



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

LUCAS FINCO VALLE DE ARAUJO

**Avaliação da extração de óleos do feno grego e caroço de abacate a partir de CO₂
supercrítico e solventes para a produção de biodiesel**

Rosana - SP
2023

Lucas Finco Valle de Araujo

Extração de óleos do feno grego e caroço de abacate a partir da extração supercrítica utilizando CO₂ para a produção de biodiesel

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenadoria de Curso de Engenharia de Energia do Campus Experimental de Rosana, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Energia.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Ferreira Pinto

Rosana - SP
2023

V181e	Valle, Lucas Extração de óleos do feno grego e caroço de abacate a partir da extração supercrítica utilizando CO2 para a produção de biodiesel / Lucas Valle. -- Rosana, 2023 42 p. : il., tabs. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia de Energia) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Engenharia e Ciências, Rosana Orientador: Leandro Pinto 1. Extração de óleos. 2. Extração supercrítica. 3. Extração com solventes. 4. Análise do rendimento. I. Título.
-------	--

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

Essa ficha não pode ser modificada.



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

LUCAS FINCO VALLE DE ARAUJO

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

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

Prof. Dr. LEANDRO FERREIRA PINTO
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. LEANDRO FERREIRA PINTO
Orientador/UNESP-Rosana

Prof^ª. Dra. ANDRÉIA FÁTIMA ZANETTE
UNESP-Rosana

M.Sc. GUILHERME SOUZA LOPES
UNESP-Ilha Solteira

NOVEMBRO 2023

Dedico este trabalho de modo especial, à
minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer minha família, principalmente meus pais Mauricio e Lucimara, não somente pelo apoio durante minha graduação, mas também pelo esforço para me fazer chegar até aqui, pelos conselhos e valores e exemplos passados, que me tornaram uma pessoa de caráter, sou eternamente grato por tudo que vocês já fizeram e todo dia fazem por nossa família.

Gostaria de agradecer também minha irmã Marcella por mesmo longe sempre estar presente (mesmo eu te enchendo o saco ligando das festas rs), ser minha parceira e compartilhar tantos momentos especiais durante esses anos.

Agradeço também minha namorada Julia, por todo amor, apoio e companheirismo que me motivam a ser melhor todo dia, a vida fica mais leve com você ao meu lado.

Meus colegas de turma Josué, Cemitério e Pororoca pelo apoio mútuo em todas as situações difíceis que enfrentamos, companheirismo, todas as histórias que vivemos juntos, e também pelos ensinamentos que ficaram.

À meu amigo Brisolla, por essa amizade criada antes da graduação que foi fortalecida durante esse ciclo, por cada resenha do dia-dia em casa e pelas inúmeras histórias que vivemos que ficarão marcadas pra sempre em minha memória.

À meus amigos do coração Pompom, Daime e Babá pelo companheirismo, histórias e ensinamentos no tempo em que convivemos juntos, principalmente durante a pandemia, mas também durante toda a graduação.

À todos aqueles amigos que fizeram com que mesmo a 800km de casa eu me sentisse em família no dia-dia durante toda minha graduação, não sei explicar a conexão da amizade de vocês, Liginha, Tubbies, Catuaba, Pupusa, Fubá, Guga, Tanga, Vina, Toshiba, Mamede, Tricô, Seninha e Meneiz, e todos aqueles que criei laços de amizade durante a graduação, vocês são demais!

De maneira especial a todos meus amigos do ABC, por cada momento de descontração que faz com que a vida seja incrível, e por apesar da distância durante esses anos a amizade permanecer.

Agradeço também todos os professores, por todos os conhecimentos passados, que me possibilitaram chegar até aqui. Agradeço de maneira especial meu orientador Prof. Dr. Leandro Ferreira Pinto, pela orientação durante o trabalho de conclusão e iniciação científica realizados.

“Que Deus perdoe essas pessoas ruins.”
Adriano.

RESUMO

A extração utilizando CO₂ como fluido supercrítico se apresenta como uma alternativa relevante para a extração de óleos de matrizes vegetais visando a produção de biodiesel, isso porque a extração supercrítica apresenta menor tempo de extração quando comparado com os métodos convencionais, além de um grau de pureza elevado do óleo obtido. O presente trabalho apresenta informações do estudo cinético realizado a partir da extração supercrítica do óleo de feno grego e caroço de abacate, os experimentos utilizaram temperaturas de 40, 50 e 60°C e pressões de 200, 240 e 280 bar, aplicando uma matriz 2² para realizar uma análise estatística a fim de aprofundar o diagnóstico dos resultados. Para efeito de comparação, também foram realizadas extrações das duas matrizes vegetais utilizando solventes, aplicando o método Soxhlet, onde foram utilizados como solventes o álcool etílico e o hexano. Para os experimentos de extração supercrítica, foram apresentados os seguintes rendimentos: feno grego (1,65%) e caroço de abacate (1,96%). Para as extrações com solvente utilizando álcool etílico e hexano obteve-se os seguintes rendimentos: feno grego (1,41%) e caroço de abacate (1,63%), enquanto, utilizando o hexano obteve-se os seguintes rendimentos: feno-grego (1,29%) e caroço de abacate (1,37%). Ao final do estudo, concluiu-se que devido aos baixos rendimentos obtidos, a extração supercrítica de óleos das matrizes vegetais estudadas não é viável para a produção de biodiesel.

Palavras-chave: Extração supercrítica; CO₂; análise estatística; extração com solventes; feno grego; caroço de abacate.

ABSTRACT

Extraction using CO₂ as a supercritical fluid presents itself as a relevant alternative for extracting oils from vegetable matrices for the production of biodiesel, because supercritical extraction has a shorter extraction time when compared to conventional methods, in addition to a higher degree of purity. of the oil obtained. The present work presents information from the kinetic study carried out from the supercritical extraction of fenugreek oil and avocado seed, experiencing temperatures of 40, 50 and 60°C and pressures of 200, 240 and 280 bar, applying a 2² matrix to perform a statistical analysis in order to deepen the diagnosis of the results. For comparison purposes, extractions of the two plant matrices were also carried out using solvents, applying the Soxhlet method, where ethyl alcohol and hexane were used as solvents. For the supercritical extraction experiments, the following yields were presented: fenugreek (1.65%) and avocado seed (1.96%). For solvent extractions using ethyl alcohol and hexane, the following yields were obtained: fenugreek (1.41%) and avocado seed (1.63%), while, using hexane, the following yields were obtained: fenugreek (1.29%) and avocado pit (1.37%). At the end of the study, it was concluded that due to the low yields obtained, the supercritical extraction of oils from the plant matrices studied is not viable for the production of biodiesel.

Keywords: Supercritical extraction; CO₂; statistical analysis; solvent extraction; fenugreek; avocado seed.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Feno grego em grãos	17
Figura 2. Carço de abacate.	18
Figura 3. Diagrama P x T para um componente puro.	20
Figura 4. Curva de extração em três períodos	22
Figura 5. Esquema de uma unidade experimental de extração supercrítica.....	26
Figura 6. Gráfico das curvas cinéticas experimentais e modeladas para as extrações dos grãos de feno grego por CO ₂ supercrítico	30
Figura 7. Superfície de resposta referente ao rendimento da extração do óleo de feno-grego em função dos níveis de temperatura e pressão.....	32
Figura 8. Gráfico de Pareto para o feno grego..	33
Figura 9. Gráfico das curvas cinéticas experimentais e modeladas para as extrações dos grãos de carço de abacate por CO ₂ supercrítico.....	35
Figura 10. Superfície de resposta referente ao rendimento da extração do óleo de carço de abacate em função dos níveis de temperatura e pressão.....	37
Figura 11. Gráfico de Pareto para o carço de abacate.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Fatores e níveis para o planejamento fatorial 2^2 com ponto central.	27
Tabela 2. Condições experimentais e rendimentos obtidos para a extração de óleos de feno-grego utilizando CO_2 supercrítico	29
Tabela 3. Dados de análise de variância para os extratos obtidos utilizando planejamento fatorial 2^2 para extrações do feno grego com CO_2	31
Tabela 4. Rendimentos obtidos nos experimentos com feno-grego utilizando solventes.....	33
Tabela 5. Condições experimentais e resultados de rendimento de extração para a extração de óleo caroço de abacate utilizando CO_2 supercrítico.....	34
Tabela 6. Dados de análise de variância para os extratos obtidos utilizando planejamento fatorial 2^2 para extrações do caroço de abacate com dióxido de carbono.....	36
Tabela 7. Rendimentos obtidos nos experimentos realizados com caroço de abacate utilizando solventes.....	38

LISTA DE SÍMBOLOS

bar	unidade de pressão
°C	unidade de temperatura em graus Celsius
<i>m</i>	unidade de comprimento em metros
min	unidade de tempo em minutos

