



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

GUILHERME DE SOUZA LOPES

**Estudo cinético da extração supercrítica com CO₂ do óleo da semente de
amendoim**

Rosana – SP

2022

Guilherme de Souza Lopes

**Estudo cinético da extração supercrítica com CO₂ do óleo da semente de
amendoim**

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: Professor Doutor Assistente
Leandro Ferreira Pinto.

Rosana – SP

2022

L864e Lopes, Guilherme Souza
 Estudo cinético da extração supercrítica com CO2 do
 óleo da semente de amendoim / Guilherme Souza Lopes.
 -- Rosana, 2022
 36 p. : il., tabs., fotos

 Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado -
 Engenharia de Energia) - Universidade Estadual Paulista
 (Unesp), Faculdade de Engenharia e Ciências, Rosana
 Orientador: Leandro Ferreira Pinto

 1. Extração supercrítica. 2. Fluido supercrítico. 3.
 Extração de óleo. 4. CO2. 5. Amendoim. 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

GUILHERME DE SOUZA LOPES

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. José Francisco Resende da Silva
Coordenador

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Kleber Rocha de Oliveira.
UNESP - Rosana

Prof. Dr. Michael Jones da Silva.
UNESP - Rosana

Janeiro, 2022.

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

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me conceder a oportunidade de cursar Engenharia de Energia na Unesp, e por me ajudar em momentos difíceis, agradeço aos professores nos quais me ajudaram durante a graduação, 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 tudo quanto pedirem em oração, se
crerem, vocês receberão”.

Mateus 21.22

Resumo

Devido a necessidade de criação de novas tecnologias para produção de biocombustíveis, existem técnicas para realizar extração de óleo de sementes oleaginosas, como por exemplo o método de extração supercrítica utilizando CO₂, onde a semente que é utilizada para realizar o estudo (amendoim), é submetido ao CO₂ a altas pressões e temperaturas, tornando-se assim um fluido supercrítico e realizando o processo de extração do óleo da semente afim de produzir biodiesel de maneira mais eficiente. Existe uma outra técnica de extração na qual é utilizado solventes orgânicos, porém existem algumas dificuldades nesse método que acaba ocasionando danos ao meio ambiente, pois é um processo no qual consome uma grande quantidade de tempo e energia. O amendoim é a quarta oleaginosa mais cultivada no mundo, sendo ela plantada em larga escala nos continentes americanos, africano e asiático, onde seu plantio é realizado visando à produção de grãos, óleo, farelo entre outros. O CO₂ possui propriedades físico-químicas interessantes, visto que uma vez que é inerte, não polar, não inflamável, inodoro gás insípido e possui parâmetros críticos e baixo valor 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 amendoim sob as condições de pressão e temperatura respectivamente de 200 bar, 280 bar, 40 °C e 60 °C, e utiliza uma matriz experimental para auxiliar a realização dos experimentos. Ao fim dos experimentos obteve-se um percentual de rendimento superiores a 30% no método supercrítico por um período de 80 minutos, e um percentual de rendimento de 26% pelo Soxhlet utilizando etanol como solvente por um período de 480 minutos.

Palavras-Chave: Estudo cinético, biodiesel, extração supercrítica, fluido supercrítico, CO₂, amendoim.

Abstract

Due to the need to create new technologies for the production of biofuels, there are techniques to carry out the collection of oilseeds, such as the supercritical collection method using CO₂, where to use to carry out the study (peanuts), it is Ao CO₂ to high temperatures and temperatures, thus becoming a supercritical fluid and carrying out the seed oil production process in order to produce biodiesel more efficiently. There is another damage technique in which organic solvents are used, which occasionally causes difficulties for the environment, as it ends up being a process that consumes a large amount of time and energy. Peanut is the fourth most cultivated oilseed in the world, being planted on a large scale in the American, African and Asian continents, where its planting is carried out in the production of oil grains, bran, among others. CO₂ has interesting physico-chemical properties, which since it is low inert, non-polar, non-inert, odorless, tasteless and has critical characteristics and gas value 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 a supercritical oil under the pressure and temperature conditions respectively of 200 bar, 280 bar, 40 °C and 60 °C, and uses an experimental matrix to help carrying out the experiments. At the end of the experiments, a percentage of yield greater than 30% was obtained in the supercritical method for a period of 80 min, and a percentage of yield of 26% by Soxhlet using ethanol as solvent for a period of 480 min.

KEYWORDS: Kinetic study, biodiesel, supercritical extraction, supercritical fluid, CO₂, peanuts.

Lista de Figuras

Figura 1. Produção mundial de biodiesel em toneladas [21].....	16
Figura 2. Diagrama P x T do CO ₂	20
Figura 3. Esquema de uma unidade experimental de extração supercrítica.	24
Figura 4. Curvas cinéticas experimentais e modeladas para as extrações da semente de amendoim por CO ₂ supercrítico.	27
Figura 5. Superfície de resposta referente ao rendimento da extração de óleos da semente de amendoim em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 mL.min ⁻¹	28
Figura 6. Gráfico de Pareto: Estimativa dos efeitos lineares das variáveis.....	29

Lista de Tabelas

Tabela 1. Média de produção de óleo vegetal nos anos de 2018 e 2019 [43].	18
Tabela 2. Fatores e níveis para o planejamento fatorial 2^2 com ponto central.	25
Tabela 3. Condições experimentais e resultados de rendimento de extração para a extração de metabólitos do amendoim utilizando CO_2 supercrítico.....	26
Tabela 4. Dados de análise de variância para os extratos obtidos utilizando planejamento fatorial 2^2 para extrações com dióxido de carbono.....	29

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	14
2.1. Específico	15
3. REVISÃO DE LITERATURA	15
3.1. AMENDOIM	15
3.2. BIODIESEL	16
3.3. EXTRAÇÃO DE ÓLEO	18
3.4. EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA	19
3.5. ESTADO DA ARTE	22
4. METODOLOGIA	23
4.1. MATERIAIS	23
4.2. APARATO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	23
<i>EXTRAÇÃO COM SOXHLET</i>	23
<i>EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA COM CO₂</i>	24
<i>CALCULO DOS RENDIMENTOS DAS EXTRAÇÕES</i>	25
4.3. ANÁLISE ESTATÍSTICA	25
5. RESULTADOS	25
6. CONCLUSÃO	30
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31

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 e outros biocombustíveis. Dentre diversos processos de extração de óleo, existe o método de extração supercrítica, no qual é utilizado um fluido no estado supercrítico, como CO₂ por exemplo, visto que 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 CO₂, 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].

Devido à preocupação com redução da utilização de combustíveis derivados do petróleo, vem sendo desenvolvidos os chamados biocombustíveis, como por exemplo o biodiesel. No Brasil existem incentivos relacionados a produção de biodiesel, onde a Secretaria da Agricultura Familiar (SAF) e o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), possuem um projeto (Programa Selo Biocombustível) no qual ajudam pequenos produtores com assistência técnica e escoamento de sua produção e ao mesmo tempo contribui com a matriz energética do país. Dentro deste programa o MAPA possui a função de regular a produção de biodiesel a partir da matéria-prima adquirida dos pequenos produtores, a ponto de que empresas da iniciativa privada fomentem a profissionalização da cadeia produtiva [3].

