



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



ALCEU VINICIUS RONCOLETTA BELONE

**EXTRAÇÃO DE ÓLEO E COMPOSTOS DA CASCA DE CACAU COM USO DE
DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO: USO DE COSSOLVENTES E
MODELAGEM CINÉTICA DA CURVA DE EXTRAÇÃO**

Uberlândia – MG

2025

ALCEU VINICIUS RONCOLETTA BELONE

**EXTRAÇÃO DE ÓLEO E COMPOSTOS DA CASCA DE CACAU COM USO DE
DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO: USO DE COSSOLVENTES E
MODELAGEM CINÉTICA DA CURVA DE EXTRAÇÃO**

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 Carla Eponina Hori

Uberlândia – MG

2025



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Faculdade de Engenharia Química

Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP
38400-902

Telefone: (34) 3239-4285 - secdireq@feq.ufu.br - www.feq.ufu.br



ATA

| | | | | |
|--|---|-----------------|---------|-----------------------|
| Curso de Graduação em: | Engenharia Química | | | |
| Defesa de: | FEQUI31033 - TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO - Turma C2 - 2025-1 | | | |
| Data: | 29/09/2025 | Hora de início: | 8h05min | Hora de encerramento: |
| Matrícula do Discente: | 12111EQU013 | | | |
| Nome do Discente: | Alceu Vinícius Roncoletta Belone | | | |
| Título do Trabalho: | EXTRAÇÃO DE ÓLEO E COMPOSTOS DA CASCA DE CACAU COM USO DE DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO: USO DE COSSOLVENTES E MODELAGEM CINÉTICA DA CURVA DE EXTRAÇÃO | | | |
| A carga horária curricular foi cumprida integralmente? | <input checked="" type="checkbox"/> Sim <input type="checkbox"/> Não | | | |

Reuniu-se, na sala Giulio Massarani - 1K228 do bloco 1K do Campus Santa Mônica da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Curso de Graduação em Engenharia Química, assim composta: Profa. Erika Ohta Watanabe, Dra. Grazielle Emanuella dos Santos de Souza - pos-doutoranda PPGEQ/UFU e Profa. Carla Eponina Hori orientadora do candidato.

Iniciando os trabalhos, a presidente da mesa, Prof.a Carla Eponina Hori, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao discente a palavra, para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do curso.

A seguir a senhora presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, às examinadoras, que passaram a arguir o candidato. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o candidato:

Aprovado Nota 97 (NOVENTA E SETE)

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Carla Eponina Hori, Professor(a) do Magistério Superior**, em 29/09/2025, às 09:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Erika Ohta Watanabe, Professor(a) do Magistério Superior**, em 29/09/2025, às 09:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Grazielle Emanuella de Souza dos Santos, Usuário Externo**, em 29/09/2025, às 09:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site
https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **6717279** e o código CRC **A7D259CC**.

Referência: Processo nº 23117.067679/2025-71

SEI nº 6717279

AGRADECIMENTOS

A Deus, fonte da vida e do sentido, agradeço por ter plantado em mim o desejo de compreender o mundo e o encantamento por suas infinitas possibilidades. Como disse o Papa Francisco, “A ciência e a fé seguem dois caminhos diferentes, mas paralelos, que têm a mesma matriz na Verdade absoluta de Deus”.

Ao meu pai, Antonio Sérgio, que me ensinou que a criatividade é uma forma de construir mundos. Entre engenhocas, rodas gigantes e traços de pincel, aprendi que a imaginação é também um tipo de engenharia. Nos seus quadros, vi que linhas podem ser pontes e cores podem ser universos.

À minha mãe, Rosangela, que fez da cozinha um laboratório de sensações. No calor das panelas e na ousadia de misturar temperos, descobri que ciência e afeto também se encontram no cheiro, no sabor e na memória. Vocês dois, pai e mãe, são a base onde ergui cada passo desta jornada.

À Prof.^a Dr.^a Carla Eponina Hori, por me guiar neste trabalho com generosidade e entusiasmo, revelando a beleza contida nos processos físico-químicos.

À Prof.^a Dr.^a Vicelma Luiz Cardoso, por abrir as portas do universo da pesquisa, e à Prof.^a Dr.^a Lucienne Lobato Romanielo, por despertar em mim, por meio de suas aulas, a curiosidade e o fascínio pelos fluidos supercríticos.

Aos colegas de laboratório — Grazielle, Maria Eduarda, Warlen e Cassiano — pela parceria generosa e pelas risadas que tornaram o caminho mais leve.

Aos professores da Faculdade de Engenharia Química pela dedicação e pelo conhecimento transmitido, que moldaram meu olhar científico e ampliaram meus horizontes.

E aos amigos que a Universidade Federal de Uberlândia me deu, pela presença que atravessou não só a graduação, mas também os silêncios, as esperas e as vitórias. Vocês são parte do que esta trajetória significa.

*“Um menino caminha
E caminhando chega num muro
E ali logo em frente
A esperar pela gente o futuro está.”*

— Toquinho, em *Aquarela*

RESUMO

Este trabalho investigou a extração de compostos bioativos a partir de resíduos de casca de cacau por dióxido de carbono supercrítico (SCCO_2), avaliando (i) o efeito de cossolventes, (ii) a caracterização química do extrato por GC/MS e (iii) a modelagem matemática da cinética por dois modelos (Logístico e Splines). O resíduo foi previamente caracterizado quanto à granulometria ($\bar{D} = 5,70 \text{ mm}$) e densidade. As extrações foram conduzidas, em duplicata, nas condições de temperatura de 40 °C e pressão 200 bar e temperatura de 60 °C e pressão 250 bar, com controle de vazão de CO_2 (3 mL min^{-1}) em extrator com volume de 63 mL. Os rendimentos médios foram estatisticamente semelhantes: $3,014 \pm 0,075\%$ (40 °C/200 bar) e $3,046 \pm 0,028\%$ (60 °C/250 bar). Nos testes com cossolventes, utilizou-se 5 mL de solvente para cada 7 g de resíduo, sob condições de extração com CO_2 supercrítico a 40 °C e 200 bar, durante 120 minutos. Obtiveram-se um rendimento de óleo de 2,77% para o hexano e 2,80% para o etanol. A modelagem cinética mostrou ótimo ajuste ($R^2 \approx 0,99$), com redução de t_{CER} e t_{FER} e aumento da taxa inicial (coeficiente b_1) nas condições mais severas (60 °C e 250 bar). A cromatografia gasosa acoplado a espectrômetro de massa (GC/MS) indicou predominância de compostos oxigenados (especialmente ácidos carboxílicos) e a presença de ésteres de cadeia longa; cafeína e teobromina não foram detectadas nas condições analíticas adotadas. Os resultados demonstram viabilidade técnico-científica para valorização desse resíduo, com robustez operacional e potencial de seletividade modulável por cossolvente.

Palavras chaves: casca de cacau; extração supercrítica; modelagem do processo.

