



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



FELIPE FERNANDES TOLENTINO

**EXTRAÇÃO EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS DE COMPOSTOS A
PARTIR DE RESÍDUOS DE CACAU**

UBERLÂNDIA

2023

FEIPE FERNANDES TOLENTINO

**EXTRAÇÃO EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS DE COMPOSTOS A PARTIR DE
RESÍDUOS DE CACAU**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Érika Ohta Watanabe

UBERLÂNDIA

2023

FELIPE FERNANDES TOLENTINO

**EXTRAÇÃO EM CONDIÇÕES SUPERCRÍTICAS DE COMPOSTOS A PARTIR DE
RESÍDUOS DE CACAU**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Érika Ohta Watanabe

Uberlândia, 2023

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Érika Ohta Watanabe, FEQUI/UFU (Orientadora)

Prof.^a Dr.^a Carla Eponina Hori, FEQUI/UFU

Dr.^a Grazielle Emanuella de Souza dos Santos, PPGEQ/UFU

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida e por todas as oportunidades que tive, principalmente a de poder realizar meu sonho de me graduar em engenharia química.

Aos meus familiares, minha irmã Elizabeth Lima e sobretudo meus pais Claudia Lima e Ronaldo Tolentino, agradeço pelo amor e apoio imensurável, que mesmo diante de várias dificuldades nunca deixaram de acreditar em mim. Gratidão aos meus tios, em especial a Sandra Lima e Nilo Oliveira, pelo suporte em diversos momentos que a presença de vocês foi fundamental, e a Janete Lima pelas orações. Aos meus primos e sobrinhos, obrigado pelo carinho e memórias únicas construídas ao longo da vida.

Aos meus colegas e amigos que fiz ao longo da minha trajetória, agradeço em especial a Bruna Arcanjo, minha irmãzinha mais velha do coração pelo companheirismo ao longo desses anos. Minha gratidão especial também ao meu amigo de curso e apartamento Lucas Vanzela e minha grande amiga Joice Karoline. Ao Sal Perez, Leonardo Marcondelli, Gabriel Rodrigues e tantos outros, sem vocês o processo seria infinitamente mais difícil.

Agradeço o PET Engenharia Química e as pessoas que pude conhecer ao longo dos mais de três anos que participei do grupo, no qual pude crescer muito tanto pessoal como profissionalmente. Gratidão ao Diretório Acadêmico, os dois anos que estive presente me permitiram evoluir em diversas áreas ao lado de pessoas incríveis.

À Bateria Charanga meu muito obrigado por me permitir conhecer e me apaixonar pelo samba, principalmente pelo agogô. Ser ritmista e fazer parte da torcida pela engenharia me proporcionaram muitos momentos de alegria ao longo desses anos, além de ser uma grande base de apoio principalmente nos momentos de dificuldades.

Agradeço a professora Érika Watanabe por aceitar ser minha orientadora e por todo o suporte oferecido nesse caminho. Ressalto minha gratidão ao Warlen Agnelo e a Grazielle Santos pelo apoio nos experimentos do laboratório que permitiram a construção deste trabalho.

Por fim, agradeço aos professores da Faculdade de Engenharia Química por todos os ensinamentos passados, e deixo meu muito obrigado ao meu segundo lar, a Universidade Federal de Uberlândia, pela estrutura e base que permitiram toda essa trajetória ser possível.

RESUMO

Perante o constante aumento da produção de alimentos, destaca-se a produção dos agroindustriais, como o cacau presente em chocolates consumidos em larga escala a nível brasileiro e mundial. Em contrapartida a uma alta produção desse fruto e seu uso em processos industriais, há a geração de resíduo, a casca do cacau, uma vez que os compostos de interesse estão principalmente no seu interior. Porém, essa casca descartada apresenta substâncias bioativas com ampla aplicação tais como alimentícia e farmacêutica, podendo ser tratada visando extrair um refinado. Dessa forma, uma alternativa é o uso da extração supercrítica utilizando dióxido de carbono como solvente, devido suas vantagens de baixo custo, não inflamabilidade e fácil separação do produto. Assim, com auxílio de uma unidade laboratorial de extração supercrítica operando na pressão de 200 bar, temperaturas de 40°C e 60°C e vazão de 3mL/min, a casca de cacau com granulometria caracterizada foi submetida ao processo por 120 minutos gerando rendimentos de 2,265% e 2,195% para as respectivas temperaturas. Uma análise, por cromatografia gasosa com auxílio de um espectrômetro de massa, do óleo extraído demonstrou a presença de ácidos graxos, éter, ésteres, álcoois e, como principais, devido as aplicações industriais, as concentrações de 5,44% para a cafeína e 2,89% para a teobromina. Por fim, concluiu-se que na isobárica operada, a temperatura não influenciou significativamente no rendimento, uma vez que as médias foram estatisticamente iguais. A variável também não impactou de maneira geral na análise da composição do refinado, exceto pela molécula de DEHP, que na maior temperatura não identificado.

Palavras-chave: termodinâmica; bioresíduos; rendimento.

ABSTRACT

Given the constant increase in food production, the production of agro-industrial products stands out, such as cocoa found in chocolates consumed extensively at both the Brazilian and global levels. However, in contrast to the high production of this fruit and its use in industrial processes, there is the generation of waste—the cocoa husk—since the compounds of interest are primarily found in its interior. Nevertheless, this discarded husk contains bioactive substances with broad applications, such as in the food and pharmaceutical industries, and can be treated to extract a refined product. One alternative is the use of supercritical extraction employing carbon dioxide as a solvent, owing to its advantages of low cost, non-flammability, and easy product separation. Therefore, aided by a supercritical extraction laboratory unit operating at a pressure of 200 bars, temperatures of 40°C and 60°C, and a flow rate of 3 mL/min, the characterized cocoa husk with defined particle sizes was subjected to a 120 minutes process, resulting in yields of 2.265% and 2.195% for the respective temperatures. An analysis, by gas chromatography with the aid of a mass spectrometer, of the extracted oil demonstrated the presence of fatty acids, ethers, esters, alcohols, and, notably, due to industrial applications, concentrations of 5.44% for caffeine and 2.89% for theobromine. Finally, it was concluded that, under the isobaric conditions operated, temperature did not significantly influence the yield, as the averages were statistically equal. The variable also did not generally impact the analysis of the refined composition, except for the DEHP molecule, which was not identified at the higher temperature.

Keywords: thermodynamics; biowaste; yield.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de fases – Fonte: Adaptado de Smith, Van Ness, Abbott 7º ed. pg. 48 ..	11
Figura 2 – Intervalos de uma curva característica de extração – Fonte: Adaptado de SILVA; ROCHA-SANTOS; DUARTE, 2016.....	13
Figura 3 – Casca de cacau – Fonte: O Autor (2023).....	16
Figura 4 – Representação da unidade laboratorial para extração supercrítica. Fonte: Adaptado de SOLDAN <i>et al.</i> (2020).....	17
Figura 5 – Distribuição de cacau e inerte no extrator – Fonte: O Autor (2023).....	18
Figura 6 – Unidade de extração supercrítica em operação – Fonte: O Autor (2023).	19
Figura 7 – Histograma distribuição granulométrica – Fonte: O Autor (2023).....	21
Figura 8 – Curvas de extração a 40°C	23
Figura 9 – Curvas de extração a 60°C	25
Figura 10 – Curvas médias de extração	25
Figura 11 – Análise de variância para efeito da temperatura no rendimento da extração	26

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados críticos de compostos – Fonte: SMITH <i>et al.</i> (2007).....	14
Tabela 2 – Granulometria da casca de cacau modificada	21
Tabela 3 – Dados da extração a 40°C	22
Tabela 4 – Dados da extração (duplicata) a 40°C	23
Tabela 5 – Dados de extração a 60°C	24
Tabela 6 – Dados da extração (duplicata) a 60°C	24
Tabela 7 – Resultados numéricos da extração supercrítica a 200 bar	26
Tabela 8 – Concentração de compostos presentes no óleo de cacau.....	28