Na produção de biodiesel são utilizadas matérias-primas orgânicas, como por exemplo o amendoim que é uma oleaginosa com potencial para produzir o biodiesel. Um dos problemas para produção de biodiesel a partir do amendoim é a extração de seu óleo, porém, é possível utilizar o método de extração supercrítico no qual possui uma eficácia considerável para tal propósito. Afim de validar este argumento, no presente trabalho foi realizado um estudo cinético da extração supercrítica de amendoim utilizando CO₂.

2. Objetivos

Este trabalho teve por objetivo a avaliação do rendimento dos extratos oriundos do amendoim (*Arachis Hypogaea*), obtidos com a utilização do dióxido de carbono.

2.1. Específico

- i) Extração de óleos da matriz oleaginosa 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 óleo avaliando o efeito de variáveis de processo (temperatura, pressão e densidade) sobre o rendimento em óleo;

3. Revisão de Literatura

3.1. Amendoim

A *Arachis Hypogaea*, conhecida como amendoim, é uma semente comestível de uma leguminosa com excelentes propriedades nutricionais, onde seus grãos possuem grande quantidade de proteínas e lipídios, sendo assim uma grande fonte de minerais como, fósforo, cálcio, magnésio e potássio [72].

É possível gerar diversos produtos derivados do amendoim, sendo alguns deles o amendoim em casca com pele e despelado, cru ou torrado, farinha de amendoim, óleo de amendoim, pasta de amendoim, paçoca e muitos outros produtos. Os grãos de amendoim possuem um valor energético de 596 cal por 100 g de sementes, também possui um alto teor de lipídios e proteína, além de ser fonte de minerais como cálcio, potássio, magnésio e fósforo. O óleo de amendoim possui vitaminas E, B1 e B2, além das vitaminas o amendoim apresenta uma rica composição em ácidos graxos, no qual o coloca entre as mais importantes fontes de óleo vegetal [4, 5, 6].

O amendoim é a quarta oleaginosa mais cultivada no mundo, sendo ela plantada em larga escala nos continentes americanos, africano e asiático, onde seu plantio é realizado visando à produção de grãos, óleo, farelo entre outros [7]. A China é o maior produtor de amendoim do mundo, com aproximadamente 16.685.915 toneladas de volume de produção por ano, em segundo lugar está a Índia com aproximadamente 6.857.000 toneladas de produção anual. A China e a Índia representam cerca de 50 % da produção total mundial de amendoim [8].

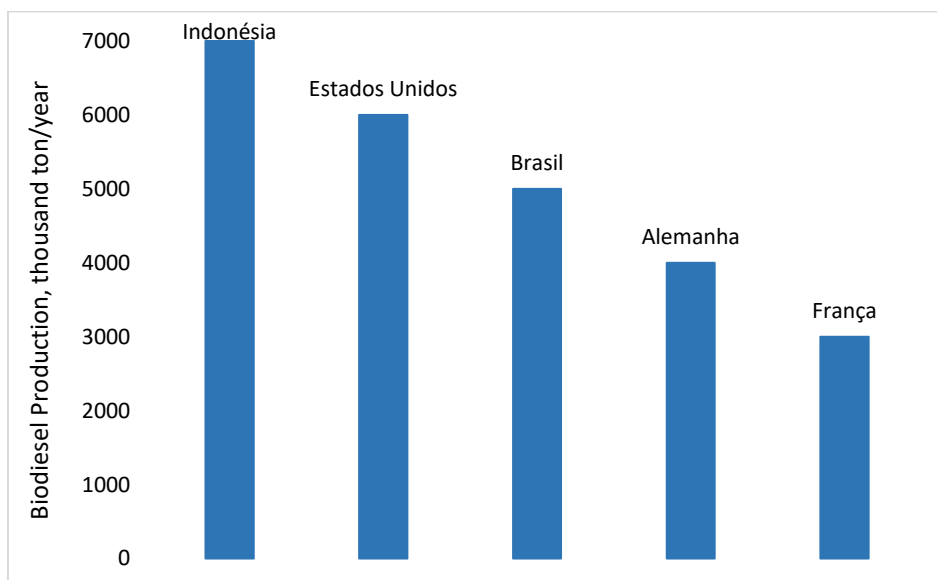
A produção de grãos de amendoim no Brasil em abril de 2021 foi estimada em 273,8 milhões de toneladas, pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), e atinge o recorde da safra 2020/21, isso mostra um crescimento de 6,5%, o que corresponde a 16,8 milhões de toneladas comparado com a safra passada [9]. No noroeste paulista os produtores de amendoim possuem expectativas que preços da semente de

amendoim obtenha uma valorização semelhante ao milho e soja, obtendo assim uma comercialização em saca de 25 kg a R\$100,00 [10]. Esses valores apenas demonstram que 2021 possui um potencial no crescimento da produção de amendoim no território brasileiro, e conseqüentemente diminuindo o custo para os consumidores finais, assim tornando mais viável como um item de pesquisa para produção de óleos. Em média, o amendoim é constituído por aproximadamente 70% de grãos/sementes e 30% de casca, além de ser importante fonte de alimento, seja como óleo ou utilizado diretamente para consumo humano [11].

3.2. Biodiesel

O biodiesel é conhecido como um dos combustíveis renováveis mais promissores devido à sua biodegradabilidade, sustentabilidade e seu papel na redução das emissões de poluentes nos últimos anos. Diversos países produzem biodiesel a partir de diferentes fontes, além disso, o biodiesel vem se tornando mais acessível e é comumente usado em muitas partes do mundo devido aos subsídios e isenções fiscais [57]. Na Figura 1 verifica-se a tendência de produção de biodiesel dos países no ano de 2018 [21].

Figura 1. Produção mundial de biodiesel em toneladas [21].



Analisando a Figura 1 pode-se notar que a Indonésia em 2018 foi o país com maior produção de biodiesel no mundo, atingindo a marca de 6652 mil toneladas por ano. Já o Brasil neste gráfico está em terceiro lugar com a produção de biodiesel aproximadamente de 4708 mil toneladas por ano, no ano de 2018.

De forma resumida o biodiesel são ésteres alquílicos de ácidos graxos derivados de fontes renováveis de triglicerídeos de cadeia longa, como óleos vegetais e gorduras animais [13, 14]. As análises do ACV (Avaliação do Ciclo de Vida) mostram que o biodiesel tem um balanço energético positivo, indicando os benefícios ambientais gerais da produção e uso do biodiesel [15, 16]. Além disso, o biodiesel tem melhor biodegradabilidade, maior eficiência de combustão e menor teor de enxofre e aromáticos do que o diesel derivado de petróleo [17,18]. O biodiesel possui características de combustível semelhantes ao diesel e pode ser completamente miscível em qualquer proporção [19]. Os termos B20 (20% de biodiesel presente o diesel) e B5 (5% de biodiesel presente no diesel) indicam a proporção de biodiesel presente no diesel, e são as misturas mais comuns e podem ser utilizadas em motores sem nenhuma modificação [20].

O armazenamento do biodiesel requer monitoramento contínuo em relação a parâmetros importantes como o ponto de fulgor, que é a temperatura na qual o biodiesel se inflama quando exposto a chamas e faíscas, estabilidade à oxidação, uma vez que é um índice do estado de sua qualidade e desempenho do motor e o índice de acidez, onde se for elevado pode ocasionar corrosão no combustível [25 - 28].

Em relação ao desempenho de combustão do biodiesel, ele pode variar em níveis de qualidade de ignição. O número de cetano é a medida de verificação para este parâmetro, e refere-se ao tempo decorrido desde a injeção do biodiesel na câmara de combustão até o início da ignição [29 - 31].