Sumário

1. Introdução	15
2. Objetivos.....	16
2.1.Geral.....	16
2.2. Específico.....	16
3. Revisão de Literatura	16
3.1.Feno Grego.....	16
3.2.Caroço de Abacate.....	17
3.3. Biodiesel.....	18
3.4. Extração de óleos.....	19
3.5. Fluidos supercríticos.....	19
3.6. Extração supercrítica.....	21
3.7. Extração com solventes (método Soxhlet).....	22
3.8. Estado da arte.....	24
4. Metodologia	25
4.1. Material e Preparo.....	25
4.2. Extração supercrítica.....	25
4.3. Extração com solventes.....	27
5. Resultados.....	28
5.1. Extrações com o feno grego.....	29
5.1.1. Extração supercrítica do feno grego.....	29
5.1.2. Extração com solventes do feno grego.....	33
5.2. Extrações com o caroço de abacate.....	34
5.2.1. Extração supercrítica do caroço de abacate.....	34
5.2.2. Extração com solventes do caroço de abacate.....	38
5.3. Discussões gerais.....	39
6. Conclusão	40
7. Referências Bibliográficas.....	41

1. Introdução

O aumento na busca por alternativas sustentáveis como fonte de energia e a crescente preocupação com os impactos ambientais causados pela dependência de combustíveis fósseis têm fomentado a pesquisa por alternativas renováveis e mais sustentáveis em todas as áreas da energia. Nesse contexto, o biodiesel surge como uma alternativa promissora para reduzir a dependência de recursos energéticos não-renováveis [1]. A produção de biodiesel a partir de óleos vegetais vem desempenhando um papel crucial nesta transição energética, porém, para isso se faz importante o estudo das técnicas de extração de óleos utilizados e processo de produção do biodiesel.

A extração dos óleos de matrizes vegetais é uma parte muito relevante na cadeia de processos da produção do biodiesel, pois o método de extração e as características deste óleo implicam diretamente no rendimento do processo de produção do biodiesel e na qualidade do produto obtido. Existem diversos métodos de extração de óleos de matrizes vegetais, entre eles a prensagem, extração com solventes, a extração supercrítica [2], onde a escolha do método de extração mais adequado definirá a aplicabilidade da matriz vegetal como matéria prima para a produção do biodiesel.

A tecnologia supercrítica tem surgido como uma alternativa muito positiva na extração de óleos de matrizes vegetais, oferecendo maior eficiência em seu processo de extração, e maior pureza do óleo extraído, além de um menor impacto ambiental, se mostrando assim um método mais sustentável entre os demais. O processo de extração supercrítica utiliza um solvente supercrítico, que combina propriedades do estado gasoso e líquido, permitindo assim uma extração seletiva de óleos de alta pureza e rendimento elevado.

Deste modo, o presente trabalho tem como objetivo a realização da extração de óleos de duas matrizes vegetais (feno grego e caroço de abacate) por meio da extração supercrítica e extração com solventes pelo método Soxhlet, analisando o rendimento obtido com uso de diferentes parâmetros de extração a partir de uma análise estatística.

2. Objetivos

2.1. Geral

Este trabalho tem por objetivo geral a avaliação técnica científica do rendimento do processo de extração com CO₂ supercrítico e solventes orgânico e das cinéticas de extração oriundas do *Trigonella foenum-graecum* (Feno Grego) e caroço de *Persea americana* (Abacate).

2.2. Específico

- i) Extração de óleos das matrizes vegetais com CO₂ 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 e pressão) sobre o rendimento em óleo.
- iii) Extração de óleos das matrizes vegetais por meio da extração com solventes utilizando o método Soxhlet.

3. Revisão de Literatura

3.1. Feno Grego

O feno grego, cientificamente conhecido como *Trigonella foenum-graecum* é uma planta originária da região do mediterrâneo, que pertence à família Fabaceae, que devido as suas características, pode ser cultivada em diversas regiões do mundo. A importância cultural desta semente vem das dinastias chinesas, e os conhecimentos médicos sobre a planta foram descobertos pelos gregos [3].

A planta que fornece os frutos é uma herbácea ereta, que pode medir até 60cm de altura, possui folhas pecioladas trifoliadas com bordos dentados e flores branco-amareladas. Os frutos são vagens longas e finas em formato de espada, medindo de 5 a 7,5cm de comprimento, e contendo de 10 a 20 sementes quadrangulares e amareladas em seu interior (Figura 1) [4].

Figura 1 – Feno grego em grãos



Fonte: Armazém Santa Filomena [5]

Trata-se de uma das plantas medicinais mais antigas já cultivadas, o feno-grego tem aplicações em diversos setores, na culinária ele é utilizado como condimento, por possuir um sabor característico. Na medicina, devido a sua composição, que possui compostos bioativos que desempenham funções terapêuticas em diversas áreas como câncer, obesidade, inflamação e saúde cardiovascular [3]. Além das sementes, o óleo do feno-grego, foco deste estudo, é extraído das sementes e também pode ser utilizado nessas áreas, além de sua possível utilização como matéria prima para o biodiesel.

3.2. Caróço de abacate

O abacate, de nome científico *Persea Americana*, pertencente a família Lauracea é uma fruta nativa do sul do México e regiões da América central. O abacateiro é uma árvore perene que pode atingir até 20 metros de altura, porém, usualmente seus cultivadores podam as árvores para tornar mais fácil a coleta dos frutos. Suas folhas são de coloração verde-escura e as flores de coloração verde-amarelada, se organizando em cachos, o fruto do abacate é uma baga de casca verde ou roxa, dependendo da espécie [6].

O caróço do abacate, que na maioria das vezes é descartado, é uma semente de grande porte localizado no centro do fruto, representando cerca de 20% do peso do abacate. O caróço é coberto por uma casca dura e lisa, envolvendo um tipo de amêndoa em seu interior, onde estão contidos compostos oleaginosos valiosos que podem ser utilizados para diversas aplicações em diferentes setores da indústria (Figura 2).

Figura 2 – Caroço do Abacate



Fonte: Agro floresta amazônica [7]

Diferentemente do óleo de abacate, amplamente utilizado na culinária, o óleo do caroço do abacate também é um óleo rico em nutrientes e ácidos graxos benéficos, mas sua utilização mais adequada é para uso externo, sendo muito valorizado por suas propriedades benéficas para aplicações como hidratação da pele e capilar, massagens terapêuticas, podendo ser encontrado frequentemente em lojas de produtos naturais [6].

3.3. Biodiesel

O biodiesel é um biocombustível renovável produzido a partir de óleos vegetais, gorduras animais ou óleos usados. Considerado uma alternativa promissora aos combustíveis fósseis devido a suas vantagens ambientais, econômicas e energéticas, o biodiesel tem sido objeto de extensa pesquisa e desenvolvimento. A pesquisa continua avançando, com foco no desenvolvimento de novas matérias-primas, catalisadores e processos de produção mais eficientes e busca por matérias-primas não alimentares, como microalgas, e a otimização de propriedades do biodiesel são tópicos em crescimento[8].

As matérias-primas para a produção de biodiesel podem incluir óleos vegetais (como soja, canola e óleo de palma), gorduras animais e até mesmo óleos usados de fritura, sabendo que a escolha da matéria-prima afeta as propriedades do biodiesel resultante [9]. A produção de biodiesel envolve uma reação química chamada transesterificação, na qual óleos ou gorduras são convertidos em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, conhecidos como biodiesel[10].

O biodiesel é considerado mais sustentável do que os combustíveis fósseis, uma vez que a produção e o uso geralmente resultam em menores emissões de gases de efeito estufa e poluentes atmosféricos. No entanto, os impactos ambientais podem variar dependendo da fonte de matéria-prima e dos métodos de produção [11]. O biodiesel possui características semelhantes às do diesel de petróleo, tornando-o compatível com motores diesel convencionais, incluindo propriedades como viscosidade, poder calorífico e ponto de fulgor, relevantes para seu uso como combustível [9].

3.4. Extração de óleos

Existem diversas formas de extração de matrizes vegetais para isolar os óleos, onde a composição e propriedades dos óleos extraídos pode variar dependendo do método de extração utilizado. Entre os métodos de extração mais utilizados estão: extração por solventes orgânicos, hidrodestilação, extração por fluido supercrítico, enfloração, prensagem a frio, dentre outros [12].

A hidrodestilação é um método tradicionalmente empregado e altamente versátil, no qual o material vegetal é mantido em contato com água fervente. Nesse processo, o vapor resultante provoca a abertura das células da planta, permitindo a evaporação dos óleos essenciais contidos entre essas células. Posteriormente, o vapor, que constitui uma mistura de óleo e água, é conduzido através de um condensador, onde é resfriado, então, ocorre a separação em duas fases líquidas, que podem ser posteriormente isoladas [13].