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	OBJETIVOS	10
2.1	Objetivo Geral.....	10
2.2	Objetivos Específicos	10
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
3.1	Fluido Supercrítico	11
3.2	Extração Supercrítica.....	12
3.2.1	Curva de Extração	13
3.3	Escolha do CO ₂ como solvente	14
3.3.1	Densidade do CO ₂	15
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	16
4.1	Materiais.....	16
4.1.1	Matéria-prima	16
4.1.2	Gases e solventes	16
4.2	Metodologia	16
4.2.1	Análise Granulométrica (CAMSIZER)	16
4.2.2	Extração Supercrítica	17
4.2.3	Análise da Composição (GC/MS)	20
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	21
5.1	Análise Granulométrica.....	21
5.2	Extração Supercrítica.....	22
5.3	Análise da Composição do Óleo.....	27
6	CONCLUSÕES	30
	REFERÊNCIAS	31

1 INTRODUÇÃO

Os produtos agroalimentares são alimentos provenientes da agricultura que passam por processos industriais antes de chegar ao consumidor final. De acordo com a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura, a demanda por alimentos nessa categoria vem crescendo consideravelmente, em paralelo com o aumento do número de habitantes no planeta. (FAO, 2017).

O cacaueteiro (*Theobroma cacao*) apresenta em torno de 20 tipologias conhecidas, no qual os três principais (Criollo, Forasteiro e Trinitário) compõem cerca de 95% do cacau mundial (PANAK BALENTIĆ, 2018). O fruto apresenta uma alta produção global, uma vez que é principalmente utilizado como base para a produção do chocolate, um dos maiores produtos consumidos pelo ser humano.

A morfologia do cacau revela que este é composto por, em média, 30 a 40 sementes ou amêndoas as quais possuem uma camada de polpa que as recobrem chamada de mucilagem, que é rica em carboidratos. Assim, a casca do cacau gerada no processo segue como resíduo uma vez que o utilizado é esse material em sua estrutura interior. Para uma produção de quatro milhões toneladas de cacau, como foi a mundial em 2014, estima-se que cerca de 700 mil toneladas sejam de resíduo na forma de casca. Entretanto, essa casca ainda possui compostos bioativos que apresentam valor comercial e interesse industrial (GONZÁLEZ-ALEJO, 2019a).

Os principais bioativos encontrados em resíduos de alimentos que podem ser recuperados são óleos aromáticos, compostos fenólicos, proteínas, alcaloides, carboidratos e outros materiais que possuem uma gama de aplicações em diversos setores industriais, uma vez que possuem propriedades funcionais e nutricionais aplicadas na indústria de alimentos, cosméticos e também farmacêuticos (KOWALSKA, 2017).

Por um lado, tem-se um resíduo sólido amplamente produzido no Brasil com probabilidade de possuir compostos bioativos. Por outro, há a extração em condições supercríticas, uma metodologia alternativa à extração convencional de bioresíduos sólidos (como a casca de cacau), devido seu melhor desempenho para essa classe de materiais.

Dessa forma, o estudo busca investigar o rendimento da extração supercrítica utilizando dióxido de carbono (CO₂) como solvente, visando obter compostos bioativos presentes em resíduos de casca de cacau da indústria brasileira, promovendo um reaproveitamento para um material que atualmente é descartado, em conjunto com a geração de produtos que agregam valor comercial, sem a formação de poluentes para o meio ambiente.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho de conclusão de curso teve como objetivo extrair compostos bioativos em condições supercríticas, a partir de resíduos de casca de cacau brasileiro caracterizadas pela análise CAMSIZER, em conjunto com a investigação do refinado obtido por meio do GC/MS.

2.2 Objetivos Específicos

- Efetuar a análise granulométrica da amostra.
- Calcular o rendimento do experimento.
- Investigar o efeito da temperatura na extração.
- Analisar a composição química do produto extraído.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Fluido Supercrítico

Pode-se representar de maneira geral o comportamento de uma substância pura através do diagrama PT (Pressão *versus* Temperatura) apresentado na Figura 1 a seguir:

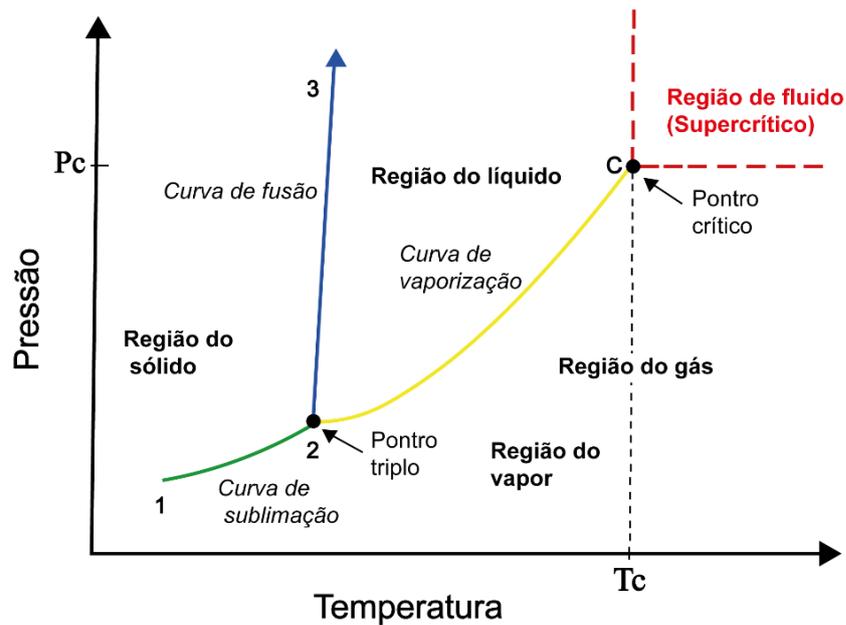


Figura 1 – Diagrama de fases – Fonte: Adaptado de SMITH, Van Ness, Abbott 7º ed. pg. 48

Nesse diagrama, é possível destacar diversos pontos e curvas referentes a propriedades e ao estado físico de um composto. Estão presentes as regiões de sólido, líquido, vapor e gás; as etapas de fusão (passagem da fase sólida para líquida), vaporização (passagem da fase líquida para vapor) e sublimação (passagem da fase sólida para vapor). Também é verificado o ponto triplo (2) no qual coexistem os três estados da matéria (SMITH *et al.*, 2007).

Todavia, está no ponto C a chave para o estudo e aplicação de fluidos supercríticos, no qual é representado através das coordenadas temperatura crítica (Tc) e pressão crítica (Pc). Esses dois pontos são limites, verificados experimentalmente, no qual é possível existir o equilíbrio líquido-vapor. A temperatura crítica também é o que diferencia vapor de gás, uma vez que passado esse ponto, só é possível retornar para o estado líquido mudando tanto a temperatura quanto a pressão, diferente do vapor que a mudança de apenas uma das propriedades é suficiente (SMITH *et al.*, 2007).

Dessa forma, ao ultrapassar os valores críticos, tem-se a região de fluido supercrítica destacada no gráfico da Figura 1. Não existe naturalmente um fluido supercrítico, entretanto pode-se obtê-lo elevando a pressão e a temperatura para tal (BRUNNER, 1994). Quando o composto está nesse estado, não há mais diferenciação entre líquido e vapor; propriedades relacionadas à solubilização como por exemplo a densidade se assemelha a de um líquido, em contrapartida as propriedades de transporte como difusividade e viscosidade se assemelham ao vapor (BRUNNER, 2010).

3.2 Extração Supercrítica

Alguns compostos tem como alternativa serem extraídos a partir de solventes no estado supercrítico. Isso ocorre pois o fluido nesse estado tem um poder de dissolução seletiva, visto a baixa viscosidade, densidade próxima a de líquidos e maior coeficiente de difusão (cerca de 100 vezes maiores do que um líquido comum, se assemelhando ao de um gás). Essa propriedade permite uma maior facilidade de o solvente penetrar na camada de, por exemplo, um sólido, e entrar em contato com as substâncias a serem extraídas (MCCABE, 2005).

