



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

MATHEUS ALMEIDA CONCEIÇÃO

**Extração de óleos de plantas nativas para a produção de biodiesel a partir da
utilização de CO₂ supercrítico**

Rosana - SP
2022

Matheus Almeida Conceição

Extração de óleos de plantas nativas para a produção de biodiesel a partir da utilização de CO₂ supercrítico

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(a): Prof. Dr. Leandro Ferreira Pinto

C744e

Conceição, Matheus Almeida

Extração de óleos de plantas nativas para a produção de biodiesel a partir da utilização de CO₂ supercrítico / Matheus Almeida Conceição. -- Rosana, 2022

35 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. Biodiesel.. 2. CO₂ Supercrítico.. 3. Bacupari.. 4. Leiteira.. 5. Extração supercrítica.. I. Título.



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

MATHEUS ALMEIDA CONCEIÇÃO

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. Dr. FLÁVIO CAMARGO CABRERA
UNESP-Rosana

GUILHERME SOUZA LOPES
UNESP-Rosana

DEZEMBRO 2022

Dedico este trabalho
de modo especial à Deus e a
minha família que sempre me
apoiaram e me incentivaram a
continuar

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, por me dar forças e sabedoria para finalizar o curso de Engenharia de Energia na UNESP. Agradeço ao meu pai Jose Carlos Santos Conceição e minha mãe Andreia Almeida de Jesus Conceição pelo apoio incondicional e afeto, também aos familiares, amigos e professores pela ajuda que em diversos momentos precisei, e aos companheiros que fiz durante esta caminhada.

“O que foi tornar a ser, o que foi feito se
fará novamente; não há nada novo
debaixo do sol.”

Eclesiastes 1:9

RESUMO

A necessidade do uso da energia no mundo apenas aumenta à medida que os anos passam, novas tecnologias vêm surgindo para mitigar o uso desenfreado do petróleo (principal fonte de energia da atualidade) o biodiesel surge como uma alternativa ao diesel proveniente do petróleo, produzido com óleos vegetais e gorduras animais o biodiesel é uma ótima alternativa para um grande problema da humanidade que é o descarte de resíduos (no caso o óleo vegetal). O grande problema de se utilizar óleos vegetais é que a maioria deles é consumido como alimento pelo ser humano, o que fez com que ele (óleo vegetal) entre no velho dilema da competição com o mercado alimentício. Entretanto há possibilidade de se extrair óleos que não são consumidos pela humanidade e ainda assim se produzir biodiesel nos chamados biodiesel de segunda geração. O Brasil por ser o país com a maior biodiversidade do mundo dispõe de uma vasta gama de opções que podem ser aproveitadas para este propósito como o bacupari e a leiteira. A extração de óleo de sementes de plantas pode ser feita de várias formas como a compressão mecânica, solvente orgânico e a extração usando fluidos supercríticos, sendo esse última uma opção muito interessante pois pode-se utilizar o CO₂ como fluido supercrítico que por ser um gás não deixa resíduos no óleo após a extração, além de geralmente ter um maior rendimento. Este estudo foi realizado utilizando sementes de bacupari e da leiteira ambas arvores nativas do Brasil que foram colhidas no interior estado de São Paulo, submetendo-as a uma extração utilizando o CO₂ como fluido supercrítico à uma temperatura de 40 a 60 °C e uma pressão de 200 a 280 bar, e utiliza uma matriz experimental para auxiliar a realização dos experimentos. Após a finalização dos experimentos foi obtido um rendimento máximo para bacupari um percentual de 13,65% e para a leiteira um rendimento máximo de 14,62% ambos com um período de extração de 80 minutos.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel. CO₂ Supercrítico. Bacupari. Leiteira. Extração supercrítica.

ABSTRACT

The need for energy use in the world only increases as the years go by, new technologies are emerging to mitigate the unbridled use of oil (main source of energy today), biodiesel emerges as an alternative to diesel from petroleum, produced with vegetable oils and animal fats, biodiesel is a great alternative to a major problem facing humanity, which is the disposal of waste (in this case, vegetable oil). The big problem with using vegetable oils is that most of them are consumed by human beings, which made them enter the old dilemma of competition with the food market. However, there is the possibility of extracting oils that are not consumed by humanity and still producing biodiesel in the so-called second-generation biodiesel. Brazil, as the country with the greatest biodiversity in the world, has a wide range of options that can be used for this purpose, such as bacupari and milkmaid. The extraction of oil from plant seeds can be done in several ways such as mechanical understanding, organic solvent and extraction using supercritical fluids, the latter being a very interesting option because CO₂ can be used as a supercritical fluid that, being a gas does not leave residues in the oil after extraction, in addition to generally having a higher yield. This study was carried out using bacupari and milkmaid seeds, both trees native to Brazil, which were harvested in the interior of the state of São Paulo, subjecting them to an extraction using CO₂ as supercritical fluid at a temperature of 40 to 60 °C and a pressure of 200 to 280 bar, and uses an experimental matrix to help carry out the experiments. After the completion of the experiments, a maximum yield percentage of 13.65% was obtained for bacupari and a maximum yield of 14.62% for milkmaid, both with an extraction period of 80 minutes.

KEYWORDS: Biodiesel. Supercritical CO₂. Bacupari. Milkmaid. Supercritical extraction.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Bacupari fruto [63].	16
Figura 2. Fruto da Leiteira [65].	17
Figura 3. Produção mundial de biodiesel em toneladas [61].	19
Figura 4. Média de produção de óleo vegetal nos anos de 2015 e 2019 [42]	21
Figura 5. Diagrama Pressão x Temperatura [47].	22
Figura 6. Esquema de uma unidade experimental de extração supercrítica.	24
Figura 7. Curvas cinéticas experimentais e modeladas para as extrações da semente de bacupari por CO ₂ supercrítico.	27
Figura 8. Curvas cinéticas experimentais e modeladas para as extrações da semente de leiteira por CO ₂ supercrítico.	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Fatores e níveis para o planejamento fatorial 2^2 com ponto central.....	25
Tabela 2. Condições experimentais e resultados de rendimento de extração para a extração de metabólitos do bacupari utilizando CO_2 supercrítico.	26
Tabela 3. Condições experimentais e resultados de rendimento de extração para a extração de metabólitos da leiteira utilizando CO_2 supercrítico.	28

LISTA DE SÍMBOLOS

Bar unidade de pressão
°C unidade de temperatura
m unidade de comprimento em metros
min unidade de tempo em minutos

Sumário

1. Introdução	14
2. Objetivos	15
2.1. Específico	15
3. Revisão de Literatura	15
3.1. Bacupari.....	15
3.2. Leiteira.....	17
3.3. Biodiesel	18
3.4. Extração de Óleo	20
3.5. Extração Supercrítica.....	21
3.6. Estado da Arte	23
4. Metodologia	24
4.1. Aparato e Procedimento Experimental	24
5. Resultados	26
5.1. Resultados do bacupari	26
5.2. Resultados da leiteira.....	27
5.3. Discussões Gerais	29
6. Conclusão	30
7. Referências Bibliográficas	31

1. Introdução

A extração de óleo de sementes é algo que já existe a algum tempo, e desde seu desenvolvimento a ciência já evoluiu muito e hoje é possível aproveitar estes óleos para a produção de biocombustíveis sendo o mais estudado o biodiesel devido a sua vasta aplicabilidade e de “certa forma” compatibilidade com as tecnologias existentes. Os métodos mais comuns para extração de óleos são a prensagem mecânica, extração por solvente orgânico e a extração por CO₂ supercrítico, sendo este último uma alternativa muito promissora pois no processo de extração o CO₂ por estar em sua forma gasosa ele se difunde do ar ou em um reciclo bombeado de maneira que geralmente resta apenas a matéria extraída ao final do processo. O fato de não utilizar solventes orgânicos, bem como outros materiais, o uso do CO₂ como fluido supercrítico garante uma extração com alto teor de pureza, e em quantidades moderadas é inofensivo a saúde humana, e para extração de óleos em sementes acaba sendo uma ótima solução visto que sua pressão e temperaturas críticas são relativamente baixas (31,1°C e 72,01 bar) [7 - 9].