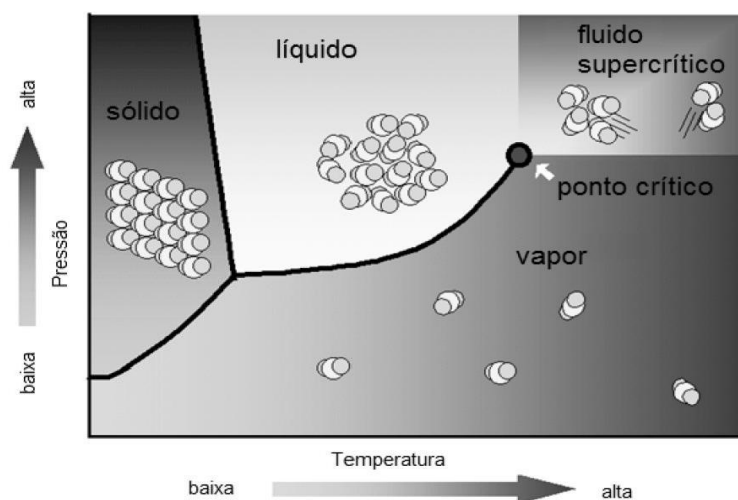
A extração por prensagem a frio constitui um método de obtenção de óleos essenciais de origem vegetal, utilizando a aplicação de pressão mecânica a temperaturas moderadas sobre matrizes vegetais. Este processo pode ter uma ampla aplicação na indústria alimentar e na produção de óleos vegetais de elevada qualidade, pois contribui para a preservação dos elementos voláteis e sensíveis ao calor presentes nas plantas, culminando em produtos finais mais puros e aromáticos [13].

3.5. Fluidos supercríticos

Os fluidos supercríticos têm aparecido em evidência em diversas áreas da pesquisa científica nos últimos anos, isso porque, os fluidos que são capazes de atingir este estado específico da matéria conseguem exercer uma série de aplicações relevantes em diversos setores da indústria por possuírem características únicas.

Fluido supercrítico pode ser definido como qualquer substância que quando ultrapassa parâmetros de pressão e temperatura acima do seu ponto crítico, que é o ponto onde a distinção entre a fase líquida e gasosa desaparece, apresenta propriedades combinadas desses dois estados físicos, conforme a Figura 3. Nesse estado, os fluidos apresentam alta densidade, baixa viscosidade e difusividade, favorecendo o transporte de materiais e consequentemente a extração seletiva de compostos de interesse [14].

Figura 3. Diagrama $P \times T$ para um componente puro.



Uma variedade de solventes pode ser utilizada como fluido supercrítico, embora eles possuam diferentes parâmetros críticos de pressão e temperatura, por isso, para cada aplicação deve-se levar em consideração o ponto crítico e outras características de cada solvente na escolha do fluido supercrítico utilizado. A escolha do fluido mais adequado para cada aplicação irá implicar na qualidade do produto final e gasto energético final do processo, levando em conta o esforço para atingir o ponto crítico das substâncias.

Para a aplicação na extração de óleos e de compostos bioativos de matrizes vegetais, o dióxido de carbono (CO_2) se torna a opção mais utilizada, por possuir parâmetros críticos baixos, fáceis de atingir, como a temperatura crítica de $31,2^\circ\text{C}$ e pressão crítica de 72,9 bar, além de propriedades físico-químicas que tornam o processo de extração limpo e de baixa periculosidade. No entanto, outros gases podem ser utilizados, como o propano, butano e o metano [14].

3.6. Extração supercrítica

A extração supercrítica utilizando fluidos pressurizados é conduzida através de uma interação contínua entre o substrato sólido e um solvente supercrítico. Geralmente, o substrato sólido é disposto como um leito fixo. O fluido supercrítico penetra nesse leito fixo e extrai os componentes do produto com os quais tem maior afinidade até que o substrato esteja esgotado. O processo de extração de matrizes sólidas com gás compreende duas etapas distintas: 1) extração e 2) separação do extrato do fluido.

Na extração supercrítica o solvente supercrítico flui através de um leito fixo de partículas sólidas e dissolve os componentes extraíveis do sólido. O solvente é alimentado no extrator e distribuído uniformemente na entrada do leito fixo. O solvente carregado de soluto é removido do extrator e levado ao separador (separação). A concentração dos compostos extraídos aumenta na direção do fluxo no fluido supercrítico e no material sólido [15], [16].

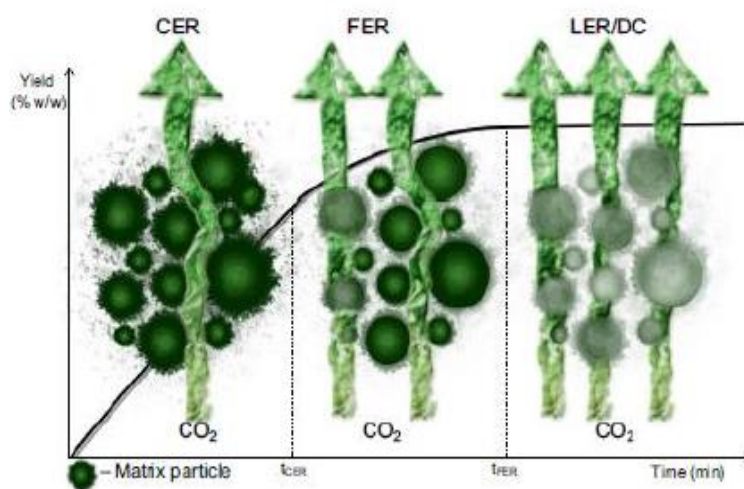
As curvas globais de extração expressam o comportamento cinético de um determinado processo de extração, onde a quantidade de extrato coletada durante o processo é plotada em função do tempo ou da quantidade de solvente utilizada. [19], [20]. O estudo da curva de extração auxilia na definição do volume do extrator, da vazão requerida dos solventes para a taxa de extração desejada [17] e para obtenção de parâmetros como: tempo mínimo de extração, caracterização das etapas de extração, determinação da solubilidade e modelagem da transferência de massa do sistema [21], que fornecem informações importantes relativas ao dimensionamento industrial de uma unidade de extração com fluido supercrítico.

As curvas de extração podem ser divididas em três etapas, conforme Figura 4, controlados por diferentes mecanismos de transferência de massa [22], [23]:

- i) Período de taxa constante de extração (CER - *Constant Extraction Rate Period*), onde a superfície externa do sólido está completamente coberta pelo soluto, representa a extração de substratos que são de fácil acesso ao solvente. O solvente retira esta camada superficial em um processo de transferência de massa majoritariamente influenciada pelo efeito convectivo.

- ii) Período de taxa decrescente de extração (FER - *Falling Extraction Rate Period*), onde aparecem falhas nas camadas superficiais de soluto que recobrem o sólido;
- iii) Período de taxa de extração controlada pela difusão (DC - *Diffusion Controlled*), onde ocorre a difusão da mistura soluto/solvente no sólido, ou retirada do soluto que está na parte interna da partícula.

Figura 4. Curva de extração em três períodos.



A otimização do processo de extração supercrítica ou com fluidos pressurizados requer o conhecimento de dados termodinâmicos (solubilidade e seletividade) e de valores cinéticos (coeficientes de transferência de massa).

3.7. Extração com solventes (método Soxhlet)

A extração de óleos vegetais e essenciais é uma técnica amplamente utilizada na indústria de alimentos, farmacêutica, cosmética e química para obter compostos bioativos presentes em matérias-primas naturais. A extração com solventes é um dos métodos mais tradicionais e eficazes para a obtenção desses compostos, uma vez que permite a separação seletiva dos componentes desejados a partir de matrizes complexas.

Os solventes utilizados na extração de óleos podem ser divididos em três categorias principais: solventes polares, apolares e supercríticos. Solventes polares, como etanol e água, são frequentemente utilizados para extrair compostos hidrossolúveis, enquanto solventes apolares, como hexano e éter de petróleo, são mais

eficazes na extração de compostos lipossolúveis, por isso, é importante que ocorra uma seleção criteriosa do solvente, considerando a afinidade com os compostos desejados e a toxicidade [24].

A extração de óleos a partir de materiais vegetais utilizando o método Soxhlet é uma técnica clássica e bem estabelecida na área de química analítica e processamento de alimentos. Desenvolvido por Franz von Soxhlet em 1879, esse método é amplamente utilizado para a extração de compostos lipossolúveis, incluindo óleos essenciais, ácidos graxos e outros componentes bioativos presentes em várias matrizes [25].

O princípio básico envolve três etapas principais:

Extração: O material vegetal é colocado em um cartucho de extração no interior do aparelho Soxhlet. O solvente, geralmente um líquido orgânico apolar como hexano, é aquecido até entrar em ebulição, formando vapor que sobe pelo balão de destilação.

Condensação: O vapor do solvente sobe até o balão de destilação, onde entra em contato com um condensador, que resfria o vapor, transformando-o de volta em líquido.

Gotejamento: O líquido condensado volta ao cartucho de extração, onde entra em contato com o material vegetal. A ação cíclica de aquecimento e resfriamento causa a extração repetida e acumulativa dos compostos lipossolúveis na matriz.

O método Soxhlet continua sendo uma abordagem valiosa para a extração de óleos e compostos lipossolúveis de matrizes vegetais. Sua capacidade de extração eficiente e acumulativa, juntamente com sua aplicação em uma ampla gama de indústrias, tornam-no uma escolha popular, especialmente quando a qualidade e a quantidade dos compostos extraídos são essenciais [26]. No entanto, é importante considerar as limitações do método, como a necessidade de tempo prolongado e as potenciais perdas de compostos sensíveis ao calor, ao planejar sua aplicação.