O custo de produção do biodiesel é diretamente influenciado de acordo com o tipo de matéria-prima utilizada em sua produção. Na literatura existem diversos tipos de estudos a respeito de matérias-primas utilizadas na produção do biodiesel, como óleo de girassol, azeite de oliva, óleo de farelo de arroz, amendoim, entre outros [12].

De acordo com Naylor e Higgins [56], 95% da produção de biodiesel é fornecida por óleos comestíveis em todo o mundo, enquanto óleos reciclados e gorduras animais contribuem com 10% e 6% respectivamente. Aproximadamente 27% da produção mundial de biodiesel é de óleo de soja e uma das aplicações industriais importantes desse óleo é seu uso em misturas de biodiesel. Cerca de 31% e 20% de biodiesel é produzido a partir de óleo de palma e colza, respectivamente [57, 58].

O biodiesel pode ser categorizado em três divisões sendo o biodiesel de primeira, segunda e terceira geração. No biodiesel de primeira geração ele é derivado diretamente de plantas como, cana-de-açúcar, óleo vegetal, amendoim, entre outros. O Biodiesel de segunda geração é principalmente derivado de plantas não comestível, ou seja, sementes,

resíduos orgânicos, madeira, restos de culturas alimentares, entre outros. O Biodiesel de terceira geração utiliza algas como matéria-prima, e possui muitas vantagens, como sua alta eficiência energética, baixo custo, e é uma matéria-prima de energia renovável [22].

A maior parte biodiesel produzido é obtido por transesterificação de triglicerídeos com álcoois, incluindo metanol, etanol, propanol e outros. Dentre esses álcoois, o metanol é o que mais é utilizado devido ao seu baixo custo [23]. Embora existam muitos tipos de matérias primas para a utilização da produção de biodiesel, atualmente vem sendo produzido a partir de óleos vegetais comestíveis e óleos descartados devido à viabilidade econômica [24].

3.3. Extração de óleo

Os óleos e lipídios não são utilizados apenas em indústrias alimentícias, eles também podem ser utilizados em outros produtos não comestíveis, como os cosméticos, vernizes, adesivos, lubrificantes, sabões, resinas sintéticas, graxas, tintas, ceras, biocombustíveis e muitos outros produtos [40]. Na Tabela 2 verifica-se que as oleaginosas mais utilizados no mundo para a produção de óleo nos anos de 2018 e 2019.

Tabela 1. Média de produção de óleo vegetal nos anos de 2018 e 2019 [40].

Tipo de óleo	Produção de óleo	
	em toneladas mês/ano	Produção mundial de óleo
Oliva	3,07	1,55 %
Coco	3,41	1,72 %
Semente de algodão	5,15	2,59 %
Amendoim	5,53	2,79 %
Palmiste	9,97	4,02 %
Girassol	17,75	8,95 %
Colza	27,89	14,08 %
Soja	57,05	28,77 %
Dendê	69,57	35,01 %
Total	198,3	100%

Existem diversas maneiras de realizar a extração de óleos de matérias-primas para a produção de biodiesel, sendo a extração com solvente orgânico o método mais utilizado para realizar a extração de óleos. A utilização de um solvente adequado para a matéria-prima utilizada é capaz de fazer contato e dissolver os lipídios penetrando na parede celular da biomassa [45]. Além disso, o solvente deve ser insolúvel em água, e ter densidade diferente da água, e ter um ponto de ebulição baixo para facilitar a separação após a extração [45].

A eficiência de extração com o uso de solventes depende da capacidade dos solventes de solubilizar os óleos e extraí-los das sementes, da temperatura de extração e do tamanho da partícula da semente [59, 60]. O n-hexano é o solvente mais utilizado para extração de óleo de plantas devido ao seu rendimento e baixo custo [61 - 63]. Outros solventes que podem ser utilizados são o diclorometano, metanol, etanol, tetrahidrofurano e éter de petróleo [64].

Comparado com o método de extração por solvente, o método físico (prensagem a frio) produz menos óleo, porém, é um processo no qual leva menos tempo para realizar a extração e é um processo com custo mais baixo, e não utiliza produtos químicos para extração (prensagem a frio) [69]. 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 [68].

Além da extração com solvente e extração física, existem outros métodos de extração como a hidrodestilação, extração enzimática aquosa (EEA), extração assistida por micro-ondas (EAM), extração assistida por ultrassom (EAU), extração assistida por campo elétrico de pulso (CEP), extração assistida por alta pressão (EAAP) [65].

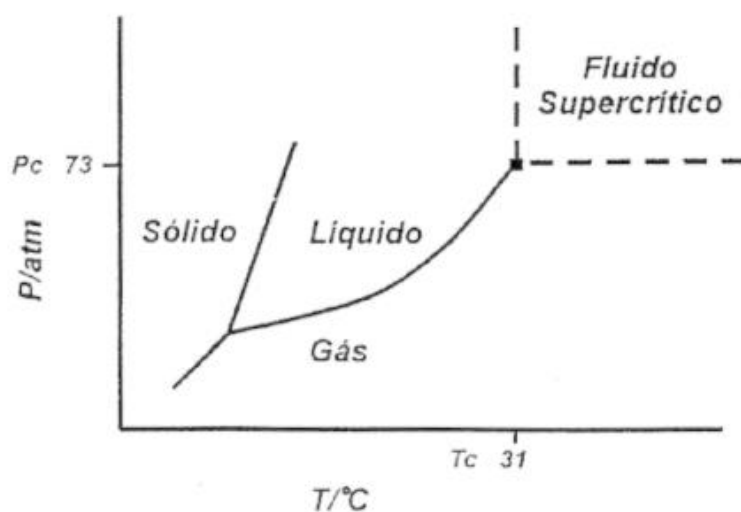
O método para realizar a extração de óleo é muito importante, pois a maneira com o qual é extraída, pode interferir no resultado final, desta maneira alterando a qualidade dos produtos a serem produzidos pelo óleo, e além disso, existem os impactos ambientais de cada método de extração [66, 67].

3.4.Extração Supercrítica

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 [32], e o fluido supercrítico não é nem líquido e nem gás. Com essas condições o fluido supercrítico possui menor viscosidade e maior difusividade do que os solventes mais tradicionais utilizados no processo de extração de óleos, e que permite aumentar a

penetração do solvente através da matriz sólida e, portanto, aumento dos rendimentos de extração de um amplo aspecto de biocompostos [33, 34]. Uma outra característica importante do FS é sua possibilidade de modificar sua densidade, mudando sua pressão e/ou temperatura, dessa forma facilitando a extração de compostos desejados [35]. Um fluido é dito supercrítico quando sua temperatura e pressão estão acima do ponto crítico conforme apresentado na Figura 2 [73].

Figura 2. Diagrama P x T do CO₂ [73].



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 [36]. O dióxido de carbono (CO₂) é o gás que é mais comumente utilizado no processo de extração supercrítica (ESc), devido ao suas variedades de vantagens, sendo elas sua natureza inócua para a saúde humana, ecologicamente correta, economicamente viável não corrosiva, prontamente disponível e sua reutilização [37].

O CO₂ possui propriedades físico-químicas interessantes, visto que uma vez que é inerte, não polar, não inflamável, inodoro gás insípido e possui parâmetros críticos e baixo valor sendo sua temperatura crítica de 31,1 °C e pressão crítica de 72,01 bar [32]. Sua temperatura crítica moderada o torna especialmente adequado para a extração de moléculas termolábeis bioativas [36, 38]. O CO₂ também possui a vantagem de ser gasoso à temperatura e pressão ambiente, então, uma vez que a extração for concluída e pela descompressão do sistema, a remoção total de CO₂ é alcançada, obtendo-se um extrato

sem solvente, sem a necessidade que haja tratamentos de purificação com custos elevados [39].