Pode-se inferir que a temperatura e a pressão de operação são dois parâmetros essenciais nesse processo, uma vez que influenciam diretamente nas propriedades destacadas. De acordo com REVERCHON (2006) essa relação pode ser analisada da seguinte maneira: um aumento da temperatura numa isobárica diminui a densidade do fluido, reduzindo seu potencial extrativo. Em contrapartida, há um aumento na pressão de vapor dos compostos no material, facilitando sua passagem para a fase do solvente. Já analisando o aumento da pressão numa isoterma, geralmente maiores pressões aumentam o poder do solvente na extração, ocasionando maiores rendimentos, contudo ocorre a redução da seletividade do processo. É possível compreender essa seletividade pelo estudo de GOMES, MATA e RODRIGUES (2007) no qual discorreram que sob maiores pressões, a extração de voláteis é favorecida em relação aos não voláteis.

Outros parâmetros analisados na decorrência do processo são a vazão de solvente que passa pelo extrator e o diâmetro das partículas utilizadas. Segundo ESSIEN *et al.* (2020), no caso de uma matriz vegetal, se o solvente passar por essa estrutura em vazões maiores, pode ocorrer melhora na extração devido a menor resistência à transferência de massa externa. Todavia, vazões muito altas reduzem o tempo de residência do solvente no extrator comprometendo o contato do solvente com a matriz do soluto, mitigando o desempenho final.

Já em relação ao diâmetro, partículas menores tendem a favorecer a transferência de massa pois ocorre um aumento da área de contato entre o solvente e o material além da redução

do caminho necessário para a difusão. Contudo, é necessária atenção para partículas menores não gerarem compactação do leito, o que pode ocasionar obstruções e regiões onde não há contato do fluido com a matriz (ESSIEN *et al.*, 2020).

Diante disso, a avaliação do efeito dos parâmetros apresentados bem como a escolha de seus valores busca a maximização da eficiência da extração, que pode ser mensurada pelo rendimento. Esse por sua vez teve seu cálculo evidenciado por DANLAMI, ARSAD e ZAINI (2014) como sendo a razão entre a massa do produto obtido pela massa total da amostra no início do processo, como apresentado na Equação 1 a seguir:

$$\text{Rendimento} = \frac{\text{massa de refinado extraído}}{\text{massa inicial total da amostra}} * 100\% \quad (1)$$

3.2.1 Curva de Extração

Uma curva geral de extração (*Overall Extraction Curve* - OEC) pode ser observada ao plotar o rendimento em relação ao tempo de operação. Essa curva relacionada com variáveis tais como vazão de operação e volume de extrator permite abranger análises como *scale-up* e viabilidade econômica. É possível observar a curva em três períodos principais destacados na Figura 2 a seguir:

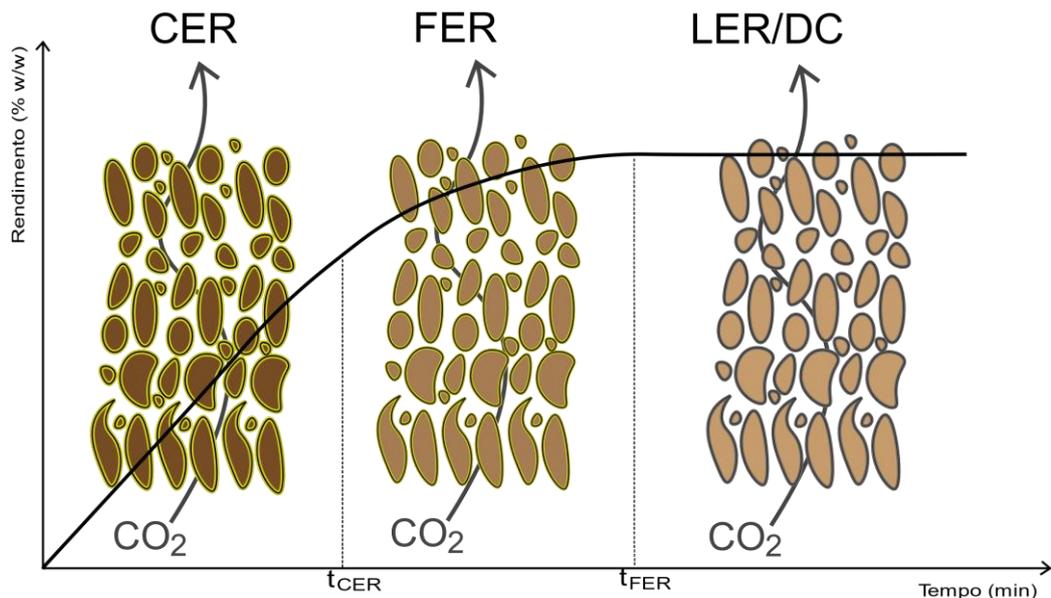


Figura 2 – Intervalos de uma curva característica de extração – Fonte: Adaptado de SILVA; ROCHA-SANTOS; DUARTE, 2016.

A taxa de extração constante (*Constant Extraction Rate* - CER) no qual os compostos estão na interface do material, sendo removidos com maior facilidade determinando a convecção como etapa controladora da transferência de massa; a taxa de extração decrescente (*Falling Extraction Rate* - FER) caracterizado pela diminuição do material da superfície, sendo então a difusão trabalhada junto com a convecção; difusão controlada (*Diffusion Controlled* - DC) ou taxa de extração baixa (*Low Extraction Rate* - LER) no qual praticamente não há mais a camada superficial e a difusão controla a transferência de massa (MEZZOMO, 2009).

3.3 Escolha do CO₂ como solvente

O dióxido de carbono (CO₂) apresenta-se como um dos mais escolhidos como solvente para extração supercrítica por diversos motivos. O primeiro são os valores de temperatura e pressão crítica: aproximadamente 31,05 °C e 73,83 bar, respectivamente (SMITH *et al.*, 2007). Pode-se comparar na Tabela 1 a seguir os pontos críticos de outros compostos mais comuns e analisar a escolha do dióxido de carbono como mais vantajoso:

Tabela 1 – Dados críticos de compostos – Fonte: SMITH *et al.* (2007)

Composto	Massa Molar (g.mol⁻¹)	Temperatura Crítica (°C)	Pressão Crítica (bar)	Volume Crítico (cm³.mol⁻¹)
Dióxido de Carbono (CO₂)	28,010	31,05	73,83	94,0
Benzeno (C₆H₆)	78,114	289,05	48,98	259
Acetona (C₃H₆O)	58,080	235,05	47,01	209
Éter dietílico (C₂H₅)₂O	74,123	193,55	36,40	280
Etanol (C₂H₅OH)	46,069	240,75	61,48	167
Água (H₂O)	18,015	373,95	220,55	55,9
Etano (C₂H₆)	30,070	32,15	48,72	145,5

É possível inferir que o CO₂ apresenta a melhor temperatura crítica se comparado com solventes comuns de extração pelo fato do seu valor ser relativamente baixo, pois isso facilita o processo em si, além da prevenção da oxidação e outras reações indesejadas com biocompostos presentes no material. A sua pressão crítica apesar de não ser a menor, apresenta maior facilidade de operação ao ser equiparado com a água. Possui a vantagem de não ser inflamável, o valorizando em relação ao etano e sua família de orgânicos semelhantes os quais à priori também seriam bons candidatos como solventes supercríticos. Ademais, por ser gasoso nas condições ambientes, não é necessária uma etapa de purificação entre o solvente e o refinado, o qual é facilmente separado do gás, caracterizando o procedimento como uma operação limpa. Por fim, também apresenta baixo custo, não é nocivo, é recuperável e tem boa tendência a remover compostos com características semelhantes aos esperados em bioresíduos como o de cacau (OLIVEIRA, 2023).