3.8. Estado da arte

Existem diversos estudos realizados envolvendo a extração de óleos utilizando a tecnologia supercrítica, mostrando que a aplicação deste método está consolidada no meio científico e cada vez mais é foco de estudos para diversas áreas da indústria. Na maioria dos estudos realizados a extração de óleos utilizando esta metodologia, ela se apresenta como uma opção viável por ser mais eficiente energeticamente, fornecer produtos de maior qualidade e uma opção mais sustentável quando comparada às outras práticas de extração de óleos.

Ruzza., et al. [27] realizou a extração de óleos das sementes de grão-de-bico, gérmen de trigo e sansão do campo utilizando CO₂ supercrítico. A fim de analisar a aplicação dos óleos obtidos como matéria prima para a produção de biodiesel seus experimentos foram conduzidos utilizando temperaturas de 40 a 60°C e pressões de 200 a 280 bar. Os maiores rendimentos obtidos para as matrizes estudadas foram: para o grão-de-bico obteve 5,57%, um percentual de 6,64% para o gérmen de trigo e um rendimento máximo de 4,15% para o sansão do campo, obtidos nos experimentos aplicando pressões de 240 e 280 bar. Foi concluído que os rendimentos de óleo obtidos são baixos comparado aos apresentados pelas matrizes vegetais que normalmente são utilizadas na indústria.

Lopes., et al. [28] realizou um estudo cinético para avaliar os rendimentos de óleos obtidos a partir da extração supercrítica das seguintes matrizes vegetais: munguba, quiabo, jiló, leiteira, grão de bico, germen de trigo, bacupari e sansão do Campo. Foi utilizado o CO₂ como fluido supercrítico e foram experimentados parâmetros de temperatura de 40,50 e 60°C e pressões de 200, 240 e 280 bar. Os resultados obtidos foram submetidos à uma análise estatística para avaliar o efeito das variáveis no modelo adotado. Para efeito de comparação, foram realizadas extrações com solvente utilizando o álcool etílico, aplicando o método Soxhlet. Nos experimentos de extração supercrítica, a pressão foi o fator de maior relevância, pois afetou positivamente o rendimento em todos os casos analisados. Todos os modelos criados foram considerados válidos, pois as precisões obtidas nas análises estatísticas foram elevadas, comprovando a qualidade dos resultados.

4. Metodologia

Na parte do procedimento experimental, para as duas matrizes vegetais foram realizados dois métodos de extração: a extração supercrítica com CO_2 , realizando experimentos com diferentes parâmetros de pressão e temperatura para analisar o rendimento e uma análise estatística, a fim de validar os resultados obtidos. Também foram realizados experimentos utilizando a extração com solventes, utilizando o método Soxhlet, para efeitos de comparação com o método supercrítico.

4.1. Material e preparo

Para início do estudo, os grãos de feno grego e o caroço de abacate foram obtidas em um comércio local de produtos naturais da cidade de Rosana, SP. Com as matrizes vegetais em mãos, elas foram submetidas a um processo de secagem em um forno ventilado a 60°C por 48h. Para atingir a granulometria adequada para o experimento, o feno grego foi triturado em um liquidificador e peneirado através de um conjunto de peneiras. O caroço de abacate já veio triturado em granulometria adequada para a realização do experimento. Após os processos de secagem e trituração, ambas as matrizes foram armazenadas em sacos lacrados na geladeira, a fim de evitar o contato com umidade.

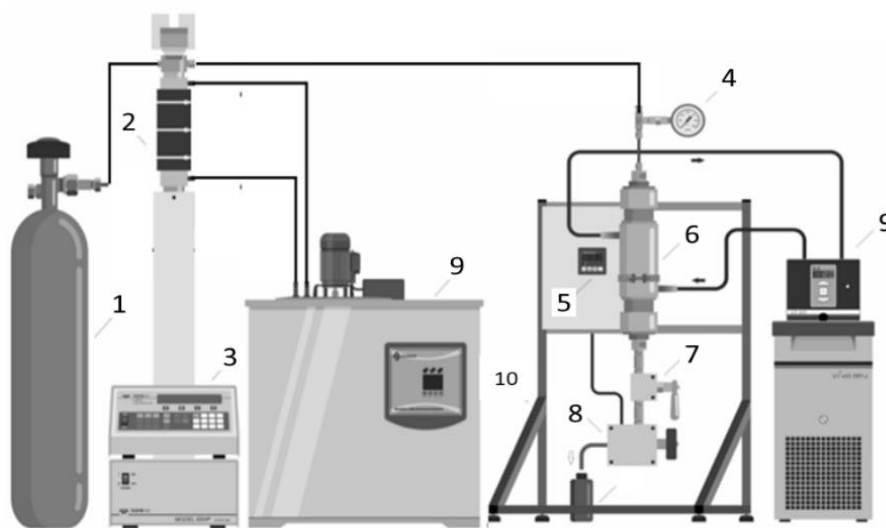
O dióxido de carbono utilizado para a extração supercrítica (99,9% em peso - fase líquida) foi adquirido da Air Liquid S.A (Brasil).

4.2. Extração Supercrítica

Para os experimentos de extração supercrítica, as condições experimentais de pressão, vazão e temperatura foram escolhidas previamente, conforme experimentos preliminares e trabalhos reportados da literatura.

Os ensaios experimentais foram realizados em uma unidade de extração de bancada, composta por um cilindro de CO_2 , um banho termostatizado, uma bomba seringa (ISCO 260D, EUA), um transdutor de pressão absoluta (Smar LD301, Brasil), e um vaso de extração encamisado construído em aço 304 (1,90 cm de diâmetro e 16,8 cm de altura), conforme a Figura 5.

Figura 5. Esquema de uma unidade experimental de extração supercrítica:



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

Para definir a quantidade de massa da matriz vegetal a ser utilizada, foram conduzidos testes com várias quantidades iniciais, com o objetivo de determinar o parâmetro que proporcionaria os resultados de maior qualidade para o experimento. Após a realização desses testes iniciais, a quantidade de massa da matriz vegetal escolhida para os experimentos foi de 3g. Posteriormente, o extrator foi carregado uniformemente com o material vegetal (feno grego ou caroço de abacate) e o espaço vazio na célula de extração foi preenchido com esferas de vidro, formando um leito inerte.

O processo consistia em direcionar o dióxido de carbono (CO₂) para o extrator, fazendo com que inicialmente passasse pelo leito inerte e, em seguida, pelas matrizes vegetais moídas. Após atingir a temperatura desejada para a extração, a bomba e o extrator foram simultaneamente pressurizados. Uma vez que a pressão operacional foi alcançada, o sistema permaneceu em repouso por 30 minutos, permitindo que o equilíbrio fosse estabelecido e garantindo que o solvente estivesse saturado no início da extração.

As extrações foram conduzidas em diferentes condições, incluindo pressões de 200, 240 e 280 bar, temperaturas de 40, 50 e 60°C, e uma vazão de CO₂ de 2,0 mL.min⁻¹. Esses parâmetros foram definidos com base em um planejamento fatorial 2², com triplicatas no ponto central (conforme Tabela 1). A taxa de fluxo de 2,0 mL.min⁻¹ do solvente foi controlada por meio de uma válvula micrométrica (Parker Autoclave Engineers, EUA) mantida a 80°C. Durante os experimentos o extrato foi coletado em frascos de vidro e pesado em uma balança analítica em 6 ciclos iniciais de 5 minutos, onde há maior taxa de extração, e 5 ciclos finais de 10 minutos, totalizando 11 medições em cada experimento.

O rendimento final da extração para as duas matrizes foi determinado gravimetricamente, por meio de pesagens em balança analítica e calculado como a razão entre a massa total extraída e a massa inicial da matriz presente no extrator, conforme a Equação 1.

$$Y = \frac{M_{oil} - M_f}{M_a} \times 100 \quad (1)$$

Onde: Moil é a massa do óleo extraído, Mf é a massa do frasco vazio e Ma é a massa pesada da amostra.

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

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

Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) com 5% de significância, pelo teste de Tukey e os principais efeitos e interações foram calculados utilizando Design expert, Software, versão 12, [29] que avaliou o efeito de variáveis independentes na resposta.

4.3 Extração com Solventes

Nos experimentos de extração com solventes foi aplicado o método Soxhlet, com solventes de dois tipos, álcool etílico e hexano, para efeito de comparação. Os materiais

utilizados foram: aparelho Soxhlet completo (incluindo balão de destilação, cartucho de extração, condensador e câmara de refluxo), papel filtro, solventes (hexano e álcool etílico), material vegetal, funil de vidro, manta de aquecimento, recipiente para coleta do extrato, estufa, balança analítica.

Neste método, foi aplicado o seguinte procedimento: primeiramente, foi realizada a preparação dos cartuchos, onde foi utilizado papel filtro dobrado de modo a conseguir preenchê-los com 3g de matriz vegetal triturada. Após colocar a matéria dentro dos cartuchos, eles foram selados com fita adesiva para não abrir durante o processo de extração, e após isso foram pesados em uma balança analítica antes do procedimento.