No entanto, a baixa polaridade do CO₂ torna menos eficaz na extração polar fotoquímicos de fontes naturais. A fim de superar essa limitação, os solventes (etanol, metanol, diclorometano, heptano, entre outros) são usados e adicionados em pequenas quantidades que podem melhorar a capacidade de solubilização de CO₂ e aumentar a capacidade de extração de compostos mais polares, o etanol é mais utilizado como um modificador, devido à sua baixa toxicidade e sua aprimorada capacidade de extração de compostos polares, como polifenóis [33, 37].

Como citado anteriormente os fluidos supercríticos podem ser utilizados na extração de óleo e de nutrientes específicos dos alimentos, assim mantendo a qualidade do material que foi extraído através do processo de extração utilizando os fluidos supercríticos (ESc). Devido a isso esse processo é comumente utilizado na indústria alimentícia e de produção de biocombustíveis.

A extração supercrítica (ESc) 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 [43,44]. No entanto, devido às suas características, o fluido supercrítico adquire uma densidade similar à de um líquido e simultaneamente uma compressibilidade próxima a de um gás [45].

Adicionalmente, o fluido em condições supercríticas possui um maior poder de solvatação que ocasiona uma alta permeação do fluido na amostra, aumentando a probabilidade de uma extração completa [46, 47]. A elevada taxa de transferência de massa dos solutos no fluido no estado supercrítico, devido a maior difusividade, menor viscosidade e menor tensão superficial em relação ao solvente líquido, faz dos fluidos supercríticos um meio de processamento adequado para técnicas de extração e separação [48, 49].

As motivações para o desenvolvimento da tecnologia de extração supercrítica residem nos seguintes fatos: (1) aumento acentuado no custo de energia das técnicas tradicionais de separação; (2) maior controle e regulamentação governamental dos solventes industriais comuns, a utilização do CO₂ supercrítico é aceitável ambientalmente e é muito atrativo como alternativa do solvente industrial; (3) legislações de controle de poluição mais severas; e (4) aumento das exigências do desempenho dos processos de separação [50].

Uma vantagem da extração com fluido supercrítico é a possibilidade de fácil recuperação do solvente supercrítico após o processo de extração, apenas pelo ajuste da pressão e/ou temperatura, podendo o mesmo ser continuamente reciclado. Isto elimina uma das etapas mais dispendiosas dos processos de extração convencionais que é a separação do produto extraído do solvente orgânico [43, 49, 51].

A extração com fluido 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. A extração a gás de sólidos consiste de duas etapas de processo: 1) extração; 2) separação do extrato do solvente. 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 [43, 44, 49, 50].

3.5.Estado da Arte

Na área relacionada a extração supercrítica existem diversos estudos, onde verifica-se a partir de pesquisas reportadas na literatura especializada [52 - 55] que a metodologia de extração de óleos por fluidos 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 [52- 55], que estão relacionados a extração de óleo, notou-se que a extração supercrítica é um dos métodos que não agride o meio ambiente para estar realizando a extração do óleo, assim conseguindo um óleo mais puro para ser utilizado em seus fins.

Dentre as pesquisas realizadas na área de extração supercrítica Leila *et al.* [52] realizaram um estudo de extração de óleo essencial a partir do CO₂ supercrítico, onde foram utilizadas folhas locais, e foi obtido um efeito positivo significativo na taxa de extração dos experimentos com rendimento de 8,04 % [52].

Através de estudos realizados por Buriti [53] com extração supercrítica utilizando CO₂ de compostos bioativos da carnaúba, o mesmo obteve um resultado positivo no processo de extração utilizando apenas 50 g da amostra. O percentual de rendimento do

processo de extração foi de 67 %, com condições de temperatura e pressão de 80 °C e 300 bar respectivamente [53].

Torres., et al. [54] mostra em seu trabalho sobre, otimização de um processo de extração de óleo de coco com CO₂ supercrítico, considerando variáveis econômicas e térmicas. Os resultados obtidos demonstram um rendimento superior de extração comparado aos métodos clássicos de extração. Além disso, demonstra que existe uma economia financeira e energia no processo de extração supercrítica, no processo de extração com um sistema otimizado foi possível extrair aproximadamente 60 % do óleo de coco [54].

Rodrigues., et al. [55] em sua pesquisa sobre a obtenção de óleo de alta qualidade de sementes de monguba (*Pachira aquática* Aubl.) usando o processo de CO₂ supercrítico mostrou que a semente colhida pode ser utilizada para obter um óleo rico em ácidos graxos saturados e um teor de ácidos graxos insaturados, como o oleico e linoleico, assim, a recuperação do óleo da semente utilizado no processo supercrítico é uma alternativa ecologicamente correta quando em comparação com os métodos convencionais, e foi obtido aproximadamente 40 % de rendimento no processo de extração [55].

4. Metodologia Materiais

O amendoim foi obtido na região do Pontal do Paranapanema. As matrizes foram previamente secas em uma estufa a 60 °C por 72 h, trituradas em um liquidificador e peneiradas. O dióxido de carbono (99,9% em peso - fase líquida) foi adquirido da Air Liquid S.A (Brasil) e etanol (98% em peso) foi obtido a partir da Sigma-Aldrich.

4.2. Aparato e Procedimento Experimental

Extração com soxhlet

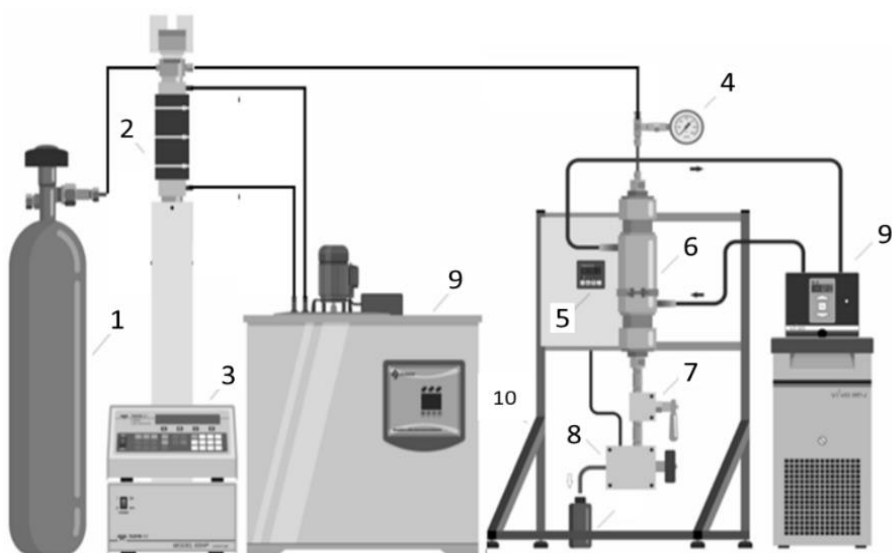
As extrações com solvente orgânico (etanol) foram realizadas usando um extrator Soxhlet de acordo com o método AOAC 920.39. Um cartucho de papel filtro contendo cerca de 0,005 kg de sementes de amendoim trituradas foi colocado no extrator, o qual foi acoplado a um frasco (soxhlet) contendo 150 mL de solvente para reciclagem sobre a amostra. O material foi submetido à extração por oito horas. O solvente orgânico (etanol) foi removido do extrato usando evaporação rotativa a vácuo a 50 °C. As extrações foram realizadas em triplicata e os resultados são expressos como o desvio padrão médio.

