimento, já o experimento que utilizou a pressão de 200 bar e temperatura de 40°C obteve o menor rendimento de extração. Em relação aos modelos matemáticos aplicados, o modelo de Sovová foi o que obteve o melhor resultado, pois seu erro médio relativo é inferior a 8% [86].

4. Metodologia e Materiais

As sementes de Monguba e Quiabo, foram coletadas no município de Suzanápolis, no estado de São Paulo, Brasil. As sementes de Jiló, Gérmem de Trigo, Sansão do Campo, Grão de Bico, Bacupari e Leiteira foram coletadas no município de Rosana, estado de São Paulo, Brasil. As amostras foram cortadas com o auxílio de uma faca, e foi realizada a retirada das sementes. Logo após, as sementes foram colocadas na estufa a 60 °C por 72 h para o processo de secagem. Em seguida, foram trituradas utilizando um triturador, para a padronização do tamanho das partículas, que foram medidas utilizando uma peneira Tyler (Granutest, Brasil) de 20 mesh. O dióxido de carbono (99,9% em peso - fase líquida) foi adquirido da Air Liquid S.A (Brasil).

4.1. Aparato e Procedimento Experimental

4.1.1. Extração com soxhlet

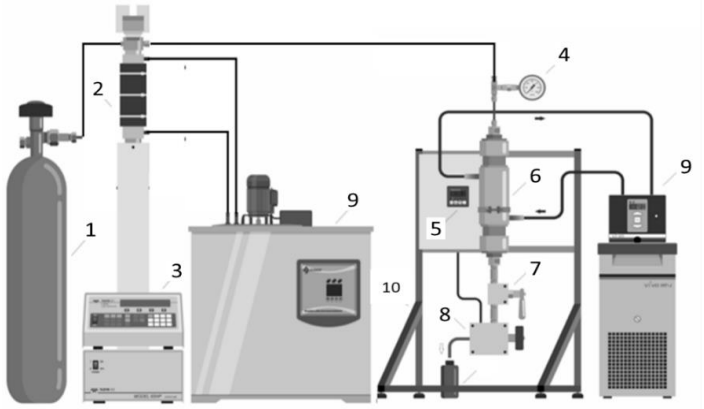
As extrações com solvente orgânico (álcool etílico) foram realizadas usando um extrator Soxhlet. Um cartucho de papel filtro contendo a massa dos materiais 0,5 gramas das sementes trituradas (munguba, jiló, quiabo, leiteira, grão de bico, gérmem de trigo, bacupari e sansão do campo) foi colocado no extrator, o qual foi acoplado a um frasco (soxhlet) contendo 300 mL de solvente. O material foi submetido a extração por 6 horas. O solvente orgânico (álcool etílico) foi removido do extrato usando evaporação em uma estufa a 50 °C. As extrações foram realizadas em duplicata.

4.1.2. Extração supercritica com CO_2

As condições experimentais de pressão, vazão e temperatura foram escolhidas previamente, conforme experimentos preliminares e trabalhos reportados da literatura.

Os ensaios experimentais foram conduzidos a partir de unidade de extração de bancada composta por um cilindro de CO_2, um banho termostatizado, uma bomba seringa (ISCO 260D, EUA), um vaso de extração encamisado construido em aço 304 (1,90 cm de diâmetro e 16,8 cm de altura), um transdutor de pressão absoluta (Smar LD301, Brasil), conforme Figura 12.

Figura 12. Esquema de uma unidade experimental de extração supercrítica*:* 1 - Cilindro de CO_2, 2 - bomba tipo seringa, 3 - banho termostatizado, 4 - indicador de pressão, 5 - controlador/indicador de temperatura, 6 - extrator, 7 - válvula, 8 - válvula tipo agulha, 9 - banho termostatizado, 10 - estrutura em alumínio.



Para realizar as extrações da leiteira, grão de bico, gérmem de trigo, bacupari e sansão do campo foram utilizados 0,4 g de massa. Para o quiabo e o jiló foram utilizados 0,3g de massa. Para a munguba foi utilizado 0,5g de massa.

O espaço vazio da célula de extração foi preenchido com esferas de vidro (leito inerte). Assim, o CO_2 fornecido ao extrator passou inicialmente pelo leito inerte e depois pela semente moída. Após atingir a temperatura desejada para extração, a bomba e o extrator foram pressurizados simultaneamente. Depois que a pressão operacional foi atingida, o sistema foi deixado em repouso por 30 minutos para alcançar o equilíbrio e garantir que o solvente estivesse saturado no início da extração.

As extrações foram realizadas para pressões de 200, 240, 280 bar, temperaturas de 40 ºC, 50 ºC e 60 ºC e vazão de CO_2 de 2,0 mL.min^{-1}, a partir de um planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central (Tabela 3). A taxa de fluxo de 2,0 mL.min^{-1} de solvente foi controlada por uma válvula micrométrica (Parker Autoclave Engineers, EUA) mantida a 90 ºC. O extrato total foi coletado em frascos de vidro e pesados em 6 ciclos iniciais de 5 min e 5 ciclos de 10 min.

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

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

4.1.3. Calculo dos rendimentos das extrações

O rendimento da extração foi determinado gravimetricamente, ou seja, por pesagens utilizando balança analítica e calculado como uma razão entre a massa total extraída e a massa inicial no extrator (base seca), como é mostrado na Equação 1.

$$Y = \frac{M_{oil} - M_f}{M_a} \, X \, 100 \qquad (1)$$

Onde M_{oil} é o valor pesado do óleo extraído, M_f é o valor pesado do frasco utilizado e M_a é o valor pesado da amostra. O mesmo processo de calculo de rendimento é utilizado para todas as matrizes.

4.2.Análise estatística

Os resultados foram submetidos à uma análise estatística seguindo o planejamento fatorial de 2^2, conforme apresentado na Tabela 3. Foi utilizado o software Design Expert versão 12 para realizar as análises estatísticas, nas quais foram determinados os fatores

que influenciaram o processo de extração. Foi possivel determinar se os experimentos obtiveram significância em seus resultados, através do teste de variância (ANOVA) [70].

5. Resultados

5.1. Munguba

Ao realizar a extração de óleo da munguba utilizando CO_2 supercrítico, seu rendimento foi calculado utilizando a Equação 1, no qual foi possível analisar a porcentagem de rendimento (apresentados na Tabela 4) em cada um dos parâmetros estabelecidos. O percentual de rendimento variou entre 19,98 a 45,87% dentre os parâmetros estabelecidos por um período de 80 minutos.

Tabela 3. Condições experimentais e resultados de rendimento de extração para a extração de óleo da munguba utilizando CO_2 supercrítico.

Teste	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Tempo (min)	Rendimento (%)
1	40	200	80	26,67
2	60	200	80	19,98
3	40	280	80	45,87
4	60	280	80	28,59
5	50	240	80	29,30
6	50	240	80	27,32
7	50	240	80	26,60

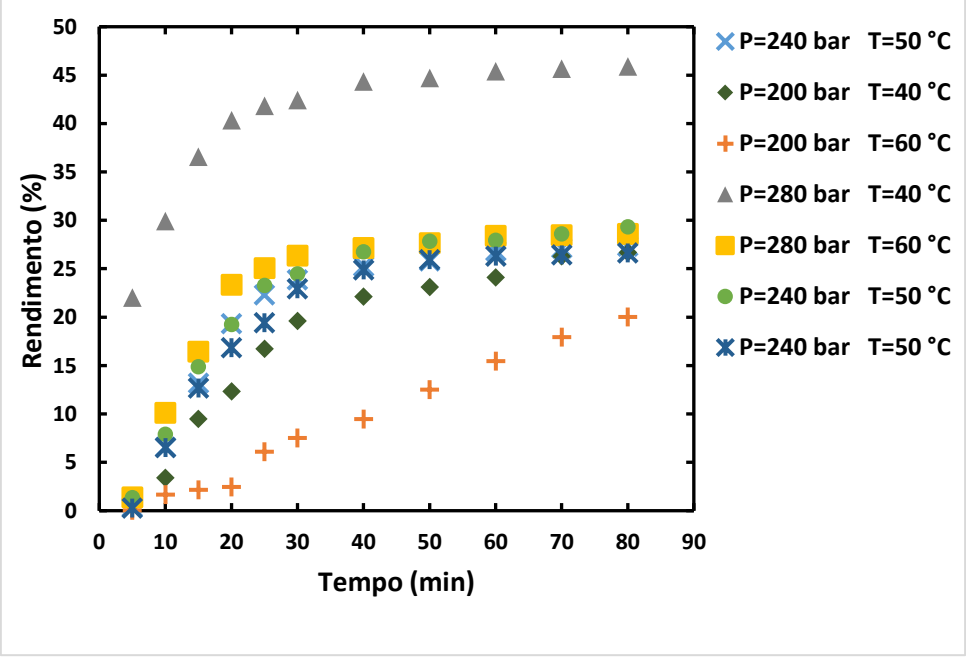
Verificando a Tabela 4, nota-se que o teste 3, no qual sua pressão estabelecida é de 280 bar e sua temperatura de 40°C, foi o experimento no qual se obteve o maior percentual de rendimento de extração, já o teste 2 com pressão de 200 bar e temperatura de 60°C obteve a menor porcentagem de extração. Percebe-se que os experimentos de baixa pressão são os que possuem menores rendimentos, porém nota-se que os experimentos com temperaturas elevadas (60°C) possuem rendimentos inferiores aos experimentos com temperaturas inferiores (40°C). Desta maneira é possível dizer que além das baixas pressões, as temperaturas maiores prejudicam o rendimento de extração

Nas extrações supercríticas existem dois estágios de transferência de massa e três períodos distintos de extração. No primeiro período, ocorre a extração de óleo de fácil

acesso. Esta etapa depende da solubilidade na fase fluida e é caracterizada por uma curva linear com declividade próxima ao valor da solubilidade do óleo no solvente. Em seguida, ocorre uma diminuição na taxa de extração, seguida pela extração do óleo dificilmente acessível, que é controlada por um mecanismo de difusão interno, e posteriormente, no terceiro período, a curva de extração torna-se quase linear com uma taxa de extração muito menor do que em o primeiro período.

A maior parte dos extratos foram obtidos nos primeiros 25 minutos. Após esse período, a quantidade de óleo extraído diminui significativamente. A partir da Figura 13 verifica-se que houve uma mudança na inclinação das curvas cinéticas de extração a partir dos 25 minutos. O experimento realizado com pressão de 200 bar e temperatura de 60°C não seguiu o mesmo perfil de curvatura dos demais experimentos, e isso pode ocorrer devido ao fato de que a temperatura elevada ocasionou a degradação da munguba, e também ocorre devido ao fato de que sua baixa pressão não mantém as partículas da sementes próximas umas das outras, em comparação a pressões elevadas.

Figura 13. Curvas cinéticas experimentais e modeladas para as extrações da semente de munguba por CO_2 supercrítico.

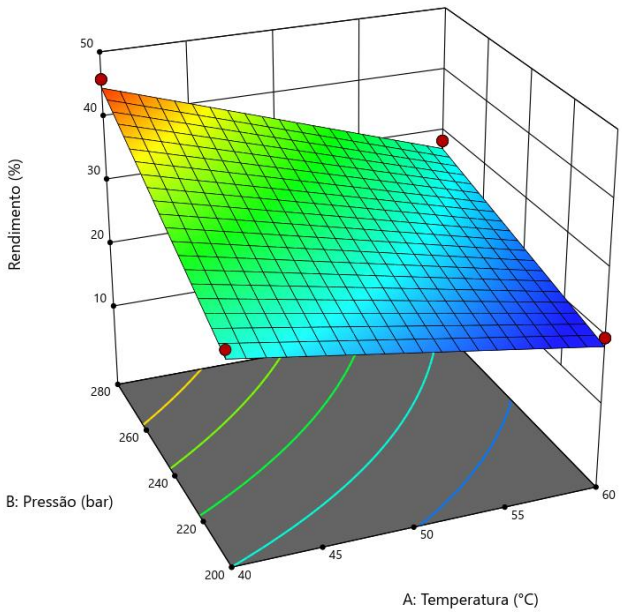


Verifica-se na Figura 13 que os experimentos com pressão de 280 bar atingiram o platô máximo de extração, ou seja, a curva se tornou uma constante. Para as demais pressões utilizadas não foi possível atingir o platô máximo de extração. Isso deve-se à menor vazão de CO_2 supercrítico utilizada nas extrações. A vazão de CO_2 escolhida para

ser utilizada nos experimentos de extração fora determinada respeitando as limitações do equipamento experimental.

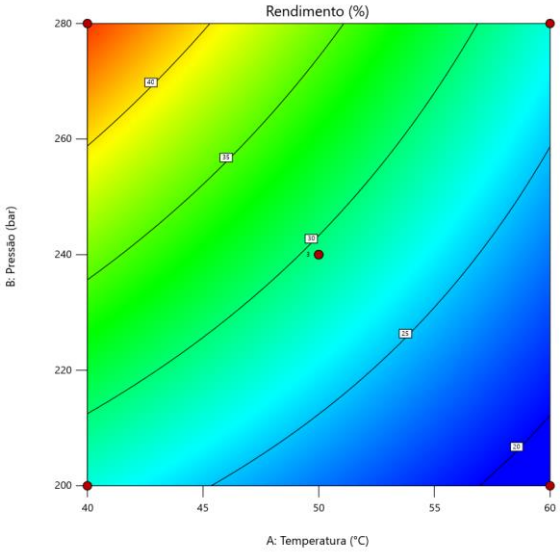
A visualização da influência de pressão e temperatura sobre o rendimento de extração pode ser observada através do gráfico de superfície de resposta do rendimento, conforme é apresentado na Figura 14.

Figura 14. Gráfico de superfície de resposta referente ao rendimento da extração de óleo da munguba em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 mL.min^{-1}.



O gráfico de superfície de resposta (Figura 14) indica que a pressão e temperatura são fatores importantes nos rendimentos de extração do óleo da munguba. Nota-se que as regiões com a temperatura de 45 a 60 °C tem influência negativa no rendimento de extração, porém com o aumento da pressão o efeito diminui. É possível observar que no intervalo de 200 a 220 bar os rendimentos de extração são baixos. Nos intervalos de 240 a 260 bar o rendimento de extração é elevado em comparação com as pressões de 200 a 220 bar, e por fim no intervalo de 260 a 280 bar estão os maiores rendimentos de extração de óleo. O mesmo comportamento pode ser visualizado através do gráfico de contorno apresentado na Figura 15.

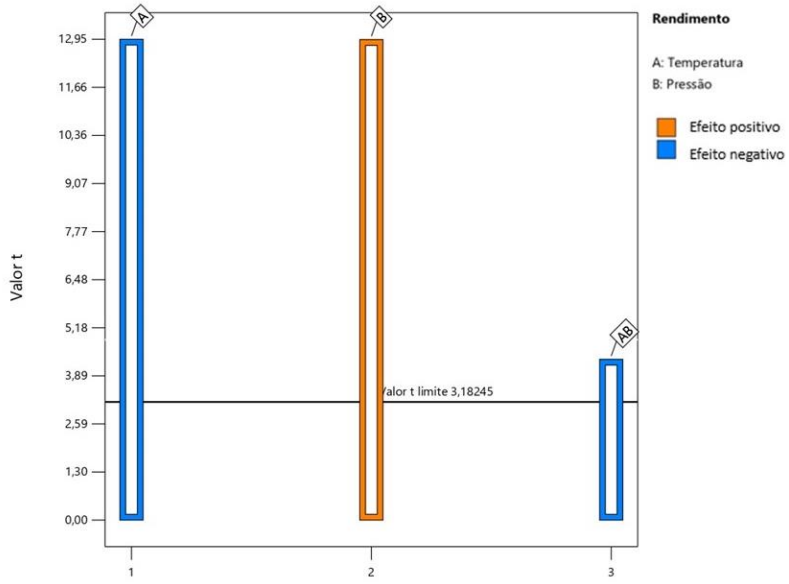
Figura 15. Gráfico de contorno referente ao rendimento da extração de óleo da munguba em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 $mL.min^{-1}$.



É possível notar que, quanto maior for a pressão e menor a temperatura, maior será o rendimento de extração do óleo da muguba. Esse fato pode ser observado pela Figura 15, pois as regiões com cores mais quentes possuem o maior percentual de rendimento, já as regiões com cores mais frias possuem o menor rendimento de extração. As regiões de maior pressão possuem rendimento de extração elevado devido ao fato de que, a pressão faz com que as moléculas da amostra se mantenham mais próximas umas das outras, assim diminuindo os espaços vazios da semente com o CO_2 supercrítico, o que pode promover a transferência de massa por convecção.

A análise estatística dos resultados experimentias, conforme é apresentado no gráfico de Pareto (Figura 16), indicou que a temperatura obteve um efeito negativo no rendimento de extração. Já a pressão obteve um efeito positivo e significativo ao rendimento de extração.

Figura 16. Gráfico de Pareto: Estimativa dos efeitos lineares das variáveis.



A pressão e a temperatura foram fatores de grande influência nas extrações de óleo da munguba. Mesmo com a temperatura sendo um fator de grande influência, as elevadas temperaturas tiveram impactos negativos no processo de extração. Através do gráfico de pareto (Figura 16), percebe-se que houveram diferenças significativas entre a pressão e a temperatura para o rendimento do processo de extração, pois a linha do valor t apresentado no gráfico de pareto possui um limite de 3,18, ou seja, para os valores t que estão fora do intervalo de 0 a 3,18 existe diferença significativa entre os parâmetros de pressão e temperatura.

As variações nos rendimentos podem ser verificadas por meio de uma análise estatística, na qual está apresentada na Tabela 5. A análise indicou um modelo linear significativo para os fatores de temperatura e pressão, onde T corresponde à temperatura e P corresponde à pressão. Utilizando a Equação 2 é possível predizer quais seriam os rendimentos de extração dos experimentos que não foram realizados, nos intervalos de 200 a 280 bar e 40 a 60°C, apenas substituindo os valores de pressão e temperatura. Os resultados de rendimento são obtidos em porcentagem.