Os cartuchos já prontos e pesados foram colocados dentro do soquete apropriado do aparelho Soxhlet, então, foi colocado o balão de destilação na parte inferior do aparelho e foram adicionados 300mL de solvente no soquete, após isso, foi fixado o condensador na parte superior. Depois, o balão de destilação foi conectado ao condensador de modo que todas as conexões estivessem bem vedadas. Com o aparelho já montado, o conjunto foi colocado sobre uma manta de aquecimento.

Com o sistema já montado, a manta de aquecimento foi acionada e mantida a uma temperatura de 80°C. Dado o início do experimento, foi adotado um tempo de 6 horas de extração, onde ao final deste tempo, o aparelho era desmontado, o cartucho retirado do aparato, e encaminhado para uma estufa a 55°C por 48h. Após este período foi realizada a nova pesagem dos cartuchos, que forneceu uma nova massa a partir da qual foi possível calcular o rendimento do processo através da diferença de massa do cartucho no início e no final do procedimento. O processo foi feito em duplicata para cada solvente, totalizando quatro experimentos. O rendimento de extração foi calculado de acordo com a Equação 1.

5. Resultados

Após o processo de preparo das matrizes vegetais e dos aparatos experimentais necessários, os experimentos para os dois tipos de extração foram realizados. A partir dos resultados obtidos, foi possível organizá-los em tabelas e expressar gráficos que tornam mais clara a análise dos resultados obtidos.

5.1. Extrações com o feno grego

5.1.1. Extração supercrítica do feno grego

Os experimentos de extração supercrítica do feno grego foram conduzidos seguindo os procedimentos descritos no item 4.2. Após a realização dos experimentos e cálculo dos rendimentos obtidos, as condições experimentais e o rendimento total para extração óleos por CO₂ supercrítico são apresentados na Tabela 2. Os experimentos realizados em triplicata (5-7) estão apresentados com uma média dos resultados obtidos.

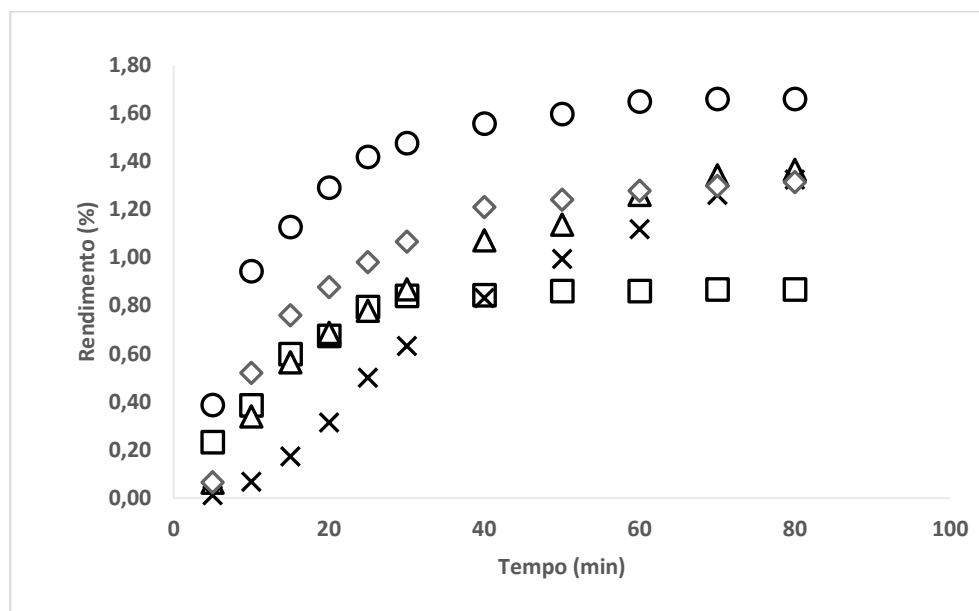
Tabela 2. Condições experimentais e rendimentos obtidos para a extração de óleos de feno-grego utilizando CO₂ supercrítico.

Experimento	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Rendimento (%)
1	40	200	1,36
2	60	200	1,32
3	40	280	0,86
4	60	280	1,65
5-7	50	240	1,31± 0,2

Ao analisar a Tabela 2 pode-se notar que o Experimento 4, no qual foi adotada uma pressão de 280 bar e temperatura de 60°C foi o experimento que apresentou maior rendimento de extração entre os demais, enquanto o menor rendimento foi obtido no experimento 3, onde a pressão adotada foi a mesma, porém, com uma temperatura de 40°C. Nota-se que a temperatura apresentou uma influência significativa nos rendimentos e os dois parâmetros juntos (pressão e temperatura) também apresentaram influência nos resultados.

Além dos rendimentos finais obtidos, os rendimentos parciais que foram medidos durante os processos de extração foram expressos em um gráfico, no qual é possível analisar as curvas cinéticas de extração com dados de cada ponto de medição de massa, esses dados foram expressos na Figura 6.

Figura 6. Gráfico das curvas cinéticas experimentais para as extrações dos grãos de feno grego por CO₂ supercrítico: 40°C (▲, 200 bar; ■, 280 bar); 50°C (◆, 240 bar); 60°C (X, 200 bar, ○, 280 bar).



A partir dos resultados expressos na Figura 6, nota-se que nos primeiros pontos de coleta houve uma taxa extração maior, representando grande parte da extração total dos experimentos, enquanto nos pontos finais de medição as extrações de certa forma se estabilizaram, diminuindo a taxa de extração. Essas alterações na inclinação das curvas de extração resultam de variações nos processos de transferência de massa convectiva e difusiva.

A velocidade da transferência de massa é predominantemente determinada pelo mecanismo de convecção na fase fluida e tem uma influência menor do mecanismo difusivo. À medida que o material lipídico é gradualmente removido, surge uma descontinuidade na camada superficial. No ponto de início dessa descontinuidade, observa-se uma redução na taxa de extração, a qual é controlada pelo mecanismo difusivo.

As variações nos rendimentos para as extrações com o feno-grego foram verificadas por meio de uma análise estatística (Tabela 3). A análise indicou um modelo linear significativo para os fatores de temperatura e pressão com temperatura, enquanto

o fator pressão se mostrou o menos significativo para o modelo utilizado, onde T corresponde à temperatura e P corresponde à pressão, conforme a Equação 2.

$$\text{Rendimento Feno Grego} = 1,27 + 0,188 T - 0,0403P + 0,2079T.P \quad (2)$$

Tabela 3. Dados de análise de variância para os extratos obtidos utilizando planejamento fatorial 2^2 para extrações do feno grego com CO_2 .

Termos	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F-valor	p-valor	R ²	R ² Ajustado
Model	0,3208	3	0,1069	27,74	0,0109	0,9652	0,9304
T	0,1414	1	0,1414	36,67	0,0090		
P	0,0065	1	0,0065	1,68	0,2855		
T,P	0,1729	1	0,1729	44,86	0,0068		
Pure Error	0,0000	2	0,0000				
Cor Total	0,3323	6					

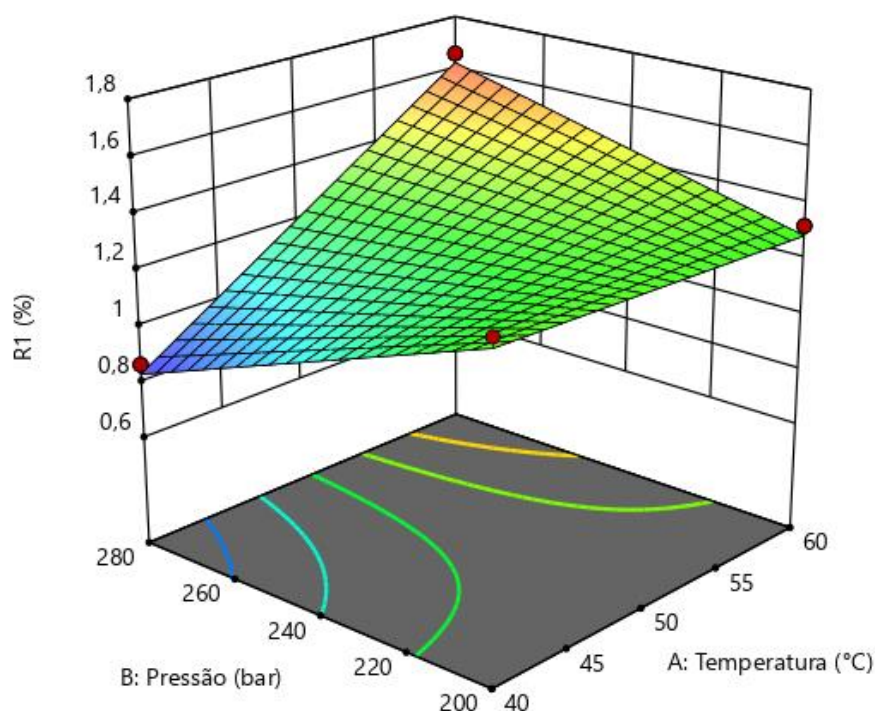
T = Temperatura; P = pressão

Ao analisar os dados do modelo obtidos a partir da análise estatística, nota-se um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9652. O valor F de 27,74 mostra que há razão entre as variáveis e que o modelo é significativo, pois o valor P obtido do modelo de 0,0109 obtido mostra que implica que há apenas 1,09% de chance de obter dados que resultem em um valor F maior que o apresentado.