ABSTRACT

This study investigated the extraction of bioactive compounds from cocoa shell waste using supercritical carbon dioxide (SCCO_2), assessing (i) the effect of co-solvents, (ii) chemical characterization of the extract by GC/MS, and (iii) mathematical modeling of the kinetics with two models (Logistic and Splines). The residue was previously characterized for particle size ($\bar{D} = 5.70 \text{ mm}$) and density. Extractions were carried out, in duplicate, at 40°C and 200 bar and at 60°C and 250 bar, with CO_2 flow rate control (3 mL min^{-1}) in an extractor with a 63 mL volume. The mean yields were statistically similar: $3.014 \pm 0.075\%$ ($40^\circ\text{C}/200 \text{ bar}$) and $3.046 \pm 0.028\%$ ($60^\circ\text{C}/250 \text{ bar}$). In the co-solvent tests, 5 mL of solvent were used per 7 g of residue under supercritical CO_2 extraction at 40°C and 200 bar for 120 minutes. Oil yields of 2.77% for hexane and 2.80% for ethanol were obtained. Kinetic modeling showed an excellent fit ($R^2 \approx 0.99$), with reductions in t_{CER} and t_{FER} and an increase in the initial rate (coefficient b_1) under the more severe conditions (60°C and 250 bar). Gas chromatography–mass spectrometry (GC/MS) indicated a predominance of oxygenated compounds (especially carboxylic acids) and the presence of long-chain esters; caffeine and theobromine were not detected under the analytical conditions employed. The results demonstrate technical-scientific feasibility for the valorization of this residue, with operational robustness and co-solvent-tunable selectivity potential.

Keywords: cocoa husk; supercritical extraction; process modeling.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: Diagrama PT – Fonte: Adaptado de SMITH, Van Ness, Abbott 8 ^a ed. pg.53. | 15 |
| Figura 2: Extração Soxhlet. Fonte: Autor (2025)..... | 16 |
| Figura 3: Curva de extração – Fonte: Adaptado de DA SILVA; ROCHA-SANTOS; DUARTE, 2016..... | 18 |
| Figura 4 - Resíduo do Cacau. Fonte: O autor (2025). | 22 |
| Figura 5 - Representação da unidade laboratorial para extração supercrítica. Fonte: O autor (2025). | 24 |
| Figura 6 - Perfil da distribuição da casca de cacau e inerte no extrator. Fonte: O autor (2025). | 25 |
| Figura 7 – Dados de 40 °C e 200 bar. | 33 |
| Figura 8 – Dados de 60 °C e 250 bar. | 33 |
| Figura 9 – Modelagem Logística (40 °C e 200 bar)..... | 35 |
| Figura 10 – Modelagem Logística (60 °C e 250 bar)..... | 35 |
| Figura 11 – Modelagem Splines (40 °C e 200 bar)..... | 37 |
| Figura 12 – Modelagem Splines (60 °C e 250 bar)..... | 37 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Dados de Distribuição Obtidos no Camsizer | 30 |
| Tabela 2 - Densidade do Resíduo de Cacau..... | 31 |
| Tabela 3 – Propriedades Características de Espécies Puras (SMITH <i>et al.</i> , 2020)..... | 31 |
| Tabela 4 – Propriedades Calculadas pela EOS (PENG; ROBINSON, 1976)..... | 31 |
| Tabela 5 – Dados de Rendimentos Médios..... | 34 |
| Tabela 6 – Dados de Rendimentos com Cossolventes..... | 34 |
| Tabela 7 – Parâmetros de Ajuste do Modelo Logístico. | 36 |
| Tabela 8 – Parâmetros de Ajuste do Modelo Splines..... | 38 |
| Tabela 9 – Dados Médios Qualitativos dos Componentes das Amostras via GC/MS..... | 39 |
| Tabela 10 – Dados Qualitativos dos Componentes da Amostra via GC/MS..... | 48 |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Introdução..... | 12 |
| 2 | Objetivos..... | 13 |
| 2.1 | Objetivo Geral | 13 |
| 2.2 | Objetivos Específicos | 13 |
| 3 | Revisão Bibliográfica | 14 |
| 3.1 | O Cacau..... | 14 |
| 3.2 | Fluido Supercrítico..... | 15 |
| 3.3 | Métodos de Extração..... | 16 |
| 3.4 | Cinética de Extração..... | 17 |
| 3.5 | Dióxido de Carbono (CO ₂)..... | 18 |
| 3.6 | Modelagem Matemática da Cinética de Extração..... | 19 |
| 4 | Materiais e métodos..... | 22 |
| 4.1 | Materiais..... | 22 |
| 4.1.1 | Resíduo do Cacau..... | 22 |
| 4.1.2 | Gases e Solventes | 22 |
| 4.2 | Metodologia | 22 |
| 4.2.1 | Preparo do Resíduo | 22 |
| 4.2.2 | Análise da Granulometria..... | 23 |
| 4.2.3 | Medida da Densidade | 23 |
| 4.2.4 | Operação da Unidade de Extração Supercrítica | 23 |
| 4.2.5 | Modelagem Matemática da Cinética | 27 |
| 4.2.6 | Densidade do CO ₂ | 28 |
| 4.2.7 | Análise da Composição via GC/MS | 29 |
| 5 | Resultados e discussões | 30 |
| 5.1 | Análise Granulométrica..... | 30 |
| 5.2 | Densidade do Material | 30 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 5.3 | Densidade do CO ₂ Supercrítico | 31 |
| 5.4 | Extração Supercrítica | 32 |
| 5.5 | Modelagem Matemática..... | 35 |
| 5.5.1 | Modelo Logístico | 35 |
| 5.5.2 | Modelo Splines..... | 37 |
| 5.6 | Composição do Extrato via GC/MS..... | 38 |
| 6 | Conclusões..... | 40 |
| 7 | Sugestões para trabalhos futuros..... | 41 |
| | Referências..... | 42 |
| 8 | Apêndice..... | 48 |

1 INTRODUÇÃO

A agropecuária, essencial para a produção de alimentos, fibras e bioenergia, vem assumindo papel central na bioeconomia ao fornecer matérias-primas para novos bioproductos e bioinsumos. Esse movimento é impulsionado por avanços científico-tecnológicos que ampliaram o uso de diferentes biomassas e processos industriais, inclusive de materiais anteriormente tratados como resíduos. Com uma produção agrícola mundial estimada em 7,26 Gt e cerca de 140 Gt de resíduos secos de biomassa vegetal, o manejo inadequado desses resíduos pode gerar passivos ambientais significativos. Por outro lado, estratégias e tecnologias contemporâneas permitem mitigar impactos e agregar valor, convertendo a biomassa agrícola — dedicada ou residual — em biocombustíveis, bioenergia, biopolímeros, biomateriais, químicos, fármacos, cosméticos, produtos de higiene e agroquímicos, como biofertilizantes e biopesticidas (VAZ JUNIOR, 2020).