O governo brasileiro em 2003 teve os primeiros estudos concretos para criação de uma política para fomentar a produção do biodiesel, e em 2004 foi criado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), que teve como principal resultado sua estrutura legal e regulatória, além de dar inícios a diversos estudos que surgiram após a criação do programa. Em 2004, teve-se o início da mistura do biodiesel ao diesel fóssil em caráter autorizativo, já em janeiro de 2008 entrou em vigor a mistura de 2% de biodiesel em caráter obrigatório que foi elevado para 5% em janeiro de 2010 [6] e que foi crescendo até chegar a 13% em março de 2021.

No Brasil existe uma diversidade muito grande de plantas nativas como é o caso da leiteira e o bacupari que ainda são muito pouco estudadas, principalmente na área de extração de óleos tanto com métodos convencionais utilizando solventes orgânicos quando com o método de extração com CO₂ supercrítico, método esse que extrai um óleo mais puro e com rendimento de extração convencionalmente maior. O presente trabalho tem o objetivo de extrair o óleo das sementes do bacupari e da leiteira com o intuito de determinar seus respectivos rendimentos e analisar a viabilidade do mesmo para a produção de biodiesel.

2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivos a avaliação dos rendimentos da extração de óleos do Bacupari (*Garcinia brasiliensis*) bem como da Leiteira (*Peschiera fuchsiaefolia*), que serão obtidos por meios da utilização do dióxido de carbono.

2.1. *Específico*

i) Avaliação dos efeitos da temperatura e pressão na solubilidade e no rendimento de uma extração de óleos da matriz oleaginosa com CO₂.

ii) Obter a cinética de extração de óleo a partir do óleo avaliando o efeito das variáveis de processo (temperatura, pressão e densidade) na produção de óleos;

3. Revisão de Literatura

3.1. *Bacupari*

Pertencente à família Clusiaceae, o Bacupari (*Garcinia brasiliensis*) também conhecido por Bacuparil, Bacuri, Porocó, Bacuripari, Uvacupari, Bacopari e Laranjinha é uma fruta encontrada em todo o Brasil na floresta Amazônica aparece nas florestas de terra firme, no cerrado surgem nas matas de galeria próximos a rios que descem das montanhas da mata atlântica e nesse ambiente está bem distribuída em formações primárias, em clareiras e nas restingas litorâneas desde o estado da Bahia até o Rio Grande do Sul. Na região sudeste a planta avança pelo interior e chega ao Pantanal onde aparece com frequência nas bordas de matas [1].

Figura 1. Bacupari fruto [63].



O gênero *Garcinia* é uma fonte importante de metabólitos secundários bioativos, como proantocianinas, polipreniladas, benzofenonas flavonóides que demonstra eficácia no combate a doenças como úlcera péptica, infecções do trato urinário e tumores [62].

ARAÚJO et al. [12] concluí em seu estudo que o consumo de extrato etanólico da casca do bacupari combate ao estresse oxidativo e a inflamação em ratos obesos alimentados com dieta rica em gordura, revelando assim uma estratégia promissora para a modulação benéfica do ecossistema intestinal.

A semente do bacupari que tem sua massa representando aproximadamente 20% da massa total do fruto, ainda tem seu potencial pouco estudado [10]. Segundo De Melo et al. [13] a popularização do fruto bacupari pode ocorrer com seu uso em processamentos na indústria alimentícia e como as sementes normalmente são descartados nesses processos e podem ser um potencial subproduto agroindustrial. Outro fator que torna o bacupari uma fruta com um potencial de aproveitamento é o fato de ele ter mais de 2 colheitas anuais que a depender da atividade é muito atrativo.

De Melo et al. [13] determinaram que a farinha obtida a partir dos subprodutos (casca e sementes) do bacupari pode ser classificada como fonte proteica e um alimento rico em fibras. Além disso, devido ao seu alto teor de compostos fenólicos e atividade antioxidante, esses produtos podem ser classificados como farinhas com excelente bioatividade, comparáveis ou mesmo alternativas de produtos atualmente disponíveis no mercado alimentício.

3.2. *Leiteira*

A *fuchsiaefolia* popularmente conhecida como leiteira ou leiteiro, é uma planta daninha de porte médio nativa brasileira. A proliferação da espécie se dá por meio de sementes que germinam em seus frutos de polpa avermelhada [64]. Ela tem entre 4-6 m de altura e com tronco revestido de uma casca lisa de 25-30 cm de diâmetro.

A madeira da árvore da leiteira pode ser empregada para tabuado em geral, caibros, vigotas, lenha e carvão, muito embora não seja muito resistente ao apodrecimento, além de ser bem mole e leve. Pode ser empregada na arborização das ruas nas cidades, pois, seu porte não permite que sua copa encoste nas redes elétricas urbanas. Seus frutos são avidamente procurados pelas mais variadas espécies de pássaros que consomem o arilo vermelho que tem no interior de seus frutos. Por essas e outras razões que estas plantas estão em áreas de reflorestamento planejados e para recuperação de áreas de preservação permanente. Seus frutos podem ser colhidos, quando iniciam a abertura espontânea, fato facilmente identificado com o aparecimento de seu arilo de cor vermelha. A viabilidade do armazenamento de suas sementes é superior a 10 meses [2].

Figura 2. Fruto da Leiteira [65].



A leiteira como é chamada popularmente devido ao fato de ela produzir látex. A planta é utilizada nos estados de São Paulo e Paraná para o tratamento de doença como a malária pela medicina tradicional [14].

3.3. Biodiesel

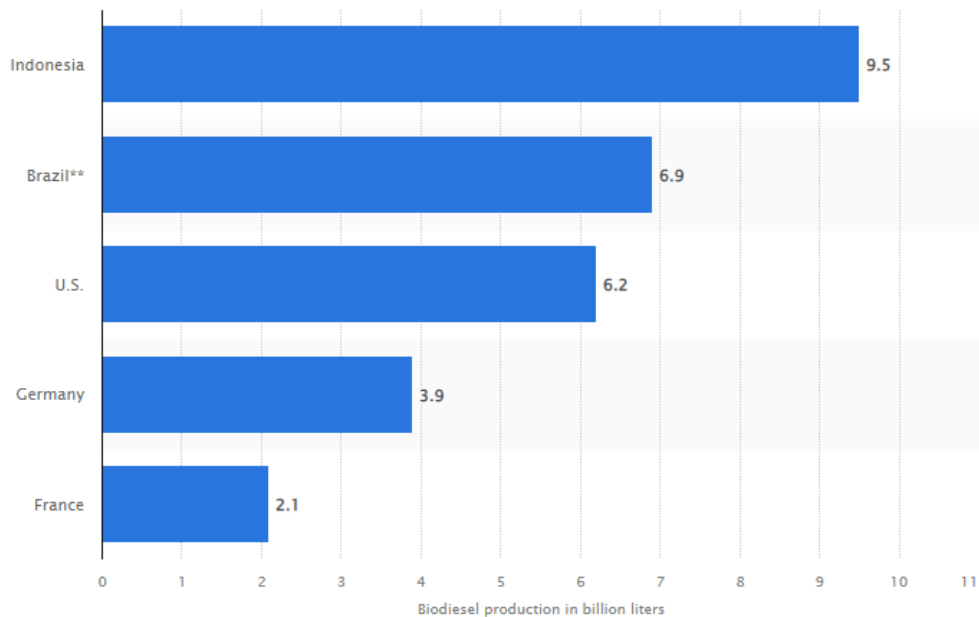
Atender às necessidades energéticas da humanidade sempre foi um grande desafio para sociedade, afinal quanto mais o tempo passa, mais dependentes ela se torna dos recursos energéticos. O aumento contínuo do preço do barril de petróleo e os problemas ambientais associados à queima de combustíveis fósseis culminaram no desenvolvimento de novas fontes de energia [3].