Além da análise do modelo em geral, também foi analisada a significância para cada termo do modelo isoladamente, onde os termos que apresentam valores P superiores a 0,1 não são considerados sinificativos para o modelo. No caso do feno-grego, o único parâmetro que apresentou valor superior a isso foi a pressão (0,2855), mostrando que a pressão isoladamente não é significante para o modelo.

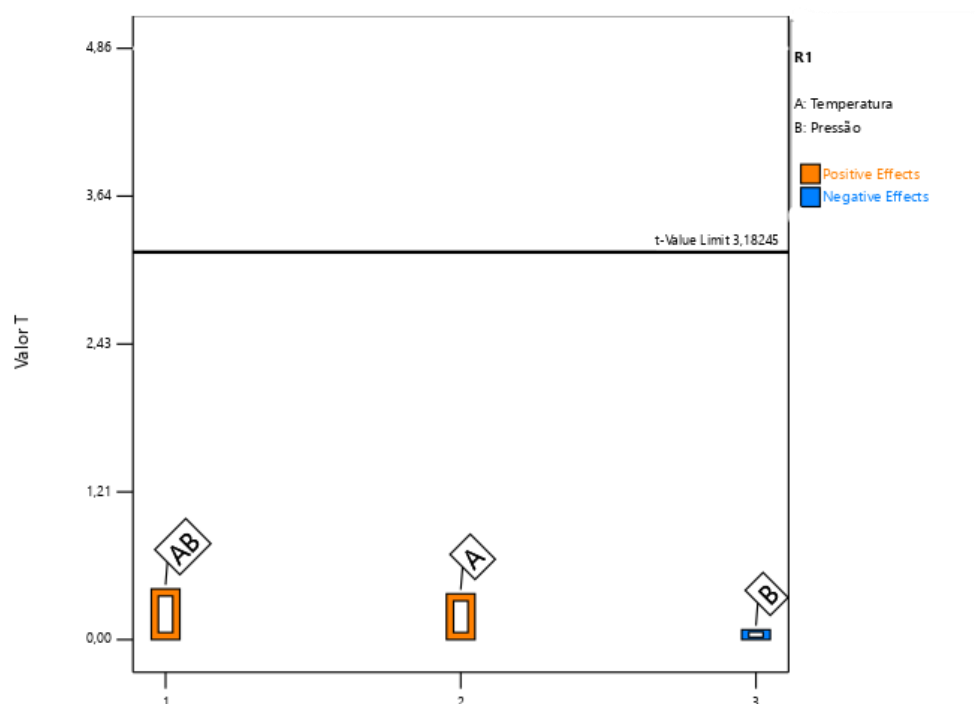
Para a visualização da influência da pressão e temperatura no rendimento da extração ser observada de forma clara foi expresso um gráfico de superfície de resposta do rendimento expressado a partir da análise estatística dos experimentos (Figura 7).

Figura 7. Superfície de resposta referente ao rendimento da extração do óleo de feno grego em função dos níveis de temperatura e pressão.



A partir do gráfico de superfície de resposta obtido para o feno-grego é possível visualizar os resultados obtidos na análise estatística de forma clara, a inclinação e a coloração do gráfico indicam o rendimento para aqueles parâmetros de extração. Neste caso, o rendimento aumenta principalmente com a elevação da temperatura (T) e também da interação entre os parâmetros parâmetros para as extrações (T,P). Mostrou-se também que a pressão (P) isoladamente possui influência baixa no rendimento, portanto, os resultados de maior rendimento foram obtidos com temperatura elevada.

A fim de analisar a significância dos parâmetros utilizados, a partir da análise estatística foi expresso também um gráfico de Pareto (Figura 8), em que é possível visualizar o efeito de cada parâmetro utilizado no modelo.

Figura 8. Gráfico de Pareto para o feno grego.

O gráfico de Pareto expresso mostrou que os parâmetros de temperatura isoladamente (A) e pressão e temperatura juntos (AB) tiveram efeitos positivos para o modelo, em proporções parecidas, enquanto a pressão (B), embora em relevância pequena, apresentou influência negativa para o modelo adotado.

5.1.2. Extração com solventes do feno grego

Os experimentos de extração de óleo do feno grego utilizando solventes foram conduzidos seguindo os métodos descritos. Após a realização dos experimentos e cálculo dos rendimentos gravimetricamente, os resultados obtidos na extração para cada solvente foram expressos na Tabela 4.

Tabela 4. Rendimentos obtidos nos experimentos com feno-grego utilizando solventes.

<i>Experimento</i>	<i>Rendimento (%)</i>	
	Álcool etílico	Hexano
<i>1</i>	1,35	1,29
<i>2</i>	1,41	1,17

Ao analisar os resultados obtidos das extrações com solventes, pode-se perceber que os rendimentos obtidos com os dois solventes foram próximos, ainda assim, o álcool etílico apresentou maiores rendimentos nos dois experimentos. Porém, para a aplicação do óleo obtido como matéria prima para a produção de biodiesel deve-se levar em conta não apenas o rendimento obtido com as extrações, mas também a qualidade do óleo obtido.

5.2. Extrações com o caroço de abacate

5.2.1. Extração supercrítica do caroço de abacate

Após realizar os experimentos de extração supercrítica para o caroço de abacate seguindo os procedimentos descritos, foi possível analisar o rendimento obtido em cada experimento com os diferentes parâmetros adotados e analisar o efeito da mudança dos mesmos. Os resultados obtidos foram organizados na Tabela 5, onde os resultados dos experimentos realizados em triplicata (5-7) foram apresentados com uma média dos resultados obtidos.

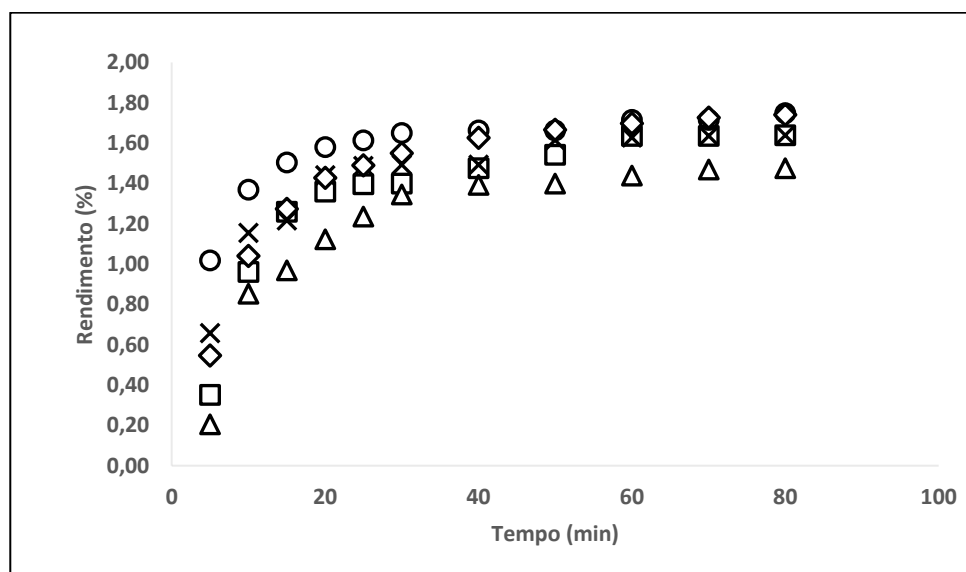
Tabela 5. Condições experimentais e resultados de rendimento de extração para a extração de óleo caroço de abacate utilizando CO₂ supercrítico.

Experimento	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Rendimento (%)
1	40	200	1,47
2	60	200	1,48
3	40	280	1,63
4	60	280	1,74
5-7	50	240	1,64± 0,32

Analisando os rendimentos obtidos, pode-se perceber que o melhor resultado foi obtido no teste 6, com um rendimento de 1,96%, onde foram adotados parâmetros médios (50°C de temperatura e 240bar de pressão). O menor rendimento foi obtido no teste 1, com rendimento de 1,47%, onde foram adotados os menores parâmetros de pressão e temperatura, porém, mesmo variando os parâmetros de pressão e temperatura, a diferença entre o maior e o menor rendimento obtidos nos experimentos foi pequena (0,49%).

Para análise do processo de extração completo, além dos rendimentos finais obtidos, os rendimentos para cada ponto de medição de massa foram coletados e expressos em um gráfico, onde é possível analisar as curvas cinéticas de extração, esses dados foram expressos na Figura 9.

Figura 9. Gráfico das curvas cinéticas experimentais e modeladas para as extrações dos grãos de caroço de abacate por CO₂ supercrítico: 40°C (▲, 200 bar; ■, 280 bar); 50°C (◆, 240 bar); 60°C (X, 200 bar, ○, 280 bar).