3.3.1 Densidade do CO₂

Como elucidado, a densidade de um fluido supercrítico se assemelha a de líquidos, logo maiores valores dessa propriedade tendem a proporcionar melhores rendimentos. REVERCHON (2006) ressaltou que para o CO₂ como solvente o valor dessa variável pode oscilar em média entre 0,15 a 1,0 g/cm³ além de ser fortemente dependente da pressão e da temperatura por uma relação não linear.

Destaca-se como metodologia para a determinação da densidade do dióxido de carbono no estado supercrítico numa dada temperatura e pressão, a de ANGUS, ARMSTRONG, de REUCK (1976) no qual a partir de correlações dependentes de propriedades como temperatura e pressão críticas calcula-se o fator de compressibilidade (Z) presente na Equação 2 representada abaixo:

$$PV = ZRT \quad (2)$$

Com o fator de compressibilidade, pressão e temperatura é possível determinar o volume molar do fluido. Ao invertê-lo e multiplicá-lo pelo peso molecular do composto (aproximadamente 44,01 g/mol para o CO₂) é obtido a sua respectiva densidade. Outra metodologia utiliza a equação AG-HGK dos estudos de PITZER (1988) em uma plataforma *online* (EgiChem) com desvios na quarta casa decimal quando comparado ao método anterior, sendo a densidade diretamente obtida ao serem inseridos os valores de temperatura e pressão.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 *Matéria-prima*

O resíduo de casca de cacau (Figura 3 abaixo) foi obtido da empresa Cargill, sendo a sede que o produz sediada no estado da Bahia.



Figura 3 – Casca de cacau – Fonte: O Autor (2023)

4.1.2 *Gases e solventes*

O dióxido de carbono utilizado é proveniente da empresa White Martins com 99% de pureza. Já os solventes para preparação da cromatografia gasosa foram o hexano (Qhemis, 98,5%) e etanol (Synth, 95%).

4.2 Metodologia

4.2.1 *Análise Granulométrica (CAMSIZER)*

Com o objetivo de melhorar o desempenho da extração, a casca de cacau passou por um ajuste utilizando-se almofariz e pistilo, no qual foi quebrado em partículas de menor diâmetro

com remoção da parcela em pó gerada. A verificação da granulometria desse material resultante ocorreu por meio do CAMSIZER (*Retsch Technology*) com uma faixa de análise de 0 a 12 mm.

4.2.2 Extração Supercrítica

A unidade experimental representada na Figura 4 abaixo conta com um conjunto de válvulas (V1 a V6 e uma válvula anti retorno entre V3 e V4), o cilindro de dióxido de carbono, o controlador de temperatura C (Novus, N1100), dois banhos termostáticos B1 (Tecnal TE-184) para resfriamento do gás na bomba P tipo seringa (Teledyne ISCO, modelo 500D); e B2 (Ethiktecnology, 51/D) para aumentar a temperatura do extrator E, que possui dimensões 1,98 cm de diâmetro e 20,5 cm de altura apresentando, portanto, um volume de aproximadamente 63 ml. Com uma escala laboratorial, as extrações supercríticas foram realizadas nessa unidade.

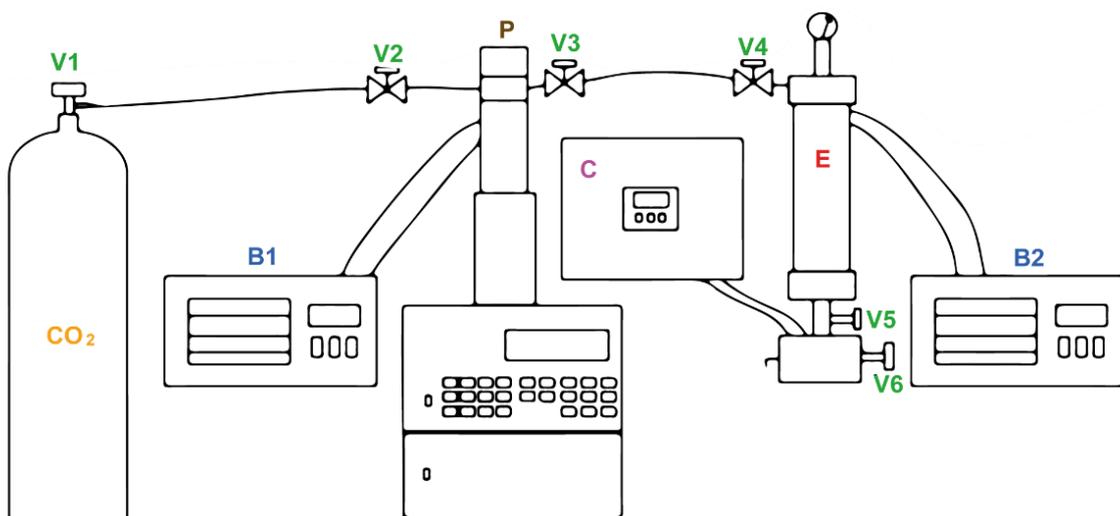


Figura 4 – Representação da unidade laboratorial para extração supercrítica. Fonte: Adaptado de SOLDAN *et al.* (2020)

O extrator foi preenchido alternando-se a casca de cacau com inerte (esferas de vidro) na busca por evitar a compactação do sólido, o que poderia ocasionar problemas tanto na operação quanto no rendimento final do processo. Dessa forma, após testes da capacidade do extrator com o cacau e com as esferas de vidro, determinou-se como padronização utilizar uma massa de 14 g para ambos materiais. A distribuição no cilindro seguiu o esquema ilustrado pela Figura 5 na sequência:

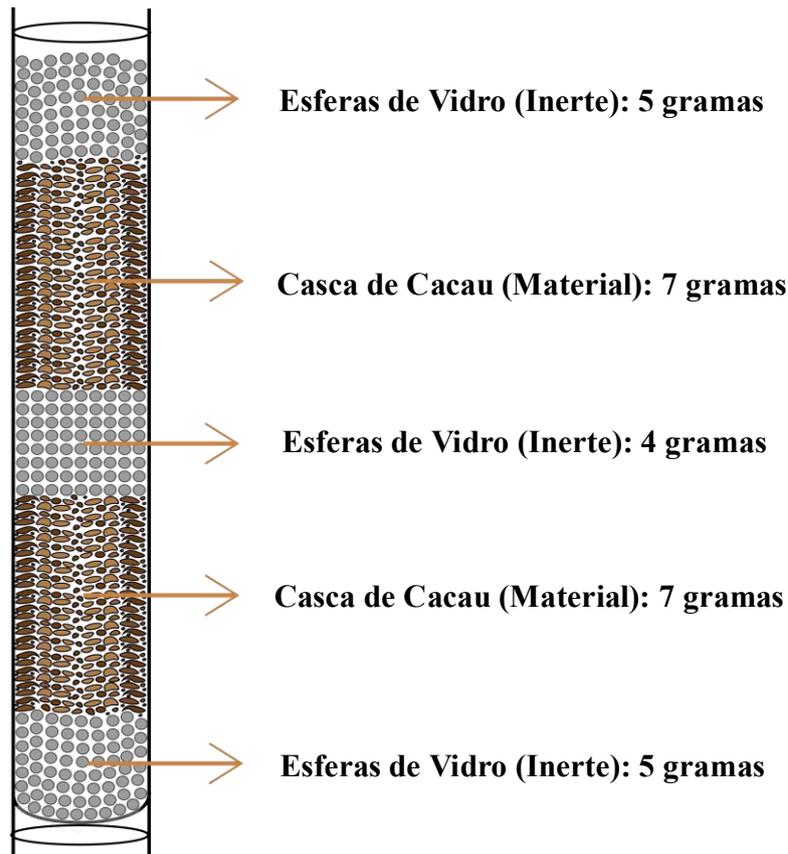


Figura 5 – Distribuição de cacau e inerte no extrator – Fonte: O Autor (2023)

O procedimento para operação da unidade contou com as seguintes etapas:

1 – Ligou-se o banho termostático B1 (refrigeração e circulação) com *set point* de 3°C.
 2 – Distribuição da amostra e inerte no extrator conforme apresentado na Figura 5, seguido do seu fechamento (com a verificação do estado dos *O’rings* e uso de veda rosca nos encaixes).