O uso em larga escala da energia da biomassa é visto como uma boa opção para promover o desenvolvimento sustentável nos campos ambiental, social e econômico, principalmente para o Brasil que dispõe abundantemente deste recurso. Antes mesmo do diesel convencional, os óleos vegetais eram testados e usados como combustível para motores do ciclo diesel. Por razões econômicas e técnicas, estes deram lugar ao diesel convencional. Na época (entre 1893 e 1900), os baixos preços e a disponibilidade de derivados de petróleo influenciaram decisivamente a escolha do diesel convencional proveniente do petróleo [4,5].

Por questão de viabilidade é essencial que se possa ter matérias-primas com um baixo custo, pois ela corresponde a cerca de 75% do custo total para a produção do biodiesel [15], além de que não é todo óleo que atende aos requisitos mínimos de qualidade para a produção de biodiesel, entre estes requisitos se destaca a viscosidade que por uma questão de aplicabilidade e versatilidade com as tecnologias existentes precisa ser próxima da viscosidade cinemática do diesel convencional, entre outros requisitos como a composição do óleo. [16 - 18].

Na Figura 3 a Indonésia é hoje os maiores produtores de biodiesel no mundo com 9,5 bilhões de litros no ano, seguido do Brasil com 6,9 bilhões de litros que até o ano de 2020 era o terceiro do ranking, e em terceiro lugar o EUA com 6,2 bilhões de litros produzidas em 2021.

Figura 3. Produção mundial de biodiesel em toneladas [61].



De maneira geral obtém-se muito facilmente as matérias-primas do biodiesel, embora sua abundância varie com sua localização. Locais que são ricos em plantas nativas (como é o caso do Brasil) são adequados para produção de biodiesel de segunda geração. Mas devido ao fato de ser um grande produtor agrícola o Brasil também se encaixa nos países com potencial para produção de biodiesel de primeira geração [19,20]. O biodiesel tem sua produção com uso menor que a do diesel convencional pois não precisa passar por refino, nem mesmo perfurar centenas de metros para se obtê-lo, ao invés disso podem ser coletados em rejeitos urbanos e agrícolas e facilmente processados [21,22].

Para produzir o biodiesel é necessário realizar o processo de transesterificação que consiste em o óleo extraído das plantas é misturado ao etanol ou ao metanol e depois estimulado por um catalisador. Um catalisador é uma ferramenta usada para iniciar uma reação química entre óleo e álcool. Depois, o óleo é separado da glicerina e filtrado. Se tornando assim o que se conhece como biodiesel [66,67].

O biodiesel de primeira geração é aquele produzido por fontes alimentícias e óleos comestíveis, como os óleos de soja (que corresponde a boa parte da produção de biodiesel no Brasil) [23], óleo de girassol, óleo de palma, óleo de semente de algodão [24]. O grande problema desse seguimento é a competição com o mercado alimentício,

como já ocorreu com o açúcar e o etanol no Brasil no famigerado Proálcool na década de 70 a 2000 [25].

A produção de biodiesel de segunda geração se dá a partir de fontes não comestíveis, como sementes, rejeitos lignocelulósicos, óleos não comestíveis, rejeitos comerciais, rurais e residências [26,27]. Vale ressaltar que o fato de não usar fontes alimentícias não significa que a mesma que compete com o mercado alimentício, pois ambas precisam de consideráveis porções de terras para que se possa cultivá-las, logo temos um conflito por terras agricultáveis [28].

Já a produção de terceira geração é aquela que não compete com o mercado alimentício bem como por terras agricultáveis, sendo assim se utiliza como matéria-prima microalgas o que a torna o método de produção mais economicamente viável pois mitiga os problemas de consumo de recursos alimentícios e o uso de terras [29 - 31].

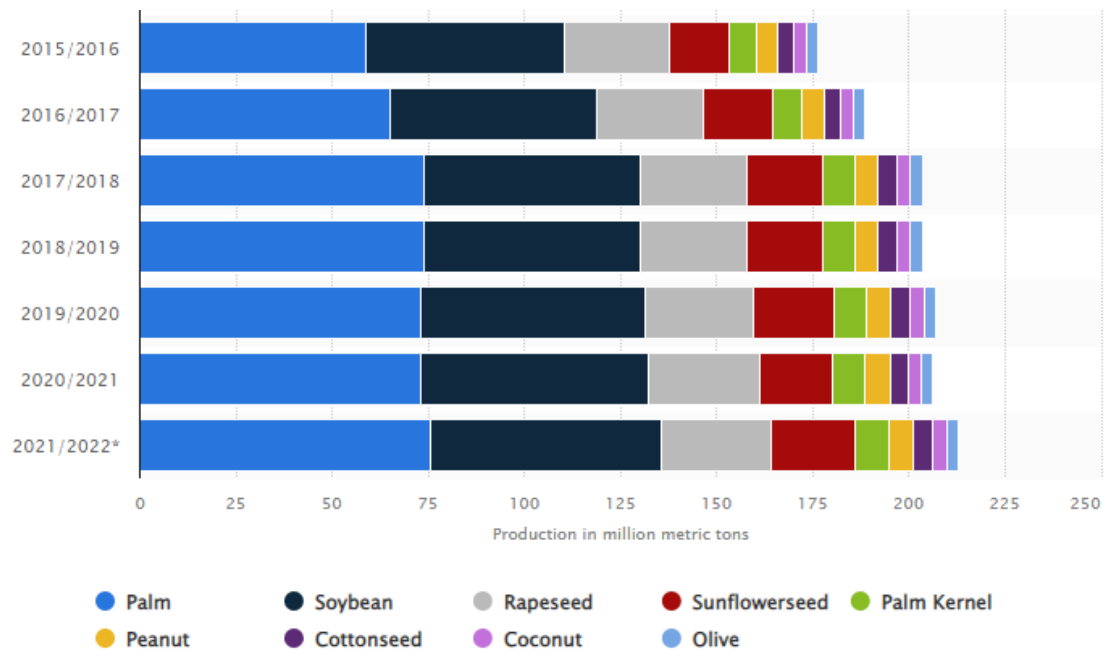
3.4. Extração de Óleo

A processo de extração de óleos consiste na separação de triglicerídeos de oleaginosas. Para isso existem diversas técnicas mecânicas e químicas que são utilizadas dependendo do custo, rendimento e grau de pureza que cada método oferece [32,33]. A prensagem mecânica é o método mais antigo usado para extração de óleo de sementes. Consiste em colocar as sementes entre as barreiras permeáveis e a pressão mecânica é exercida reduzindo o volume das sementes, assim o óleo é expelido das sementes [34,35].

A extração por solvente é um método muito utilizada devido ao seu custo e por seu rendimento ser muito alto acima de 90% a depender do solvente utilizado, em comparação a extração por prensagem mecânica tem um rendimento de até 85% [36,37].