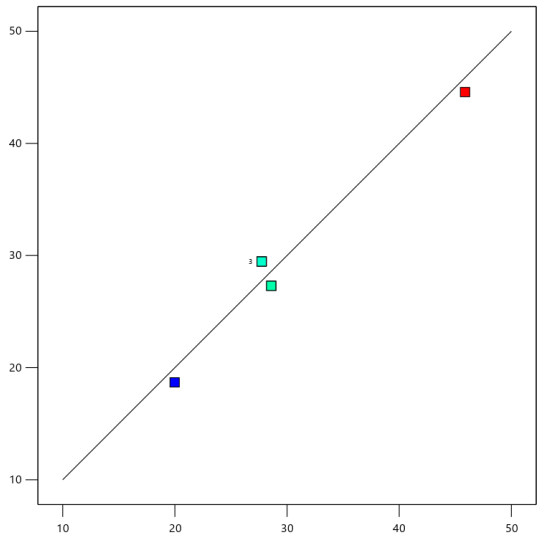
$$Rendimento = 29{,}47 - 6{,}48 \cdot T + 6{,}47 \cdot P - 2{,}16 \cdot T \cdot P \qquad (2)$$

Tabela 4. Dados de análise de variância para os extratos obtidos utilizando planejamento fatorial 2² para extrações com dióxido de carbono da munguba.

Termos	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F-valor	p-valor	R^2
Semente da Munguba						
Modelo	353,89	3	117,96	22,63	0,0146	0,9577
T	167,70	1	167,70	32,18	0,0109	
P	167,44	1	167,44	32,13	0,0109	
T.P	18,75	1	18,75	3,60	0,1541	
Erro Puro	0,00	2	0,00			
Cor Total	369,53	6				
T = Temperatura; P = Pressão.						

O valor F da Tabela 5 informa a razão entre duas variâncias, ou seja, essas variâncias são medidas de dispersão dos dados coletados, portanto, quanto maior for o valor de F, maior será a dispersão dos dados e menor será a significância do modelo estatístico. Para a munguba, o valor de F de 22,63 demonstra que o modelo estatístico utilizado é significativo, pois o valor P do modelo estatístico é de 0,0146, ou seja, há apenas 1,46% de chance de quem um valor F acima de 22,63 possa ocorrer. Os valores P que estão abaixo de 0,05 indicam que os termos do modelo são significativos, portanto os termos T, P são significativos. Os valores P que estão acima de 0,1 indica que o modelo não é significativo, portanto o termo T.P não é significativo para o modelo. O valor de R^2 também demonstra que os experimentos possuem uma precisão de 95,77%. A precisão dos experimentos realizados também podem ser visualizados através do gráfico de predição, no qual é apresentado na 17.

Figura 17. Gráfico de precisão dos experimentos.



A partir da Figura 17 percebe-se que os pontos experimentais estão próximos à linha continua. Isso quer dizer que quanto mais próximos da linha os pontos estiverem, maior será a confiabialidade dos experimentos.

Nos experimentos utilizando o método convencional através do Soxhlet foi utilizado o mesmo método da extração supercrítica para realizar o cálculo do percentual de rendimento de extração, e é apresentado na Tabela 6. Os experimentos utilizando solvente orgânico foram realizados com o objetivo de avaliar a máxima extração de óleo presente na matriz vegetal, visto que o equipamento experimental de extração supercrítica não comporta elevada duração dos experimentos. O percentual de rendimento utilizando o álcool etílico foi em torno de 37% no período de 360 min.

Tabela 5. Comparação experimental do rendimento de extração para a extração de óleo da munguba utilizando solvente orgânico e CO_2 supercrítico.

Solvente	Tempo (min)	Rendimento (%)
Álcool Etílico	360	37,4
CO_2	80	45,87

Ao comparar os rendimentos de extração através do método de extração supercrítica e o método convencial por Soxhlet, é possível notar a diferença entre os métodos, pois na extração supercrítica obteve-se um percentual maior de rendimento em um intervalo significativo de tempo.

A diferença nos percentuais de extração em cada um dos métodos deve-se ao fato de que o fluído supercrítico possui uma alta taxa de transferência de massa dos solutos, maior difusividade, menor viscosidade e uma menor tensão superficial, dessa maneira o poder de penetração e extração dos fluídos supercríticos são superiores aos dos solventes orgânicos utilizados no método convencional.

5.2. Jiló

Ao realizar a extração de óleo do jiló utilizando CO_2 supercrítico foi possível analisar a porcentagem de rendimento na Tabela 7 em cada um dos parâmetros estabelecidos. O percentual de rendimento variou entre 10,27 a 13,18% dentre os parâmetros estabelecidos por um período de 70 min.

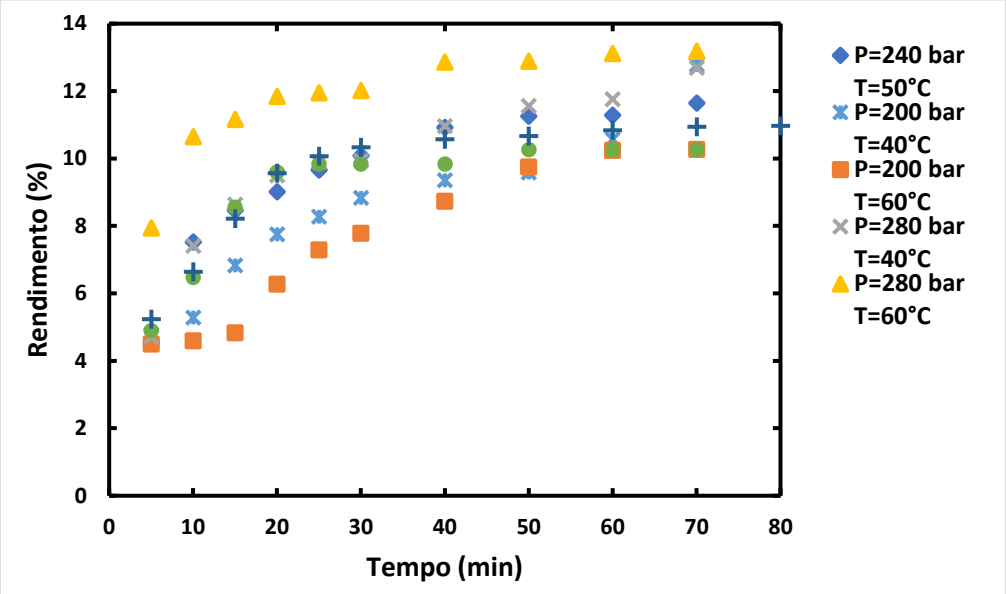
Tabela 6. Condições experimentais e resultados de rendimento de extração para a extração de óleo do jiló utilizando CO_2 supercrítico.

Teste	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Tempo (min)	Rendimento (%)
1	40	200	70	12,77
2	60	200	70	10,27
3	40	280	70	12,69
4	60	280	70	13,18
5	50	240	70	11,67
6	50	240	70	10,33
7	50	240	70	10,97

Verificando a Tabela 7, nota-se que não há diferenças significativas de rendimento em relação as diferentes pressões e temperaturas, porém o teste 4, no qual sua pressão estabelecida é de 280 bar e sua temperatura de 60°C, foi o experimento no qual se obteve o maior percentual de rendimento de extração. Já o teste 2 com pressão de 200 bar e temperatura de 60°C obteve a menor porcentagem de extração. Os experimentos de extração utilizando o jiló ocorreram pelo período de 70 min devido à baixa quantidade de CO_2 disponível no aparato experimental.

A maior parte dos extratos foram obtidos nos primeiros 20 minutos. Após esse período, a quantidade de óleo extraído é diminuído significativamente. A partir da Figura 18 verifica-se que houve uma mudança na inclinação das curvas cinéticas de extração. A partir dos 30 minutos, nota-se que o aumento no rendimento de extração diminui com o tempo.

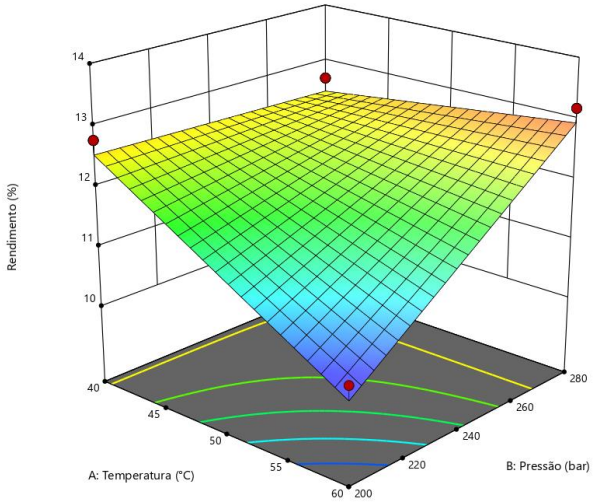
Figura 18. Curvas cinéticas experimentais e modeladas para as extrações da semente de jiló por CO_2 supercrítico.



Observa-se que inicialmente o experimento de 280 bar e 60°C possui uma taxa de extração maior do que os demais experimentos, pois no tempo de 10 minutos já se extraiu a maior parte do conteúdo lipídico da amostra, no qual torna-se o parâmetro com maior viabilidade de utilização para fins industriais. Nota-se que nenhum dos experimentos alcançou o platô máximo de extração, porém, o experimento com pressão de 200 e 280 bar e temperatura de 60°C foram os que chegaram mais próximos de atingir o platô máximo de extração.

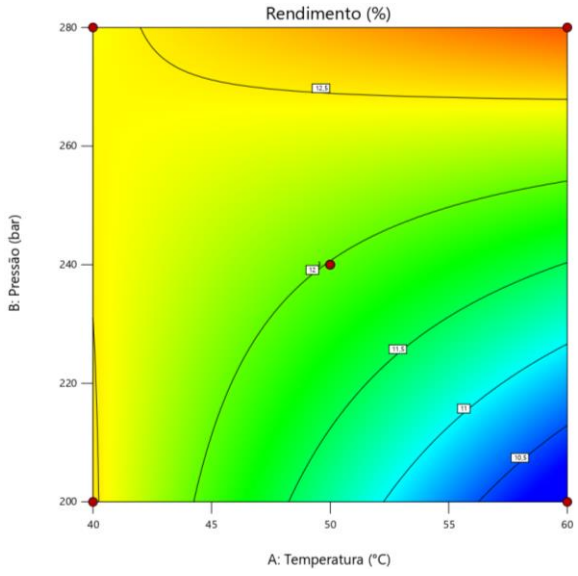
A visualização da influência de pressão e temperatura sobre o rendimento de extração pode ser observada através do gráfico de superfície de resposta do rendimento, conforme é apresentado na Figura 19.

Figura 19. Gráfico de superfície de resposta referente ao rendimento da extração de óleo do jiló em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 $mL.min^{-1}$.



O gráfico de superfície de resposta (Figura 19) indica que a pressão e temperatura são fatores importantes nos rendimentos de extração do óleo do jiló, percebe-se que as regiões com pressões inferiores (200 a 220 bar) possuem baixos índices de rendimento dos extratos entre as temperaturas de 55 a 60°C. As regiões com pressão elevada possuem os maiores índices de rendimento de extração do processo. O mesmo comportamento pode ser visualizado através do gráfico de contorno apresentado na Figura 20.

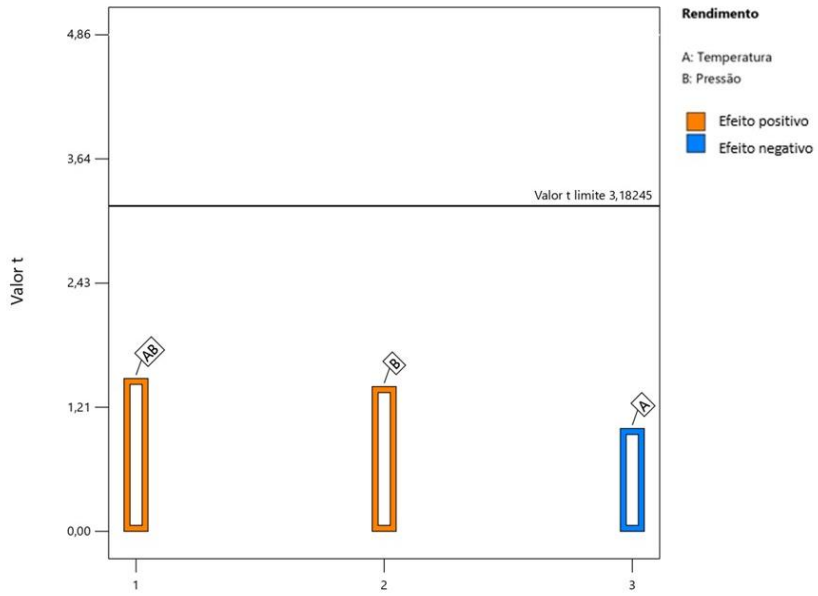
Figura 20. Gráfico de contorno referente ao rendimento da extração de óleo do jiló em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 $mL.min^{-1}$.



É possível notar através do gráfico de contorno (Figura 20) que na região com a pressão de 280 bar o maior rendimento esta concentrado nas maiores temperaturas, porém nota-se que não há grandes divergências quando comparado nas regiões de baixa temperatura. Na região de pressão inferior (200 a 220 bar), nota-se que o rendimento é menor nas regiões de temperatura elevada (55 a 60°C), porém, é perceptível que com a diminuição da temperatura o rendimento de extração aumenta consideravelmente.

A análise estatística dos resultados, conforme é apresentado no gráfico de Pareto (Figura 21), mostra que a pressão possui efeitos positivos em relação aos rendimentos de extração, e a temperatura possui efeitos negativos, porém, quando analisado de forma interligada a pressão e temperatura possuem efeitos positivos.

Figura 21. Gráfico de Pareto: Estimativa dos efeitos lineares das variáveis.



Ao analisar a Figura 21, observou-se que a pressão em conjunto com a temperatura, e a pressão de maneira isolada, foram os fatores de maior influência nas extrações de óleo do jiló. O aumento da temperatura analisada de maneira individual, embora seja de grande importância, obteve menor influência sobre o processo de extração de óleo. Através da figura 21 nota-se que não há diferença significativas entre os parâmetros de pressão e temperatura. As variações nos rendimentos podem ser verificadas por meio de uma análise estatística, que está apresentada na Tabela 8.

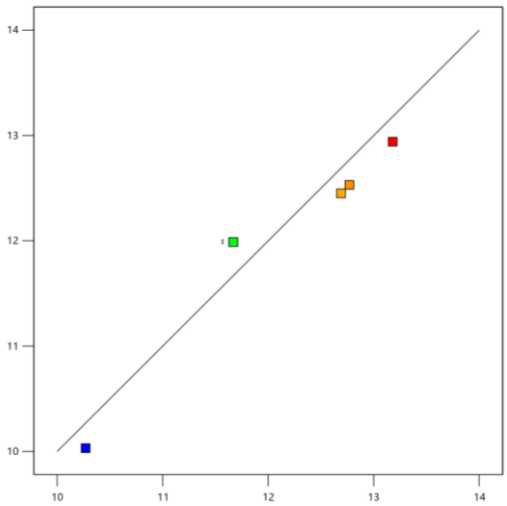
Tabela 7. Dados de análise de variância para os extratos obtidos utilizando planejamento fatorial 2^2 para extrações com dióxido de carbono do jiló.

Termos	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F-valor	p-valor	R^2
Semente do Jiló						
Modelo	5,25	3	1,75	9,85	0,0462	0,9078
T	1,01	1	1,01	5,69	0,0972	
P	2,00	1	2,00	11,27	0,0438	
T.P	2,24	1	2,24	12,58	0,0382	
Erro Puro	0,00	2	0,00			
Cor Total	5,78	6				

T = Temperatura; P = Pressão.

O valor F de 9,85 demonstra que o modelo estatístico utilizado é significativo, pois há apenas 4,62% de chance de quem um valor F tao grande possa ocorrer. Os valores P que estão abaixo de 0,05 indicam que os termos do modelo são significativos, portanto os termos T, P e T.P são significativos. O valor de R^2 também demonstra que os experimentos possuem uma precisão de 90,78%. A precisão dos experimentos realizados também podem ser visualizados através do gráfico de predição, no qual é apresentado através da Figura 22.

Figura 22. Gráfico de precisão dos experimentos.



Além de demonstrar a precisão dos resultados obtidos, a análise estatistica indicou um modelo linear significativo para os fatores de temperatura (T) e pressão (P), no qual pode ser utilizado para o calculo de rendimento de experimentos que não foram realizados, no intervalo de 200 a 280 bar e 40 a 60°C, utilizando a Equação 3.

$$Rendimento = 11{,}99 - 0{,}5025 \cdot T + 0{,}7075 \cdot P - 0{,}7475 \cdot T \cdot P \qquad (3)$$

O percentual de rendimento de extração de óleo do jiló, através do método convencional utilizando o Soxhlet está apresentado na Tabela 9. O percentual médio de rendimento de extração utilizando o álcool etílico foi em torno de 10,5% no período de 360 min.

Tabela 8. Comparação experimental do rendimento de extração para a extração de óleo do jiló utilizando solvente orgânico e CO_2 supercrítico.

Solvente	Tempo	Rendimento
	(min)	(%)
Álcool etílico	360	10,50
CO_2 supercrítico	70	13,18

Ao comparar a extração convencional (Soxhlet) com a extração supercrítica, nota-se que para o jiló não houve diferenças significativas no percentual de rendimento, porém nota-se que o método convencional leva em 360 minutos para extrair aproximadamente 10% de conteúdo lipídico do jiló. Já a extração supercrítica leva 70 minutos para extrair 13% de conteúdo lipídico do jiló.

5.3. Quiabo

Ao realizar a extração de óleo do quiabo utilizando CO_2 supercrítico foi possível analisar a porcentagem de rendimento apresentados na Tabela 10 em cada um dos parâmetros estabelecidos. O percentual de rendimento variou entre 5,06 a 12,16% dentre os parâmetros estabelecidos por um período de 80 min.

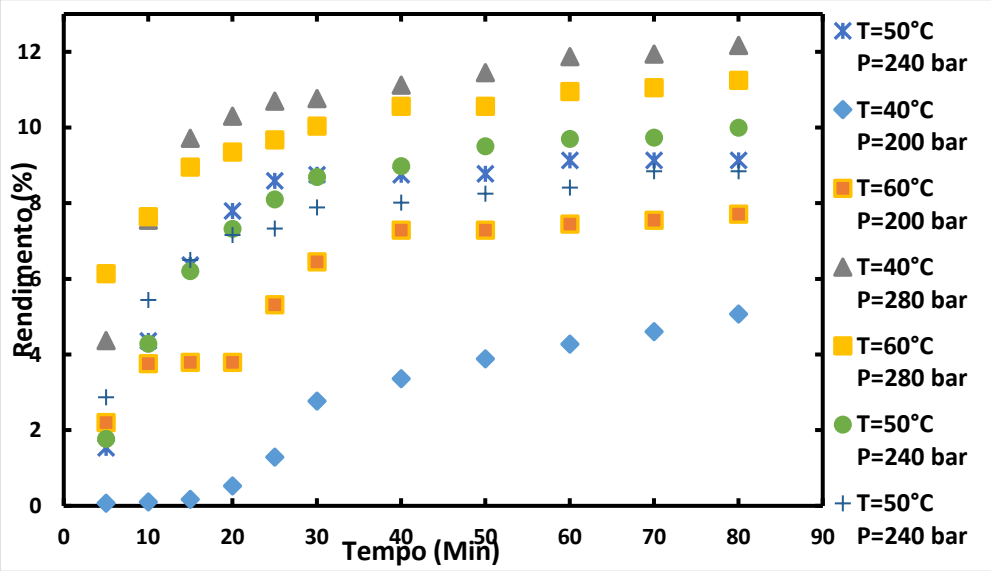
Tabela 9. Condições experimentais e resultados de rendimento de extração para a extração de óleo do quiabo utilizando CO_2 supercrítico.