Nesse contexto, entre os resíduos agroindustriais, destaca-se a casca de cacau como uma oportunidade relevante de valorização. No Brasil, o cacau possui expressiva importância cultural e econômica, com destaque para o estado da Bahia, principal produtor nacional (IBGE, 2023). A casca do cacau apresenta elevado potencial como ingrediente funcional: sua farinha concentra fibras — predominantemente insolúveis — e proteínas de boa qualidade, enquanto o extrato aquoso é rico em fibra solúvel e aminoácidos livres. Ambos exibem perfis favoráveis de macro e microelementos, com teores de metais pesados dentro de limites seguros, além de compostos fenólicos e metilxantinas de interesse. Ensaios de toxicidade aguda e subcrônica indicam segurança de uso (GIL-RAMÍREZ *et al.*, 2024). Do ponto de vista tecnológico, a combinação de dióxido de carbono supercrítico com extração por líquido pressurizado, em equipamento multitarefa e de caráter “verde”, possibilita obter extratos com desempenho antioxidante superior ao dos métodos aplicados isoladamente, reforçando a viabilidade de aplicação em alimentos e cosméticos (MAZZUTTI *et al.*, 2018).

Diante desse cenário, este trabalho investiga a extração supercrítica da casca de cacau com três objetivos: (i) modelar o processo para descrever a cinética e os principais mecanismos de transferência de massa; (ii) avaliar o efeito de cossolventes de baixa toxicidade na seletividade, no rendimento e na velocidade de extração; e (iii) caracterizar qualitativamente os compostos recuperados. Serão analisadas variáveis operacionais (pressão, temperatura e cossolvente), estimando-se parâmetros cinéticos e de transporte.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo principal investigar a extração de compostos bioativos de resíduos de casca de cacau em condições supercríticas, avaliando o efeito da utilização de cossolventes, bem como realizar a caracterização do extrato obtido por análise da cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (GC/MS) e a modelagem matemática da cinética de extração.

2.2 Objetivos Específicos

- Extrair compostos bioativos da casca de cacau em condições supercríticas.
- Verificar o efeito do uso de cossolventes no processo de extração.
- Avaliar a influência da pressão e da temperatura de operabilidade na eficiência da extração.
- Identificar e quantificar os compostos presentes nos extratos por GC/MS.
- Modelar a cinética do processo de extração.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O Cacau

O excerto “A cultura do cacau dominava todo o sul do estado da Bahia, não havia lavoura mais lucrativa, as fortunas cresciam, crescia Ilhéus, capital do cacau”, extraído da obra Gabriela, Cravo e Canela (1958), do renomado escritor Jorge Amado — amplamente reconhecido como o Poeta do Cacau — evidencia a relevância histórica, econômica e cultural da cultura cacaueira no contexto brasileiro.

Atualmente, o Brasil ocupa a sexta posição entre os maiores exportadores mundiais de cacau, com uma produção anual estimada em 265 mil toneladas. O cultivo da espécie no país remonta ao ano de 1679, tendo sido introduzido por colonizadores portugueses no estado do Pará. Além de seu expressivo valor econômico atrelado à exportação, o cacau representa também um importante vetor de desenvolvimento regional por meio do turismo temático. Segundo dados da Agência Nacional do Turismo, a cadeia produtiva do cacau dinamiza a atividade econômica e turística em diferentes regiões do país, destacando-se a Rota do Cacau, na Bahia, a Rota do Cacau Capixaba, bem como destinos turísticos como Gramado (RS) e Campos do Jordão (SP) (SOARES, 2025).

No atual contexto de envelhecimento populacional acelerado, observa-se o aumento da prevalência de doenças crônicas e síndromes geriátricas, o que tem impulsionado a busca por estratégias de prevenção e promoção da saúde. Nesse cenário, o cacau destaca-se como alimento funcional de grande interesse científico devido à elevada concentração de flavonoides, associados a propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias e cardioprotetoras. Ensaios clínicos indicam que o consumo regular de cacau está relacionado à redução da mortalidade cardiovascular, com destaque para o estudo COSMOS (Cocoa Supplement and Multivitamin Outcomes Study), realizado no “Brigham and Women’s Hospital” em 2020, que acompanhou mais de 21 mil participantes e demonstrou que a suplementação diária de 500 mg de flavonóis de cacau reduziu em 27% o risco de morte por doenças cardiovasculares, ainda que não tenha prevenido diretamente infartos ou acidentes vasculares cerebrais. Além disso, os flavonoides do cacau têm sido associados à melhora da função endotelial, da perfusão cerebral e do desempenho cognitivo, enquanto minerais como magnésio e ferro contribuem para o metabolismo energético, a regulação da pressão arterial e a prevenção de anemias. Tais evidências reforçam o potencial do cacau como aliado na manutenção da saúde e da qualidade de vida, sobretudo quando consumido em formas minimamente processadas, como pós ou

chocolates com elevado teor de cacau ($\geq 72\%$) (SESSO *et al.*, 2022; RODRÍGUEZ, 2024; LEVI, 2025).

3.2 Fluido Supercrítico

O diagrama de fases pressão *vs.* Temperatura (PT), Figura 1, é uma ferramenta fundamental para representar os estados físicos de uma substância pura, estabelecendo a relação entre pressão e temperatura. As curvas do diagrama definem as condições de coexistência entre duas fases, além de delimitar as regiões de estabilidade de cada fase individual. A interseção dessas curvas define o ponto triplo, o único conjunto de pressão e temperatura onde as três fases da substância coexistem em equilíbrio. A pressão e a temperatura críticas (P_c e T_c) definem o limite a partir do qual a substância entra no estado supercrítico (SMITH *et al.*, 2020).