3 – Foram abertas as válvulas V1 e V2 (com a válvula V3 fechada pois esse conjunto nunca deve estar aberto simultaneamente) após o banho ter atingido a temperatura acima.

4 – A bomba foi preenchida (aproximadamente 500 ml) com solvente pela função “refil” no seu painel

5 – O banho termostático B2 (aquecimento e circulação) conectado ao extrator foi ligado na temperatura desejada no experimento.

6 – Aguardou-se 30 minutos para a acomodação do fluido na bomba em paralelo ao banho atingir a temperatura desejada.

7 – Conectou-se o sensor e resistências do controlador de temperatura C no bloco de aquecimento da saída do extrator, com temperatura no *set point* de 90°C a fim de evitar o congelamento do refinado, em razão da queda de temperatura pelo efeito de expansão do CO₂.

8 – As válvulas V1 e V2 foram fechadas seguido da abertura das válvulas V3 e V4, promovendo o preenchimento do extrator pelo solvente.

9 – Pressurizou-se de forma gradual a bomba e o extrator na função “*Pressure*”, inserção de um novo valor de pressão 5 bar maior que a anterior, “*Enter*” e “*Run*”; até o valor desejado. Em seguida novamente foi aguardado 30 minutos para estabilização do sistema.

10 – O frasco de âmbar foi pesado e acoplado no sistema por um suporte.

11 – Registrou-se o volume inicial de gás na bomba e foi dado início a extração. O processo constituiu em iniciar o cronômetro e abrir totalmente a válvula V5 e lentamente a válvula micrométrica (V6) até que a vazão estabelecida seja alcançada e controlada de forma manual.

12 – A cada 10 minutos a válvula V5 foi fechada, o frasco pesado e registrado tanto sua massa como o novo volume da bomba.

13 – Ao ser atingido um volume de aproximadamente 150 ml na bomba, foi ativada a função “*Stop*”, as válvulas V3 e V4 foram novamente fechadas e o procedimento a partir do passo 2 acima foi retomado para um novo refil, uma vez que o sistema de segurança desliga o equipamento em volumes baixos.

14 – O procedimento de extração foi realizado até a razão da massa extraída/ tempo se tornar constante e próximo de zero, e a curva de extração adquirir seu formato característico.

15 – O refinado obtido foi identificado e lacrado sob refrigeração e ausência de luz.

16 – Ao final, depressurizou-se o extrator e a pressão da bomba foi reduzida para a mesma faixa de pressão do cilindro de gás. Os equipamentos foram desligados e o sistema posteriormente passou por uma limpeza e as esferas de vidro recuperadas do extrato.

A visualização da unidade em operação está presente na Figura 6 a seguir:



Figura 6 – Unidade de extração supercrítica em operação – Fonte: O Autor (2023).

Como averiguado, as principais variáveis que influenciam no rendimento da extração supercrítica são a pressão, temperatura, dimensão das partículas e a vazão. Dessa maneira, os experimentos foram realizados a uma pressão de 200 bar com temperaturas de 40°C e 60°C em duplicata para cada condição, além da vazão volumétrica de saída com valor de 3 mL/min.

4.2.3 *Análise da Composição (GC/MS)*

A preparação do óleo para análise teve como base a adaptação da metodologia de SILVA *et al.* (2010) no qual utilizou-se uma mistura de solventes preparada na razão de 2 ml de etanol e 8 ml de n-hexano. Adicionou-se a mistura no frasco âmbar contendo o refinado na proporção 2 ml mistura para cada 0,1 g de óleo. Posteriormente o frasco foi agitado sobre um vórtex pelo período de um minuto, e a solução final transferida para frascos *vial* 2ml, previamente ambientados com solvente, por meio de uma seringa acoplada em filtro.

Dessa forma, 1 µL da solução final foi injetada em um cromatógrafo gasoso acoplado em um espectrômetro de massa com um Split de 1:10. Utilizando o hélio como gás de arraste, uma coluna Rtx – 1701 (60 m x 0,25 mm x 0,25mm) promoveu a separação dos compostos. Inicialmente mantido por 4 minutos numa temperatura de 45°C, o forno GC atingiu o valor de 235°C e prosseguiu por 13 minutos. O aquecimento foi promovido por uma entrada do tipo rampa de 3°C/min. Já a temperatura entre o injetor e o GC foi mantida constante a 300°C visando dificultar a condensação dos vapores gerados, enquanto o injetor e a interface GC/MS permaneceram, respectivamente, em 250 e 235°C. Para análise, foram filtrados 30 picos do resultado obtido.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise Granulométrica

A análise da matéria-prima modificada gerou a seguinte distribuição contida na Tabela 2 a seguir:

Tabela 2 – Granulometria da casca de cacau modificada

D(mm)	P3 (%)	Q3 (%)
0,600	0,9	0,9
1,800	13,0	13,9
3,000	27,2	41,1
4,200	25,7	66,8
5,400	17,5	84,3
6,600	8,9	93,2
7,800	4,8	98,0
9,000	1,4	99,4
10,200	0,6	100

D: Diâmetro do intervalo P3: Fração em cada intervalo Q3: Distribuição acumulativa

A partir dessa análise, tem-se a seguir o histograma (Figura 7) abaixo gerado no relatório do CAMSIZER para análise da distribuição P3(%) em função da faixa de diâmetros utilizada:

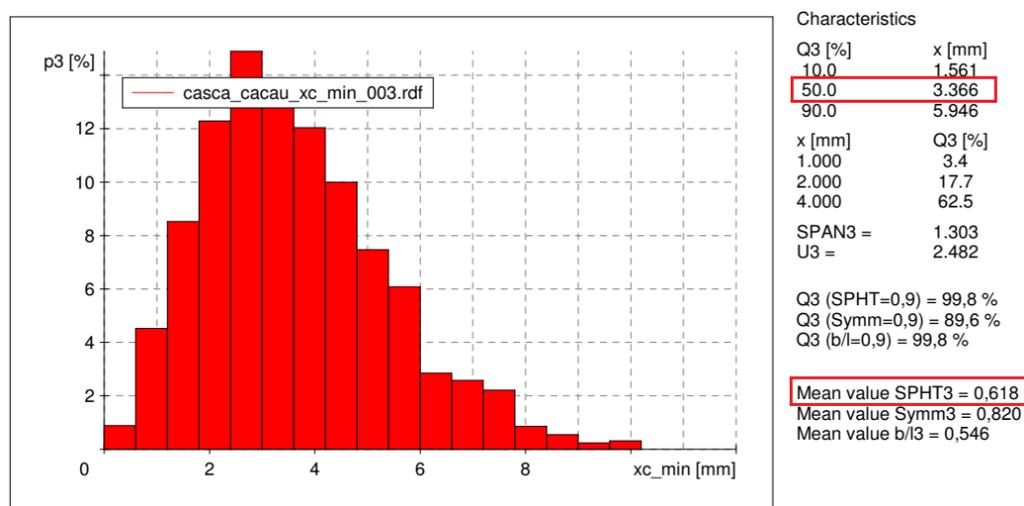


Figura 7 – Histograma distribuição granulométrica – Fonte: O Autor (2023)

Destaca-se que, tanto analisando a tabela quanto o gráfico, a maioria das partículas estão na faixa de 2 a 4 mm, o que permitiu evitar o uso do seu formato em pó para prevenir problemas de compactação do cacau na extração, porém reduzindo seu diâmetro para melhorar o rendimento com maiores áreas superficiais para difusão do solvente, como visto no tópico 3.2. Além disso, o relatório gerado destaca diversos parâmetros, o qual pode-se enfatizar para fins de caracterização, além da distribuição apreciada, o diâmetro de corte (medida no qual 50% das partículas tem diâmetro maior que ele) $d_{50} = 3,366$ mm e a esfericidade (área superficial da esfera de igual volume da partícula pela área real da partícula) $\Phi = 0,618$ como valor médio.