Pela necessidade de métodos mais eficientes e sustentáveis os métodos mecânicos e por solventes foram aprimorados e foram desenvolvidas técnicas como Extração de Fluido Supercrítico (EFS) [39], extração assistida por micro-ondas (EAM), extração assistida por campo elétrico de pulso (EACEP ou CEP), extração assistida por alta pressão (EAAP) e extração assistida por ultrassom (EAU) [38,40,41]. Na Figura 4 verifica-se os tipos de óleos vegetais mais produzidos no mundo de 2015 a 2022.

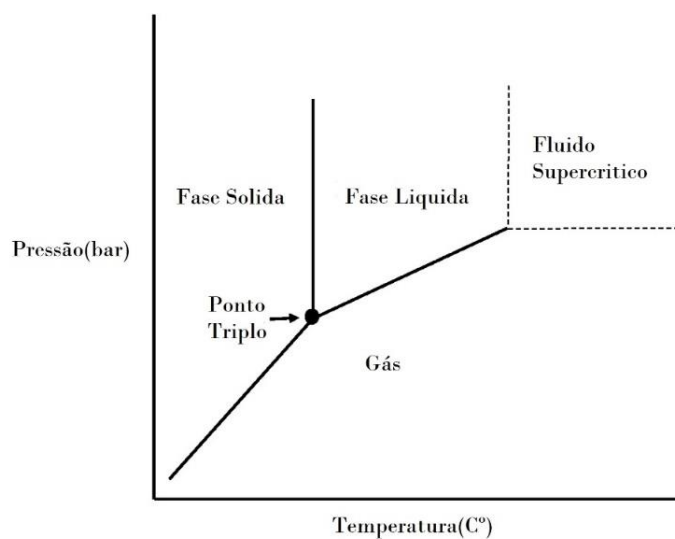
Figura 4. Média de produção de óleo vegetal nos anos de 2015 e 2019 [42]



3.5. *Extração Supercrítica*

Um fluido supercrítico é todo material que se encontra em um estado da matéria que esteja acima de sua pressão crítica e de sua temperatura crítica. Neste estado não existe distinção entre a fase líquida ou gasosa [39,44]. Devido à sua baixa viscosidade e relativamente alta difusividade, os fluidos supercríticos podem penetrar rapidamente na matéria sólida, permitindo taxas de extração mais altas do que os líquidos com melhores propriedades de transporte [39,45,46]. E conforme apresentado na Figura 5 o fluido está em estado supercrítico quando ele atende a características já comentadas [47].

Figura 5. Diagrama Pressão x Temperatura [47].



A escolha do fluido a ser utilizado na extração se dá por algumas características desejáveis como pressão e temperatura crítica baixas, solventes como o dióxido de carbono (CO_2), água, etano, propano, butano e etanol têm sido usados em experimentos de extração com fluido supercrítico [48]. O CO_2 é o mais utilizado nesse seguimento, isso se dá pelo fato de ele não ser tóxico, ter baixas temperaturas e pressões críticas, além de não ser inflamável nem poluente e ter um baixo custo quando comparado a outros fluidos [47,48].

Entre os parâmetros de extração a temperatura desempenha um papel importante no rendimento, mas principalmente na qualidade, isso ocorre, pois, uma grande parte das sementes oleaginosas são termolábeis, ou seja, tem sua composição química alterada por elevadas temperaturas [39,]. Sendo assim o CO_2 tendo baixa temperatura crítica é ideal nesse tipo de extração, entretanto seu principal atrativo é seu baixo custo e acessibilidade em relação a outros solventes[48 - 51].

Outro parâmetro a ser considerado para um melhor rendimento em uma extração com fluido supercrítico é a pressão do fluido, ela é considerada um parâmetro primário por grande parte dos pesquisadores [52 - 54]. Normalmente, em pressões mais altas, um fluido supercrítico se comporta como um meio fluido hidrofóbico com densidade mais alta à temperatura constante do sistema. Em densidades mais altas, um efeito sinérgico mais pronunciado entre o soluto e o fluido supercrítico leva ao

aumento da dissolução do soluto em CO₂ supercrítico e aumento da extração do composto desejado [54 - 56].

3.6. *Estado da Arte*

Estudos sobre a extração supercrítica abrange as mais variadas aplicações, como pode-se verificar através de pesquisas recentes [57-60] nesta área os métodos e análises envolvendo esse tema estão bem consolidados. Entre os diversos métodos de extração de óleos sementes e outras matrizes vegetais oleaginosas a extração supercrítica é uma das poucas que não agride o meio ambiente e mantém altos níveis de rendimento de extração, além disso a extração utilizando fluidos supercrítico garante níveis de pureza superiores aos outros métodos.

Rodrigues et al. [57] em seu estudo, realizaram um experimento para determinar o rendimento do teor de extrativos da *Acácia dealbata* Link usando CO₂ supercrítico e acetato de etil como cossolvente (0-10% em peso) e concluiu que embora o rendimento total tenha dado menor que a extração por solvente orgânico(Soxhlet) com diclorometano (3,8% em peso contra 2,1-3,2% do CO₂ # em peso), o CO₂ supercrítico obteve concentração de extrato de 35,5% em peso (de 15,1% a 95,1% maior do que com a extração de Soxhlet).

Através de estudos realizados por Mohd Razali [58], foi extraído das folhas de *Hibiscus rosa-sinensis* com CO₂ supercrítico compostos de atividade antioxidante, o qual verificou-se que a uma temperatura de 50°C e pressão de 300 bar se obtém de 2,77% de rendimento em 45 horas de extração.

Para extrair o enxofre do carvão mineral Nermark [59] verificou a extração utilizando CO₂ supercrítico com lactato de etila (5% do peso) como cossolvente trabalhando a 80°C de temperatura e pressão de 300 bar por 10 minutos. O enxofre reduziu de 1,9% para 0,4% do peso do carvão o que corresponde a uma redução de 79% do enxofre.

Pan-Utai et al. [60] mostra em seu trabalho sobre a extração de clorofilas, carotenóides e ficobiliproteínas remanescentes nos resíduos celulares de microalgas da espécie *Arthrospira platensis* utilizando CO₂ supercrítico, foi obtido melhor extração com a pressão de 350 bar e temperatura de 50°C usando uma extração de tampão fosfato sem cossolvente.

4. Metodologia

O Bacupari assim como a leiteira foram obtidos na região do Paranapanema. Ambas as sementes foram previamente secas em uma estufa a 60 °C por aproximadamente 72 horas, e após esse período foram trituradas em um liquidificador e peneiradas em peneiras granulométricas(Tamis) à 40 meches. O dióxido de carbono (99,9% em peso- fase líquida) foi obtido pela Air Liquid S.A (Brasil).