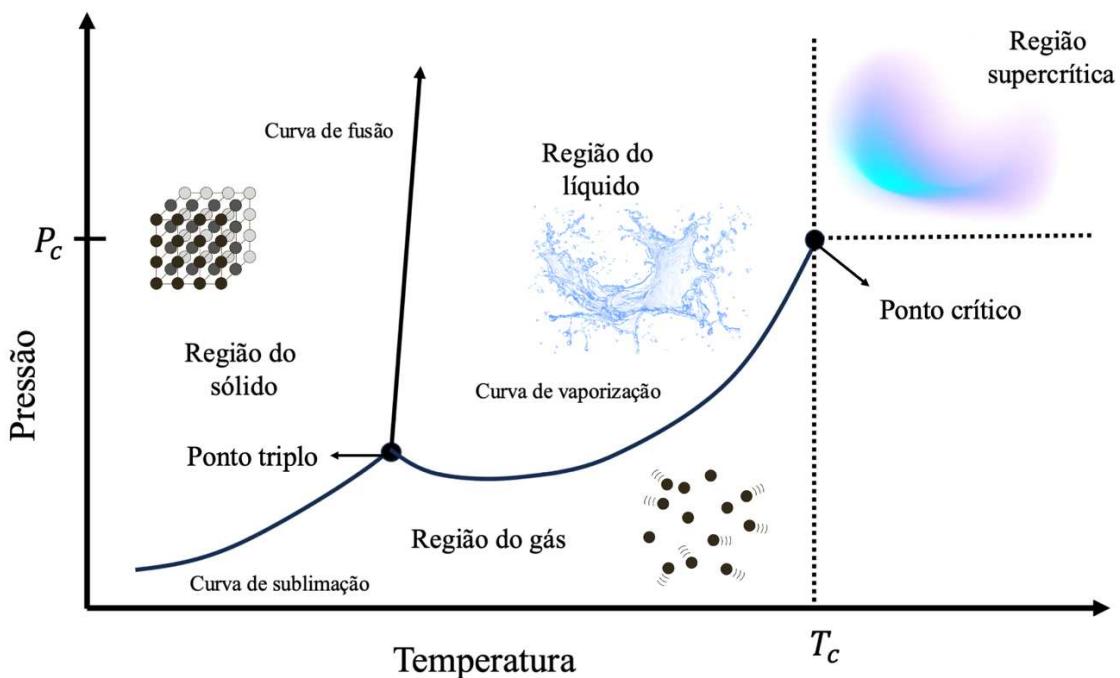


Figura 1: Diagrama PT – Fonte: Adaptado de SMITH, Van Ness, Abbott 8^a ed. pg.53.

À medida que uma substância se aproxima do ponto crítico, suas propriedades físico-químicas começam a convergir. Ao ultrapassar os limites da região crítica no diagrama de fases, a diferença entre líquido e gás desaparece, dando origem ao estado supercrítico. Nesse estado, a substância exibe um comportamento único, com características intermediárias entre líquido e gás. Imagine um sistema monofásico em um recipiente fechado, submetido a condições que excedem o ponto crítico: a interface que separa líquido e gás, conhecida como menisco, desaparece (SMITH *et al.*, 2020).

O estado supercrítico apresenta propriedades singulares, como densidade semelhante à de um líquido e viscosidade próxima à de um gás. Isso o torna útil em diversos processos industriais, como extração, cromatografia e reações químicas. A compreensão detalhada desse estado é crucial para o desenvolvimento de novas tecnologias e aprimoramento de processos existentes (BRUNNER, 2010).

3.3 Métodos de Extração

A extração de Soxhlet, Figura 2, técnica centenária para preparação de amostras, tem sido aprimorada ao longo do tempo para superar suas limitações, como o longo tempo de extração e o uso excessivo de solventes. Nesse contexto de evolução constante, modificações como a aplicação de alta pressão, ultrassom e micro-ondas, bem como a automação do processo, têm contribuído para aumentar a eficiência, reduzir o tempo de extração e o consumo de solventes, além de possibilitar a extração simultânea de múltiplas amostras. A extração de Soxhlet assistida por micro-ondas, em particular, tem se destacado como uma das abordagens mais promissoras, retendo as vantagens do método tradicional e incorporando os benefícios do aquecimento por micro-ondas (LUQUE DE CASTRO; PRIEGO-CAPOTE, 2010).

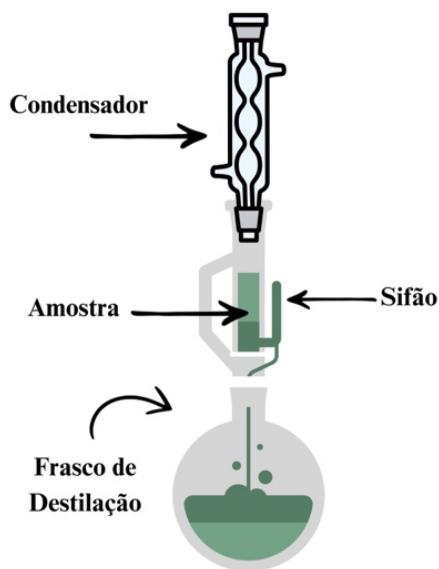


Figura 2: Extração Soxhlet. Fonte: Autor (2025).

Avançando no panorama das técnicas de extração, a crescente demanda por métodos eficientes e sustentáveis de compostos bioativos de plantas tem impulsionado o interesse em técnicas inovadoras como a extração com água subcrítica (SWE) e dióxido de carbono

supercrítico (SCCO_2). Essien *et al.*, (2020) apresentaram uma análise abrangente dos avanços recentes nessas tecnologias. O trabalho examinou seus fundamentos teóricos e aplicações práticas na recuperação de compostos com propriedades benéficas. Também discute vantagens — como o uso de solventes “verdes” e a maior seletividade da extração —, além de desafios e tendências futuras, com destaque para a importância da avaliação tecno-econômica na implementação industrial.

Complementando a visão sobre fluidos supercríticos, Brunner (2010) explora a tecnologia de fluidos supercríticos (SCFs), definindo e destacando suas propriedades ajustáveis como solventes versáteis, com ênfase no dióxido de carbono (CO_2) devido à sua segurança e condições críticas favoráveis para aplicações alimentícias. Há diversas aplicações dos SCFs no processamento de alimentos, incluindo extração de sólidos, fracionamento de líquidos e separações cromatográficas, como por exemplo a descafeinação de café, produção de extratos de lúpulo e extração de óleos. A tecnologia já possui plantas comerciais estabelecidas e representa uma alternativa promissora aos solventes tradicionais, oferecendo produtos livres de resíduos e maior seletividade.

3.4 Cinética de Extração

O estudo detalhado das curvas de extração supercrítica, aliado ao conhecimento profundo dos efeitos das variáveis operacionais, permite a definição precisa do volume do extrator e da vazão do solvente (QCO_2). A literatura científica demonstra que as curvas de extração global (OEC) se dividem em três períodos distintos, cada um controlado por mecanismos de transferência de massa específicos (MEZZOMO; MARTÍNEZ; FERREIRA, 2009):

1. Período de Taxa de Extração Constante (Constant Extraction Rate - CER), caracterizado pela cobertura da superfície externa das partículas com soluto facilmente acessível e pela convecção como mecanismo de transferência de massa dominante;
2. O período de Taxa de Extração Decrescente (*Falling Extraction Rate* - FER), onde surgem falhas na camada externa de materiais da superfície, e o mecanismo de difusão se inicia, atuando em conjunto com a convecção;

3. Período Controlado por Difusão (*Diffusion Controlled - DC*) no qual a camada externa de materiais praticamente desaparece, e a transferência de massa ocorre principalmente por difusão no leito e dentro das partículas do substrato sólido.

O estudo das curvas de extração é fundamental para a otimização de processos de separação. Diversos parâmetros do processo, como a vazão do solvente e o tamanho das partículas do leito, influenciam o formato da curva. No entanto, a análise do período da taxa de extração constante possibilita comparar experimentos com o mesmo substrato e equipamento. Além disso, o estudo cinético permite definir o tempo ótimo de extração, uma vez que a curva indica o ponto em que o rendimento deixa de aumentar e se mantém constante. Dessa forma, a análise detalhada das curvas de extração possibilita determinar o volume do extrator, a vazão do solvente e o tempo de processo, contribuindo para a otimização global do sistema (DA SILVA; ROCHA-SANTOS; DUARTE, 2016).