Extração supercrítica com CO₂

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 CO₂, um banho termostaticado, uma bomba seringa (ISCO 260D, EUA), um vaso de extração encamisado construído em aço 304 (1,90 cm de diâmetro e 16,8 cm de altura), um transdutor de pressão absoluta (Smar LD301, Brasil), conforme Figura 3.

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



Na Figura 3, o ponto 1 representa o Cilindro de CO₂, o ponto 2 representa a bomba tipo seringa, o ponto 3 representa o banho termostaticado, o ponto 4 representa o indicador de pressão, o ponto 5 representa o controlador/indicador de temperatura, o ponto 6 representa o extrator, o ponto 7 representa a válvula, o ponto 8 representa a válvula tipo agulha acoplada a uma camisa de alumínio para aquecimento, o ponto 9 representa o banho termostaticado e o ponto 10 representa a estrutura em alumínio.

O extrator foi alimentado uniformemente com 1 g de material (amendoim sem casca) e o espaço vazio da célula de extração foi preenchido com esferas de vidro (leito inerte). Assim, o CO₂ 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 °C, 50 °C e 60 °C e vazão de CO₂ de 2,0 mL.min⁻¹, a partir de um planejamento fatorial 2² com triplicata no ponto central (Tabela 2). A taxa de fluxo de 2,0 mL.min⁻¹ de solvente foi controlada por uma válvula micrométrica (Parker Autoclave Engineers, EUA) mantida a 90 °C. O extrato total foi coletado em frascos de vidro e pesados em 6 ciclos iniciais de 5 min e 5 ciclos de 10 min.

Tabela 2. Fatores e níveis para o planejamento fatorial 2² com ponto central.

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

Calculo dos rendimentos das extrações

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

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

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

4.3. Análise estatística

Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) a 5% de significância, pelo teste de Tukey e os principais efeitos e interações foram calculados utilizando Design expert, Software, versão 12 [70]. Os principais efeitos e interações foram calculados pelo Statistica Software versão 8.0 [71], que avaliou o efeito de variáveis independentes na resposta.

5. Resultados

Os experimentos foram realizados com amendoim sem casca. As condições experimentais e o rendimento total para extração por CO₂ supercrítico (2,0 mL.min⁻¹) e por solvente orgânicos (etanol) são apresentados na Tabela 3. Os rendimentos dos experimentos de extração supercritica variou entre 9,8 e 36% e as extrações realizadas

com o uso do método convencional (por solvente orgânico) alcançou 26% de material lipídico.

Tabela 3. Condições experimentais e resultados de rendimento de extração para a extração de metabólitos do amendoim utilizando CO₂ supercrítico.

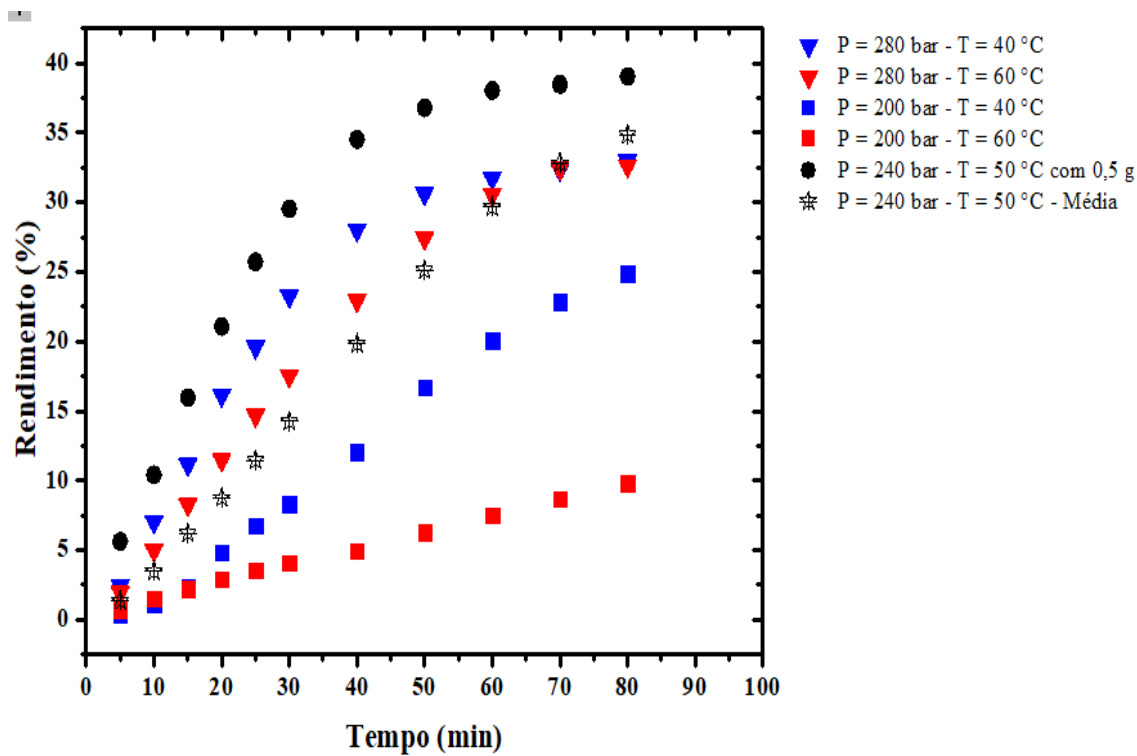
Teste	Temperatura	Pressão	Tempo	Rendimento
Semente de amendoim				
	(°C)	(bar)	(min)	(%)
1	40	280	80	36,2
2	60	280	80	34,6
3	40	200	80	28,9
4	60	200	80	9,8
5-7	50	240	80	31,85 ± 0,3 ^a
8-10	50	Atmosférica	480	26% ± 0,2 ^a

^a Média ± desvio padrão (n =3).

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.

De maneira geral, a maior parte dos extratos foram retirados nos primeiros 50 minutos. Após esse período, a quantidade de extrato retirada é diminuída significativamente. Analisando a Figura 3 verifica-se que houve mudança na inclinação das curvas cinéticas de extração. As mudanças na inclinação ocorrem devido a variações nos mecanismos convectivos e difusivos de transferência de massa. A velocidade do processo de transferência de massa tem maior influência do mecanismo de convecção na fase fluida e menor influência do mecanismo difusivo. Com a remoção gradual do material lipídico, inicia-se um efeito de descontinuidade na camada superficial. No início dessa descontinuidade, ocorre uma diminuição da taxa de extração governada pelo mecanismo difusivo.