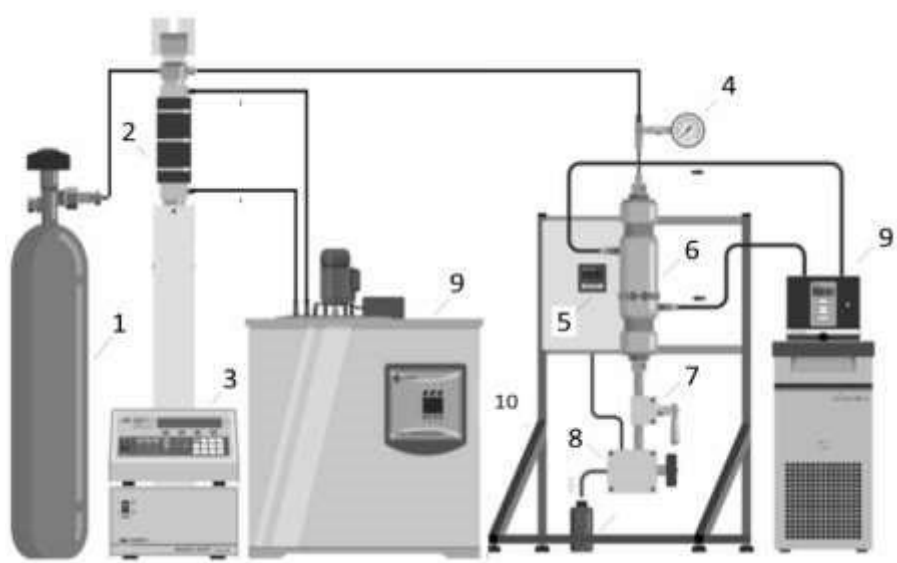
4.1. Aparato e Procedimento Experimental

Extração supercrítica com CO₂

Os parâmetros experimentais sendo eles pressão, vazão e temperatura foram determinadas previamente, baseados em experimentos anteriores e trabalhos reportados da literatura.

Os experimentos foram realizados utilizando uma configuração de bancada de extração composta por um cilindro de CO₂ e um banho termostático para controle de temperatura e redução da pressão de entrada da bomba, uma bomba de seringa INCO modelo 260D (EUA), um vaso de extração (1,90 cm de diâmetro e altura de 16,8 cm) feito de aço 304 e sensor de pressão absoluta modelo Smar LD301 (Brasil), conforme Figura 6.

Figura 6. Esquema de uma unidade experimental de extração supercrítica.



Na Figura 6. Esquema de uma unidade experimental de extração supercrítica., o ponto 1 é o cilindro de CO₂, o ponto 2 é a bomba de seringa, o ponto 3 é o banho termostático, o ponto 4 é o indicador de pressão, o ponto 5 é o controlador/indicador de temperatura, o ponto 6 é o extrator e o ponto 7 é a válvula, o ponto 8 representa a válvula de agulha, conectada à camisa de alumínio para aquecimento, o ponto 9 representa o banho termostático e o ponto 10 representa a estrutura de alumínio.

O extrator foi alimentado com 0,4g de material (semente de bacupari, e semente de leiteira) de maneira uniforme, e o espaço vazio foi preenchido com esferas de vidro de leito inerte. Após isso o CO₂ é fornecido ao leito inerte e a semente previamente moída. Quando se atinge a temperatura de operação, o extrator e a bomba são simultaneamente pressurizados. Após a pressão desejada ser atingida, todo o sistema é colocado em repouso por aproximadamente 30 minutos para que se possa alcançar o equilíbrio térmico do sistema e assim garantir a saturação do solvente no início da extração.

Os parâmetros de extração foram: para as pressões de 200, 240, 280 bar, temperaturas de 40 °C, 50 °C, 60 °C e vazão de 2 mL.min⁻¹ para todos os experimentos, pelo planejamento tipo fatorial 2² com triplicata no ponto central (Tabela 1). A vazão volumétrica de CO₂ a 2 mL.min⁻¹ de solvente pode ser controlado por uma válvula micrométrica a (Parker Autoclave Engineers, EUA) que era mantida a 90 °C. O extrato final foi coletado em frascos de vidro e aferidos em uma balança de precisão a cada 5 minutos durante 30 minutos (6 ciclos de 5 minutos) e após isso pesados a cada 10 minutos até o experimento completar 80 minutos (5 ciclos de 10 minutos).

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

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

Cálculo do Rendimento das Extrações com CO₂

A taxa de extração foi determinada gravimetricamente com uma balança analítica e calculada como a razão entre a massa total extraída e a massa inicial (base seca) de amendoim no extrator, conforme mostrado na Equação 1

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

Onde M_{fa} é o valor de massa aferido do óleo extraído, M_f é o valor de massa aferido do frasco utilizado e M_a é o valor de massa aferido da amostra do bacupari e da leiteira.

5. Resultados

5.1. Resultados do bacupari

Os experimentos do bacupari foram realizados sem a casca. A extração ocorreu a uma vazão volumétrica de 2,0 mL.min⁻¹ de CO₂ supercrítico e os resultados são apresentados na Tabela 2. Os experimentos para extração supercrítica do bacupari obtiveram rendimentos que variaram entre 11,19 e 13,65%.

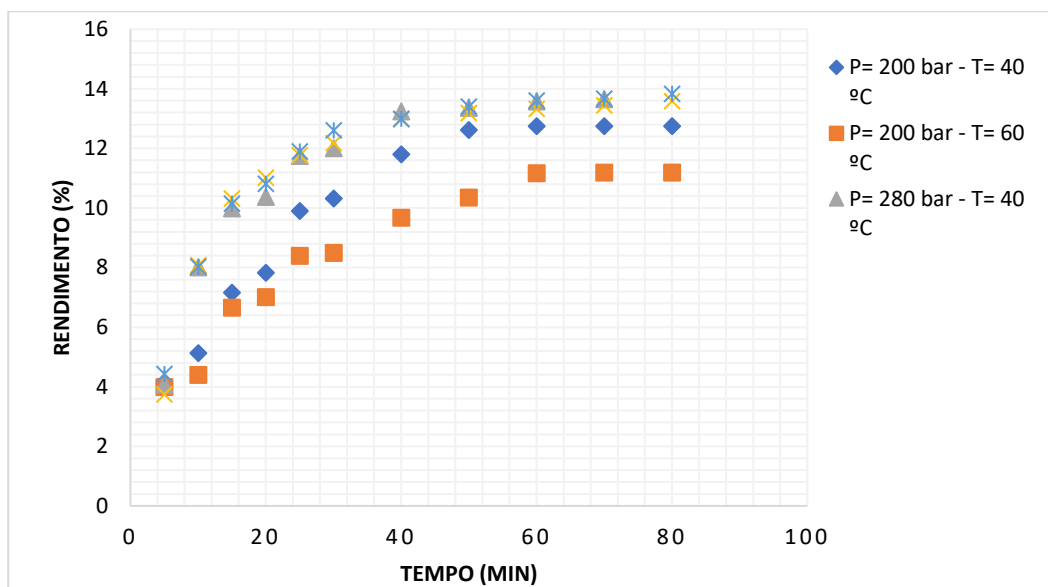
Tabela 2. Condições experimentais e resultados de rendimento de extração para a extração de metabólitos do bacupari utilizando CO₂ supercrítico.

Teste	Temperatura(°C)	Pressão(bar)	Tempo(min)	Rendimento (%)
1	40	280	80	13,65
2	60	280	80	13,58
3	40	200	80	12,74
4	60	200	80	11,19
5-7	50	240	80	13,22 ± 0,43 ^a

^aMédia ± desvio padrão (n = 3)

O melhor rendimento foi alcançado com 40 °C de temperatura e 280 bar de pressão, esse resultado foi apenas 3,15% maior que o ponto central de 240 bar de pressão e temperatura de 50 °C, o que significa que é possível atingir resultados semelhantes com pressões menores, entretanto a diferença entre o melhor e o pior rendimento é de 18% para os 80 minutos de extração.

Figura 7. Curvas cinéticas experimentais e modeladas para as extrações da semente de bacupari por CO₂ supercrítico.



Em 80 minutos de extração observa-se que uma parte significativa do material é extraído nos primeiros 50 minutos, para o Teste 1 (T = 40°C e P= 280 bar) cerca de 97% do óleo foi extraído nos primeiros 40 minutos o que significa que do ponto de vista da viabilidade energética ou até econômica a depender do caso, não é interessante continuar a extração por mais tempo. Situações semelhantes ocorreram para as demais sementes.