5.2 Extração Supercrítica

Os experimentos forneceram uma relação de dados de tempo em função da massa de óleo extraída em cada instante, calculada como a diferença entre a massa do frasco em cada intervalo subtraído da massa do frasco inicialmente vazio. Além disso, a razão entre a diferença de volume da bomba pelo intervalo de tempo forneceu uma vazão média para acompanhamento do seu valor, uma vez que o desejado era em torno de 3,0 mL/min. Já o rendimento foi obtido pela Equação 1 apresentada. Com isso, tem-se a seguir as Tabelas 3 e 4 com os dados de extração para a duplicata de temperaturas a 40°C e pressão fixa de 200 bar.

Tabela 3 – Dados da extração a 40°C

Tempo (min)	Massa de Óleo Extraída (g)	Vazão Média (mL/min)	Rendimento (%)
10	0,0642	3,1	0,46
20	0,1398	2,9	1,00
30	0,1927	2,9	1,38
40	0,2224	2,9	1,59
50	0,2420	3,1	1,73
60	0,2574	2,8	1,84
70	0,2673	2,8	1,91
80	0,2827	3,0	2,02
90	0,2961	3,0	2,11
100	0,3008	2,9	2,15
110	0,3032	3,0	2,17
120	0,3084	3,0	2,20

Tabela 4 – Dados da extração (duplicata) a 40°C

Tempo (min)	Massa de Óleo Extraída (g)	Vazão Média (mL/min)	Rendimento (%)
10	0,0520	3,0	0,37
20	0,1358	3,0	0,97
30	0,1944	2,9	1,39
40	0,2337	3,1	1,67
50	0,2560	3,0	1,83
60	0,2726	3,3	1,95
70	0,2841	3,0	2,03
80	0,3001	3,1	2,14
90	0,3122	2,9	2,23
100	0,3198	3,0	2,28
110	0,3248	3,0	2,32
120	0,3269	3,0	2,33

O tempo utilizado foi de 120 minutos, uma vez que nesse prazo ocorreu a formação da região de taxa de difusão controlada na curva de extração, como observado no gráfico representado pela Figura 8 abaixo:

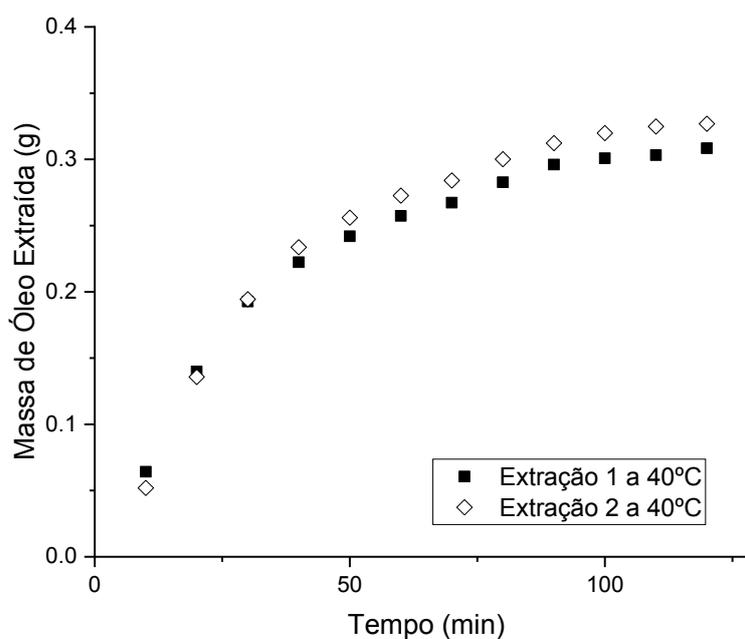


Figura 8 – Curvas de extração a 40°C

Para efeitos de estudo de influência da temperatura, novamente na pressão de 200 bar, em seguida são apresentadas nas Tabelas 5 e 6 os dados de extração para a duplicata de 60°C.

Tabela 5 – Dados de extração a 60°C

Tempo (min)	Massa de Óleo Extraída (g)	Vazão Média (mL/min)	Rendimento (%)
10	0,0530	3,0	0,38
20	0,1130	3,1	0,81
30	0,1609	3,0	1,15
40	0,1939	3,1	1,38
50	0,2196	3,2	1,57
60	0,2337	3,0	1,67
70	0,2448	3,2	1,75
80	0,2598	3,0	1,86
90	0,2684	3,1	1,92
100	0,2753	3,1	1,97
110	0,2784	3,0	1,99
120	0,2807	2,9	2,00

Tabela 6 – Dados da extração (duplicata) a 60°C

Tempo (min)	Massa de Óleo Extraída (g)	Vazão Média (mL/min)	Rendimento (%)
10	0,0547	3,1	0,39
20	0,1207	2,9	0,86
30	0,1712	2,9	1,22
40	0,2077	3,0	1,48
50	0,2402	2,9	1,72
60	0,2671	3,0	1,91
70	0,2838	3,0	2,03
80	0,3041	2,9	2,17
90	0,3181	2,9	2,27
100	0,3285	3,0	2,35
110	0,3317	2,9	2,37
120	0,3347	3,0	2,39

De maneira análoga, pode-se observa em sequência a curva de extração na Figura 9 em sequência, bem como seus períodos para os dados inseridos:

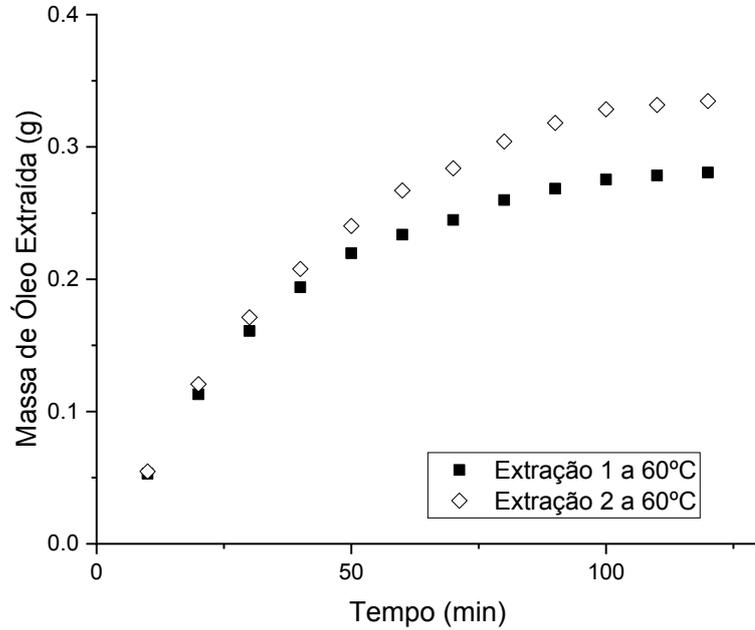


Figura 9 – Curvas de extração a 60°C

De maneira geral, o rendimento da extração supercrítica a 40°C teve como média 2,265% enquanto a 60°C a média foi de 2,195%, como apresentado na Figura 10 abaixo.