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

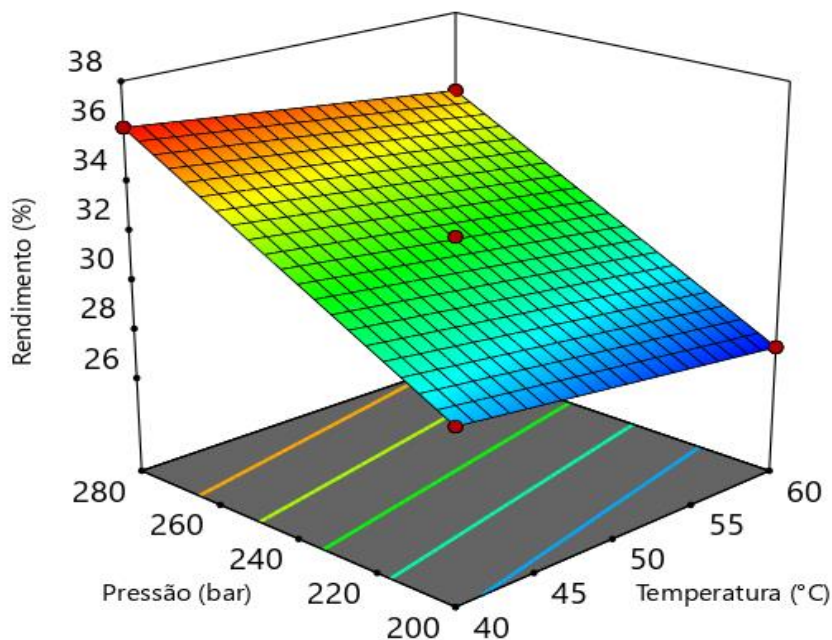


Verificou-se nos experimentos que o tempo de 80 minutos não foi suficiente para extrair todo o conteúdo lipídico da semente de amendoim. Ou seja, as curvas cinéticas não apresentaram um platô máximo, e, conseqüentemente, não foi possível atingir a curva de estabilidade. Esse fato se deve à baixa vazão de CO₂ utilizada nas extrações. A baixa vazão de CO₂ escolhida para a aplicação no experimentos de extração é consequência das limitações dimensionais do aparato experimental. Diante disso, foi realizado um experimento utilizando 0,5 g (metade da quantidade utilizada na matriz experimental) para verificar a influencia do tempo nas extrações.

Conforme a Figura 4, verifica-se que a extração utilizando a metade da massa da semente de amendoim foi mais rápida que as demais extrações. Assim, o tempo de extração (ou a vazão de CO₂), relacionada a massa de semente dentro do extrator, é uma variável significativa. Desta maneira, uma vez que a massa da matriz lipídica dentro do vaso extrator é invariável, a vazão e o tempo de extração devem ser consideradas cuidadosamente.

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

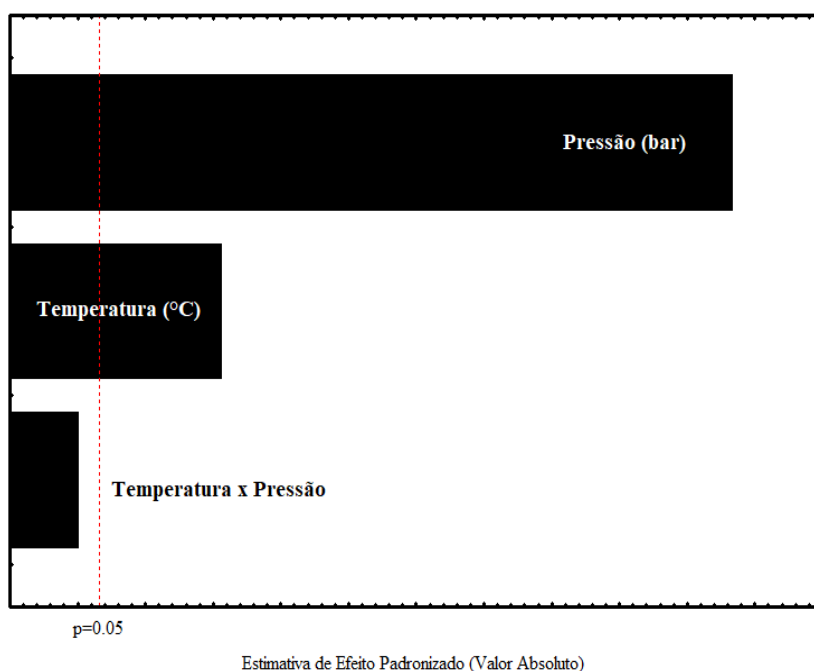
Figura 5. Superfície de resposta referente ao rendimento da extração de óleos da semente de amendoim em função dos níveis de temperatura e pressão com vazão constante de 2,0 mL.min-1.



O gráfico de superfície de resposta (Figura 4) indica que a pressão e a temperatura são fatores importantes nos rendimentos das extrações, onde nota-se que em baixas pressões (200 a 220 bar) não houve diferenças significativas entre as temperaturas de 40 a 60 °C no percentual de rendimento do processo de extração. Já com as pressões elevadas (240 a 280 bar) o rendimento de extração é maior, conforme a temperatura aumenta.

A análise estatística dos resultados experimentais, conforme apresentado no gráfico de Pareto, Figura 6, indicou que as duas variáveis, temperatura (T) e pressão (P), foram significativas (p -valor $<0,05$) para o rendimento.

A pressão é um fator de maior influência nas extrações de semente do amendoim. A temperatura, embora seja de extrema importância, não foi o fator que alterou significativamente os rendimentos das extrações. A pressão diminui a distância entre as moléculas e aumenta as interações entre o CO₂ e a amostra, o que pode promover a transferência de massa por convecção. De maneira geral, os rendimentos obtidos nas duas temperaturas estudadas foram semelhantes. Indicando que o gasto energético em extrações a temperatura de 60 °C, para este caso, não é convertido em maiores ganhos de extratos.

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

As variações nos rendimentos podem ser verificadas por meio de uma análise estatística (Tabela 4). A análise indicou um modelo linear (para cada uma das matrizes vegetais estudadas) significativo para os fatores de temperatura e pressão, onde T corresponde à temperatura e P corresponde à pressão, conforme a Equação 2.

$$\text{Rendimento_amendoim} = 31.79 - 0.8000 T + 3.65 P$$

Eq. (2)

Tabela 4. Dados de análise de variância para os extratos obtidos utilizando planejamento fatorial 2^2 para extrações com dióxido de carbono.

Termos	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrados médios	F-valor	p-valor	R ²
Semente de amendoim						
Modelo	55,85	3	18,617	3257,91	< 0,0001	
T	2,56	1	2,56	448	0,0002	
P	53,29	1	53,29	9325,75	< 0,0001	
T.P	0	1	0	0	1	0,9997
Erro Puro	0,0000	2	0			
Cor Total	55,87	6				

T = Temperatura; P = Pressão.

6. Conclusão

A extração supercrítica utilizando CO₂ da semente de amendoim indicou que a pressão é o fator de maior relevância para a obtenção dos maiores rendimentos de óleo. Os melhores rendimentos de extração ocorreram nas pressões 240 e 280 bar, independente da temperatura utilizada. Sendo a temperatura um fator de menor influencia na extração. Desta maneira, verifica-se que não é necessário o gasto energético da extração com a elevação das temperaturas. Além disso, observou-se que o tempo e a vazão de CO₂ de extração são variáveis determinantes para a obtenção do teor lipídico total. Realizando uma comparação dos rendimentos obtidos entre a extração convencional (com etanol) e a supercrítica (com CO₂), verifica-se que a extração supercrítica apresenta uma superioridade significativa, uma vez que a extração convencional alcançou 26% e a extração com CO₂ alcançou valores acima de 30%. Embora a diferença de rendimento não seja significativa, observa-se que o tempo de extração utilizado para os dois métodos significativos. Enquanto o método convencional necessitou de 480 min para alcançar 26% de rendimento, a extração supercrítica alcançou rendimentos superiores a 30% em um período de tempo de 80 min (cerca de 17% do tempo de extração convencional).