A temperatura exerceu pouca influência no rendimento da extração, isso porque para a mesma pressão se observa uma variação muito baixa no rendimento mesmo a temperatura variando 20°C, o que por si só evidencia o argumento que a temperatura não tem uma influência significativa sobre o rendimento da extração. Já a pressão teve uma maior influência uma vez que para a mesma temperatura com uma variação na pressão de 80 bar o rendimento variou em média 14%.

5.2. Resultados da leiteira

Os experimentos da leiteira foram realizados com a casca. A extração ocorreu a uma vazão volumétrica de 2,0 mL.min⁻¹ de CO₂ supercrítico e os resultados são apresentados na Tabela 3. Os experimentos para extração supercrítica da leiteira obtiveram rendimentos que variaram entre 9,13 e 14,62%.

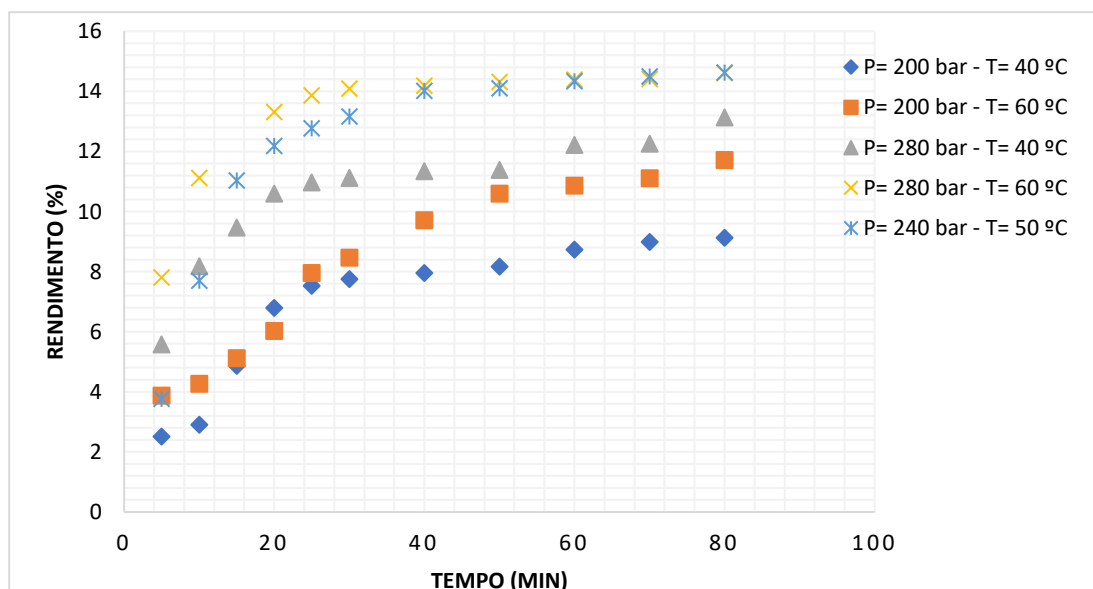
Tabela 3. Condições experimentais e resultados de rendimento de extração para a extração de metabólitos da leiteira utilizando CO₂ supercrítico.

Teste	Temperatura(°C)	Pressão(bar)	Tempo(min)	Rendimento(%)
1	40	280	80	13,14
2	60	280	80	14,62
3	40	200	80	9,13
4	60	200	80	11,72
5-7	50	240	80	14,62 ± 1,39 ^a

^aMédia ± desvio padrão (n = 3)

O melhor rendimento foi alcançado com 60 °C de temperatura e 280 bar de pressão, esse resultado foi o mesmo da média do ponto central de 240 bar de pressão e temperatura de 50 °C o que significa que é possível obter resultados significativos com pressões e temperaturas menores, e a diferença entre o melhor e o pior rendimento foi de 60% para os 80 minutos de extração.

Figura 8. Curvas cinéticas experimentais e modeladas para as extrações da semente de leiteira por CO₂ supercrítico.



Assim como o bacupari, na extração supercrítica das sementes de leiteira uma parte significativa no material é extraído nos primeiros 50 minutos, cerca de 94% do óleo foi extraído nos primeiros 25 minutos para o Teste 2 (T = 40°C e P= 280 bar),

o que significa que do ponto de vista da viabilidade energética ou até econômica a depender do caso, não é interessante continuar a extração por mais tempo. Situações semelhantes ocorreram para as demais sementes.

A influência da temperatura no rendimento da extração foi menor que a influência da pressão, porém ainda sim foi significativa, pois ao elevar a temperatura em 20 °C o rendimento aumentou em média cerca de 20%. Já a pressão teve maior influência para uma variação de 80 bar o rendimento aumentou em média cerca de 34%.

5.3. *Discussões Gerais*

As sementes de leiteira assim como a do bacupari possuem pouco conteúdo de referências na literatura, de tal forma que não foi encontrado dados comparativos de rendimentos para ambas as sementes. E foram utilizados aproximadamente 0,4g de material nas extrações devido ao fato de que testes preliminares indicaram que 80 minutos seriam insuficientes para extrair o óleo das sementes com um bom rendimento para uma massa superior à 0,5g, sendo assim foram utilizadas massas menores para diminuir o tempo de extração, uma vez que por limitações dimensionais do aparato experimental não foi possível alcançar um tempo maior de extração. A baixa vazão de CO₂ (2 mL.min⁻¹) utilizada na extração também foi consequência das limitações já citadas.

Nas extrações supercríticas a maior parte dos extratos foram retirados nos primeiros 40 minutos, isso ocorre pois neste período todo o óleo de fácil acesso é retirado, após esse período a taxa de extração diminui significativamente. Foi possível observar nas cinéticas de extração (Figura 7 e 8) que houve uma inclinação nas curvas cinéticas. Essa inclinação se deve ao fato de que há uma mudança nos mecanismos de transferência de massa sendo eles por convecção e difusão. Pois inicialmente os mecanismos convectivos retiram os extrativos de fácil acesso em uma maior velocidade, e à medida que o material lipídico é removido, os mecanismos difusivos retiram os materiais de difícil remoção no qual é caracterizado por uma taxa de extração mais lenta seguida da descontinuidade da extração a qual a taxa de extração controlada pelos mecânicos difusivos diminui consideravelmente.

6. Conclusão

A extração das sementes do bacupari utilizando CO₂ supercrítico indicou que o fator de maior relevância na extração é a pressão pois o melhor rendimento ocorreu na pressão de 280 bar independente da temperatura utilizada na extração. Já para a leiteira o comportamento da extração foi diferente, pois tanto a pressão quanto a temperatura influenciaram no rendimento na extração de maneira significativa, tanto que o melhor rendimento foi alcançado no ponto central a 240 bar e 50°C e em 280 bar e 60° C, o que indica que com o aumento da pressão e da temperatura se mantendo entre 50-60 °C obtém melhor resultado. Além disso, observou-se que o tempo e a vazão de CO₂ de extração são variáveis determinantes para a obtenção do teor lipídico total. Desta forma entendeu-se que os parâmetros ótimos de uma extração variam consideravelmente a depender da semente a ser utilizada. O bacupari e a leiteira obtiveram rendimento máximo de 13,65% e 14,62% respectivamente, e ambas obtiveram valores relativamente baixos se comparados as oleaginosas atualmente utilizadas no mercado de produção de biodiesel em grande escala.