Além disso, o rendimento do processo pode ser avaliado pelo período da taxa, conforme demonstrado na Figura 3.

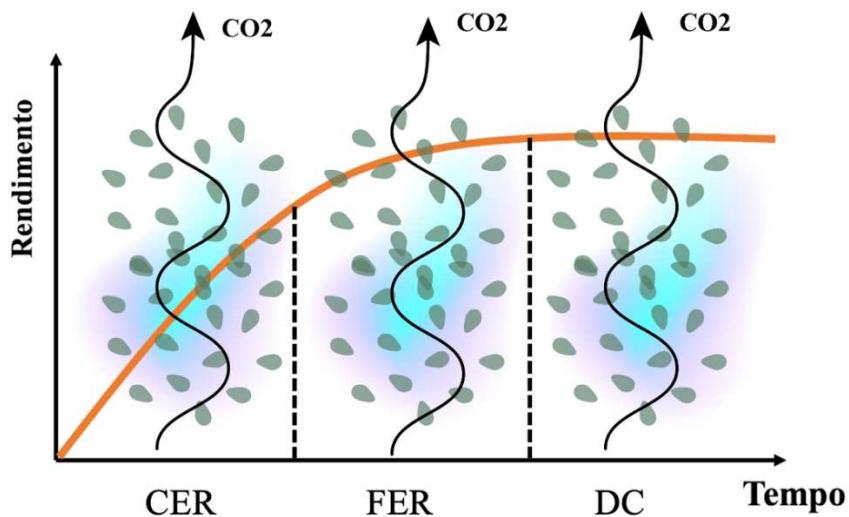


Figura 3: Curva de extração – Fonte: Adaptado de DA SILVA; ROCHA-SANTOS; DUARTE, 2016.

3.5 Dióxido de Carbono (CO₂)

O dióxido de carbono (CO₂) é amplamente utilizado como solvente em aplicações alimentares devido à sua disponibilidade, baixo custo, segurança, facilidade de remoção e

aprovação para processamento de alimentos sem necessidade de declaração. Suas propriedades de solvente o tornam eficaz na dissolução de compostos não polares e ligeiramente polares, com alta afinidade por compostos orgânicos oxigenados de peso molecular médio, enquanto demonstra baixa solubilidade para água, ácidos graxos, proteínas, polissacarídeos, açúcares e sais minerais (BRUNNER, 2010).

A utilização do dióxido de carbono (CO_2) como solvente em processos de extração supercrítica se deve, principalmente, às suas características de temperatura e pressão críticas relativamente baixas, situadas em torno de 31,05 °C e 73,83 bar, respectivamente (SMITH *et al.*, 2020).

3.6 Modelagem Matemática da Cinética de Extração

Há diversos artigos de revisão sobre modelos matemáticos para representar as curvas de cinética de extração supercrítica. O objetivo da modelagem é prever parâmetros experimentais, visto que experimentos em larga escala podem ser caros. Além disso, a modelagem permite a obtenção de variáveis necessárias para otimização, *scale-up* e análise econômica.

Os modelos de cinética de extração são classificados em três categorias: empíricos, semiempíricos e fenomenológicos.

Modelos empíricos expressam a dependência do rendimento da extração em relação ao tempo, e seus parâmetros não possuem significado físico. Consequentemente, não podem ser usados para o escalonamento de projetos. No entanto, esses parâmetros podem ser úteis para estimar curvas de extração para o mesmo sistema soluto-solvente dentro da faixa de condições em que foram determinados (SOVOVÁ, 2012).

Um exemplo de modelo a ser citado é o de Splines, originalmente proposto por Meireles, (2007) e adaptado por Santana *et al.*, (2018) , este é um modelo puramente empírico que consiste em famílias de retas (geralmente três) para representar as curvas globais de extração. Embora não leve em consideração questões fenomenológicas, é capaz de delimitar os períodos CER, FER e DC. As Equações (1), (2) e (3) das Splines são apresentadas a seguir:

Para $t \leq t_{CR}$:

$$m_{ext} = b_0 + b_1 t \quad (1)$$

Para $t_{CER} < t \leq t_{FER}$:

$$m_{ext} = b_0 + b_1 t + b_2(t - t_{CER}) \quad (2)$$

Para $t > t_{FER}$:

$$m_{ext} = b_0 + b_1 t + b_2(t - t_{CER}) + b_3(t - t_{FER}) \quad (3)$$

Onde m_{ext} é a massa de extrato (g); b_0 é o coeficiente linear da reta CER (g); b_1 , b_2 e b_3 são os coeficientes angulares das retas CER, FER e DC, respectivamente (g/min); t é o tempo de extração (min); t_{CER} é a duração do período CER (min); e t_{FER} é a duração do período FER (min).

A aplicação das curvas de Splines permite obter informações como a taxa de extração (MCER), o rendimento (RCER) e o tempo de duração (t_{CER}) do período CER, a relação entre solvente consumido e massa de amostra alimentada (S/FCER), e a razão mássica de extrato na saída do reator (YCER). Alguns desses parâmetros podem ser usados em estudos de aumento de escala de processos.

Alguns modelos são classificados como semiempíricos. Um exemplo é o modelo logístico proposto por Martínez *et al.*, (2003). Embora inicialmente classificado como fenomenológico, a ocorrência de valores negativos para o parâmetro t_m (tempo de máxima taxa de extração) em diversos estudos o classificou como um modelo de caráter empírico, perdendo seu sentido físico.

Modelos fenomenológicos são baseados na analogia de transferência de calor e na integração de equações de equilíbrio de massa diferencial. Seus parâmetros são capazes de descrever aspectos relevantes do processo, como o equilíbrio das fases, a resistência à transferência de massa e o padrão de fluxo. Nesses modelos, o perfil de concentração é obtido pela integração das equações da fase sólida e fluida, e o rendimento do extrato é calculado pela concentração do efluente. Se algum aspecto do processo se sobressair, o modelo pode ser simplificado, sendo descrito apenas pela etapa controladora. Para ser usado como ferramenta de simulação, um modelo deve reproduzir o comportamento físico da estrutura sólida e as observações experimentais (SOVOVÁ, 2005).

O modelo de células quebradas e intactas (BIC), proposto por Sovová, (1994), é um conceito fundamental para o desenvolvimento desses modelos, descrevendo a extração supercrítica de matrizes trituradas e as três regiões da curva global de extração: CER (Constant

Extraction Rate), FER (Falling Extraction Rate) e DC (Diffusion-Controlled). É possível relacionar essas divisões às regiões CER, FER e DC, e, apesar de empírico, o modelo de splines é capaz de delimitá-las.