7. Referências Bibliográficas

{Bibliography}

1. PUTRA, Nicky Rahmana et al. Diffusivity optimization of supercritical carbon dioxide extraction with co-solvent-ethanol from peanut skin. Vol 14. Malásia. MJFAS, 2018. Disponível em https://www.researchgate.net/profile/Nicky-Putra/publication/326683015_Diffusivity_optimization_of_supercritical_carbon_dioxide_extraction_with_co-solvent-ethanol_from_peanut_skin/links/5b5ec4830f7e9bc79a6e5e84/Diffusivity-optimization-of-supercritical-carbon-dioxide-extraction-with-co-solvent-ethanol-from-peanut-skin.pdf. Acesso em: 10 Jan. 2022.
2. Arsad, N.H., M.A.C. Yunus, M.A.A. Zaini, Z.A. Rahman, and Z. Idham, (2016). Effect of Operating Conditions of Supercritical Carbon Dioxide on Piper Betle Leave Oil Yield and Antioxidant Activity. *International Journal of Applied Chemistry*, 12(4): p. 741-751.
3. Programa de incentivo ao biodiesel leva inclusão e renda a pequenos pecuaristas. **Biodieselbr.** 13, Jan 2021. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/agricultura/selo/programa-de-incentivo-ao-biodiesel-leva-inclusao-e-renda-a-pequenos-pecuaristas-130121>>. Acesso em 10 Jan. 2022.
4. Embrapa [Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária]. Embrapa - Amendoim: Produtos Derivados de Amendoim (Amendoim e Paçoca), 2020. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/documents/1355163/2020453/doc107.pdf/aa6e0783-d5dc-453b-89e5-2931d7c12531>>.
5. ARRUDA et al., 2015; ARYA; SALVE; CHAUHAN, 2015.
6. CRUZ, Ruana Iris Fernandes et al. Productivity of irrigated peanut plants under pulse and continuous dripping irrigation with brackish water. 2021
7. Neto. J. F., Costa. C. H. M. & Castro. G. S. A. *Ecofisiologia do amendoim*, 2012. Disponível em: <<https://saber.unioeste.br/index.php/scientiaagraria/article/view/6033/5748>>.
8. PRINCIPAIS PRODUTORES DE AMENDOIM. Atlas Big. 2021. Disponível em: <https://www.atlasbig.com/pt-br/paises-por-producao-de-amendoim>. Acesso em 10 Jan. 2022.

9. Conab [Companhia Nacional de Abastecimento]. Produção de grãos pela primeira vez na historia deve superar 270 milhões de toneladas, 2021. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/3915-producao-de-graos-pela-primeira-vez-na-historia-deve-superar-270-milhoes-de-toneladas>>.
10. CRUZ, Ruana Iris Fernandes et al. Productivity of irrigated peanut plants under pulse and continuous dripping irrigation with brackish water. 2021
11. Araujo. W. D., Goneli. A. L. D., Souza. C. M. A., Gonçalves. A. A. & Vilhasanti. H. C. B. Propriedades físicas dos grãos de amendoim durante a secagem, 2013. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/rbeaa/a/nkkq3XCMcP6QJc7kwCmyFRc/?format=pdf&lang=pt>>
12. Mathew. G. M., Raina. D., Narisetty. V. & et al. Recent advances in biodiesel production: Callenges and solutions. Science of The Total Environment, 794 (2021).
13. G. Knothe Analyzing biodiesel: standards and other methods J. Am. Oil Chem. Soc., 83 (10) (2006), pp. 823-833.
14. J.K. Poppe, C. Garcia-Galan, C.R. Matte, R. Fernandez Lafuente, R.C. Rodrigues, M.A.Z. Ayub Optimization of synthesis of fatty acid methyl esters catalyzed by lipase B from *Candida antarctica* immobilized on hydrophobic supports J. Mol. Catal. B Enzym., 94 (2013), pp. 51-56.
15. A. Pradhan, D. Shrestha, A. McAloon, W. Yee, M. Haas, J. Duffield Energy life-cycle assessment of soybean biodiesel revisited Trans. ASABE, 54 (3) (2011), pp. 1031-1039.
16. Y. Manik, A. Halog A meta-analytic review of life cycle assessment and flow analyses studies of palm oil biodiesel Integr. Environ. Assess. Manag., 9 (1) (2013), pp. 134-141.
17. M. Aghbashlo, S. Shamshirband, M. Tabatabaei, L. Yee, Y.N. Larimi The use of ELM-WT (extreme learning machine with wavelet transform algorithm) to predict exergetic performance of a DI diesel engine running on diesel/biodiesel blends containing polymer waste Energy, 94 (2016), pp. 443-456.
18. D. Qi, L. Geng, H. Chen, Y.Z. Bian, J. Liu, X.C. Ren Combustion and performance evaluation of a diesel engine fueled with biodiesel produced from soybean crude oil Renew. Energy, 34 (12) (2009), pp. 2706-2713.

19. M. Aghbashlo, M. Tabatabaei, S. Hosseinpour On the exergoeconomic and exergoenvironmental evaluation and optimization of biodiesel synthesis from waste cooking oil (WCO) using a low power, high frequency ultrasonic reactor *Energy Convers. Manag.*, 164 (2018), pp. 385-398.
20. R.L. McCormick Empirical Study of the Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends: Milestone Report DIANE Publishing (2009).
21. Mofijur, M., Arafat Siddiki, S. Y., Ahmed, M. B., Djavanroodi, F., Fattah, I. M. R., Ong, H. C., Mahlia, T. M. I. (2020). Effect of nanocatalysts on the transesterification reaction of first, second and third generation biodiesel sources- A mini-review. *Chemosphere*.
22. Verma, T. N., Shrivastava, P., Rajak, U., Dwivedi, G., Jain, S., Zare, A., ... Verma, P. (2021). A comprehensive review of the influence of physicochemical properties of biodiesel on combustion characteristics, engine performance and emissions. *Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)*.
23. A.S. Al Hatrooshi, V.C. Eze, A.P. Harvey Production of biodiesel from waste shark liver oil for biofuel applications *Renew. Energy*, 145 (2020), pp. 99-105.
24. G. Knothe, L.F. Razon Biodiesel fuels *Prog. Energy Combust. Sci.*, 58 (2017), pp. 36-59.
25. Pisarello ML, Dalla Costa BO, Veizaga NS, Querini CA. Volumetric Method for Free and Total Glycerin Determination in Biodiesel. *Ind Eng Chem Res* 2010.
26. Reis CER, Valle GF, Bento HBS, Carvalho AKF, Alves TM, de Castro HF. Sugarcane by-products within the biodiesel production chain: Vinasse and molasses as feedstock for oleaginous fungi and conversion to ethyl esters. *Fuel* 2020.
27. Thoai DN, Photaworn S, Kumar A, Prasertsit K, Tongurai C. A Novel Chemical Method for Determining Ester Content in Biodiesel. *Energy Procedia* 2017.
28. Cavalcante, F. T. T., Neto, F. S., Rafael de Aguiar Falcão, I., Erick da Silva Souza, J., de Moura Junior, L. S., da Silva Sousa, P., ... dos Santos, J. C. S. (2020). Opportunities for improving biodiesel production via lipase catalysis. *Fuel*, 119577.
29. Raj FRMS, Sahayaraj JW. A comparative study over alternative fuel (biodiesel) for environmental friendly emission. *Proc. Int. Conf. Recent Adv. Sp. Technol. Serv. Clim. Chang.* 2010; IEEE Xplore, 2010. p. 80–86.