7. Referências Bibliográficas

- [1] Muniz, F.H. *Garcinia* in Flora e Funga do Brasil. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <<https://floradobrasil.jbrj.gov.br/FB6851>>. Acesso em: 26 set. 2022
- [2] LORENZI, Harri. ARVORES BRASILEIRAS: Manual de Identificação e Cultivo de Plantas Arbóreas Nativas do Brasil. (“(PDF) ARVORES, BRASILEIRAS ri Manual de Identificação e Cultivo de ...”) [S. l.: s. n.], 1992.
- [3] www.mme.gov.br, acessada em dezembro 2006.
- [4] Trevisani, L.; Fabbri, M.; Negrini, F.; Ribani, P. L.; Energy Convers. Manage. 2007, 48, 146; Hamelinck, C. N.; Faaij, A. P. C.; Energy Policy 2006, 34, 3268.
- [5] Rinaldi, R.; Garcia, C.; Marciniuk, L. L.; Rossi A. V.; Schuchardt, U.; Quim. Nova 2007, 30, 1374; Demirbas, A.; Energy Convers. Manage. 2003, 44, 2093.
- [6] Gov.br (org.). Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/agricultura-familiar/biodiesel/programa-nacional-de-producao-e-uso-do-biodiesel-pnpb>. Acesso em: 12 nov. 2022.
- [7] RAMOS, Luiz Pereira et al. Biodiesel. Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento-Edição nº, v. 31, p. 29, 2003.
- [8] OLIVEIRA, Flavia CC; SUAREZ, Paulo AZ; SANTOS, WLP dos. Biodiesel: possibilidades e desafios. Química Nova na Escola, v. 28, n. 3, 2008.
- [9] PINTO, Angelo C. et al. Biodiesel: an overview. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 16, p. 1313-1330, 2005.
- [10] Melo AM, Lucas F, Almeida C, Cavalcante AMM, Ikeda M, Cristina R, et al. *Garcinia brasiliensis* fruits and its by-products: Antioxidant activity, health effects and future food industry trends—a bibliometric review. Trends in Food Science & Technology. 2021;21.
- [11] DE MELO, Anely Maciel et al. Thermal, antioxidant, morphological and bioactive properties of starchy material extracted from the bacupari (*Garcinia brasiliensis* (Mart.)) seed using aqueous and alkaline maceration. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, [s. l.], n. 147, p. 12313–12328, jan. /abr. 2022. DOI <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11460-y>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-022-11460-y#citeas>. Acesso em: 12 nov. 2022.
- [12] ARAÚJO, Fernanda de Oliveira; MOREIRA, Maria Eliza de Castro; LIMA, Cássio Furtado; TOLEDO, Renata Celi Lopes; SOUSA, Andressa Rodrigues de; VELOSO, Marcia Paranho; FREITAS, Poliany Graziella de; SANTOS, Marcelo Henrique dos; SOUZA, Eliana Carla Gomes de; MANTOVANI, Hilário Cuquetto. Bacupari (*Garcinia brasiliensis*) extract modulates intestinal microbiota and reduces oxidative stress and inflammation in obese rats. Food Research International, [s. l.], v. 122, p. 199-208, 12 abr. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.04.012>. Acesso em: 12 nov. 2022.
- [13] DE MELO, Anely Maciel et al. Valorization of the agroindustrial by-products of bacupari (*Garcinia brasiliensis* (Mart.)) through production of flour with bioactive properties. Food Bioscience, [s. l.], n. 45, p. 101343, fev. 2022. DOI <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2021.101343>. Acesso em: 12 nov. 2022.

- [14] ZOCOLER, Marcos A. et al. Qualitative determination of indole alkaloids of *Tabernaemontana fuchsiaefolia* (Apocynaceae). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 16, p. 1372-1377, 2005.
- [15] MAHLIA, TMI et al. Revisão do panorama de patentes na produção de biodiesel: atualizações tecnológicas. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 118, p. 109526, 2020.
- [16] MOECKE, Elisa Helena Siegel et al. Biodiesel production from waste cooking oil for use as fuel in artisanal fishing boats: integrating environmental, economic and social aspects. ("Biodiesel production from waste cooking oil for use as fuel in ...") *Journal of Cleaner Production*, v. 135, p. 679-688, 2016.
- [17] ABBASZAADEH, Ahmad et al. Current biodiesel production technologies: A comparative review. *Energy Conversion and Management*, v. 63, p. 138-148, 2012.
- [18] CHRISTENSEN, Earl; MCCORMICK, Robert L. Long-term storage stability of biodiesel and biodiesel blends. *Fuel processing technology*, v. 128, p. 339-348, 2014.
- [19] SILITONGA, A. S. et al. Experimental study on performance and exhaust emissions of a diesel engine fuelled with *Ceiba pentandra* biodiesel blends. ("Experimental study on performance and exhaust emissions of a diesel ...") *Energy Conversion and Management*, v. 76, p. 828-836, 2013.
- [20] RODRIGUES, A. C. C. Policy, regulation, development and future of biodiesel industry in Brazil. *Cleaner Engineering and Technology*, v. 4, p. 100197, 2021.
- [21] SILITONGA, A. S. et al. Intensification of *Reutealis trisperma* biodiesel production using infrared radiation: Simulation, optimisation and validation. *Renewable Energy*, v. 133, p. 520-527, 2019.
- [22] SILITONGA, Arridina Susan et al. Evaluation of the engine performance and exhaust emissions of biodiesel-bioethanol-diesel blends using kernel-based extreme learning machine. ("Evaluation of the engine performance and exhaust emissions of biodiesel ...") *Energy*, v. 159, p. 1075-1087, 2018.
- [23] CORACH, Julián et al. Estimation of the composition of soybean biodiesel/soybean oil blends from permittivity measurements. *Fuel*, v. 235, p. 1309-1315, 2019.
- [24] KUMAR, R. Saravana et al. Experimental investigations and improving the performance and efficiency of twin cylinder tractor engine using biodiesel from cotton seed oil. *Int J Mech Eng Technol*, v. 8, n. 11, p. 48-56, 2017.
- [25] DE ANDRADE, Ednilton Tavares; DE CARVALHO, Sergio Roberto Garcia; DE SOUZA, Lucas Fernandes. Programa do Proálcool e o etanol no Brasil. *Engevista*, 2009.
- [26] LI, Yimeng et al. Catalytic methanotreating of vegetable oil: A pathway to Second-generation biodiesel. *Fuel*, v. 311, p. 122504, 2022.
- [27] KANAN, Mohammad et al. A Grey-Fuzzy Programming Approach towards Socio-Economic Optimization of Second-Generation Biodiesel Supply Chains. *Sustainability*, v. 14, n. 16, p. 10169, 2022.
- [28] PINZI, S. G. I. L. et al. The ideal vegetable oil-based biodiesel composition: a review of social, economical and technical implications. *Energy & Fuels*, v. 23, n. 5, p. 2325-2341, 2009.