Analisando a Figura 9, verifica-se que as extrações do caroço de abacate seguiram o mesmo padrão das extrações de feno grego, onde na fase inicial dos experimentos a velocidade de extração é maior, devido a maior influência do mecanismo de convecção na fase fluida, e na parte final dos experimentos as extrações continuam, porém, em um ritmo desacelerado, governada pelo mecanismo difusivo.

Ao analisar o padrão do gráfico obtido, pode-se notar também que as extrações do caroço de abacate renderam resultados mais próximos em todos os tempos de extração, mesmo alterando os padrões de pressão e temperatura quando comparados com as extrações do feno grego, que com diferentes parâmetros apresentaram resultados mais difusos. Pode-se notar que a curva cinética do experimento de maior rendimento, com parâmetros de 50°C e 240bar de pressão ao atingir um tempo de 40 minutos de extração já apresenta rendimento superior as demais, e nas medições seguintes continua extraíndo óleo, se distanciando ainda mais das outras curvas de extração.

O estudo das variações nos rendimentos podem ser verificadas por meio de uma análise estatística (Tabela 6). A análise indicou um modelo linear significativo para os fatores de temperatura e pressão isoladamente. A partir da análise, também foi possível expressar a Equação 3 que calcula o rendimento com parâmetros que não foram experimentados neste estudo.

$$\text{Rendimento caroço abacate} = +1,6 + 0,0307 T + 0,1059 P + 0,0245 T.P \quad (3)$$

Tabela 6. Dados de análise de variância para os extratos obtidos utilizando planejamento fatorial 2^2 para extrações do feno grego com CO_2 .

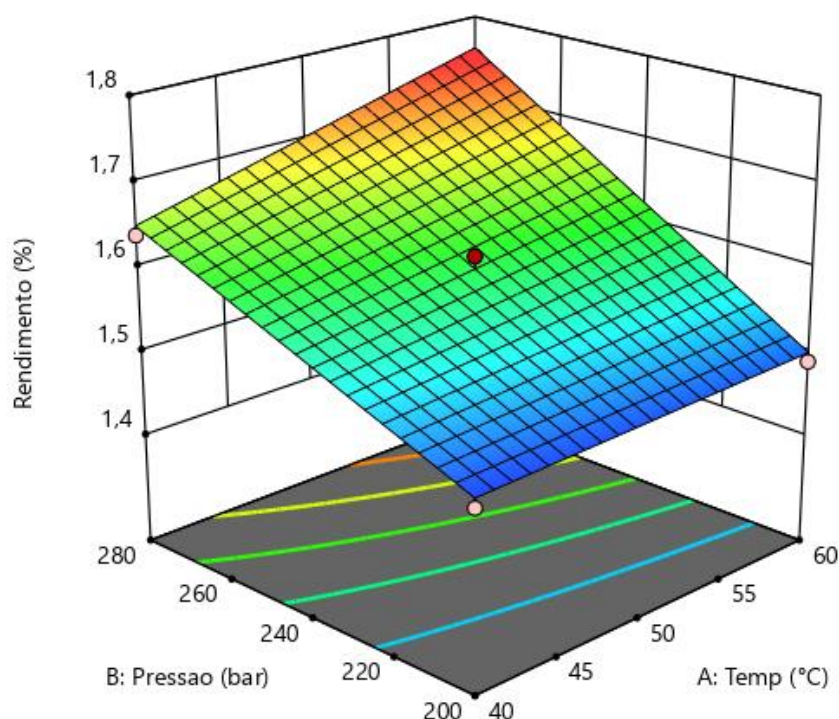
Termos	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F-valor	p-valor	R ²	R ² Ajustado
Model	0,0510	3	0,0170	44,03	0,0056	0,9778	0,9556
T	0,0038	1	0,0038	9,79	0,0521		
P	0,0449	1	0,0449	116,10	0,0017		
T,P	0,0024	1	0,0004	6,21	0,0883		
Pure Error	0,0000	2	0,0012				
Cor Total	0,0522	6					

T = Temperatura; P = pressão

Para a análise estatística feita a partir do modelo das extrações com caroço de abacate, obteve-se um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9778, indicando assim a qualidade dos dados obtidos. O valor F de 44,03 e valor P do modelo inferior a 0,05 obtidos implica que o modelo é significativo. Analisando os termos separadamente (T, P e T.P) pode-se notar que os todos termos obtiveram valores próximos 0,05 de valor P: 0,0521, 0,0017 e 0,0883, respectivamente, porém, o software utilizado considera significativos apenas termos com valores P abaixo de 0,05, assim, o único termo do modelo considerado significativo foi a pressão (P).

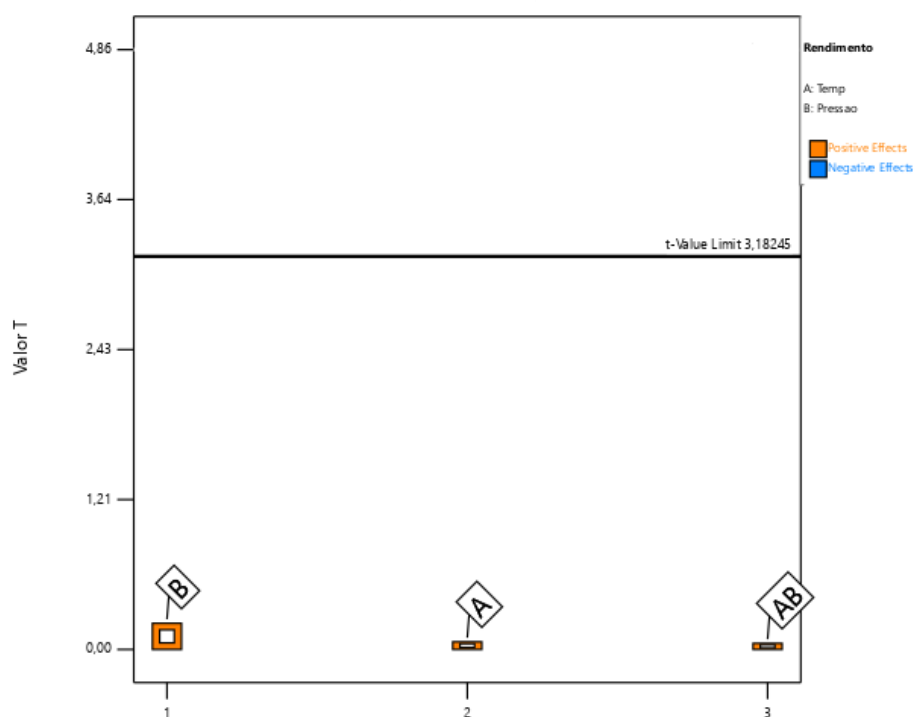
A visualização da influência da pressão e temperatura no rendimento da extração pode ser observada pelo gráfico de superfície de resposta do rendimento, conforme a Figura 10.

Figura 10. Superfície de resposta referente ao rendimento da extração do óleo de caroço de abacate em função dos níveis de temperatura e pressão.



O gráfico de superfície de resposta expresso a partir da análise estatística do modelo proposto para o caroço de abacate demonstra os resultados obtidos de forma a facilitar a percepção dos resultados obtidos na análise estatística, mostrando que nos experimentos com pressão de 200 bar os rendimentos foram menores, e a medida que a pressão ou temperatura (T e P) foram elevadas, foram apresentados rendimentos maiores, enquanto que, variando o parâmetro pressão e temperatura (T.P) não apresentou grande influência nos resultados obtidos.

A partir da análise realizada, a fim de visualizar de maneira clara o efeito lineares de cada variável no modelo, foi expresso também o gráfico de Pareto para a análise estatística realizada com as extrações do caroço de abacate (Figura 11).

Figura 11. Gráfico de Pareto para o caroço de abacate.

O gráfico de Pareto obtido mostrou que entre os três parâmetros analisados, a pressão apresentou uma influência maior quando comparada com os outros parâmetros analisados (T e T.P), os três parâmetros apresentaram efeitos positivos, mas nenhum apresentou diferenças significativas com os valores experimentados.

5.2.2. Extração com Soxhlet do caroço de abacate

Os experimentos de extração com solventes para o caroço de abacate foram conduzidos seguindo os procedimentos descritos, após realizar as extrações e calcular os rendimentos obtidos gravimetricamente os resultados foram expressos na Tabela 7.

Tabela 7. Rendimentos obtidos nos experimentos realizados com caroço de abacate utilizando solventes.

<i>Experimento</i>	<i>Rendimento (%)</i>	
	Álcool etílico	Hexano
1	1,54	1,37
2	1,63	1,19

Analisando os resultados obtidos nas extrações com solventes para o caroço de abacate, pode-se perceber que os rendimentos obtidos com os dois solventes variaram, pois nas extrações com álcool etílico os resultados se aproximaram dos resultados obtidos na extração supercrítica, enquanto que, com o hexano foram apresentados rendimentos menores, que se encontram abaixo daqueles obtidos com a extração supercrítica.