30. Atabani AE, Silitonga AS, Ong HC, Mahlia TMI, Masjuki HH, Badruddin IA, et al. Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. *Renew Sustain Energy Rev* 2013.
31. Kafuku G, Mbarawa M. Biodiesel production from *Croton megalocarpus* oil and its process optimization. *Fuel* 2010.
32. Zhou. J., Gullón. B., Wang. M., et al. The Application of Supercritical Fluids Technology to Recover Healthy valuable Compounds from Marine and Agricultural Food Processing By-Products: A Review. *Processes* 2021, 9, 357.
33. Ameer, K.; Shahbaz, H.M.; Kwon, J.H. Green extraction methods for polyphenols from plant matrices and their byproducts: A review. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 2017, 16, 295–315.
34. Gallego, R.; Bueno, M.; Herrero, M. Sub- and supercritical fluid extraction of bioactive compounds from plants, food-by-products, seaweeds and microalgae – An update. *TrAC Trends Anal. Chem.* 2019, 116, 198–213.
35. Pimentel-Moral, S.; Borrás-Linares, I.; Lozano-Sánchez, J.; Arráez-Román, D.; Martínez-Férez, A.; Segura-Carretero, A. Supercritical CO₂ extraction of bioactive compounds from *Hibiscus sabdariffa*. *J. Supercrit. Fluids* 2019, 147, 213–221.
36. Pereira, C.G.; Meireles, M.A.A. Supercritical fluid extraction of bioactive compounds: Fundamentals, applications and economic perspectives. *Food Bioprocess Technol.* 2010, 3, 340–372.
37. Wrona, O.; Rafińska, K.; Mozeński, C.; Buszewski, B. Supercritical fluid extraction of bioactive compounds from plant materials. *J. AOAC Int.* 2017, 100, 1624–1635.
38. Da Silva, R.P.F.F.; Rocha-Santos, T.A.P.; Duarte, A.C. Supercritical fluid extraction of bioactive compounds. *TrAC Trends Anal. Chem.* 2016, 76, 40–51.
39. Herrero, M.; Cifuentes, A.; Ibañez, E. Sub- and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources: Plants, food-by-products, algae and microalgae-A review. *Food Chem.* 2006, 98, 136–148.
40. Mwaurah, P. W., Kumar, S., Kumar, N., Attkan, A. K., Panghal, A., Singh, V. K., & Garg, M. K. (2019). Novel oil extraction technologies: Process conditions, quality parameters, and optimization. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*.

41. Kant Bhatia, S., Kant Bhatia, R., Jeon, J.-M., Pugazhendhi, A., Kumar Awasthi, M., Kumar, D., Yang, Y.-H. (2021). An overview on advancements in biobased transesterification methods for biodiesel production: Oil resources, extraction, biocatalysts, and process intensification Technologies.
42. Conheça quais são os métodos de extração de óleos essenciais. **MUNDO DOS ÓLEOS**. 20 Jan. 2020. Disponível em: <https://www.mundodosoleos.com/blogs/news/metodos-de-extracao-de-oleos-essenciais>. Acesso em: 10 Jan. 2022.
43. Lemos, C. O. T. *et al.* Supercritical extraction of neolignans from *Piper regnelli* var. *pallescens*. *J. Supercrit. Fluids* 71, 64–70 (2012).
44. Gonçalves, R. M. *et al.* Comparing conventional and supercritical extraction of (-)-mammee A/BB and the antioxidant activity of *Calophyllum brasiliense* extracts. *Molecules* 18, 6215–29 (2013).
45. Brunner, G. Supercritical fluids: technology and application to food processing. *J. Food Eng.* 67, 21–33 (2005).
46. da Silva, I. C. M. *et al.* Extraction of essential oil from *Cyperus articulatus* L. var. *articulatus* (priprioca) with pressurized CO₂. *J. Supercrit. Fluids* 88, 134–141 (2014).
47. Giufreda, W. M. *et al.* Liquid–vapor equilibrium data of CO₂+dichloromethane+medroxyprogesterone system. *Fluid Phase Equilib.* 362, 307–312 (2014).
48. Sihvonon, M. Advances in supercritical carbon dioxide technologies. *Trends Food Sci. Technol.* 10, 217–222 (1999).
49. Raventós, M., Duarte, S. & Alarcón, R. Application and Possibilities of Supercritical CO₂ Extraction in Food Processing Industry: An Overview. *Food Sci. Technol. Int.* 8, 269–284 (2002).
50. Garcia, V. A. D. S., Cabral, V. F., Zanoelo, É. F., da Silva, C. & Filho, L. C. Extraction of *Mucuna* seed oil using supercritical carbon dioxide to increase the concentration of l-Dopa in the defatted meal. *J. Supercrit. Fluids* 69, 75–81 (2012).
51. Pederssetti, M. M. *et al.* Extraction of canola seed (*Brassica napus*) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide. *J. Food Eng.* 102, 189–196 (2011).

52. Leila, M., Ratiba, D., & Al-Marzouqi, A.-H. (2021). Experimental and mathematical modelling data of green process of essential oil extraction: Supercritical CO₂ extraction.
53. Buriti, M., S. Extração de compostos bioativos da carnauba (*Copernicia prunifera*) através de CO₂ supercrítico. (2020). Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-20052021-110639/publico/MateusdeSouzaBuritiCorr20.pdf>>. Acesso em 13 de Jan. 2022.
54. Torres-Ramón, E., García-Rodríguez, C. M., Estévez-Sánchez, K. H., Ruiz-López, I. I., Rodríguez-Jimenes, G. C., Romero de la Vega, G., & García-Alvarado, M. A. (2021). Optimization of a coconut oil extraction process with supercritical CO₂ considering economical and thermal variables. *The Journal of Supercritical Fluids*.
55. Rodrigues, A. P., Náthia-Neves, G., Pereira, G. A., Massarioli, A. P., Meireles, M. Â. D. A., de Alencar, S. M., & Pastore, G. M. (2021). Obtaining high-quality oil from monguba (*Pachira aquatica* Aubl.) seeds by using supercritical CO₂ process. *The Journal of Supercritical Fluids*, 171, 105192.
56. R.L. Naylor, M.M. Higgins The political economy of biodiesel in an era of low oil prices *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 77 (2017), pp. 695-705.
57. Changmai, B., Vanlalveni, C., Ingle, A.V., Bhagat, R., Rokhum, L., 2020. Widely used catalysts in biodiesel production: a review. *RSC Adv.* 10, 41625–41679.
58. Mathew, G. M., Raina, D., Narisetty, V., Kumar, V., Saran, S., Pugazhendi, A., ... Binod, P. (2021). Recent advances in biodiesel production: Challenges and solutions. *Science of The Total Environment*, 794, 148751.
59. M. Abdul Hakim Shaah, M.S. Hossain, F.A. Salem Allafi, A. Alsaedi, N. Ismail, M.O. Ab Kadir, M.I. Ahmad A review on non-edible oil as a potential feedstock for biodiesel: physicochemical properties and production *Technologies RSC Adv.*, 11 (40) (2021), pp. 25018 – 25037.
60. D.B. Nde, A.C. Foncha Optimization methods for the extraction of vegetable oils: a review *Processes*, 8 (2) (2020), p. 209.
61. M.-H. Cheng, K.A. Rosentrater Economic feasibility analysis of soybean oil production by hexane extraction *Ind. Crops Products*, 108 (2017), pp. 775-785.

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