Teste	Temperatura	Pressão	Tempo	Rendimento
	(°C)	(bar)	(min)	(%)
1	40	200	80	5,06
2	60	200	80	7,70
3	40	280	80	12,16
4	60	280	80	11,24
5	50	240	80	9,12
6	50	240	80	9,99
7	50	240	80	8,83

Nota-se que as menores pressões obtiveram menores rendimentos de extração, porém as maiores pressões obtiveram rendimentos superiores. O teste de maior rendimento obtido foi o teste 3 com 12,16% de óleo extraído da amostra. Já o teste 1 foi o experimento que apresentou menor taxa extração com 5,06% de óleo extraído. Os extratos de óleo do quiabo foram realizados utilizando a semente com casca devido a dificuldade de sua separação, desta maneira os percentuais de rendimentos não foram tão elevados. Acredita-se que se for realizada a extração de óleo do quiabo com suas sementes sem casca, o percentual de rendimento de extração será superior aos apresentados na Tabela 10, pois o CO_2 terá uma maior interação com o óleo presente no interior da semente.

A maior parte dos extratos foram obtidos nos primeiros 30 minutos. Após esse período, a quantidade de óleo extraído diminui significativamente. A partir da Figura 23 verifica-se que houve uma mudança na inclinação das curvas cinéticas de extração a partir dos 30 minutos. Os experimentos realizados com a pressão de 200 bar mantem a inclinação de suas curvas mesmo após os 30 minutos de extração e começam a se estabilizar após os 70 minutos.

Figura 23. Curvas cinéticas experimentais e modeladas para as extrações da semente do quiabo por CO_2 supercrítico.

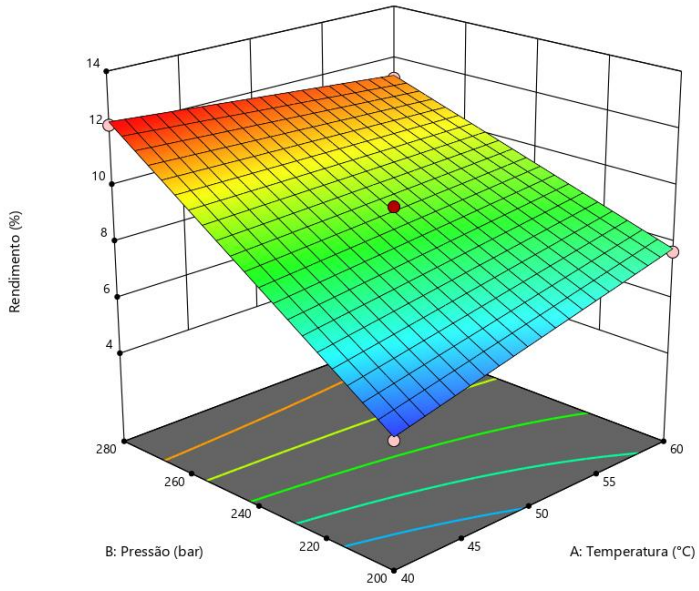


Ao analizar as extrações com pressão de 280 bar e temperaturas de 40 e 60°C, os rendimentos de extração são os mais elevados, entretanto não foi possível atingir o platô máximo de extração. Com o aumento da temperatura de 40°C para 60°C na pressão de 280 bar ocorreu a redução de extratos obtidos, de 12,16% para 11,24%. Para a pressão de

200 bar ocorre o inverso, ou seja, o aumento da temperatura promove uma maior quantidade de extratos obtidos, variando de 5,06% para 7,70%. Os parâmetros de 280 bar e 60°C inicialmente foram os que obtiveram maior quantidade extratos em um curto período de tempo, quando comparado aos demais parâmetros de pressão e temperatura. A extração de óleo com as condições de 200 bar e 40°C se deram inicio a partir de 20 minutos de extração, ou seja, o poder de sovatação do CO_2 supercrítico nessas condições se torna baixo, em comparação aos demais parâmetros.

A visualização da influência de pressão e temperatura sobre o rendimento de extração pode ser observada através do gráfico de superfície de resposta do rendimento, conforme é apresentado na Figura 24.

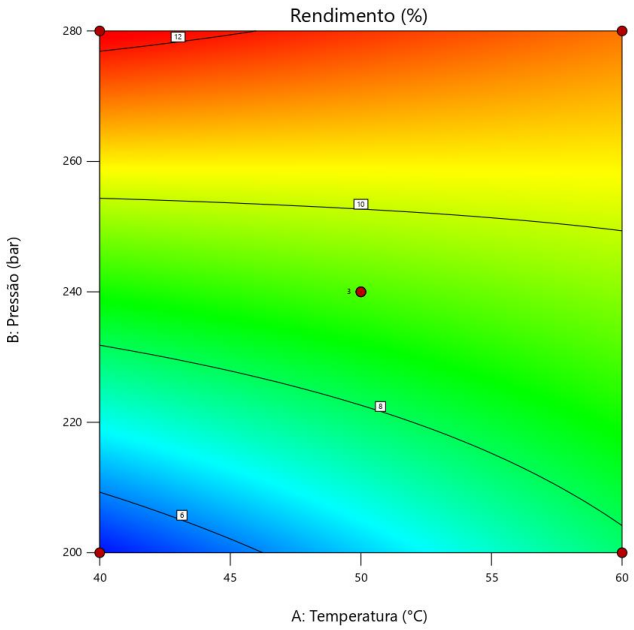
Figura 24. Gráfico de superfície de resposta referente ao rendimento da extração de óleo do quiabo em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 $mL.min^{-1}$.



O gráfico de superfície de resposta (Figura 24) indica que a pressão e temperatura são fatores importantes nos rendimentos de extração do óleo de quiabo, onde nota-se que as regiões com menores pressões (200 a 220 bar) não houveram diferenças significativas entre as temperaturas de 40 a 50°C no percentual de rendimento de extração. A partir da região de 220 a 240 bar obteve-se um aumento no rendimento de extração, porém não houveram diferenças significativas dentro desse intervalo com a variação de temperatura. No intervarlo de 260 a 280 bar houve um aumento no rendimento de extração entre as

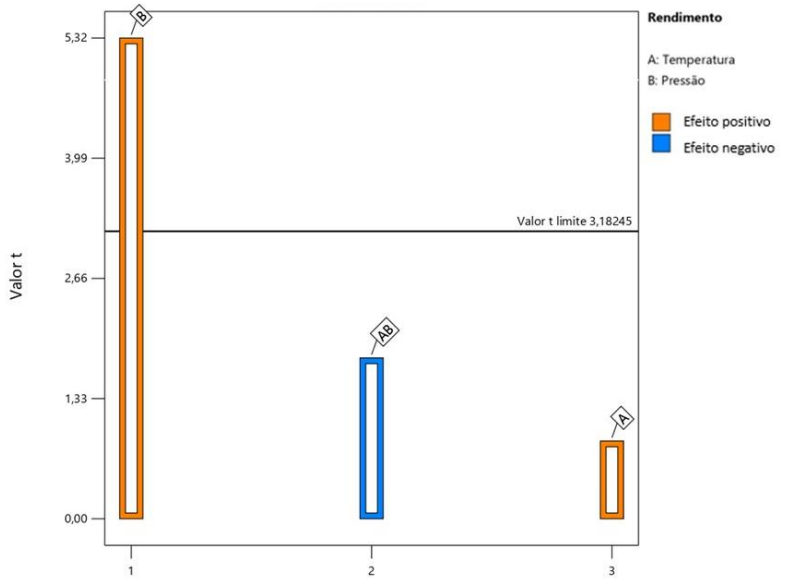
temperaturas de 50 a 60°C. O mesmo comportamento pode ser visualizado através do gráfico de contorno apresentado na Figura 25.

Figura 25. Gráfico de contorno referente ao rendimento da extração de óleo do quiabo em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 mL.min^{-1}.



Ao analizar a Figura 25, percebe-se que quanto maior for a pressão e menor for a temperatura, maior será o rendimento de extração do óleo do quiabo. Em pressões menores o rendimento de extração aumenta conforme os níveis de temperatura são elevados (a partir de 50°C). A análise estatística dos resultados, conforme é apresentado no gráfico de Pareto (Figura 26), indicou que as duas variáveis temperatura e pressão tiveram efeitos positivos para o rendimento de extração.

Figura 26. Gráfico de Pareto: Estimativa dos efeitos lineares das variáveis.



A pressão foi o fator de maior influencia nas extrações de óleo do quiabo, ou seja a variação de pressão nos experimentos obteve um efeito significativo para o processo. A temperatura, embora seja de grande importância, sua variação não obteve diferença significativa entre os rendimentos das extrações.

É possível calcular o rendimento de extração de óleo do quiabo no intervalo de pressão (P) de 200 a 280 bar, e temperatura (T) de 40 a 60°C utilizando a Equação 4, que foi obtida através da análise estatísica. As análies estatísticas das variações nos rendimentos podem ser verificadas por meio da Tabela 11.

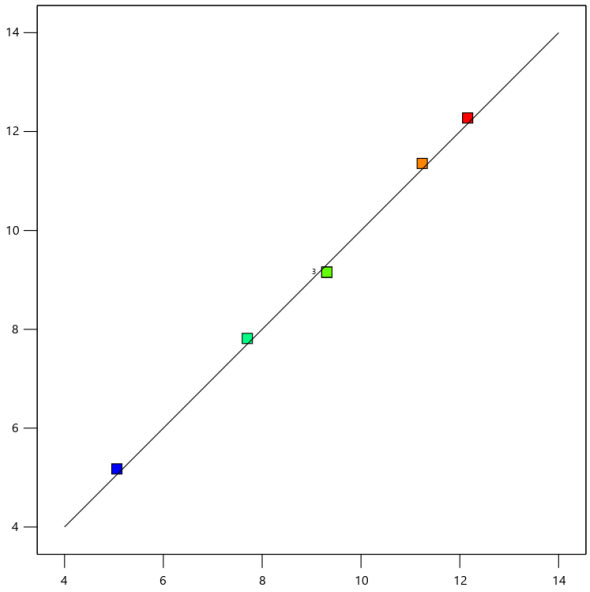
$$Rendimento = -35{,}65429 + 0{,}577 \cdot T + 0{,}17775 \cdot P - 0{,}002225 \cdot T \cdot P \qquad (4)$$

Tabela 10. Dados de análise de variância para os extratos obtidos utilizando planejamento fatorial 2² para extrações com dióxido de carbono do Quiabo.

Termos	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F-valor	p-valor	R^2
Semente de Quiabo						
Modelo	32,21	3	10,74	257,74	0,0004	0,9961
T	0,7396	1	0,7396	17,75	0,0244	
P	28,30	1	28,30	679,41	0,0001	
T.P	3,17	1	3,17	76,06	0,0032	
Erro Puro	0,00	2	0,00			
Cor Total	32,34	6				
T = Temperatura; P = Pressão.						

Os valores P que estão abaixo de 0,05% indicam que os termos do modelo são significativos, portanto os termos T, P e T.P são significativos. O valor de R^2 também demonstra que os experimentos possuem uma precisão de 99,61%. O valor F de 257,74 demonstra que o modelo estatístico utilizado é significativo, pois seu valor P está abaixo de 0,05%. A precisão dos experimentos realizados também podem ser visualizados através do gráfico de predição, no qual é apresentado na Figura 27.

Figura 27. Gráfico de precisão dos experimentos.



O percentual de rendimento de extração de óleo do quiabo, através do método convencional utilizando o Soxhlet, está apresentado na Tabela 12. O percentual médio de rendimento de extração utilizando o álcool etílico foi em torno de 6,76% no período de 360 min.

Tabela 11. Comparação experimental do rendimento de extração para a extração de óleo do quiabo utilizando solvente orgânico e CO_2 supercrítico.

Solvente	Tempo (min)	Rendimento (%)
Álcool etílico	360	6,76
CO_2 supercrítico	80	12,16

Os rendimentos de extratos obtidos através do método convencional utilizando álcool etílico foram baixos, quando comparados com o percentual de extratos obtidos

através do método de extração supercrítica. Utilizando álcool etílico percebe-se que existe uma grande diferença entre os métodos de extração não apenas em rendimentos, mas em tempo de extração, pois para extrair 6,76% de óleo com o método convencional o processo ocorreu durante 360 minutos (6 horas). Já utilizando o CO_2 supercrítico foi possível atingir rendimentos de 12,16% em apenas 80 minutos (1 hora e 20 minutos) de extração.

5.4. Leiteira

Ao realizar a extração de óleo da leiteira utilizando CO_2 supercrítico foi possível analisar a porcentagem de rendimento que estão apresentados na Tabela 13 em cada um dos parâmetros estabelecidos. O percentual de rendimento variou entre 9,1 a 14,6% dentre os parâmetros estabelecidos por um período de 80 minutos.

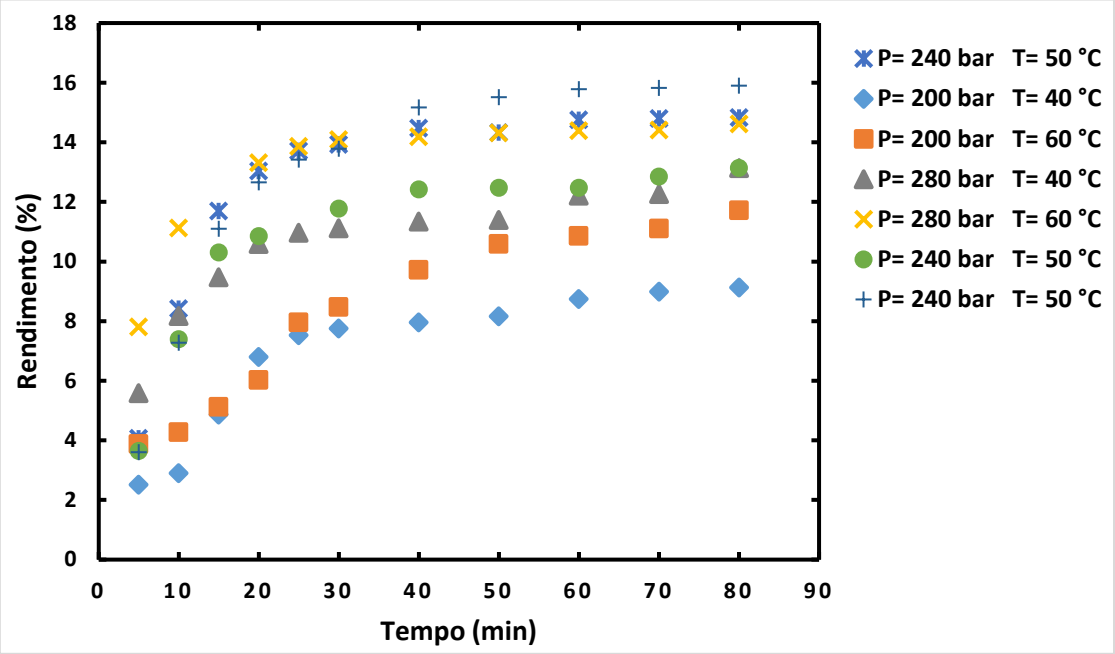
Tabela 12. Condições experimentais e resultados de rendimento de extração para a extração de óleo da leiteira utilizando CO_2 supercrítico.

Teste	Temperatura	Pressão	Tempo	Rendimento
	(°C)	(bar)	(min)	(%)
1	40	280	80	13,14
2	60	280	80	14,62
3	40	200	80	9,13
4	60	200	80	11,72
5	50	240	80	14,83
6	50	240	80	13,14
7	50	240	80	15,90

O teste de maior rendimento realizado foi o teste 7 com pressão e temperatura respectivamente de 240 bar e 50°C. Já o teste 3 foi o experimento que apresentou menor taxa de extração com pressão e temperatura respectivamente de 200 bar e 40°C.

A maior parte dos extratos foram obtidos nos primeiros 20 minutos. Após esse período, a quantidade de óleo extraído diminui significativamente. A partir da Figura 28 verifica-se que houve uma mudança na inclinação das curvas cinéticas de extração a partir dos 25 minutos. A partir dos 40 minutos a curva é modificada mais uma vez, indicando que o processo de extração está sendo finalizado, exceto para o parâmetro de 200 bar e 40°C no qual sua curva é modificada após 50 minutos de extração.

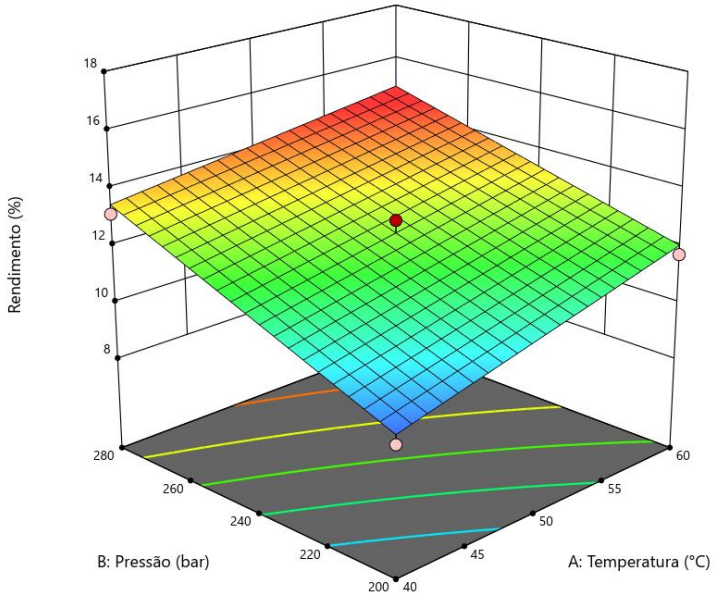
Figura 28. Curvas cinéticas experimentais e modeladas para as extrações da semente da leiteira por CO_2 supercrítico.