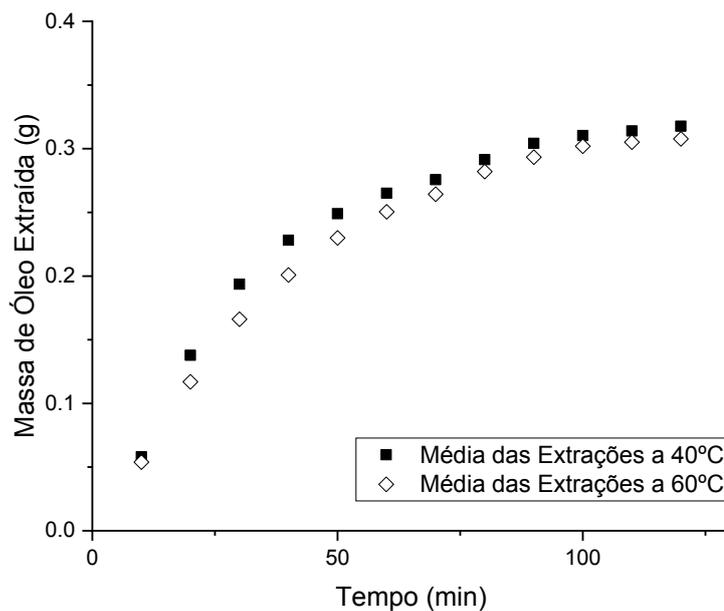


Figura 10 – Curvas médias de extração

A densidade do CO₂ para cada par de temperaturas foi calculada com base na metodologia de ANGUS, Armstrong, de Reuck (1976). Com uma variação considerável no valor da densidade, foi investigado se o efeito da mudança de temperatura no valor constante de pressão utilizada impactou estatisticamente no rendimento, uma vez que a princípio possui valor ligeiramente maior a 40°C.

Para isso, foi realizado um teste de hipótese a partir das duas médias obtidas, tendo o *software* STATISTICA 7.1 como suporte. Dessa maneira, a Tabela 7 subsequente indica os valores médios, desvio padrão e a densidade do gás para as temperaturas analisadas:

Tabela 7 – Resultados numéricos da extração supercrítica a 200 bar

Temperatura (°C)	Rendimento Médio (%)	Desvio Padrão (%)	Densidade (g/mL)
40	2,265	0,0919	0,84
60	2,195	0,2758	0,72

Em posse da média e o desvio padrão das duplicatas em cada temperatura, foi feito a análise tendo como base uma significância de 5% considerando a hipótese nula (médias iguais), como mostrado na Figura 11 a seguir, na qual fornece o valor de p para comparação com a significância adotada:

The screenshot shows the 'Difference between two means (normal distribution)' section of the STATISTICA 7.1 software. The following values are entered and displayed:

- M 1: 2,265; StDv 1: ,09192; N1: 2
- M 2: 2,195; StDv 2: ,2758; N2: 2
- Test type: Two-sided (selected)
- Result: p: ,7659 (highlighted in red)

Figura 11 – Análise de variância para efeito da temperatura no rendimento da extração

O valor de p observado é de 0,7659 ($p > 0,05$). Por essa razão, a hipótese adotada é verdadeira e as médias são estatisticamente iguais e a variação de temperatura não influenciou no rendimento do processo. Os motivos para o ocorrido podem ser explicados pela abordagem

no item 3.2 do trabalho, no qual infere-se que a 40°C a densidade do solvente é maior e promove uma melhor difusão no material, enquanto a 60°C a pressão de vapor do óleo é maior, o que facilita sua passagem para o solvente.

Assim, é provável que a variável temperatura sofreu um balanceamento dessas propriedades: a melhoria de um efeito em paralelo com o decaimento do outro em um ponto, e a inversão proporcional desses efeitos no outro ponto. Outra alternativa é que, na isobárica de 200 bar, uma variação de 20°C na extração não é suficiente para promover uma variação significativa nas propriedades analisadas de forma a impactar expressivamente no rendimento final. Apesar disso, graficamente verifica-se que na temperatura de 40°C a cinética da extração foi mais acentuada do que a 60°C, o que para um processo em maior escala de produção é mais atrativo uma vez que normalmente não se opera além do início da etapa de difusão controlada.

O trabalho de GONZÁLEZ-ALEJO (2019b), para fins de comparação, relatou que padronizado o tempo de 90 minutos e utilizando etanol como cossolvente, na pressão de 137 bar (2000 psi) os valores de rendimento foram 3,66% a 60°C e 5,20% a 40°C, indicando que a temperatura de 40°C apresentou melhor resultado. Já a pressões maiores de 413 bar (6000 psi), os valores foram de 8,11% a 60°C e 6,31% a 40°C. Assim, para seu estudo, observou-se que em pressões menores o efeito da densidade prevaleceu, inferindo ser melhor operar a 40°C enquanto a pressões maiores o efeito do aumento da pressão de vapor do soluto sobressaiu, sendo mais indicado operar a 60°C com acompanhamento da possível ocorrência de biodegradação. Também é verificado que pressões mais elevadas, como esperado, aumentaram o rendimento das extrações.

Dessa maneira, como discutido, há indícios de que na pressão de 200 bar utilizada ocorreu um equilíbrio entre esses dois efeitos, justificando os rendimentos estatisticamente semelhantes apresentados. Os menores valores de rendimento podem ser comparados pela metodologia empregada, uma vez que a literatura observada acima utilizou etanol como cossolvente, o que favoreceu a remoção do produto, além do pré-tratamento da matéria-prima uma vez que a casca de cacau brasileira utilizada já apresentava um notável teor de secagem.

5.3 Análise da Composição do Óleo

Para a avaliação dos componentes presentes no óleo, foi seguida a metodologia apresentada no item 4.2.3 no qual utilizou-se as amostras obtidas nas extrações a 40°C e 60°C. Ao verificar os resultados, observou-se que o composto Bis(2-etihexil)ftalato (DEHP), utilizado como plastificante, foi encontrado numa concentração de 13,86% no óleo de 40°C, mas não

estava presente na outra amostra. Uma explicação é que na temperatura maior ocorreu a sua degradação.

Os demais componentes apresentaram concentrações semelhantes nas duas amostras. A Tabela 8 abaixo mostra a relação entre as principais substâncias identificadas e sua concentração:

Tabela 8 – Concentração de compostos presentes no óleo de cacau

<i>Ácidos Orgânicos</i>	
Concentração (%)	Nomenclatura
26,51	Ácido Esteárico
26,23	Ácido Palmítico
4,97	Monooleato de Glicerina
9,25	Ácido Elaídico
<i>Álcoois</i>	
Concentração (%)	Nomenclatura
1,75	Isobutanol
1,61	3-metil-1-butanol (Álcool Isoamílico)
0,63	2-metil-1-butanol (Álcool Isoamílico)
<i>Éter e Ésteres</i>	
Concentração (%)	Nomenclatura
0,41	Palmitato de Glicidila
4,16	Dietil Acetal
0,71	Etil Oleato
<i>Destaques</i>	
Concentração (%)	Nomenclatura
1,45	Esqualeno
2,89	Teobromina
5,44	Cafeína
<i>Outros</i>	
Concentração (%)	Nomenclatura
13,99	Outros

As demais substâncias encontradas são moléculas semelhantes às destacadas, em menor concentração podendo ser classificadas como “outros”. Evidencia-se a maior parcela de ácidos presentes no refinado, principalmente o palmítico e o esteárico que são ácidos graxos saturados comumente encontrados em gorduras animais e vegetais, portanto esperados estarem presentes no óleo de cacau.

Foram identificadas a presença dos álcoois Isobutanol e isômeros do álcool Isoamílico, utilizado principalmente como solvente em indústrias de removedores e tintas. Já em relação aos ésteres, o etil oleato apesar da menor quantidade, pode ser discutido uma vez que é utilizado em indústrias farmacêuticas como solvente lipofílico em, por exemplo, manipulação de esteroides. O éter dietil acetal por sua vez é aplicado como reagente para compostos orgânicos presentes na fabricação de perfumes.

Com relação aos compostos destaques tem-se o esqualeno, um lipídio com ação natural antioxidante que promove proteção da pele. Dessa forma é um forte potencial para indústria de cosméticos e farmacologia. Já cafeína, classificada no grupo dos alcaloides, age como agente estimulante no sistema nervoso e está presente em diversos alimentos e fármacos, sendo uma matéria-prima essencial identificada também no óleo de cacau. Com relação à teobromina, também é classificada como alcaloide e tem ação diurética e vasodilatadora presente novamente na indústria farmacêutica. Seu nome deriva justamente da espécie vegetal em que foi observada e estudada, o *Theobroma Cacao*, sendo assim uma motivação do estudo de extrações de cacau é obter tanto a cafeína quanto a teobromina com o melhor rendimento acessível.