- [29] BUNDSCHUH, Jochen et al. Algae-biomass for fuel, electricity and agriculture. *Energy* (Oxford), v. 78, p. 1-113, 2014.
- [30] MIAO, Xiaoling; WU, Qingyu. Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil. *Bioresource technology*, v. 97, n. 6, p. 841-846, 2006.
- [31] ALAM, Firoz; MOBIN, Saleh; CHOWDHURY, Harun. Third generation biofuel from algae. *Procedia Engineering*, v. 105, p. 763-768, 2015.
- [32] GNANSOUNOU, Edgard; RAMAN, Jegan Kenthorai. Life cycle assessment of algal biorefinery. Elsevier, 2017.
- [33] BASKAR, G. et al. Advances in bio-oil extraction from nonedible oil seeds and algal biomass. In: *Advances in eco-fuels for a sustainable environment*. Woodhead Publishing, 2019. p. 187-210.
- [34] OYINLOLA, Ademola; OJO, A.; ADEKOYA, L. O. Development of a laboratory model screw press for peanut oil expression. *Journal of food engineering*, v. 64, n. 2, p. 221-227, 2004.
- [35] HERAK, David et al. Comparison of the mechanical behaviour of selected oilseeds under compression loading. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*, v. 40, n. 2, p. 227-232, 2012.
- [36] HERAK, David et al. Comparison of the mechanical behaviour of selected oilseeds under compression loading. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*, v. 40, n. 2, p. 227-232, 2012.
- [37] BRĂȚFĂLEAN, Dorina et al. Improvement of sunflower oil extraction by modelling and simulation. *Revue Roumaine de Chimie*, v. 53, n. 9, p. 881-888, 2008.
- [38] FUAD, Faiznur Mohd; DON, Mashitah Mat. "Ultrasonic-assisted extraction of oil from *Calophyllum inophyllum* seeds: optimization of process parameters." ("ULTRASONIC-ASSISTED EXTRACTION OF OIL FROM CALOPHYLLUM INOPHYLLUM SEEDS ...") *Jurnal Teknologi*, v. 78, n. 10, 2016.
- [39] BIMAKR, M.; ALI, G. Supercritical carbon dioxide extraction of bioactive compounds. *Food Nutr. J.*, p. 48-56, 2016.
- [40] SHENDE, Deepika; SIDHU, Gagandeep Kaur. "Response surface methodology to optimize enzyme-assisted aqueous extraction of maize germ oil." ("Quality of corn germ oil obtained by aqueous enzymatic extraction ...") *Journal of food science and technology*, v. 53, n. 8, p. 3282-3295, 2016.
- [41] FERRENTINO, Giovanna; ASADUZZAMAN, M. D.; SCAMPICCHIO, Matteo Mario. "Current technologies and new insights for the recovery of high valuable compounds from fruits by-products." ("Current technologies and new insights for the recovery of high valuable ...") *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 58, n. 3, p. 386-404, 2018.
- [42] PRODUCTION of major vegetable oils worldwide from 2012/13 to 2021/2022, by type. [S. l.], 11 fev. 2022. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/263933/production-of-vegetable-oils-worldwide-since-2000/>. Acesso em: 14 nov. 2022.
- [43] RAI, Amit; MOHANTY, Bikash; BHARGAVA, Ravindra. "Optimization of parameters for supercritical extraction of watermelon seed oil." ("Optimization of parameters for supercritical extraction of watermelon ...") *Separation Science and Technology*, v. 53, n. 4, p. 671-682, 2018.

- [44] DA SILVA, Rui PFF; ROCHA-SANTOS, Teresa AP; DUARTE, Armando C. Supercritical fluid extraction of bioactive compounds. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 76, p. 40-51, 2016.
- [45] ESSIEN, Sinemobong O.; YOUNG, Brent; BAROUTIAN, Saeid. "Recent advances in subcritical water and supercritical carbon dioxide extraction of bioactive compounds from plant materials." ("Recent advances in subcritical water and supercritical carbon dioxide ...") *Trends in Food Science & Technology*, v. 97, p. 156-169, 2020.
- [47] AHANGARI, Hossein et al. Supercritical fluid extraction of seed oils—A short review of current trends. *Trends in Food Science & Technology*, v. 111, p. 249-260, 2021.
- [48] DE MELO, M. M. R.; SILVESTRE, A. J. D.; SILVA, C. M. Supercritical fluid extraction of vegetable matrices: Applications, trends and future perspectives of a convincing green technology. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 92, p. 115-176, 2014.
- [49] MOREIRA, Sílvia A. et al. Effect of emergent non-thermal extraction technologies on bioactive individual compounds profile from different plant materials. *Food Research International*, v. 115, p. 177-190, 2019.
- [50] COELHO, Marta et al. Extraction of tomato by-products' bioactive compounds using ohmic technology. *Food and Bioproducts Processing*, v. 117, p. 329-339, 2019.
- [51] BIMAKR, Mandana et al. Modified supercritical carbon dioxide extraction of biologically active compounds from Feijoa Sellowiana leaves. *International Journal of Food Engineering*, v. 15, n. 7, 2019.
- [52] PARZANESE, M. Tecnologías para la industria alimentaria. *Ultrasonidos. Ficha*, v. 19, p. 1-9, 2016.
- [53] DURANTE, Miriana; LENUCCI, Marcello Salvatore; MITA, Giovanni. Supercritical carbon dioxide extraction of carotenoids from pumpkin (*Cucurbita* spp.): A review. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 15, n. 4, p. 6725-6740, 2014.
- [54] BIMAKR, Mandana et al. Supercritical carbon dioxide extraction of seed oil from winter melon (*Benincasa hispida*) and its antioxidant activity and fatty acid composition. *Molecules*, v. 18, n. 1, p. 997-1014, 2013.
- [55] NIKOLAI, Polikhronidi et al. Supercritical CO₂: properties and technological applications-a review. *Journal of Thermal Science*, v. 28, n. 3, p. 394-430, 2019.
- [56] BIMAKR, Mandana et al. Characterization of valuable compounds from winter melon (*Benincasa hispida* (Thunb.) Cogn.) seeds using supercritical carbon dioxide extraction combined with pressure swing technique. *Food and bioprocess technology*, v. 9, n. 3, p. 396-406, 2016.
- [57] RODRIGUES, H. Vítor; PORTUGAL, Inês; SILVA, M. Carlos. Experimental optimization of the supercritical fluid extraction of triterpenoids from *Acacia dealbata* Link. leaves. *Separation and Purification Technology*, p. 122637, 2022.
- [58] MOHD RAZALI, Nur Riana Anis. Effect of supercritical fluid extraction (SFE) parameters on antioxidant of hibiscus rosa sinensis leaves. 2022.
- [59] NERMARK, Fiona. Application of subcritical and supercritical fluids in coal extraction and analysis. 2022. Tese de Doutorado. Lund University.
- [60] PAN-UTAI, Wanida et al. Improvement in the Sequential Extraction of Phycobiliproteins from *Arthrospira platensis* Using Green Technologies. *Life*, v. 12, n. 11, p. 1896, 2022.

- [61] SÖNNICHSEN, N. Leading biodiesel producers worldwide in 2021, by country, by type. [S. l.], 17 ago. 2022. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/271472/biodiesel-production-in-selected-countries/>. Acesso em: 29 nov. 2022.
- [62] MARTINS, Felipe T. et al. Composition, and anti-inflammatory and antioxidant activities of the volatile oil from the fruit peel of *Garcinia brasiliensis*. *Chemistry & Biodiversity*, v. 5, n. 2, p. 251-258, 2008.
- [63] "Rheedia brasiliensis, Rheedia laterifolia, Garcinia laterifolia." Top Tropicals. Disponível em: <https://www.toptropicals.com>. Acesso em: 1 dez 2022.
- [64] KISSMANN, Kurt Gottfried. Plantas infestantes e nocivas, Kurt Gottfried Kissmann, Doris Groth. 1992.
- [65] GIACON, Gustavo. Leiteiro Ou Jasmim Do Campo Ou Jasmim Cata-Vento. Disponível em: <https://ciprest.blogspot.com/2019/01/leiteiro-ou-jasmim-do-campo.html>. Acesso em: 1 dez 2022
- [66] OLIVEIRA, Keverson Gomes de. Produção sustentável de Biodiesel: desenvolvimento de catalisadores verdes, transesterificação de óleo de cozinha residual e conversão do Glicerol em Triacetina. 2022.
- [67] HIROMITSU, Felipe Kenji Pereira. Simulação da cinética em um biorreator em batelada para a produção de biodiesel catalisada por lipases imobilizadas. 2022.