Ao analisar as extrações com pressões de 240 a 280 bar e temperaturas de 40 e 60°C, os rendimentos de extração são os mais elevados, entretanto não foi possível atingir o platô máximo de extração devido as limitações do equipamento. Para atingir o platô máximo de extração se faz necessário experimentos com maior duração. As extrações com as maiores condições de pressão e temperatura chegaram próximas de atingir o platô máximo de extração. Para as condições de pressão e temperatura inferiores apenas a extração com 200 bar e 40°C se aproximou do platô máximo de extração.

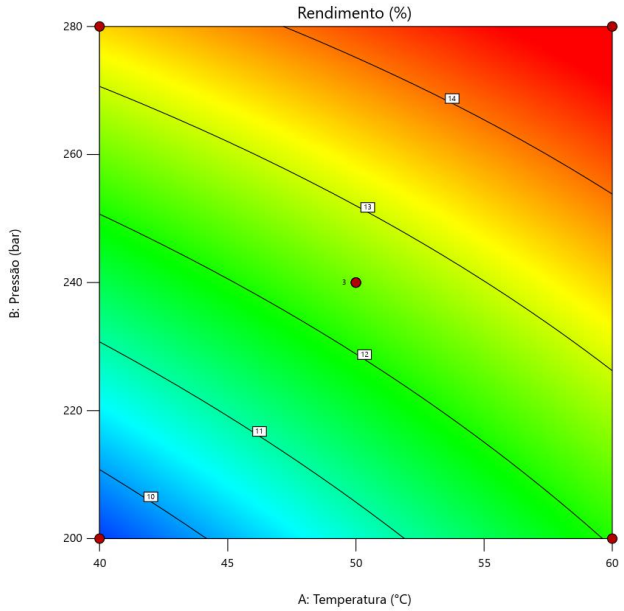
A visualização da influência de pressão e temperatura sobre o rendimento de extração pode ser observada através do gráfico de superfície de resposta do rendimento, apresentado na Figura 29.

Figura 29. Gráfico de superfície de resposta referente ao rendimento da extração de óleo da leiteira em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 mL.min^{-1}.



O gráfico de superfície de resposta (Figura 29) indica que a pressão e temperatura são fatores importantes nos rendimentos de extração do óleo da leiteira. Nota-se que as regiões de maior temperatura (50 a 60°) possuem influência positiva no rendimento de extração, e com o aumento da pressão os rendimentos dos extratos são elevados significativamente, variando de 9,31 a 14,62%. É possível observar que no intervalo de 200 a 220 bar os rendimentos de extração são baixos. Nos intervalos de 240 a 260 bar os rendimentos de extração são elevados, em comparação com as pressões de 200 a 220 bar, e por fim no intervalo de 260 a 280 bar estão os maiores rendimentos de extração de óleo. O mesmo comportamento pode ser visualizado através do gráfico de contorno apresentado na Figura 30.

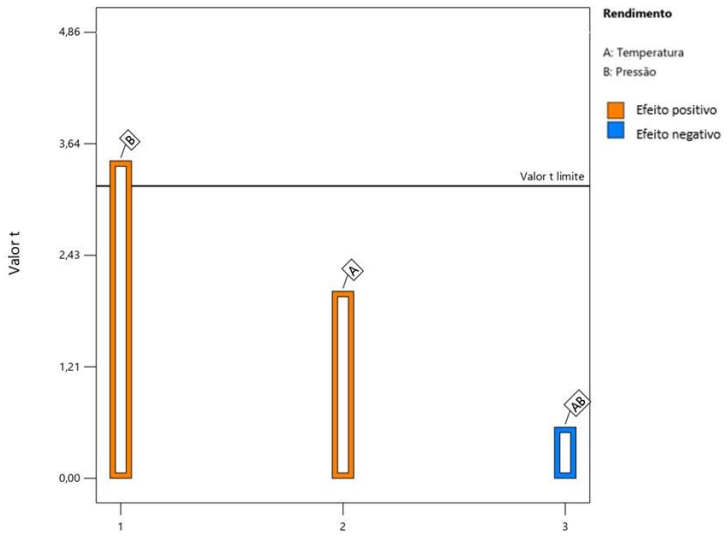
Figura 30. Gráfico de contorno referente ao rendimento da extração de óleo da leiteira em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 mL.min^{-1}.



É possível notar que com o aumento da pressão o percentual de rendimento é elevado, mesmo em baixas temperaturas, porém nas regiões de maiores pressões (260 a 280 bar) o aumento da temperatura possui um efeito positivo ao processo de extração, ou seja, há um aumento no rendimento de extração. Nas regiões de menores pressão o rendimento de extração diminui em regiões de baixas temperaturas.

A análise estatística dos resultados, conforme é apresentado no gráfico de Pareto (Figura 31), indicou que as duas variáveis, temperatura e pressão foram significativas, ou seja, tiveram efeitos positivos para o rendimento.

Figura 31. Gráfico de Pareto: Estimativa dos efeitos lineares das variáveis.



Ao analisar a Figura 31, observou-se que a pressão foi o fator de maior influencia nas extrações de óleo da leiteira e houveram diferenças significativas entre as variações de pressão. A temperatura, embora seja de grande importância, quando analisada individualmente, nota-se não foi o fator no qual alterou significativamente os rendimentos das extrações, ou seja, não houveram diferenças significativas entre entre as variações de temperatura.

É possível determinar o rendimento de extração de óleo extraído nas condiçoes experimentais que não foram realizadas em laboratório, porém para realizar o calculo de rendimento é necessário que as condições a serem analisadas estejam dentro do intervalo de variação de pressão (P) e temperatura (T) (200 a 280bar e 40 a 60°C). O rendimento pode ser calculado utilizando a Equação 5.

$$Rendimento = 12{,}48 + 1{,}02 \cdot T + 1{,}73 \cdot P - 0{,}2775 \cdot T \cdot P \qquad (5)$$

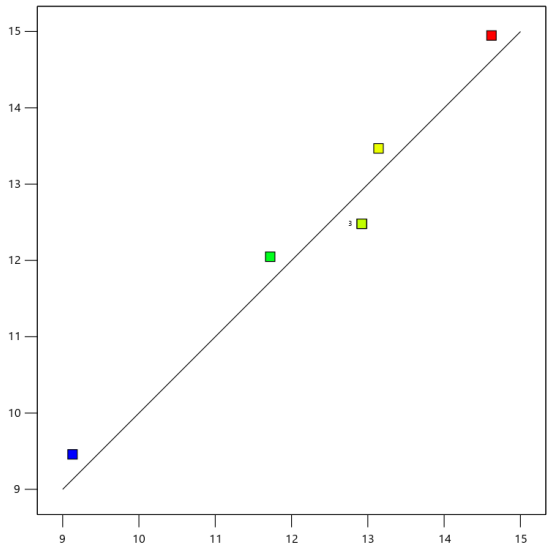
As análises estatísticas realizadas possibilitaram o calculo de rendimento para as demais condições experimentais (P e T). As variações nos rendimentos podem ser verificadas por meio de uma análise estatística, na qual está apresentada na Tabela 14.

Tabela 13. Dados de análise de variância para os extratos obtidos utilizando planejamento fatorial 2^2 para extrações com dióxido de carbono da leiteira.

Termos	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F-valor	p-valor	R^2
Semente de Leiteira						
Modelo	16,39	3	5,46	16,23	0,0233	0,9420
T	4,14	1	4,14	12,30	0,0393	
P	11,94	1	11,94	35,46	0,0095	
T.P	0,3080	1	0,3080	0,9151	0,4093	
Erro Puro	0,00	2	0,00			
Cor Total	17,40	6				
T = Temperatura; P = Pressão.						

O modelo estatístico apresenta um valor P de 0,0233, o que demonstra que o modelo estatístico utilizado é significativo, pois este valor P está abaixo do limite de 5% de tolerância. Os termos T, P e T.P são significativos, pois seus valores P também estão abaido do limite de tolerância. O valor de R^2 demonstra que os experimentos possuem uma precisão de 94,20%. A precisão dos experimentos realizados também podem ser visualizados através do gráfico de predição, no qual é apresentado na Figura 32.

Figura 32. Gráfico de precisão dos experimentos.



O percentual de rendimento de extração de óleo da leiteira, através do método convencional utilizando o Soxhlet está apresentado na Tabela 15. O percentual médio de rendimento de extração utilizando o álcool etílico foi em torno de 8,16% no período de 360 min.

Tabela 14. Comparação experimental do rendimento de extração para a extração de óleo da leiteira utilizando solvente orgânico e CO_2 supercrítico.

Solvente	Tempo (min)	Rendimento (%)
Álcool etílico	360	8,16
CO_2 supercrítico	80	15,9

A extração de óleo utilizando CO_2 supercrítico se mostra eficaz devido a quantidade de extratos obtidos e o tempo em que foi necessário para realizar o processo de extração. Com os resultados da Tabela 15 nota-se que os rendimentos de extração utilizando álcool etílico são relativamente baixos, e se faz necessário um longo período de tempo para realizar a extração de óleo. Portanto acredita-se que a leiteira possua aproximadamente 16% de conteúdo lipídico.

5.5. Grão de Bico

Ao realizar a extração de óleo do grão de bico utilizando CO_2 supercrítico foi possível analisar a porcentagem de rendimento que estão apresentados na Tabela 16 em

cada um dos parâmetros estabelecidos. O percentual de rendimento variou entre 4,70 a 5,57% dentre os parâmetros estabelecidos por um período de 80 minutos.

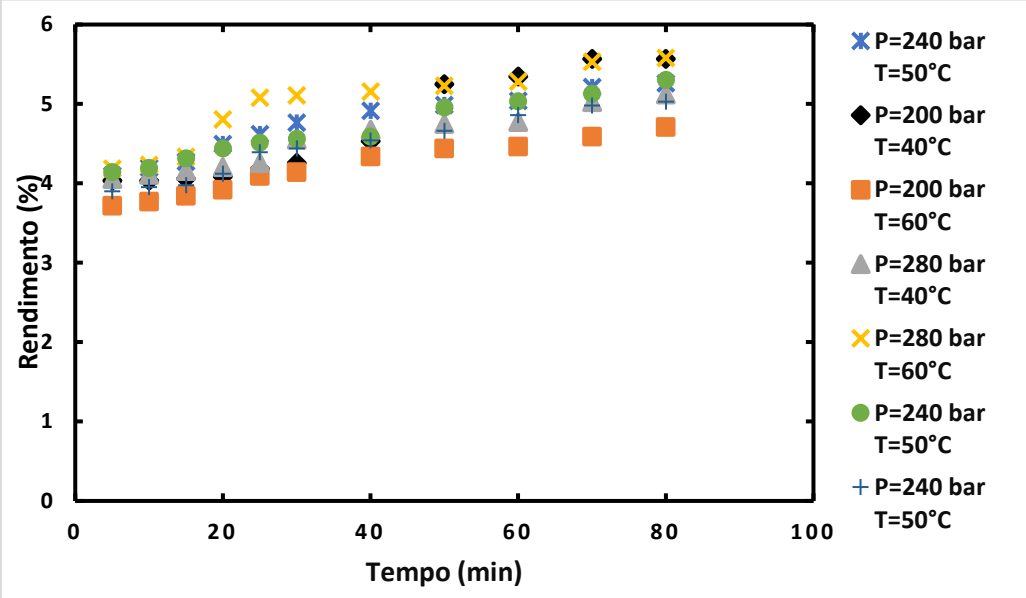
Tabela 15. Condições experimentais e resultados de rendimento de extração para a extração de óleo do grão de bico utilizando CO_2 supercrítico.

Teste	Temperatura	Pressão	Tempo	Rendimento
	(°C)	(bar)	(min)	(%)
1	40	280	80	5,12
2	60	280	80	5,57
3	40	200	80	5,56
4	60	200	80	4,70
5	50	240	80	5,30
6	50	240	80	5,03
7	50	240	80	5,19

Conforme apresentado na Tabela 16, os rendimentos de extração não tiveram variações consideráveis entre sí, ou seja, o CO_2 supercrítico possui o mesmo efeito de sovatação em todos os parâmetros estabelecidos, para a extração de óleo do grão de bico. No entanto teste de maior rendimento realizado foi o teste 2 com pressão e temperatura respectivamente de 280 bar e 60°C, já o teste 3 foi o experimento que apresentou menor taxa extração com pressão e temperatura respectivamente de 200 bar e 60°C, sendo assim, seu rendimento foi o mais baixo.

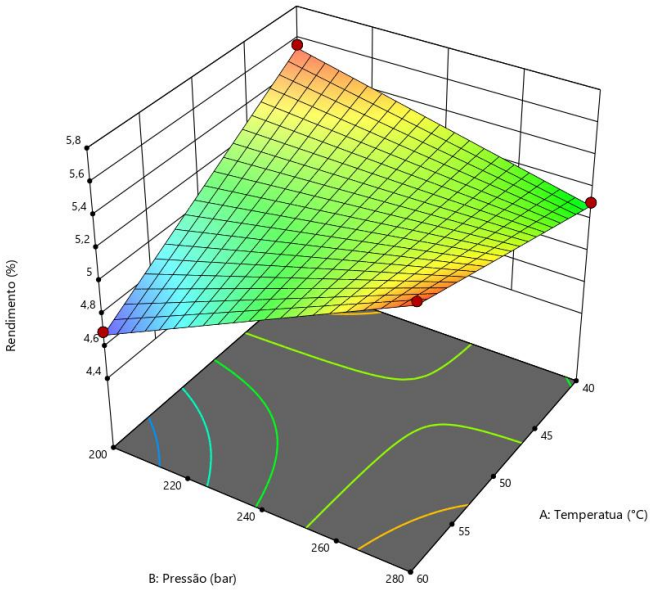
Em comparação aos gráficos cinéticos anteriores, o grão de bico obteve um comportamento diferente, pois apenas uma extração (pressão de 280 bar e temperatura de 60°C) apresentou grandes quantidades de extratos nos primeiros 20 minutos. A extração com pressão de 200 bar e 40°C apresentou um pico de extração após 40 minutos de extração. Os demais extratos não obtiveram grandes variações de rendimento ao longo do período de extração. Verificou-se, ao final dos experimentos, que esse comportamento cinético ocorreu devido ao fato de que o grão de bico possui baixas quantidades de conteúdos lipídicos em seu interior. O comportamento cinético da extração de óleo do grão de bico pode ser analisado através da Figura 33.

Figura 33. Curvas cinéticas experimentais e modeladas para as extrações da semente do grão de bico por CO_2 supercrítico.



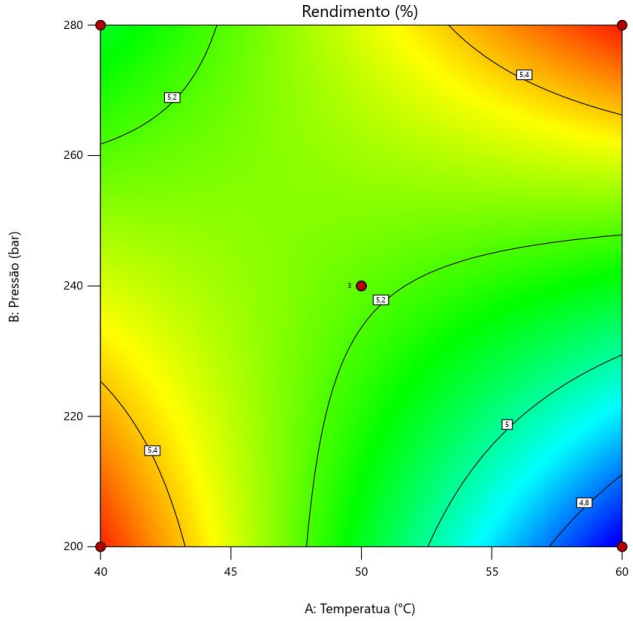
Analisando as extrações com pressões de 240 a 280 bar e temperaturas de 50 e 60°C, os rendimentos de extração são os mais elevados, entretanto não foi possível atingir o platô máximo de extração. A visualização da influência de pressão e temperatura sobre o rendimento de extração, pode ser observada através do gráfico de superfície de resposta do rendimento, conforme é apresentado na Figura 34.

Figura 34. Gráfico de superfície de resposta referente ao rendimento da extração de óleo do grão de bico em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 $mL.min^{-1}$.



O gráfico de superfície de resposta (Figura 34) indica que a pressão e temperatura são fatores importantes nos rendimentos de extração do óleo do grão de bico, nota-se que as regiões extremas possuem diferentes comportamentos. As regiões nas quais estão as maiores pressões e temperaturas (280 bar e 60°C), e as menores pressões e temperaturas (200 bar e 40°C), são as regiões que são influenciadas positivamente em relação ao percentual de extração. A região que possui menor pressão e maior temperatura (200 bar e 60°C), influência negativamente o rendimento de extração. O mesmo comportamento pode ser visualizado através do gráfico de contorno apresentado na Figura 35.

Figura 35. Gráfico de contorno referente ao rendimento da extração de óleo do grão de bico em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 $mL.min^{-1}$.

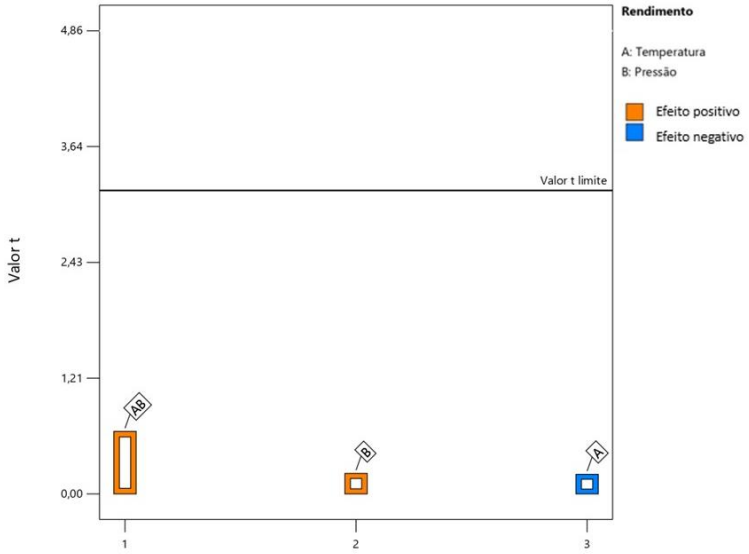


Através do gráfico de contorno (Figura 35) é possível notar que o grão de bico possui comportamento divergente às demais oleaginosas estudadas. Nota-se que as regiões mais significativas, sendo elas com autos e baixos rendimentos, os parâmetros de pressão e temperatura não atuam de forma separada, ou seja, não é possível dizer que a pressão ou a temperatura possui maior influência sobre o rendimento de extratos obtidos, pois ambas estão interligadas. Nota-se que as extremidades são as regiões que possuem o maiores e menores percentuais de rendimento de extração. Tal comportamento ocorre, pois a diferença de rendimento entre os parâmetros de pressão e temperatura são minimas.