5.3. Discussões gerais

Sabemos que a pressão e temperatura são parâmetros muito importantes para definir o rendimento de extratos de matrizes vegetais, após a realização das extrações dos utilizando a tecnologia supercrítica podemos notar algumas coisas sobre a influência dos mesmos durante os processos de extração.

Os gráficos de Pareto obtidos mostraram que nos dois casos de extração supercrítica os parâmetros de temperatura (T) e pressão e temperatura (T.P) tiveram efeitos positivos para o modelo, enquanto a pressão (P) apresentou efeito negativo para o feno grego, e foi o efeito mais positivo para o caroço de abacate.

Analisando as duas extrações com as duas matrizes vegetais, nota-se que a diferença entre o maior e o menor rendimento obtidos foi de 0,79, portanto, apesar de terem efeito no rendimento das extrações, os parâmetros de pressão e temperatura não demonstraram significância para os modelos de análise estatística criados para as extrações supercríticas. Portanto, apesar dos modelos possuírem grande precisão, mostraram que para as matrizes vegetais analisadas não sofrem influência significativa no rendimento variando pressão e temperatura.

Comparando a extração supercrítica com a extração com solventes, pode-se perceber que os rendimentos obtidos com os dois métodos foi parecido para as duas matrizes vegetais. Além disso, o solvente que apresentou maior rendimento nos dois casos foi o álcool etílico, embora a diferença entre os rendimentos obtidos com hexano não tenha sido grande.

6. Conclusão

Analisando os rendimentos apresentados para as duas matrizes vegetais, pode-se notar que para as duas, os rendimentos apresentados nos dois métodos de extração não tiveram grande variação, porém o método supercrítico atingiu rendimentos próximos ao máximo nos primeiros 30 a 40 minutos de extração, enquanto nos 40 minutos finais as extrações se estabilizaram.

Nas extrações com solventes, o tempo de extração adotado é de 360 minutos, por isso entre os métodos analisados neste estudo a extração supercrítica se apresenta mais viável, por apresentar um menor tempo de extração, e conseqüentemente um menor gasto energético no processo. Além disso, a extração supercrítica fornece um óleo de maior qualidade, pois não há necessidade de submeter este produto à um processo de purificação após a de extração.

A partir das análises estatísticas realizadas, pode-se notar que para as duas matrizes, a variação no rendimento de óleo variando os parâmetros de pressão e temperatura não foi muito grande, portanto, os parâmetros mais baixos de pressão e temperatura (40°C e 200bar) se apresentam mais viáveis para o processo, por apresentar um gasto energético menor para atingir os parâmetros de extração.

Analisando os modelos adotados para a análise estatística, os resultados mostraram que os experimentos realizados são válidos, pois os valores P obtidos para os dois casos foram inferiores aos 5% de tolerância permitida, e os valores de R^2 apresentados para os dois casos foram superiores a 95%. Apesar da qualidade do experimento, os rendimentos apresentados foram baixos comparados a outras matrizes vegetais, portanto, as duas matrizes vegetais estudadas foram consideradas inviáveis para a utilização na produção de biodiesel.

7. Referências Bibliográficas

- [1] L. P. Ramos, F. R. da Silva, A. S. Mangrich, and C. S. Cordeiro, "Biodiesel Production Technologies," *Revista Virtual de Química*, vol. 3, no. 5, 2011, doi: 10.5935/1984-6835.20110043.
- [2] M. B. M. O. Osaki, "PRODUÇÃO DE BIODIESEL E ÓLEO VEGETAL NO BRASIL: REALIDADE E DESAFIO," *Organizações Rurais & Agroindustriais*, 2011, Accessed: Nov. 04, 2023. [Online]. Available: <https://www.redalyc.org/pdf/878/87819763006.pdf>
- [3] Terrapia, "Conhecendo as sementes: Feno Grego." Accessed: Nov. 03, 2023. [Online]. Available: <https://www.terrapia.com.br/feno-grego>
- [4] Horto Didático, "FENO GREGO ," Feno Grego. Accessed: Nov. 03, 2023. [Online]. Available: <https://hortodidatico.ufsc.br/tag/anti-inflamatorio/page/4/>
- [5] "Santa Filomena Aramzén." Accessed: Nov. 03, 2023. [Online]. Available: <https://www.armazemsantafilomena.com.br/feno-grego-em-gr-o-100g-ref-7983>
- [6] Raquel Patro, "Jardineiro.net," Abacate-Persea Americana.
- [7] Márcia Ximenes Nunes Chaiben, "Encontramos muitos benefícios na farinha de caroço de abacate, comece a comer o caroço e guardar a semente." Accessed: Nov. 03, 2023. [Online]. Available: <https://agroflorestamazonia.com/noticias-recentes/encontramos-muitos-beneficios-na-farinha-de-caroco-de-abacate-comece-a-comer-o-caroco-e-guardar-a-semente/>
- [8] A. E. Atabani, "A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012.
- [9] G. Knothe, "Dependência das propriedades do biodiesel na estrutura dos ésteres alquílicos de ácidos graxos," *Fuel Processing Technology*, 2005.
- [10] F. Ma and M. A. Hanna, "Biodiesel production: a review." *Bioresource Technology*, pp. 1–15, 1999.
- [11] M. F. Almeida, "Biodiesel: um combustível promissor. Progresso na ciência da energia e da combustão," 2003.
- [12] Jeniffer Cristina Silveira and Nathália Viégas Busato, "LEVANTAMENTO E ANÁLISE DE MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS," *Centro Científico Conhecer*, 2012, Accessed: Nov. 03, 2023. [Online]. Available: <https://www.conhecer.org.br/ojs/index.php/biosfera/article/view/3767>
- [13] André Luís Rosário Alves, "Extração de limoneno empregando técnicas sustentáveis," UNESP, Araraquara, 2022.
- [14] Aldo Adolar and Roberto Wasicky, "Extração por fluido supercrítico," *Revista Brasileira de Farmacognosia*, 1996.
- [15] R. 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, pp. 6215–6229, May 2013, doi: 10.3390/molecules18066215.

- [16] W. M. Giufrida *et al.*, "Liquid–vapor equilibrium data of CO₂+dichloromethane+medroxyprogesterone system," *Fluid Phase Equilib*, vol. 362, pp. 307–312, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.fluid.2013.10.037.
- [17] N. Mezzomo, B. R. Mileo, M. T. Friedrich, J. Martínez, and S. R. S. Ferreira, "Supercritical fluid extraction of peach (*Prunus persica*) almond oil: Process yield and extract composition," *Bioresour Technol*, vol. 101, no. 14, pp. 5622–5632, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2010.02.020.
- [18] G. Brunner, "Supercritical fluids: technology and application to food processing," *J Food Eng*, vol. 67, no. 1–2, pp. 21–33, Mar. 2005, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2004.05.060.
- [19] Fernando Antonio Cabral, "Uso de equações de estado cúbicas para estimativas de solubilidade de óleos essenciais e de seus componentes em dióxido de carbono," Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1993.
- [20] C. L. C. Albuquerque and M. A. A. Meireles, "Defatting of annatto seeds using supercritical carbon dioxide as a pretreatment for the production of bixin: Experimental, modeling and economic evaluation of the process," *J Supercrit Fluids*, vol. 66, pp. 86–95, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.supflu.2012.01.004.
- [21] H. Sovová, "Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂—I. Modelling of extraction curves," *Chem Eng Sci*, vol. 49, no. 3, pp. 409–414, 1994, doi: 10.1016/0009-2509(94)87012-8.
- [22] D.E. ACOSTA, "Reaproveitamento de resíduos de itaúba (*Mezilaurus itauba*) por meio de extração com CO₂ em estado supercrítico," Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2013.
- [23] Rogério Favareto, "Extração de compostos bioativos utilizando CO₂ supercrítico de espécies do cerrado," Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, Rio Verde.
- [24] J. A. C. Bento *et al.*, "Avaliação das Metodologias de Prensagem a Frio, Soxhlet e Bligh Dyer, na Extração do Óleo de Pinhão Manso," *Revista Processos Químicos*, vol. 11, no. 21, pp. 47–50, Jan. 2017, doi: 10.19142/rpq.v11i21.391.
- [25] J. M. R. Belanger and R. Truax, "Soxhlet and accelerated solvent extractions for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in mussel tissue using gas chromatography-mass spectrometry.," *ournal of AOAC International*, 2005.
- [26] A. Raj, S. Gokila, and C. Nithya, "Soxhlet extraction of various phytoconstituents from *Nardostachys jatamansi* DC and *Valeriana wallichii* DC and the estimation of the total alkaloids in *Valeriana wallichii* DC," *J Appl Pharm Sci*, 2015.
- [27] MARCOS ANTONIO AVIBAR RUZZA, "Extração do óleo das sementes de grão-de-bico, gérmen de trigo e sansão do campo para a produção de biodiesel a partir da utilização de CO₂ supercrítico," UNESP, Rosana, 2022.
- [28] Guilherme de Souza Lopes, "Extração de bioativos de matrizes vegetais a partir de fluidos supercrítico," UNESP, Ilha Solteira, 2023.
- [29] "I. Stat-Ease, Design Expert Software Version ." 2008.