O ajuste desses modelos à curva global de extração permite a obtenção de dados como taxa de extração e difusividade. Parâmetros como a difusividade efetiva do solvente na matriz e o tempo de máxima taxa de extração são úteis para o projeto de leitos empacotados. Em geral, modelos fenomenológicos, com seus parâmetros físicos, descrevem melhor os comportamentos experimentais das extrações (HUANG; SHI; JIANG, 2012).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Resíduo do Cacau

O resíduo de casca de cacau empregado neste estudo foi obtido junto à empresa Cargill, proveniente de sua unidade industrial localizada no estado da Bahia, Brasil.



Figura 4 - Resíduo do Cacau. Fonte: O autor (2025).

4.1.2 Gases e Solventes

O dióxido de carbono (CO_2) utilizado neste estudo foi fornecido pela empresa White Martins, apresentando grau de pureza certificado de 99%, conforme especificações do fornecedor.

Os solventes empregados na preparação das amostras para análise do uso de cossolventes foram hexano (98,5%, Qhemis, Brasil) e etanol (99,5%, Dinâmica, Brasil).

4.2 Metodologia

4.2.1 Preparo do Resíduo

O resíduo de casca de cacau, proveniente do setor industrial, foi submetido à secagem em estufa a 60 °C, com o objetivo de eliminar a umidade residual. Para minimizar perdas e

evitar a degradação de componentes de interesse, o processo de secagem foi limitado a um tempo máximo de 4 h.

4.2.2 Análise da Granulometria

A análise da distribuição granulométrica do resíduo de cacau foi realizada utilizando o equipamento Camsizer, conforme a norma ISO 13322-2:2021. A partir dos resultados obtidos, determinaram-se parâmetros de esfericidade, simetria e razão de aspecto das partículas. Com base na distribuição cumulativa e por meio da Equação (4), foi possível calcular o diâmetro médio de Sauter.

$$\bar{D} = \frac{1}{\sum_i \frac{(\Delta X)_i}{D_i}} \quad (4)$$

4.2.3 Medida da Densidade

A determinação da densidade real foi realizada por meio de um picnômetro a hélio (Micromeritics, modelo AccuPyc 1330). Para a análise, pesaram-se 0,5 g de casca de cacau, que foram inseridas no equipamento.

O cálculo da densidade real baseou-se na variação entre a pressão de hélio na câmara contendo a amostra e a pressão em uma câmara de volume calibrado. O aparelho forneceu diretamente os valores de densidade real e desvio-padrão, considerando a média de cinco leituras. Esse procedimento foi aplicado ao resíduo antes e após a extração com fluido supercrítico.

4.2.4 Operação da Unidade de Extração Supercrítica

A unidade experimental, representada esquematicamente na Figura 5, é composta por um conjunto de válvulas (3, 4, 5, 10 e 11) e uma válvula de retenção (7), além de um cilindro de dióxido de carbono que atua como fonte de fluido para o processo de extração. O controle térmico do sistema é realizado por meio de um controlador de temperatura (8) (Novus, modelo N1100), responsável por manter estáveis as condições operacionais e acoplado a dois banhos termostáticos com funções distintas.

O primeiro banho (1) (Tecnal, modelo TE-184) é utilizado para promover o resfriamento do gás na bomba do tipo seringa (6) (Teledyne ISCO, modelo 500D), de forma a evitar superaquecimento e garantir a integridade do equipamento. O segundo banho (12) (Ethiktecnology, modelo 51/D) é empregado para o aquecimento do extrator (9), permitindo atingir e manter as temperaturas desejadas para que o dióxido de carbono atinja o estado supercrítico.

O extrator (9) apresenta dimensões de 1,98 cm de diâmetro e 20,5 cm de altura, correspondendo a um volume interno aproximado de 63 mL, o que possibilita processar amostras em escala reduzida, mas sob condições de temperatura e pressão representativas de processos industriais. As extrações supercríticas foram conduzidas nessa configuração laboratorial, com rigoroso controle dos parâmetros operacionais (pressão e temperatura), assegurando repetibilidade e confiabilidade nos resultados obtidos.

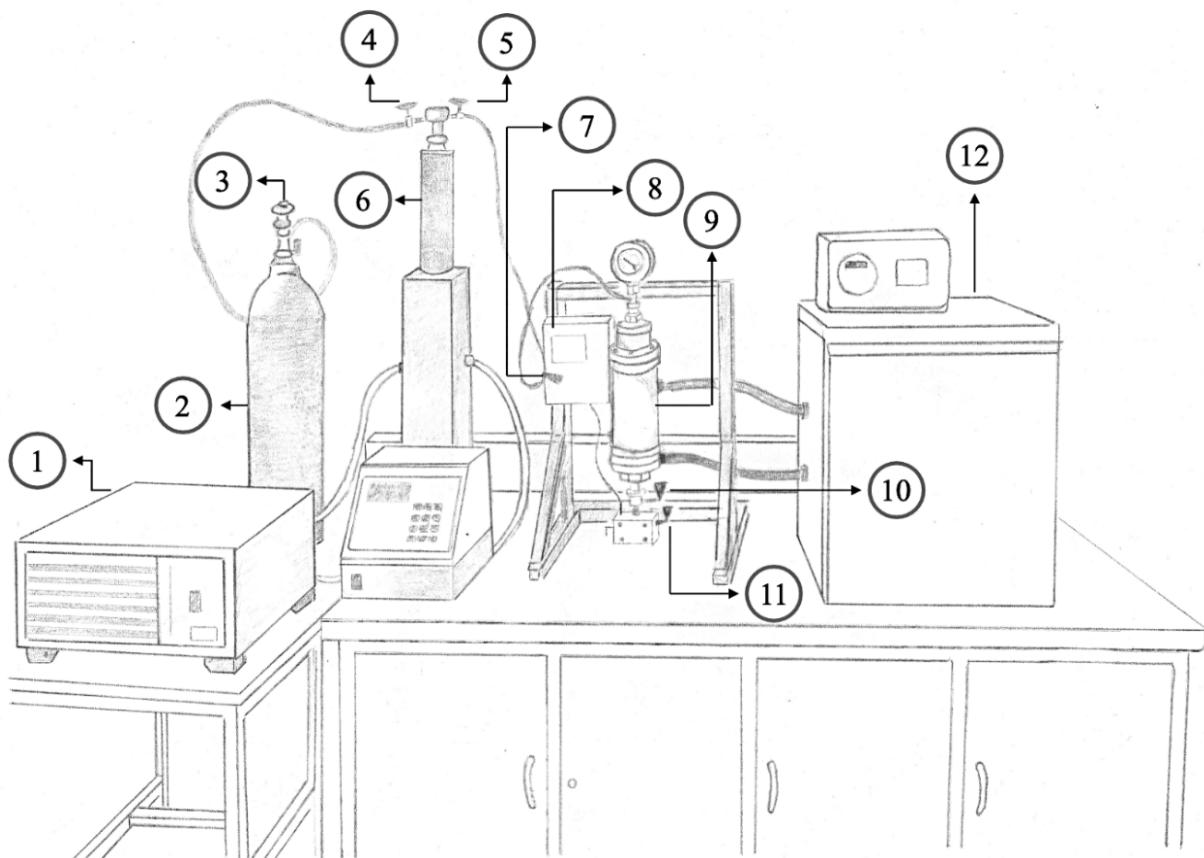


Figura 5 - Representação da unidade laboratorial para extração supercrítica. Fonte: O autor (2025).