Utilizando o gráfico de Pareto, é possível dizer quis são as variáveis afetam positivamente ou negativamente o processo de extração. Ao analisar a Figura 36, observa-

se que a pressão possui efeitos positivos em relação aos rendimentos de extração, e a temperatura possui efeitos negativos, porém, quando analisado de forma interligada a pressão e temperatura possuem efeitos positivos e maior significância em relação aos rendimentos de extração.

Figura 36. Gráfico de Pareto: Estimativa dos efeitos lineares das variáveis.



Ao analisar a Figura 36, observou-se que a pressão em conjunto com a temperatura, foi o fator de maior influencia nas extrações de óleo do grão de bico. A temperatura e pressão analisadas de maneira individual, embora seja de grande importância, não foram os fatores nos quais alteraram significativamente os rendimentos das extrações.

Utilizando a Equação 6 é possível calculas o rendimento de extração para as condições de pressão (P) e temperatura (T) dentro do intervalo de 200 a 280 bar e 40 a 60°C. A analise estatística dos resultados obtidos podem ser obsersavadas a partir da Tabela 17.

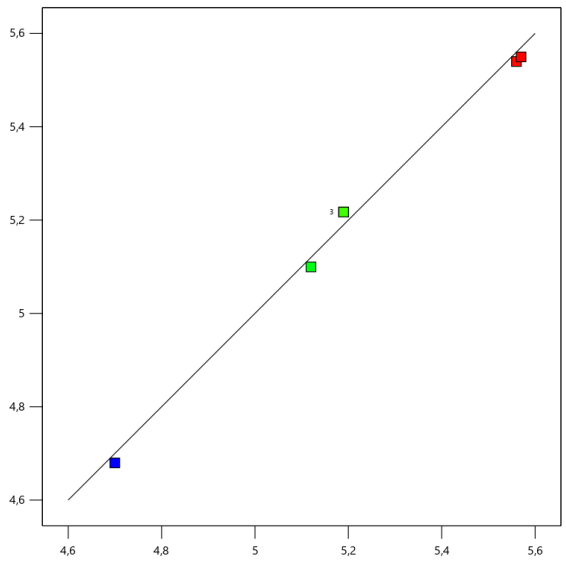
$$Rendimento = 5{,}22 - 0{,}1025 \cdot T + 0{,}1075 \cdot P + 0{,}3275 \cdot T \cdot P \qquad (6)$$

Tabela 16. Dados de análise de variância para os extratos obtidos utilizando planejamento fatorial 2^2 para extrações com dióxido de carbono do grão de bico.

Termos	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F-valor	p-valor	R^2
Semente do Grão de Bico						
Modelo	0,5173	3	0,1724	133,74	0,0011	0,9926
T	0,0420	1	0,0420	32,60	0,0107	
P	0,0462	1	0,0462	35,85	0,0093	
T.P	0,4290	1	0,4290	332,76	0,0004	
Erro Puro	0,00	2	0,00			
Cor Total	0,5211	6				
T = Temperatura; P = Pressão.						

Ao analisar a Tabela 17, observa-se que o valor F é de 133,74, o que demonstra que o modelo estatístico é significativo, pois seu valor P é de 0,0101 visto que o limite de tolerância para o valor P é de 0,5. Os termos T, P e T.P são significativos para o modelo. O valor de R^2 demonstra que os experimentos possuem 99,26% de precisão. A precisão dos experimentos realizados também podem ser visualizados através do gráfico de predição, no qual é apresentado através da Figura 37.

Figura 37. Gráfico de precisão dos experimentos.



Para o grão de bico percentual de rendimento de extração de óleo, através do método convencional utilizando o Soxhlet (Tabela 18), apresenta um percentual médio de rendimento de extração utilizando o álcool etílico foi em torno de 6,97% no período de 360 minutos.

Tabela 17 Comparação experimental do rendimento de extração para a extração de óleo do grão de bico utilizando solvente orgânico e CO_2 supercrítico.

Solvente	Tempo	Rendimento
	(min)	(%)
Álcool etílico	360	6,97
CO_2 supercrítico	80	5,57

Em comparação às matrizes vegetais analisadas anteriormente, a extração utilizando álcool etílico como solvente orgânico, apresentou um maior percentual de rendimento dos extratos, em relação ao método supercrítico, porém a diferença no conteúdo lipídico final obtido entre os métodos de extração, não possuem grandes diferenças, sendo assim, o método de extração supercrítica se mostra mais eficaz do que o método convencional para a extração de óleo do grão de bico, devido a seu baixo tempo de duração de extração.

5.6. Gérmem de Trigo

Ao realizar a extração de óleo da leiteira utilizando CO_2 supercrítico foi possível analisar a porcentagem de rendimento que estão apresentados na Tabela 19 em cada um dos parâmetros estabelecidos. O percentual de rendimento variou entre 6,08 a 6,64% dentre os parâmetros estabelecidos por um período de 80 minutos.

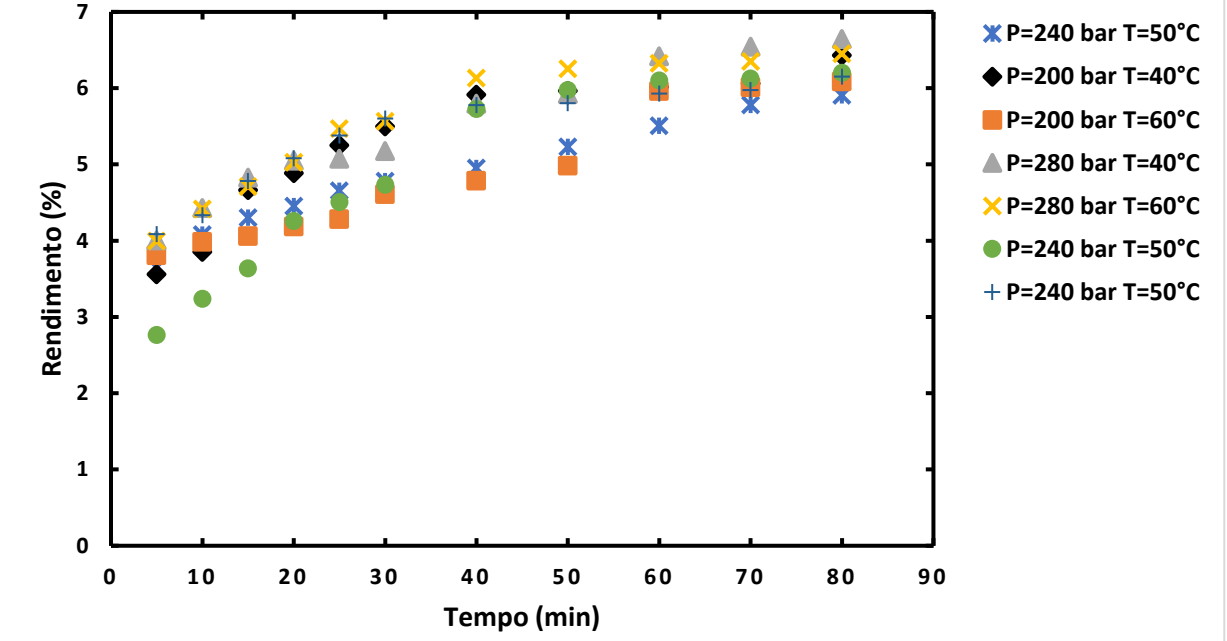
Tabela 18. Condições experimentais e resultados de rendimento de extração para a extração de óleo do gérmem de trigo utilizando CO_2 supercrítico.

Teste	Temperatura	Pressão	Tempo	Rendimento
	(°C)	(bar)	(min)	(%)
1	40	280	80	6,64
2	60	280	80	6,45
3	40	200	80	6,43
4	60	200	80	6,08
5	50	240	80	5,90
6	50	240	80	6,20
7	50	240	80	6,15

Assim como no grão de bico, as extrações de óleo do gérmem de trigo não obtiveram diferenças significativas em seus extratos finais. Porém dentre os parâmetros de pressão e temperatura o teste que obteve o maior rendimento de extração foi o teste 1 com. Já o teste 4 foi o experimento que apresentou menor taxa extração.

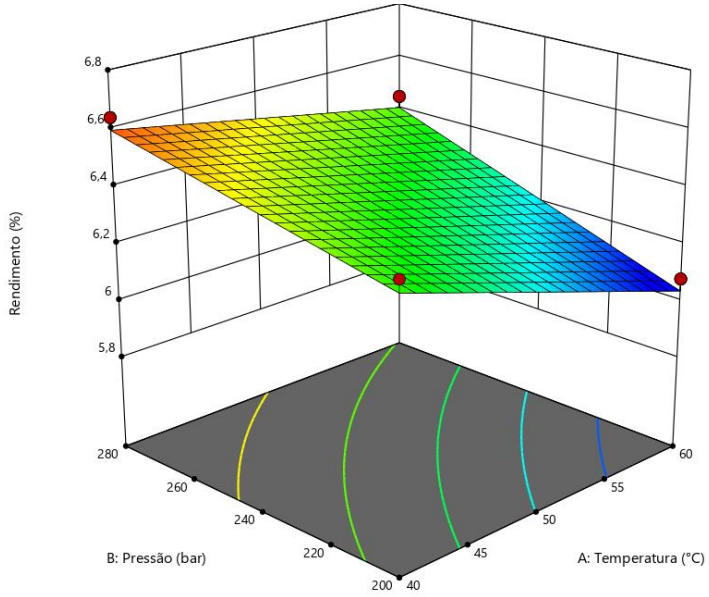
A maior parte dos extratos foram obtidos nos primeiros 35 minutos. Após esse período, a quantidade de óleo extraído diminui significativamente. A partir da Figura 38 verifica-se que houve uma mudança na inclinação das curvas cinéticas de extração a partir dos 40 minutos. O experimento com pressão de 200 bar e temperatura de 60°C possui um comportamento diferente dos demais, pois a partir dos 50 minutos de extração há um aumento no rendimento da coleta dos extratos. Já o experimento com pressão de 200 bar e temperatura de 60°C possui um aumento no percentual de rendimento, a partir dos 80 minutos. Aos 60 minutos nota-se que há um aumento no percentual de extração para o experimento com pressão de 280 bar e temperatura de 40°C.

Figura 38. Curvas cinéticas experimentais e modeladas para as extrações da semente do Gérmem de Trigo por CO_2 supercrítico.



Assim como o grão de bico nota-se que as curvas cinéticas do gérmem de trigo estão muito próximas, porém em nenhum dos experimentos foi possível atingir o platô máximo de extração pelo período de 80 minutos. A visualização da influencia de pressão e temperatura sobre o rendimento de extração, pode ser observada através do gráfico de superfície de resposta do rendimento, conforme é apresentado na Figura 39.

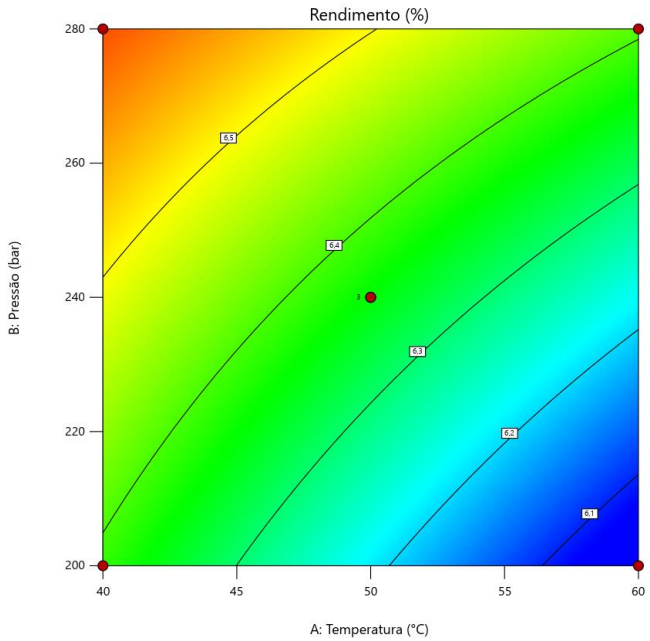
Figura 39. Gráfico de superfície de resposta referente ao rendimento da extração de óleo do gérmem de trigo em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 mL.min^{-1}.



O gráfico de superfície de resposta (Figura 39) indica que a pressão e temperatura são fatores importantes nos rendimentos de extração do óleo do gérmem de trigo, nota-se que as regiões de temperatura acima de 45°C tem influência negativa no rendimento de extração, porém com o aumento da pressão o efeito diminui. É possível observar que no intervalo das menores pressões (200 a 220 bar) os rendimentos de extração são baixos. No intervalo das maiores pressões (260 a 280 bar) estão os maiores rendimentos de extração de óleo.

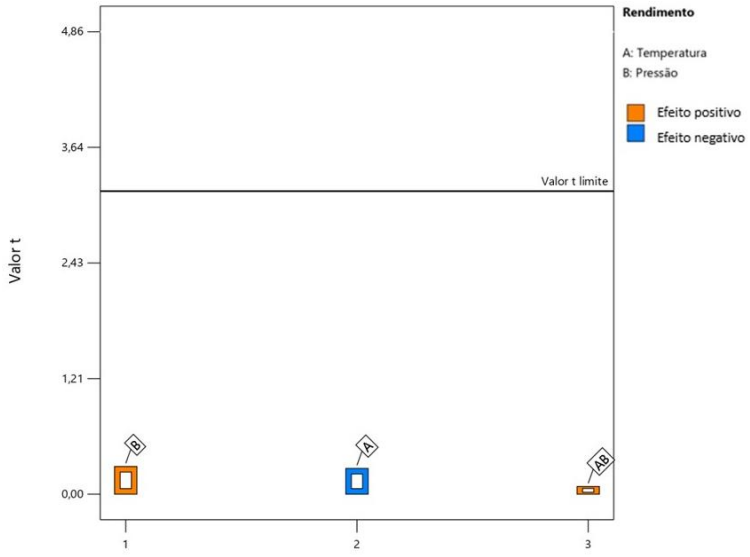
Leva-se em conta que os rendimentos de extração não possuem diferenças significativas, porém a partir desta análise é possível dizer qual o comportamento do gérmem de trigo quando submetido ao CO_2 supercrítico em diferentes pressões e temperaturas. O mesmo comportamento pode ser visualizado através do gráfico de contorno apresentado na Figura 40.

Figura 40. Gráfico de contorno referente ao rendimento da extração de óleo do gérmem de trigo em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 $mL.min^{-1}$.



Nota-se que o aumento da pressão o percentual de rendimento é elevado, porém com o aumento da temperatura o rendimento torna-se menor, principalmente nas regiões de baixas pressões, porém, nas regiões em que as temperaturas são mais baixas, o rendimento se torna maior, mesmo com a pressão não sendo elevada. A Figura 41 apresenta a significância e o impacto que os parâmetros de pressão e temperatura tiveram sob os extratos de óleo.

Figura 41. Gráfico de Pareto: Estimativa dos efeitos lineares das variáveis.



Ao analisar a Figura 41, percebe-se que a pressão possui efeito positivo sobre o rendimento de extração, porém sua variação não possui diferença significativa para os extratos obtidos. A temperatura foi um fator que afetou o processo de extração negativamente, más, assim como a pressão, não possui diferenças significativas em sua variação para os experimentos.

Afim de calcular o rendimento de extratos dentro do intervalo de pressão (P) e temperatura (T) estabelecidos na Tabela X, é utilizado a Equação 7, na qual foi obtida através das análises estatísticas. A Tabela 20 apresenta os resultados obtidos da análise estatística, mostrando a confiabilidade dos experimentos realizados.

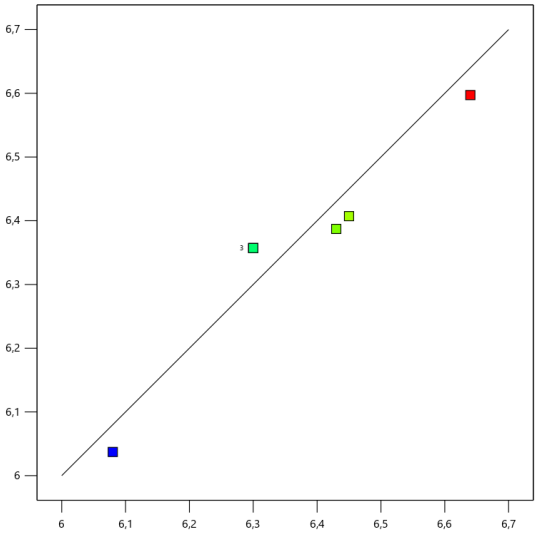
$$Rendimento = 6{,}36 - 0{,}1350 \cdot T + 0{,}1450 \cdot P + 0{,}0400 \cdot T \cdot P \qquad (7)$$

Tabela 19. Dados de análise de variância para os extratos obtidos utilizando planejamento fatorial 2^2 para extrações com dióxido de carbono do gérmem de trigo.

Termos	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F-valor	p-valor	R^2
Semente do Grão de Bico						
Modelo	0,1634	3	0,0545	9,53	0,0482	0,9050
T	0,0729	1	0,0729	12,76	0,0375	
P	0,0841	1	0,0841	14,72	0,0312	
T.P	0,0064	1	0,0064	1,12	0,3676	
Erro Puro	0,00	2	0,00			
Cor Total	0,1850	6				
T = Temperatura; P = Pressão.						

O modelo estatístico utilizado é significativo, pois seu valor P (0,0482) está dentro do limite de significância permitido (P = 0,05), portanto os termos T e P são significativos para o modelo. Os valores P que estão acima de 0,1 indica que o modelo não é significativo, portanto o termo T.P não é significativo para o modelo. O valor de R^2 também demonstra que os experimentos possuem uma precisão de 90,50%. A precisão dos experimentos realizados também podem ser visualizados através do gráfico de predição, no qual é apresentado na Figura 42.

Figura 42. Gráfico de precisão dos experimentos.



O percentual de rendimento de extração de óleo do gérmem de trigo, através do método convencional utilizando o Soxhlet está apresentado na Tabela 21. Seu percentual médio de rendimento de extração utilizando o álcool etílico foi em torno de 0,95% no período de 360 minutos.

Tabela 20. Comparação experimental do rendimento de extração para a extração de óleo do gérmemd de trigo utilizando solvente orgânico e CO_2 supercrítico..