Em paralelo aos resultados obtidos GONZÁLEZ-ALEJO (2019b), nas condições de 90 minutos de extração com uso de etanol como cossolvente, a 137 bar relatou concentrações de teobromina na faixa de 1,12% a 40°C e 1,76% a 60°C, enquanto as de cafeína foram, respectivamente, 0,0438% e 0,0563%. Já a pressões mais altas de 276 bar e temperatura de 50°C, as porcentagens de teobromina e cafeína foram nessa sequência em média 1,61% e 0,009%.

Assim, apesar da variação de parâmetros entre o estudo da literatura e os realizados, a mudança nas variáveis não impactou significativamente nos valores extraídos, e observou-se uma maior extração desses compostos bioativos utilizando o resíduo brasileiro. O ocorrido pode estar associado ao maior tempo de extração utilizado, a vazão adotada, a granulometria especificada do material além de não utilizar etanol como cossolvente, que pode ter priorizado no trabalho comparado, a extração de outros grupos de moléculas ao invés da cafeína e da teobromina.

6 CONCLUSÕES

Em suma, observou-se com as análises apresentadas ao longo do trabalho que o rendimento da extração supercrítica da casca de cacau brasileira na pressão de 200 bar utilizando CO₂ como solvente resultou nos valores médios de 2,265% a 40°C e 2,195% a 60°C, sendo estatisticamente iguais pela análise de variância. Assim, a temperatura não influenciou no desempenho da extração, sendo mais viável operar a 40°C pela maior cinética da curva de extração nessa temperatura, pela economia de energia do banho termostático do extrator e também pelo menor risco da biodegradação de compostos presentes no refinado. Entretanto, se for desejada a eliminação do DEHP por sua ação plastificante, pode-se estudar a operação a 60°C para obtenção de um refinado já com a ausência dessa substância.

Com relação à presença e concentração de substâncias no óleo extraído, foi notada a aparição em maiores concentrações de ácidos graxos e uma menor porcentagem de álcoois e ésteres. Com relação a cafeína e teobromina, os dois principais alcaloides estudados na casca de cacau, as frações observadas foram de, respectivamente, 5,44% e 2,89% próximos para ambas temperaturas, logo na isobárica operada a temperatura também não influenciou na extração preferencial desses compostos.

É interessante, diante dos resultados obtidos e os presentes na literatura, investigar em trabalhos futuros o efeito da pressão com a amostra utilizada, bem como a significância da temperatura nessas novas faixas tanto no rendimento como na extração dos componentes bioativos, sobretudo a cafeína e a teobromina. É possível também modificar a granulometria da casca de cacau, a proporção de material/inerte e a vazão de solvente (puro e/ou com adição de cossolvente) para efeitos de comparação. Além disso, sugere-se estudar a cinética e modelagem das curvas de extração perante as regiões observadas, juntamente com a análise da viabilidade técnico-econômica e ecológica do processo.

REFERÊNCIAS

ANGUS, S.; ARMSTRONG, B.; de REUCK, K. M. "International Thermodynamic Tables of the Fluid State. Volume 3. Carbon Dioxide.", Pergamon Press, 1976.

BRUNNER, Gerd. **Gas extraction: na introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes**. New York: Springer, 1994.

BRUNNER, G. Applications of Supercritical Fluids. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 1, n. 1, p. 321–342, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-073009-101311>.

DANLAMI, J. M.; ARSAD, A.; ZAINI, M. A. A. Characterization and process optimization of castor oil (*Ricinus communis* L.) extracted by the soxhlet method using polar and non-polar solvents. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 47, p. 99–104, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.10.012>.

ESSIEN, S. O.; YOUNG, B.; BAROUTIAN, S. Recent advances in subcritical water and supercritical carbon dioxide extraction of bioactive compounds from plant materials. **Trends in Food Science & Technology**, v. 97, p. 156–169, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.01.014>.

EgiChem. . [s. l.], [s. d.]. Disponível em: <<https://www.egichem.com/tools/calculators/carbon-dioxide/>>.

FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2017). **Alimentação e agricultura sustentáveis**. [Na linha]. Disponível em: <http://www.fao.org/sustainability/es/>.

GOMES, P. B.; MATA, V. G.; RODRIGUES, A. E. Production of rose geranium oil using supercritical fluid extraction. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 41, n. 1, p. 50–60, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.08.018>.

GONZÁLEZ-ALEJO, F. A.; BARAJAS-FERNÁNDEZ, J.; GARCÍA-ALAMILLA, P. Extracción de compuestos solubles de la cascarilla de cacao con CO₂ supercrítico. Caso de metilxantinas y grasa. **CienciaUAT**, v. 13, n. 2, p. 128, 2019a. Disponível em: <https://doi.org/10.29059/cienciauat.v13i2.1073>.

GONZÁLEZ-ALEJO, F. A.; BARAJAS-FERNÁNDEZ, J.; OLÁN-ACOSTA, M. D. L. Á.; LAGUNES-GÁLVEZ, L. M.; GARCÍA-ALAMILLA, P. Supercritical Fluid Extraction of Fat and Caffeine with Theobromine Retention in the Cocoa Shell. **Processes**, v. 7, n. 6, p. 385, 2019b. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/pr7060385>.

KOWALSKA, H.; CZAJKOWSKA, K.; CICHOWSKA, J.; LENART, A. What's new in biopotential of fruit and vegetable by-products applied in the food processing industry. **Trends in Food Science & Technology**, v. 67, p. 150–159, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.06.016>.

MEZZOMO, N.; MARTÍNEZ, J.; FERREIRA, S. R. S. Supercritical fluid extraction of peach (*Prunus persica*) almond oil: Kinetics, mathematical modeling and scale-up. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 51, n. 1, p. 10–16, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.07.008>.

MCCABE, W. L. *et al.*: **Unit Operations of Chemical Engineering**. 7. ed. International Edition. cap. 23, p 790, 2005.

OLIVEIRA, Mayra Thomás. **Extração de compostos bioativos a partir de resíduo de molho de soja com dióxido de carbono em condições supercríticas**. Orientadora: Érika Ohta Watanabe. 2023. 72 f. Dissertação (Mestrado): Curso de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2023. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2023.1>.

PANAK BALENTIĆ, J.; AČKAR, Đ.; JOKIĆ, S.; JOZINOVIĆ, A.; BABIĆ, J.; MILIČEVIĆ, B.; ŠUBARIĆ, D.; PAVLOVIĆ, N. Cocoa Shell: A By-Product with Great Potential for Wide Application. **Molecules**, v. 23, n. 6, p. 1404, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/molecules23061404>.

PITZER, K. S.; SCHREIBER, D. R. Improving equation-of-state accuracy in the critical region; equations for carbon dioxide and neopentane as examples. **Fluid Phase Equilibria**, v. 41, n. 1–2, p. 1–17, 1988. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(88\)80032-3](https://doi.org/10.1016/0378-3812(88)80032-3).

REVERCHON, E.; DE MARCO, I. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 38, n. 2, p. 146–166, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.03.020>.

SILVA, C da.; DE CASTILHOS, F.; OLIVEIRA, J. V.; FILHO, L. C. Continuous production of soybean biodiesel with compressed ethanol in a microtube reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 10, p. 1274–1281, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.04.009>.

SILVA, R. P. F. F da.; ROCHA-SANTOS, T. A. P.; DUARTE, A. C. Supercritical fluid extraction of bioactive compounds. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 76, p. 40–51, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.11.013>.

SMITH, J. M.; NESS, H. C. VAN; ABBOTT, M. M.: **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7. ed. Boston: McGraw-Hill. cap. 3, p. 47-50 e p. 507-509, 2007.

SOLDAN, Ana Carolina Fornereto. **Extração supercrítica de oleorresina de resíduo de pimenta *Capsicum annuum* (Jalapenho)**. Orientadora: Carla Eponina Hori. 2020. 104 f. Dissertação (Mestrado): Curso de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.14393/ufu.di.2020.3011>.