O carregamento do extrator foi realizado por meio da disposição alternada de camadas de casca de cacau e material inerte (esferas de vidro), estratégia adotada com o objetivo de

minimizar a compactação do leito e, consequentemente, evitar a formação de canais preferenciais, restrições ao escoamento do fluido ou perdas de eficiência no processo de extração. Essa configuração possibilita uma melhor distribuição do dióxido de carbono supercrítico ao longo de toda a massa de amostra, favorecendo a transferência de massa e aumentando a uniformidade do contato entre o solvente e o material sólido.

Como procedimento padrão, foram utilizados 7 g de casca de cacau e 9 g de esferas de vidro, valores definidos de forma a equilibrar a proporção entre material de interesse e inerte, garantindo estabilidade mecânica e desempenho consistente durante as extrações. A disposição interna do leito no cilindro seguiu rigorosamente o arranjo ilustrado na Figura 6, o qual foi reproduzido em todos os ensaios para assegurar a repetibilidade e a comparabilidade dos resultados.

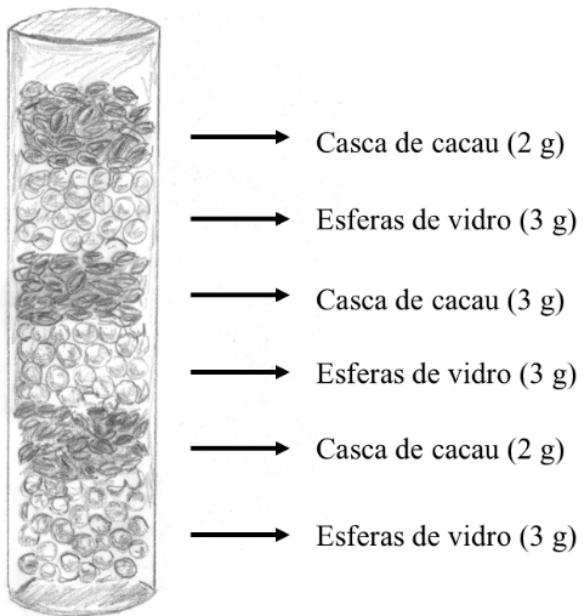


Figura 6 - Perfil da distribuição da casca de cacau e inerte no extrator. Fonte: O autor (2025).

A operação da unidade experimental foi realizada de acordo com um procedimento previamente estabelecido. Inicialmente, o banho termostático (1), responsável pela refrigeração e circulação, foi acionado e ajustado para a temperatura de 3 °C. Posteriormente, a amostra e o material inerte foram dispostos no interior do extrator (9), conforme o arranjo apresentado na Figura 6, sendo o sistema fechado após a verificação das condições dos anéis de vedação e aplicação de veda rosca nas conexões.

Com a temperatura estabilizada no banho (1), as válvulas (3) e (4) foram abertas, mantendo-se a válvula (5) fechada, visto que estas não devem ser acionadas simultaneamente.

O solvente (CO_2), em volume aproximado de 500 mL, foi carregado na bomba por meio da função “refil” disponível no painel de controle. Em seguida, o banho termostático (12), conectado ao extrator para aquecimento e circulação, foi acionado e configurado para a temperatura definida no experimento.

O sistema permaneceu em repouso por aproximadamente 30 minutos, permitindo a acomodação do fluido na bomba e o atingimento da temperatura programada no banho. Posteriormente, o sensor e as resistências do controlador de temperatura (8) foram conectados ao bloco de aquecimento da saída do extrator, ajustando-se o set point para 90 °C, com o objetivo de evitar o congelamento do produto em função do resfriamento decorrente da expansão do dióxido de carbono.

Na sequência, as válvulas (3) e (4) foram fechadas e a válvula 5 aberta, possibilitando o preenchimento do extrator com o solvente. A pressurização do sistema foi realizada de forma gradual por meio da função “Pressure” do painel da bomba, elevando-se a pressão em incrementos de 5 bar até atingir a pressão de 100 bar, posterior a essa pressão os incrementos ocorreram em intervalos de 10 bar, com confirmação pelo comando “Enter” e acionamento de “Run”, até atingir o valor desejado. Ao final dessa etapa, aguardou-se mais 30 minutos para estabilização do sistema.

Um frasco âmbar previamente pesado foi acoplado ao suporte do sistema para coleta de óleo na saída do extrator. O volume inicial de gás na bomba foi registrado e a extração iniciada com o acionamento do cronômetro. A válvula (10) foi aberta e regulou-se lentamente a válvula micrométrica (11) até a obtenção da vazão desejada de 3 mL/min, que foi controlada manualmente durante todo o procedimento.

A cada intervalo de 10 minutos, as válvulas (10) e (11) eram fechadas para a pesagem do frasco, registrando-se a nova massa e o volume de gás na bomba. O ciclo de extração foi repetido até que a razão entre a massa extraída e o tempo se tornasse constante e próxima de zero. Ao atingir aproximadamente 150 mL de volume na bomba, a função “Stop” foi ativada, e a válvula (5) foi fechada. O procedimento então foi retomado a partir da etapa de carregamento do solvente, visto que o sistema de segurança interrompe automaticamente a operação quando o volume atinge valores reduzidos.

Ao término das operações, o extrator foi despressurizado e a pressão da bomba ajustada para a mesma faixa de pressão do cilindro de gás. Em seguida, os equipamentos foram desligados, o sistema limpo e as esferas de vidro recuperadas do extrato para reutilização. O produto refinado foi identificado e armazenado sob refrigeração e protegido da luz.

4.2.5 Modelagem Matemática da Cinética

A modelagem matemática da cinética de extração foi conduzida utilizando dois referenciais: o modelo Logístico descrito por Martínez *et al.*, (2003) e o modelo de Splines proposto por Meireles, (2007), posteriormente adaptado por Santana *et al.*, (2018). O processo de ajuste dos parâmetros foi executado com auxílio do software Microsoft Excel.

4.2.5.1 Modelo Logístico

No modelo logístico proposto por Martínez *et al.*, (2003), a extração supercrítica é representada como ocorrendo em um leito cilíndrico, cujo volume é completamente ocupado pelas fases sólida e fluida, com o solvente escoando axialmente. O balanço de massa da fase fluida é desconsiderado, uma vez que sua contribuição é considerada menos significativa que o transporte de massa predominante na fase sólida. Nesse balanço, o termo de transferência de massa interfacial é descrito pelo modelo logístico. Após a integração da equação e o subsequente rearranjo dos termos, seguido da simplificação para um pseudocomponente, obtém-se a seguinte Equação (5).

$$m(t) = \frac{m_0}{e^{Ct_m}} \times \left(\frac{1 + e^{Ct_m}}{1 + e^{C(t_m - t)}} - 1 \right) \quad (5)$$

Onde $m(t)$ denota a massa acumulada de extrato ao longo do tempo; m_0 corresponde à massa total de soluto que pode ser extraída; C é um parâmetro de ajuste sem significado físico; t_m representa o instante em que a taxa de extração atinge seu valor máximo; e t indica o tempo decorrido.