Solvente	Tempo	Rendimento
	(min)	(%)
Álcool etílico	360	0,95
CO_2 supercrítico	80	6,64

Quando comparado, na Tabela 19 nota-se que os rendimentos dos extratos obtidos não obtiveram variações significativas entres os parâmetros estabelecidos, porém ao analisar a Tabela 21 percebe-se que há uma grande diferença entre os rendimentos de extração, pois utilizando álcool etílico foi possível extrair apenas 0,95% de conteúdo lipídico do gérmem de trigo, enquanto a utilização de CO_2 supercritico apresenta rendimentos de extração em torno de 6,64%.

5.7. Bacupari

Ao realizar a extração de óleo do bacupari utilizando CO_2 supercrítico foi possível analisar a porcentagem de rendimento que estão apresentados na Tabela 22 em cada um

dos parâmetros estabelecidos. O percentual de rendimento variou entre 11,19 a 13,65% dentre os parâmetros estabelecidos pelo período de 80 minutos.

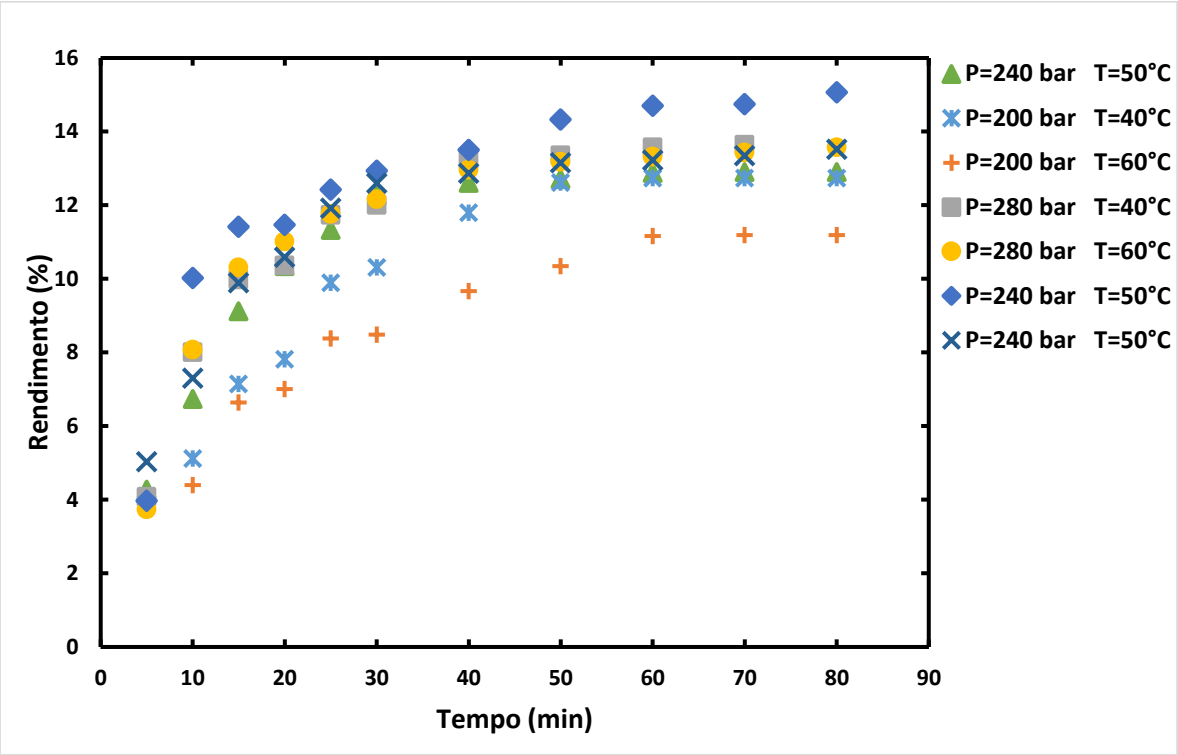
Tabela 21. Condições experimentais e resultados de rendimento de extração para a extração de óleo do bacupari utilizando CO_2 supercrítico.

Teste	Temperatura	Pressão	Tempo	Rendimento
	(°C)	(bar)	(min)	(%)
1	40	280	70	13,65
2	60	280	80	13,58
3	40	200	80	12,74
4	60	200	80	11,19
5	50	240	80	12,91
6	50	240	80	15,07
7	50	240	80	13,52

O teste de maior rendimento realizado foi o teste 6. Já o teste 4 foi o experimento que apresentou menor taxa extração. O teste 1 foi realizado pelo período de 70 minutos, devido as limitações do aparato experimental. Com base na Tabela 22 houve uma variação de 3,88% de rendimento da obtenção dos extratos em relação ao teste 4 com o teste 1, ou seja, não houveram grandes variações nos extratos obtidos.

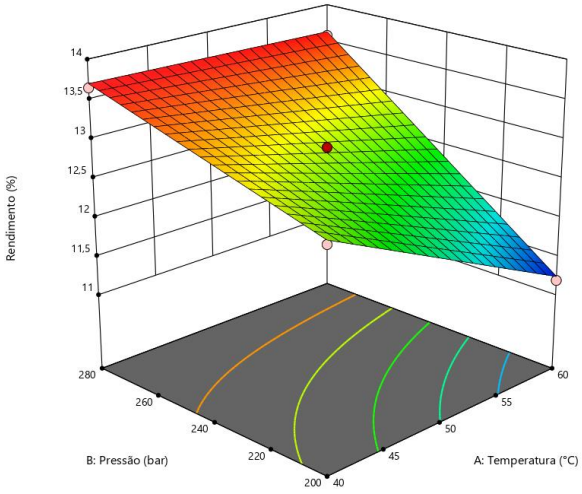
A maior parte dos extratos foram obtidos nos primeiros 30 minutos. Após esse período, a quantidade de óleo extraído é diminuído significativamente. A partir da Figura 43 verifica-se que houve uma mudança na inclinação das curvas cinéticas de extração a partir dos 40 minutos. Os experimentos com as maiores pressões (240 a 280 bar) obtiveram um crescimento elevado do rendimento, em um pequeno intervalo de tepo, já os experimento com a menor pressão (200 bar) obtiveram rendimentos inferiores aos de maior pressão, nota-se que para os experimentos a baixa pressão e baixa temperatura, o percentual de rendimento é elevado, quando comparado com o rendimento do experimento de baixa pressão e alta temperatura.

Figura 43. Curvas cinéticas experimentais e modeladas para as extrações da semente do bacupari por CO_2 supercrítico.



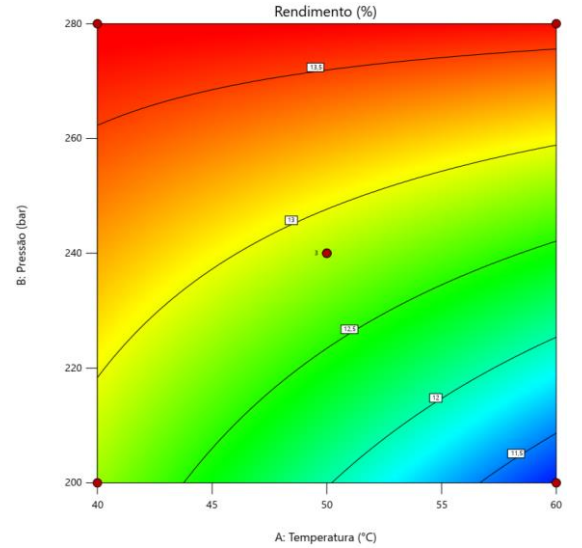
O comportamento cinético do experimento com pressão de 200 bar e temperatura de 60°C possui uma leve diferença em relação aos demais, pois aos 60 minutos de extração ocorre um ligeiro aumento em seu rendimento. Ao final dos experimentos nota-se que os 80 minutos de extração, foram o suficientes para atingir o platô máximo de extração, ou seja, foi possível realizar a extração total do conteúdo lipídico do bacupari. A visualização da influencia de pressão e temperatura sobre o rendimento de extração, pode ser observada através do gráfico de superfície de resposta do rendimento, conforme é apresentado na Figura 44.

Figura 44. Gráfico de superfície de resposta referente ao rendimento da extração de óleo do bacupari em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 mL.min^{-1}.



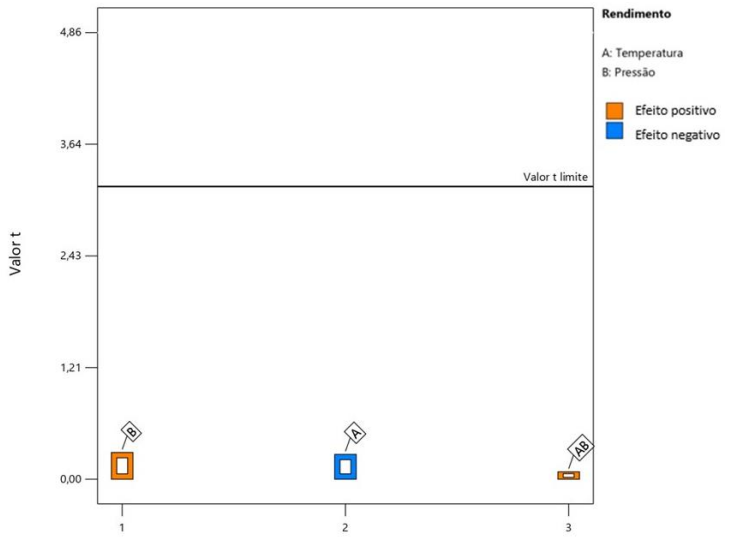
O gráfico de superfície de resposta (Figura 44) indica que a pressão e temperatura são fatores importantes nos rendimentos de extração do óleo do bacupari, nota-se que as regiões de temperatura acima de 55°C tem influência negativa no rendimento de extração nas regiões de pressão de 200 bar, porém com o aumento da pressão o efeito diminui. Observa-se que a partir dos 200 bar ocorre o aumento do rendimento de extração, onde a região de maior rendimento possui 280 bar de pressão e a temperatura varia de 40 a 60°C. O mesmo comportamento pode ser visualizado através do gráfico de contorno apresentado na Figura 45.

Figura 45. Gráfico de contorno referente ao rendimento da extração de óleo do bacupari em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 mL.min^{-1}.



É possível notar que com o aumento da pressão o percentual de rendimento é elevado, porém com o aumento da temperatura o rendimento torna-se menor nas regiões de baixas pressões. As regiões de maior pressão (220 a 280 bar) possuem os rendimentos elevados, independente da temperatura. A análise estatística dos resultados experimentais, possibilitou a utilização do gráfico de Pareto (Figura 46) para visualizar se houram ou não diferenças significativas entres os parâmetros de temperatura e pressão estabelecidos.

Figura 46. Gráfico de Pareto: Estimativa dos efeitos lineares das variáveis.



A Figura 46 mostra que a pressão obteve um efeito positivo no processo de extração, porém não houve diferenças significativas entre os parâmetros utilizados. A temperatura causou um efeito negativo para o processo, entretanto, assim como a pressão não houveram diferenças significativas entre o intervalo de 40 a 60°C.

Assim como as demais matrizes vegetais estudadas, é possível calcular o rendimento de extração para os parâmetros que não foram testados em laboratório, porém é necessário que o calculo de rendimento esteja entre o intervalo das condições de temperatura e pressão estabelecidas nos experimentos. Utilizando a Equação 8 é possível calcular o rendimento de extração. A partir da Tabela 23 verfica-se os resultados da análise estatística.

$$Rendimento = 12{,}84 - 0{,}4050 \cdot T + 0{,}8250 \cdot P + 0{,}3700 \cdot T \cdot P \qquad (8)$$

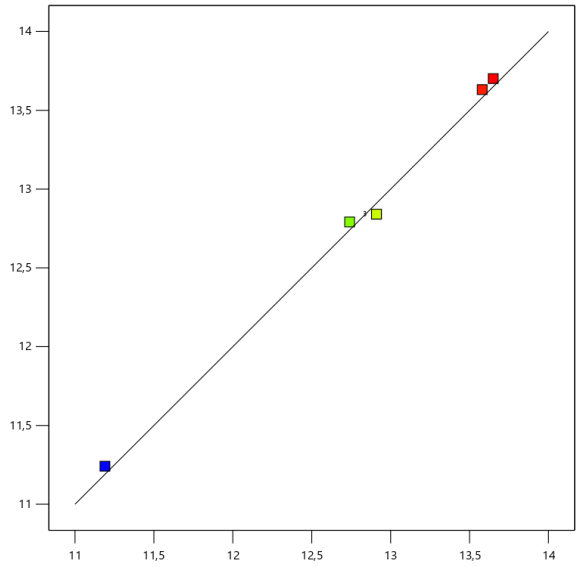
Tabela 22. Dados de análise de variância para os extratos obtidos utilizando planejamento fatorial 2^2 para extrações com dióxido de carbono do Bacupari.

Termos	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F-valor	p-valor	R^2
Semente do Bacupari						
Modelo	3,93	3	1,31	159,05	0,0008	0,9938
T	0,6561	1	0,6561	79,73	0,0030	
P	2,72	1	2,72	330,86	0,0004	
T.P	0,5476	1	0,5476	66,55	0,0039	
Erro Puro	0,00	2	0,00			
Cor Total	3,95	6				

T = Temperatura; P = Pressão.

O modelo estatístico é significante, pois seu valor P é de 0,0008, o que significa que está dentro da tolerância permitida, os termos T, P e T.P também são significativos para o modelo, pois seus valores P são respectivamente de 0,0030, 0,0004 e 0,0039. O valor de R^2 demonstra que os experimentos possuem uma precisão de 99,38%, na qual pode ser visualizada na Figura 47.

Figura 47. Gráfico de precisão dos experimentos.



Assim como os demais experimentos, a Tabela 24 apresenta o rendimento de extração utilizando o método convencional. Foi obtido um percentual médio de rendimento de extração utilizando o álcool etílico como solvente orgânico aproximadamente de 17,46% no período de 360 min.

Tabela 23. Comparação experimental do rendimento de extração para a extração de óleo do bacupari utilizando solvente orgânico e CO_2 supercrítico.

Solvente	Tempo	Rendimento
	(min)	(%)
Álcool etílico	360	17,46
CO_2 supercrítico	80	15,07

Ao comparar a extração convencional (Soxhlet) com a extração supercrítica, nota-se que houveram diferenças no percentual de rendimento, assim como o grão de bico para o bacupari a utilização de álcool etílico foi eficaz para a realização de extração dos conteúdos lipídicos, porém a quantidade de extratos obtidos a partir da utilização de solventes orgânicos não obtiveram diferenças significativas em relação aos extratos obtidos a partir de CO_2 supercrítico. Para o método convencional extrair uma quantidade superior de conteúdo lipido do bacupari, é necessário um longo período de tempo.

5.8. Sansão do Campo

Ao realizar a extração de óleo do sansão do campo utilizando CO_2 supercrítico foi possível analisar a porcentagem de rendimento que estão apresentados na Tabela 5 em cada um dos parâmetros estabelecidos. O percentual de rendimento variou entre 3,97 a 4,15% dentre os parâmetros estabelecidos por um período de 80 minutos.

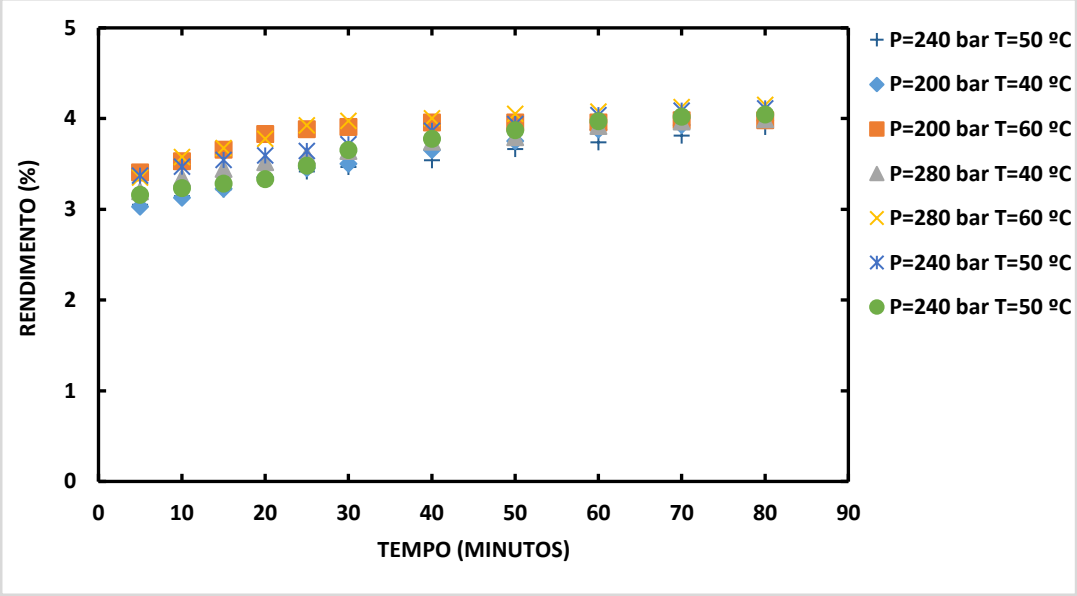
Tabela 24. Condições experimentais e resultados de rendimento de extração para a extração de óleo do sansão do campo utilizando CO_2 supercrítico.

Teste	Temperatura	Pressão	Tempo	Rendimento
	(°C)	(bar)	(min)	(%)
1	40	280	80	3,99
2	60	280	80	4,15
3	40	200	80	3,97
4	60	200	80	3,97
5	50	240	80	4,01
6	50	240	80	4,04
7	50	240	80	3,90

O sansão do campo não apresentou diferenças significativas entre os testes realizados. Nota-se que os rendimentos de extração não sofrem alterações nas diferentes condições de pressão e temperatura, portanto não se faz necessário a utilização de pressões maiores que 200 bar e temperaturas de 40°C para realizar a extração de óleo do sansão do campo. A variação entre do rendimento entre os experimentos foi de aproximadamente 0,18%.

Utilizando a curva cinética de extração, é possível observar que em todos os parâmetros não houveram diferenças significativas de extração ao longo do tempo, nota-se que em todos os experimento a inclinação das curvas cinéticas mantiveram-se próximas. A maior parte dos extratos foram obtidos nos primeiros 5 minutos. Após esse período, a quantidade de óleo extraído é diminuído significativamente. Após 50 minutos de extração, a quantidade de conteúdo lipídico do sansão do campo tornam-se próximas em quase todas as condições de pressão e temperatura. Tal comportamento pode ser observado através do gráfico de curvas cinéticas (Figura 48).

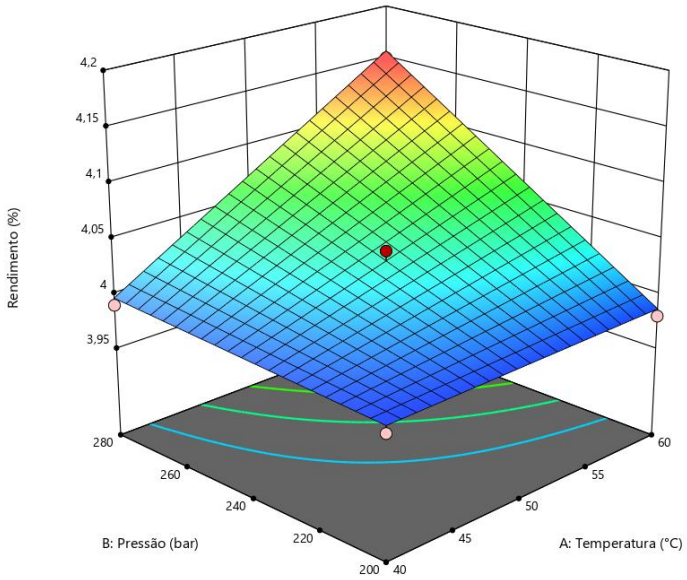
Figura 48. Curvas cinéticas experimentais e modeladas para as extrações da semente do sansão do campo por CO_2 supercrítico.



Ao final dos experimentos nota-se que a partir dos 70 minutos de extração, os extratos atingiram o platô máximo de extração, desta maneira pode-se afirmar que os 80 minutos foram o suficientes para atingir os três estágios da extração, ou seja, foi possível realizar a extração total do conteúdo lipídico do sansão do campo. A visualização da influência de pressão e temperatura sobre o rendimento de extração, pode ser observada

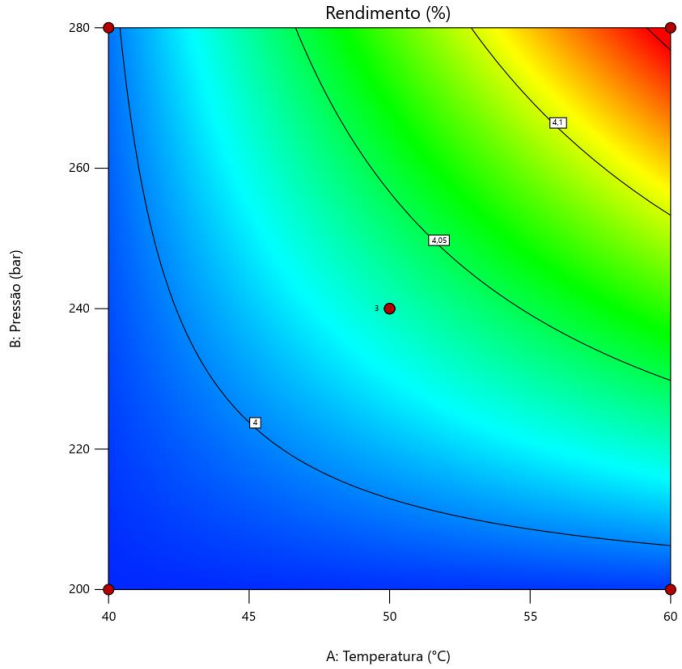
através do gráfico de superfície de resposta do rendimento, conforme é apresentado na Figura 49.

Figura 49. Gráfico de superfície de resposta referente ao rendimento da extração de óleo do sansão do campo em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 mL.min^{-1}.



O gráfico de superfície de resposta (Figura 49) indica que a pressão e temperatura são fatores importantes nos rendimentos de extração do óleo do sansão do campo. Nota-se que a região com temperatura e pressão elevada (60°C e 280 bar) possui influência positiva sobre rendimento de extração. As demais regiões possuem baixo índice de rendimento dos extratos. Isso deve-se ao fato de o sansão do campo necessita de grandes quantidades de calor para que seus póros estejam expostos, e grandes quantidades pressão para que as moléculas estejam mais próximas umas das outras, devido a baixa quantidade de óleo presente no material oleoginoso. O mesmo comportamento pode ser visualizado através do gráfico de contorno apresentado na Figura 50.

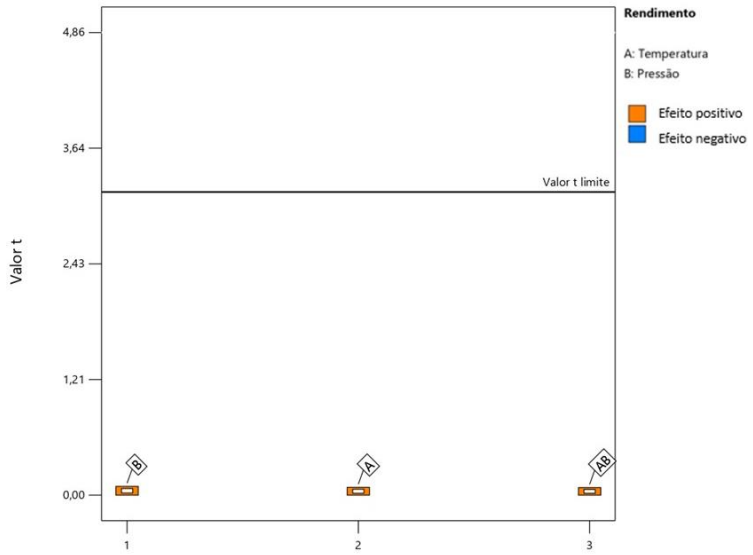
Figura 50. Gráfico de contorno referente ao rendimento da extração de óleo do sansão do campo em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 $mL.min^{-1}$.



Através do gráfico de superfície (Figura 50) é possível observar que, os fatores de pressão e temperatura possuem grande significância quando aplicados em seus máximos valores, pois as combinações com as menores pressões e alta temperatura, ou alta pressão e baixa temperatura ou até mesmo baixa pressão e baixa temperatura, possuem os menores índices de rendimento.

Na análise estatística dos resultados experimentais é possível visualizar a influência das condições de pressão e temperatura sobre os rendimentos de extração obtidos. É possível visualizar tal comportamento através do gráfico de Pareto apresentado na Figura 51.

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



Nota-se através do gráfico de Pareto (Figura 51) que a variação da pressão, temperatura e até mesmo a junção de ambas, não possui influências significativas e efeitos negativos sobre o rendimento de extração, visto que o rendimento de cada experimento está próximo um do outro, não obtendo grandes variações em seus extratos finais.

Assim como as demais matrizes vegetais citadas acima, para calcular o rendimento dos extratos de óleo do sansão do campo, se faz necessário a utilização da Equação 9. A Tabela 26 apresenta os resultados da análise estatística realizada.

$$Rendimento = 4{,}03 + 0{,}0407 \cdot T + 0{,}0458 \cdot P + 0{,}0393 \cdot T \cdot P \qquad (9)$$

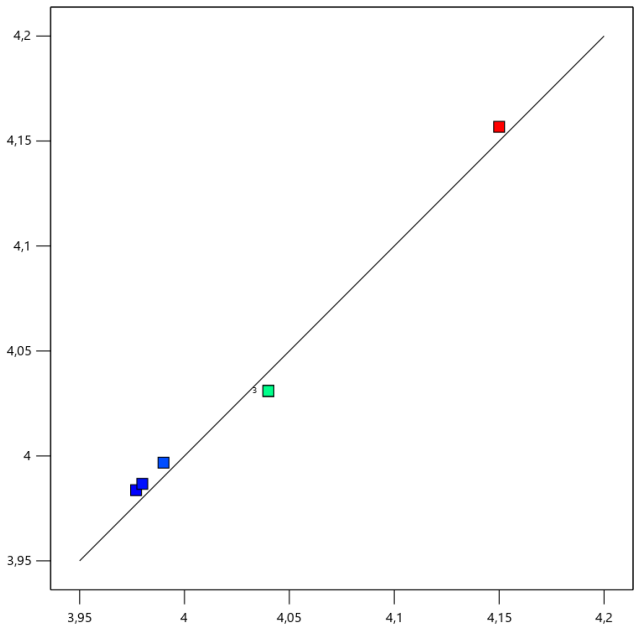
Tabela 25. Dados de análise de variância para os extratos obtidos utilizando planejamento fatorial 2² para extrações com dióxido de carbono do sansão do campo.

Termos	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F-valor	p-valor	R^2
Semente do Sansão do Campo						
Modelo	0,0212	3	0,0071	49,53	0,0047	0,9802
T	0,0066	1	0,0066	46,56	0,0064	
P	0,0084	1	0,0084	58,82	0,0046	
T.P	0,0062	1	0,0062	43,20	0,0072	
Erro Puro	0,0000	2	0,0000			
Cor Total	0,0216	6				
T = Temperatura; P = Pressão.						

Ao observar a Tabela 26, nota-se que o modelo estatístico utilizado é significativo, devido a seu baixo valor de p, portanto os termos T, P e T.P são significativos para o

modelo. O valor de R^2 também demonstra que os experimentos possuem uma precisão de 98,02%. A precisão dos experimentos realizados também podem ser visualizados através do gráfico de predição, no qual é apresentado na Figura 52.

Figura 52. Gráfico de precisão dos experimentos.



Na Tabela 27 visualiza-se o percentual de rendimento dos extratos de óleo do sansão do campo, através do método convencional utilizando álcool etílico como solvente orgânico. O rendimento de extração foi aproximadamente 2,16% no período de 360 minutos (6 horas).

Tabela 26. Comparação experimental do rendimento de extração para a extração de óleo do sansão do campo utilizando solvente orgânico e CO_2 supercrítico..

Solvente	Tempo	Rendimento
	(min)	(%)
Álcool etílico	360	2,16
CO_2 supercrítico	80	4,15

O método de extração supercrito, mostrou-se mais eficaz do que o método de extração convencional utilizando álcool etílico para realizar os extratos de óleo do sansão do campo. Além da quantidade de extratos inferiores obtidos através do método de extração convencional, sua duração de extração de óleo é maior do que a duração de extração utilizando CO_2 supercrítico.

5.9. Discussões Gerais

De maneira análoga, a pressão e temperatura são fatores de grande importância para a extração de conteúdo lipídico de matrizes vegetais utilizando CO_2 supercrítico. A pressão possui um papel fundamental para a coleta de extratos, sendo que em todos os casos a pressão afetou positivamente cada um dos experimentos, porém, em alguns casos (sansão do campo, bacupari, gérmem de trigo, jiló e grão de bico) mesmo afetando positivamente o processo de extração, a pressão não apresentou grande significância para o rendimento final dos extratos, mostrando que não se faz necessário a utilização das maiores pressões para se obter o conteúdo lipídico das matrizes. Observou-se que para algumas matrizes (leiteira, quiabo e munguba) a pressão apresentou grande importância afim de se atingir altos índices de rendimento de extração.

A temperatura foi o fator no qual não apresentou efeitos positivos e negativos para as matrizes vegetais utilizadas, pois grandes quantidades de calor podem causar a degradação do conteúdo lipídico, e baixas quantidades de calor podem não possuir poder calorífico suficiente para realizar a abertura dos poros dos materiais. O parâmetro temperatura apresentou efeitos positivos para os extratos do quiabo, leiteira, grão de bico e para o sansão do campo. A temperatura também apresentou efeitos negativos para os extratos da munguba, gérmem de trigo, jiló, e para o bacupari.

Nota-se que os rendimentos de extração para cada um dos experimentos realizados utilizando o sansão do campo não houveram grandes variações dos extratos coletados, pois para o sansão do campo houve apenas 0,18% de variação entre os experimentos. O mesmo argumento é valido para o gérmem de trigo que obteve variação de 0,56% entre os experimentos realizados. Por fim, o mesmo fato pode ser observado para o grão de bico, que obteve uma variação de 0,87% no rendimento dos extratos coletados. Isso deve-se ao fato de que essas matrizes vegetais (sansão do campo, gérmem de trigo e grão de bico) possuem baixas quantidades de material lipídico.

Ao comparar o método de extração convencional (Soxhlet) com o método de extração supercrítica, nota-se que existe uma diferença no percentual de rendimento dos materiais utilizados para extração. A utilização de álcool etílico como solvente se faz eficaz apenas para a extração dos conteúdos lipídicos do bacupari e o grão de bico. Para a extração de óleo do sansão do campo, quiabo, gérmem de trigo, leiteira e munguba a utilização de álcool etílico não se faz eficaz. A utilização de álcool etílico para o jiló obteve resultados semelhantes à extração supercrítica.

6. Conclusão

A extração supercrítica mostra-se eficaz para todas as matrizes vegetais estudadas (grão de bico, munguba, leiteira, gérmem de trigo, bacupari, jiló, quiabo e sansão do campo). Além do rendimento de extração, outro fator que se destaca no método de extração supercrítica é o tempo necessário de extração ser muito baixo quando comparado ao método convencional (Utilização de álcool etílico como solvente Orgânico).

A pressão foi o fator de maior importância para o processo de extração supercrítica, pois em todos os experimentos a pressão afetou positivamente o rendimento dos extratos obtidos. Os maiores índices de rendimentos ocorreram a partir de 240 a 280 bar de pressão

A temperatura foi o fator no qual apresentou efeitos positivos apenas em alguns casos, porém não foi o fator de maior significância para o rendimento de extração.

As análises estatísticas mostraram que os experimentos realizados são validos, pois o valor de R^2 para todas as extrações foram superiores a 91%, e todos os valores p estavam abaixo dos 5% de tolerância permitida.

7. Referências Bibliográficas

[1] N. R. Putra *et al.*, "Diffusivity optimization of supercritical carbon dioxide extraction with co-solvent-ethanol from peanut skin Supercritial extract of Momordica charantia View project cancer project View project Diffusivity optimization of supercritical carbon dioxide extraction with co-solvent-ethanol from peanut skin", 2018. [Online]. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/326683015

[2] N. H. Arsad, M. A. C. Yunus, e Z. Idham, "Optimization and effect of supercritical carbon dioxide extraction conditions on global oil yield and eugenol from piper betle leaves", 2017.

[3] A. P. Rodrigues e G. M. Pastore, "A review of the nutritional composition and current applications of monguba (Pachira aquatica Aubl.) plant", *Journal of Food Composition and Analysis*, vol. 99. Academic Press Inc., 1º de junho de 2021. doi: 10.1016/j.jfca.2021.103878.

[4] N. Jorge e D. Maria Moreno Luzia, "Caracterização do óleo das sementes de Pachira aquatica Aublet para aproveitamento alimentar", 2012.

[5] M. Sônia, "Biscoitos de castanhas de Munguba (falso cacau)", *https://mariamestrecuca.wordpress.com/tag/munguba-receitas/*.

[6] A. P. Rodrigues, G. A. Pereira, P. H. F. Tomé, H. S. Arruda, M. N. Eberlin, e G. M. Pastore, "Chemical Composition and Antioxidant Activity of Monguba (Pachira aquatica) Seeds", *Food Research International*, vol. 121, p. 880–887, jul. 2019, doi: 10.1016/j.foodres.2019.01.014.

[7] G. Matsuda *et al.*, "Extraction, characterization, and optimization of biodiesel production from Pachira aquatica Aubl", *Research, Society and Development*, vol. 10, nº 17, p. e171101721544, dez. 2021, doi: 10.33448/rsd-v10i17.21544.

[8] L. P. Oliveira *et al.*, "Biofuel production from Pachira aquatic Aubl and Magonia pubescens A St-Hil: Physical-chemical properties of neat vegetable oils, methyl-esters and bio-oils (hydrocarbons)", *Ind Crops Prod*, vol. 127, p. 158–163, jan. 2019, doi: 10.1016/j.indcrop.2018.10.061.

[9] A. V. de Mendonça Júnior, A. M. de Morais Araújo, V. J. Fernandes, N. A. dos Santos, A. G. D. Santos, e A. D. Gondim, "Comparative study of the thermo-catalytic degradation of waste frying and Pachira aquatica Aubl. oil in the presence of Mo/KIT-6: Kinetic and TGA-FTIR", *J Therm Anal Calorim*, vol. 139, nº 1, p. 535–544, jan. 2020, doi: 10.1007/s10973-019-08390-7.

[10] M. Lana Moreira e S. Tavares Aparecida, "50 Hortaliças: como comprar, conservar e consumir", *Embrapa*, 2020, Acessado: 14 de fevereiro de 2023. [Online]. Disponível em: https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/217052/1/CCCC-32-Jilo-2020.pdf

[11] F. Shimira, H. F. Boyaci, Y. Çilesiz, M. A. Nadeem, F. S. Baloch, e H. Taşkin, "Exploring the genetic diversity and population structure of scarlet eggplant germplasm from Rwanda through iPBS-retrotransposon markers", *Mol Biol Rep*, vol. 48, nº 9, p. 6323–6333, set. 2021, doi: 10.1007/s11033-021-06626-0.

[12] “Registries for Evaluating Patient Outcomes: A User’s Guide Second Edition”, 2010. [Online]. Disponível em: www.effectivehealthcare.ahrq.gov.

[13] J. Pinheiro Borges, R. Pereira Borges, R. Freitas Alves, e R. Melo Castro Augusto, *A CULTURA DO JILÓ*. 2015.

[14] B. Alvez, “Quiabo: conheça a origem, os benefícios e 6 receitas com o ingrediente”, *https://revistacasaejardim.globo.com/Casa-e-Comida/Receitas/Ingredientes/noticia/2020/01/quiabo-conheca-origem-os-beneficios-e-6-receitas-com-o-ingrediente.html*, 22 de janeiro de 2020.

[15] R. Akinoso, E. O. Adegoroye, e M. S. Sanusi, “Effects of roasting on physicochemical properties and fatty acids composition of okra seed oil”, *Measurement: Food*, vol. 9, p. 100076, fev. 2023, doi: 10.1016/j.meafoo.2023.100076.

[16] A. Roy, S. L. Shrivastava, e S. M. Mandal, “Functional properties of Okra Abelmoschus esculentus L. (Moench): traditional claims and scientific evidences”, *Plant Science Today*, vol. 1, nº 3, p. 121–130, jul. 2014, doi: 10.14719/pst.2014.1.3.63.

[17] Y. Liu *et al.*, “Okra in Food Field: Nutritional Value, Health Benefits and Effects of Processing Methods on Quality”, *Food Reviews International*, vol. 37, nº 1. Bellwether Publishing, Ltd., p. 67–90, 2021. doi: 10.1080/87559129.2019.1695833.

[18] T. Zhang, J. Xiang, G. Zheng, R. Yan, e X. Min, “Preliminary characterization and anti-hyperglycemic activity of a pectic polysaccharide from okra (Abelmoschus esculentus (L.) Moench)”, *J Funct Foods*, vol. 41, p. 19–24, fev. 2018, doi: 10.1016/j.jff.2017.12.028.

[19] O. Oyelade, B. Ade-Omowaye, e V. Adeomi, “Influence of variety on protein, fat contents and some physical characteristics of okra seeds”. [Online]. Disponível em: www.elsevier.com/locate/jfoodeng

[20] R. Sami, J. Lianzhou, L. Yang, Y. Ma, e J. Jing, “Evaluation of fatty acid and amino acid compositions in okra (abelmoschus esculentus) grown in different geographical locations”, *Biomed Res Int*, vol. 2013, 2013, doi: 10.1155/2013/574283.

[21] T. Balasubramanian e S. Sadasivam, “Changes in starch, oil, protein and amino acids in developing seeds of okra (Abeimoschus esculentus L. Moench)”, 1987.

[22] L. M. Moreira, S. A. Tavares, M. F. Melo, F. F. Santos, e M. J. L. F. Matos, “EMBRAPA - 50 Hortaliças - Como comprar, conservar e consumir”, 2010.

[23] D. Tufaro, A. Bassoli, e C. Cappa, “Okra (Abelmoschus esculentus) Powder Production and Application in Gluten-Free Bread: Effect of Particle Size”, *Food Bioproc Tech*, vol. 15, nº 4, p. 904–914, abr. 2022, doi: 10.1007/s11947-022-02784-6.

[24] S. Akhter, A. K. M. Ruhul Amin, e A. A. Chowdhury, “Organic and Mineral Fertilization-Induced Yield and Seed Quality of Okra (Abelmoschus esculentus L.)”, *Journal of Plant Sciences*, vol. 17, nº 2, p. 102–111, mar. 2022, doi: 10.3923/jps.2022.102.111.

[25] F. Storniolo *et al.*, “Euphorbia heterophylla: um novo caso de resistência ao glifosato no Brasil”.

[26] P. ML, M. MK, e R. SAHAYA MARY, “EFFICACY OF EUPHORBIA HETEROPHYLLA LATEX AGAINST PATHOGENIC BACTERIA AND FUNGI”, *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, p. 141–145, abr. 2020, doi: 10.22159/ajpcr.2020.v13i6.37341.

[27] G. Giacon, “LEITEIRO ou JASMIM do CAMPO ou JASMIM CATA-VENTO”, *https://ciprest.blogspot.com/2019/01/leiteiro-ou-jasmim-do-campo.html*, 24 de janeiro de 2019.

[28] A. A. Fred-Jaiyesimi e K. A. Abo, “Phytochemical and antimicrobial analysis of the crude extract, petroleum ether and chloroform fractions of Euphorbia heterophylla Linn whole plant”, *Pharmacognosy Journal*, vol. 2, nº 16, p. 1–4, nov. 2010, doi: 10.1016/S0975-3575(10)80042-2.

[29] O. James, E. T. Friday, e E. T. Friday, “Phytochemical composition, bioactivity and wound healing potential of Euphorbia heterophylla (Euphorbiaceae) leaf extract Effect of hexane extract of lemon peel on diarrhea View project Effects of quinine on the gastrointestinal tract View project PHYTOCHEMICAL COMPOSITION, BIOACTIVITY AND WOUND HEALING POTENTIAL OF EUPHORBIA HETEROPHYLLA (Euphorbiaceae) LEAF EXTRACT”, 2010. [Online]. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/50590253

[30] O. S.O., A. B. J, e G. S, “Phytochemical Screening, Cytotoxicity, Antioxidant and Antimicrobial Activities of Stem and Leave Extracts of Euphorbia Heterophylla.”, *Journal of Biology and Life Science*, vol. 4, nº 1, set. 2012, doi: 10.5296/jbls.v4i1.2047.

[31] Z. Memariani, N. Gorji, R. Moeini, e M. H. Farzaei, “Traditional uses”, em *Phytonutrients in Food: From Traditional to Rational Usage*, Elsevier, 2019, p. 23–66. doi: 10.1016/B978-0-12-815354-3.00004-6.

[32] S. B. Patil, A. Goyal, S. S. Chitgupekar, S. Kumar, e M. El-Bouhssini, “Sustainable management of chickpea pod borer. A review”, *Agron Sustain Dev*, vol. 37, nº 3, jun. 2017, doi: 10.1007/s13593-017-0428-8.

[33] H. M. G. Carvalho, “ Grão-de-bico BRS Aleppo”, *Embrapa Hortaliças*, 16 de agosto de 2017.

[34] P. Li *et al.*, “Chickpea Extract Ameliorates Metabolic Syndrome Symptoms via Restoring Intestinal Ecology and Metabolic Profile in Type 2 Diabetic Rats”, *Mol Nutr Food Res*, vol. 65, nº 13, jul. 2021, doi: 10.1002/mnfr.202100007.

[35] M. Abbasifard e R. Zareshahi, “Effect of topical chickpea oil (Cicer arietinum L.) on knee osteoarthritis: A randomized double-blind controlled clinical trial”, *Eur J Integr Med*, vol. 35, abr. 2020, doi: 10.1016/j.eujim.2020.101076.

[36] Y. Zhang, X. Huang, X. Zeng, L. Li, e Y. Jiang, “Preparation, functional properties, and nutritional evaluation of chickpea protein concentrate”, *Cereal Chem*, 2022, doi: 10.1002/cche.10608.

[37] L. M. Real Hernandez e E. Gonzalez de Mejia, “Enzymatic Production, Bioactivity, and Bitterness of Chickpea (Cicer arietinum) Peptides”, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, vol. 18, nº 6. Blackwell Publishing Inc., p. 1913–1946, 1º de novembro de 2019. doi: 10.1111/1541-4337.12504.

[38] Z. Weng *et al.*, “A review on processing methods and functions of wheat germ-derived bioactive peptides”, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. Taylor and Francis Ltd., 2021. doi: 10.1080/10408398.2021.2021139.

[39] J. Assef, “Gérmen de trigo: para que serve e benefícios”, *eCycle*.

[40] G. Gaiardo, K. Rossini, T. Letícia Bernardi, e D. Bilibio, “Aproveitamento do subproduto gérmen de trigo no desenvolvimento de produtos alimentícios”, 2016.

[41] J. C. Barros *et al.*, “Healthy beef burgers: Effect of animal fat replacement by algal and wheat germ oil emulsions”, *Meat Sci*, vol. 173, mar. 2021, doi: 10.1016/j.meatsci.2020.108396.

[42] A. M. de Melo, R. C. T. Barbi, B. P. Costa, M. Ikeda, D. Carpiné, e R. H. Ribani, “Valorization of the agro-industrial by-products of bacupari (Garcinia brasiliensis (Mart.)) through production of flour with bioactive properties”, *Food Biosci*, vol. 45, fev. 2022, doi: 10.1016/j.fbio.2021.101343.

[43] K. Caldeira, “Bacupari: o que é, benefícios e como comer”, *Oliberal.com*, 11 de dezembro de 2022.

[44] M. G. Teixeira, M. Carvalho, M. A. Leite, S. Barbosa, P. R. dos Santos filho, e B. R. Santos, “Effect of salicylic acid, 2,4-D and 2i-P on the production of secondary metabolites in garcinia brasiliensis mart. callus”, *Brazilian Archives of Biology and Technology*, vol. 62, 2019, doi: 10.1590/1678-4324-2019170303.

[45] V. Veroneze Junior *et al.*, “Seasonal changes of physiological and biochemical characteristics of Garcinia brasiliensis leaves”, *South African Journal of Botany*, vol. 147, p. 349–358, jul. 2022, doi: 10.1016/j.sajb.2022.01.041.

[46] F. Pareyn Corneel Germain, E. Araújo Lima, e M. Drummond Antônio, “Mimosa caesalpiniifolia: Sabiá”, 2018.

[47] Projeto Verde, “SABIÁ – MIMOSA CAESALPINIIFOLIA”, *Fabaceae, Nativa*, 6 de outubro de 2015.

[48] M. J. Dias Silva, A. M. Simonet, N. C. Silva, A. L. T. Dias, W. Vilegas, e F. A. Macías, “Bioassay-Guided Isolation of Fungistatic Compounds from Mimosa caesalpiniifolia Leaves”, *J Nat Prod*, vol. 82, nº 6, p. 1496–1502, jun. 2019, doi: 10.1021/acs.jnatprod.8b01025.

[49] J. C. G. de Oliveira, M. G. Linhares, L. G. Linhares, L. M. A. Câmara, L. M. Bertini, e L. A. Alves, “Capacidade antioxidante e caracterização fitoquímica de Mimosa caesalpiniaefolia”, *Research, Society and Development*, vol. 9, nº 8, p. e915986555, ago. 2020, doi: 10.33448/rsd-v9i8.6555.

[50] P. W. Mwaurah *et al.*, “Novel oil extraction technologies: Process conditions, quality parameters, and optimization”, *Compr Rev Food Sci Food Saf*, vol. 19, nº 1, p. 3–20, jan. 2020, doi: 10.1111/1541-4337.12507.

[51] M. Shahbandeh, “Vegetable oils: production worldwide 2012/13-2022/23, by type”, *Statista*, 2023. https://www.statista.com/statistics/263933/production-of-vegetable-oils-worldwide-since-2000/ (acessado 21 de fevereiro de 2023).

[52] G. Brunner, “Supercritical fluids: Technology and application to food processing”, *J Food Eng*, vol. 67, nº 1–2, p. 21–33, mar. 2005, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2004.05.060.

[53] M. Abdul Hakim Shaah *et al.*, “A review on non-edible oil as a potential feedstock for biodiesel: physicochemical properties and production technologies”, *RSC Advances*, vol. 11, nº 40. Royal Society of Chemistry, p. 25018–25037, 13 de julho de 2021. doi: 10.1039/d1ra04311k.

[54] D. B. Nde e C. F. Anuanwen, “Optimization methods for the extraction of vegetable oils: A review”, *Processes*, vol. 8, nº 2. MDPI AG, 1º de fevereiro de 2020. doi: 10.3390/pr8020209.

[55] M. H. Cheng e K. A. Rosentrater, “Economic feasibility analysis of soybean oil production by hexane extraction”, *Ind Crops Prod*, vol. 108, p. 775–785, dez. 2017, doi: 10.1016/j.indcrop.2017.07.036.

[56] M. H. Cheng, J. J. K. Sekhon, K. A. Rosentrater, T. Wang, S. Jung, e L. A. Johnson, “Environmental impact assessment of soybean oil production: Extruding-expelling process, hexane extraction and aqueous extraction”, *Food and Bioproducts Processing*, vol. 108, p. 58–68, mar. 2018, doi: 10.1016/j.fbp.2018.01.001.

[57] Y. Tian, Z. Xu, B. Zheng, e Y. Martin Lo, “Optimization of ultrasonic-assisted extraction of pomegranate (Punica granatum L.) seed oil”, *Ultrason Sonochem*, vol. 20, nº 1, p. 202–208, 2013, doi: 10.1016/j.ultsonch.2012.07.010.

[58] Y. G. Keneni, L. A. Bahiru, e J. M. Marchetti, “Effects of Different Extraction Solvents on Oil Extracted from Jatropha Seeds and the Potential of Seed Residues as a Heat Provider”, *Bioenergy Res*, vol. 14, nº 4, p. 1207–1222, dez. 2021, doi: 10.1007/s12155-020-10217-5.

[59] B. Aydeniz, O. Güneşer, e E. Yılmaz, “Physico-chemical, sensory and aromatic properties of cold press produced safflower oil”, *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists’ Society*, vol. 91, nº 1, p. 99–110, 2014, doi: 10.1007/s11746-013-2355-4.

[60] E. Puértolas, M. Koubaa, e F. J. Barba, “An overview of the impact of electrotechnologies for the recovery of oil and high-value compounds from vegetable oil industry: Energy and economic cost implications”, *Food Research International*, vol. 80. Elsevier Ltd, p. 19–26, 1º de fevereiro de 2016. doi: 10.1016/j.foodres.2015.12.009.

[61] G. Ferrentino, M. Asaduzzaman, e M. M. Scampicchio, “Current technologies and new insights for the recovery of high valuable compounds from fruits by-products”, *Crit Rev Food Sci Nutr*, vol. 58, nº 3, p. 386–404, fev. 2018, doi: 10.1080/10408398.2016.1180589.

[62] B. K. Tiwari, “Ultrasound: A clean, green extraction technology”, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 71. Elsevier B.V., p. 100–109, 1º de setembro de 2015. doi: 10.1016/j.trac.2015.04.013.

[63] J. Zhou, B. Gullón, M. Wang, P. Gullón, J. M. Lorenzo, e F. J. Barba, “The application of supercritical fluids technology to recover healthy valuable compounds from marine and agricultural food processing by-products: A review”, *Processes*, vol. 9, nº 2. MDPI AG, p. 1–23, 1º de fevereiro de 2021. doi: 10.3390/pr9020357.

[64] F. Costa Medeiros, E. Watanabe Ohta, e C. Hori Eponina, “EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS DE FOLHAS DE Vernonia amygdalina Delile UTILIZANDO DIÓXIDO DE CARBONO EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS”, 2015.

[65] K. Ameer, H. M. Shahbaz, e J. H. Kwon, “Green Extraction Methods for Polyphenols from Plant Matrices and Their Byproducts: A Review”, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, vol. 16, nº 2. Blackwell Publishing Inc., p. 295–315, 1º de março de 2017. doi: 10.1111/1541-4337.12253.

[66] R. Gallego, M. Bueno, e M. Herrero, “Sub-and supercritical fluid extraction of bioactive compounds from plants, food-by-2 products, seaweeds and microalgae-an update”, 2019.

[67] S. Pimentel-Moral, I. Borrás-Linares, J. Lozano-Sánchez, D. Arráez-Román, A. Martínez-Férez, e A. Segura-Carretero, “Supercritical CO 2 extraction of bioactive compounds from Hibiscus sabdariffa”, *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 147, p. 213–221, maio 2019, doi: 10.1016/j.supflu.2018.11.005.

[68] C. G. Pereira e M. A. A. Meireles, “Supercritical fluid extraction of bioactive compounds: Fundamentals, applications and economic perspectives”, *Food and Bioprocess Technology*, vol. 3, nº 3. p. 340–372, junho de 2010. doi: 10.1007/s11947-009-0263-2.

[69] W. M. Giufrida *et al.*, “Liquid-vapor equilibrium data of CO2+dichloromethane+medroxyprogesterone system”, *Fluid Phase Equilib*, vol. 362, p. 307–312, jan. 2014, doi: 10.1016/j.fluid.2013.10.037.

[70] O. Wrona, K. Rafińska, C. Możeński, e B. Buszewski, “Supercritical Fluid Extraction of Bioactive Compounds from Plant Materials”, *Journal of AOAC International*, vol. 100, nº 6. p. 1624–1635, 1º de novembro de 2017. doi: 10.5740/jaoacint.17-0232.

[71] R. P. F. F. da Silva, T. A. P. Rocha-Santos, e A. C. Duarte, “Supercritical fluid extraction of bioactive compounds”, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 76. Elsevier B.V., p. 40–51, 1º de fevereiro de 2016. doi: 10.1016/j.trac.2015.11.013.

[72] M. Herrero, A. Cifuentes, e E. Ibañez, “Sub- and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources: Plants, food-by-products, algae and microalgae - A review”, *Food Chem*, vol. 98, nº 1, p. 136–148, 2006, doi: 10.1016/j.foodchem.2005.05.058.

[73] C. O. T. Lemos *et al.*, “Supercritical extraction of neolignans from Piper regnelli var. pallescens”, *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 71, p. 64–70, nov. 2012, doi: 10.1016/j.supflu.2012.07.003.

[74] R. M. Gonçalves *et al.*, “Comparing conventional and supercritical extraction of (-)-mammea A/BB and the antioxidant activity of calophyllum brasiliense extracts”, *Molecules*, vol. 18, nº 6, p. 6215–6229, jun. 2013, doi: 10.3390/molecules18066215.

[75] I. C. M. da Silva *et al.*, “Extraction of essential oil from Cyperus articulatus L. var. articulatus (priprioca) with pressurized CO2”, *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 88, p. 134–141, abr. 2014, doi: 10.1016/j.supflu.2014.02.001.

[76] M. Sihvonen, E. Jaè Rvenpaè Aè, V. Hietaniemi, e R. Huopalahti, “Advances in supercritical carbon dioxide technologies”.

[77] M. Raventós, S. Duarte, e R. Alarcón, “Application and Possibilities of Supercritical CO2 Extraction in Food Processing Industry: An Overview”, *Food Science and Technology International*, vol. 8, nº 5, p. 269–284, out. 2002, doi: 10.1106/108201302029451.

[78] M. M. Pederssetti, F. Palú, E. A. da Silva, J. H. Rohling, L. Cardozo-Filho, e C. Dariva, “Extraction of canola seed (Brassica napus) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide”, *J Food Eng*, vol. 102, nº 2, p. 189–196, jan. 2011, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2010.08.018.

[79] G. Brunner, “Supercritical fluids: Technology and application to food processing”, *J Food Eng*, vol. 67, nº 1–2, p. 21–33, mar. 2005, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2004.05.060.

[80] H. Sovova, “RATE OF THE VEGETABLE OIL EXTRACTION WITH SUPERCRITICAL C02-I. MODELLING OF EXTRACTION CURVES”, 1994.

[81] N. Mezzomo, B. R. Mileo, M. T. Friedrich, J. Martínez, e S. R. S. Ferreira, “Supercritical fluid extraction of peach (Prunus persica) almond oil: Process yield and extract composition”, *Bioresour Technol*, vol. 101, nº 14, p. 5622–5632, jul. 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2010.02.020.

[82] E. Costa Diz e A. Bolzan, “Reaproveitamento de resíduos de itaúba (Mezilaurus itauba) por meio de extração com CO2 em estado supercrítico.”, 2013.

[83] A. C. Fornereto Soldan, S. Arvelos, É. O. Watanabe, e C. E. Hori, “Supercritical fluid extraction of oleoresin from Capsicum annuum industrial waste”, *J Clean Prod*, vol. 297, maio 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.126593.

[84] G. de S. Lopes *et al.*, “Kinetic study of peanut seed oil extraction with supercritical CO2”, *Research, Society and Development*, vol. 11, nº 4, p. e15511427098, mar. 2022, doi: 10.33448/rsd-v11i4.27098.

[85] A. P. Rodrigues *et al.*, “Obtaining high-quality oil from monguba (Pachira aquatica Aubl.) seeds by using supercritical CO2 process”, *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 171, maio 2021, doi: 10.1016/j.supflu.2021.105192.

[86] M. Leila, D. Ratiba, e A. H. Al-Marzouqi, “Experimental and mathematical modelling data of green process of essential oil extraction: Supercritical CO2 extraction”, em *Materials Today: Proceedings*, Elsevier Ltd, 2021, p. 1023–1029. doi: 10.1016/j.matpr.2021.08.125.