4.2.5.2 Modelo Splines

O ajuste Splines, apresentado na Equação 6, foi realizado a partir de um método alternativo desenvolvido por Santana *et al.*, (2018) e implementado no software Microsoft Excel.

Esse procedimento tem como finalidade identificar, com elevada precisão, os pontos de transição entre os três períodos característicos da extração supercrítica, em especial o instante de término do primeiro e do segundo estágios.

$$\frac{m_{ext}}{m_{alim}} = b_0 + \left(b_1 \times \frac{Q_{CO_2}}{m_{alim}} \times t \right) + \left(b_2 \times \frac{Q_{CO_2}}{m_{alim}} \times AL_1 \right) + \left(b_3 \times \frac{Q_{CO_2}}{m_{alim}} \times AL_2 \right) \quad (6)$$

Para a execução do ajuste, são indispensáveis dados experimentais relativos à massa acumulada de extrato ao longo do tempo (m_{ext}), à quantidade de matriz inicial inserida no extrator (m_{alim}), à vazão de CO₂ (Q_{CO_2}) e ao tempo (t). Além desses, o modelo inclui parâmetros ajustáveis, alguns dos quais possuem interpretação física. Os coeficientes b_0 e b_1 descrevem, respectivamente, a ordenada na origem e a inclinação da reta que representa o primeiro período de extração, sendo b_1 diretamente associado à taxa de extração nessa etapa (MCER). Os parâmetros b_2 e b_3 correspondem às inclinações que caracterizam, respectivamente, o segundo e o terceiro períodos (FER e DC).

O algoritmo faz uso dos termos $AL_1 = (t - t_{CER})$ e $AL_2 = (t - t_{FER})$ que indicam, respectivamente, os tempos transcorridos após o término do primeiro e do segundo períodos. Com base nos resultados fornecidos pelo ajuste, também se obtém o parâmetro Y_{CER} , definido como a razão entre a massa de extrato obtida e a massa de CO₂ utilizada (g de extrato / g de CO₂)

4.2.6 Densidade do CO₂

Para determinar a densidade do dióxido de carbono em regime supercrítico, parte-se inicialmente de sua massa molar, que para o CO₂ é próxima de 44,01 g/mol. Em seguida, busca-se o volume molar, que pode ser obtido a partir da Equação de Estado Cúbica (EOS) (7),

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{(V + \varepsilon b)(V + \sigma b)} \quad (7)$$

na qual o fator de compressibilidade (Z) é calculado por meio da Equação (8).

$$PV = ZRT \quad (8)$$

Para o cálculo da EOS, $a(T)$, ε e σ foram calculados através dos parâmetros propostos por Peng; Robinson, (1976). Ademais, valores como fator acêntrico (ω), pressão e temperatura crítica foram retirados das tabelas de propriedade de Smith *et al.*, (2020). Por fim, a densidade foi calculada tomando o inverso desse valor e multiplicando-o pela massa molar do composto.

4.2.7 Análise da Composição via GC/MS

A etapa de preparação das amostras de óleo para análise fundamentou-se na metodologia descrita por Da Silva *et al.*, (2010). Inicialmente, foi preparada uma solução extratora composta por 2 mL de etanol e 8 mL de n-heptano. Essa solução foi adicionada ao óleo refinado em bêquer, obedecendo à proporção de 2 mL da mistura para cada 0,1 g de amostra. Após a completa solubilização do material, a solução resultante foi cuidadosamente transferida para frascos do tipo vial de 2 mL, previamente condicionados com o mesmo solvente, utilizando-se para tal uma seringa acoplada a filtro PTFE apropriado para remoção de partículas sólidas em suspensão na solução, evitando obstrução no sistema de análises.

Posteriormente, alíquotas de 1 µL da solução final foram injetadas em um sistema de cromatografia gasosa acoplado à espectrometria de massas (Nexis™ GC-2030, Shimadzu), operando no modo Split 5 e utilizando hélio como gás de arraste. A separação dos constituintes foi conduzida em uma coluna Rtx-1701 (60 m × 0,25 mm × 0,25 µm). O programa de aquecimento do forno do cromatógrafo iniciou-se a 45 °C, permanecendo nessa condição por 4 min, sendo então elevada a temperatura até 235 °C, a uma razão de aquecimento de 3 °C/min, permanecendo neste patamar por 13 min adicionais.

Com o intuito de assegurar a adequada vaporização da amostra e evitar a condensação dos compostos voláteis, a temperatura do injetor foi mantida constante em 300 °C. As temperaturas do injetor de cromatografia e da interface GC/MS foram ajustadas para 250 °C e 235 °C, respectivamente. Para a etapa de tratamento dos resultados, foram selecionados e analisados 60 picos cromatográficos obtidos nas corridas experimentais; a identificação dos compostos foi realizada por comparação com a biblioteca NIST, adotando-se como critério mínimo 80% de similaridade.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise Granulométrica

A análise do resíduo bruto de cacau no equipamento Camsizer resultou na distribuição cumulativa do diâmetro das partículas, apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Dados de Distribuição Obtidos no Camsizer.

| Distribuição Granulométrica | |
|------------------------------------|--------------------|
| D [mm] | Delta x [%] |
| 11,0 | 1,0 |
| 10,0 | 2,1 |
| 9,0 | 4,9 |
| 8,0 | 8,4 |
| 7,0 | 17,6 |
| 6,0 | 22,6 |
| 5,0 | 21,3 |
| 4,0 | 13,2 |
| 3,0 | 5,7 |
| 2,0 | 2,1 |
| 1,0 | 1,1 |

A partir da Equação (4) determinou-se o diâmetro médio de Sauter (\bar{D}), obtendo-se 5,70 mm. Adicionalmente, a análise permitiu a determinação de outros parâmetros morfológicos, tais como a esfericidade (φ) de 0,588, a simetria de 0,803 e o fator de razão de aspecto (RA) de 0,571. Ressalta-se que a análise granulométrica teve como objetivo apenas a caracterização morfológica do resíduo.

5.2 Densidade do Material

As determinações experimentais relativas à densidade do resíduo de cacau, contemplando-se tanto a sua condição original, na forma bruta, quanto aquela resultante da submissão ao processo de extração com fluido supercrítico, estão dispostas e devidamente apresentadas na Tabela 2. Ressalta-se que a obtenção desses valores de densidade não se limita à caracterização do material, mas também possui finalidade prática, uma vez que tais informações são inseridas no algoritmo de resolução da Modelagem Splines, contribuindo para a consistência e a precisão dos resultados obtidos.

Tabela 2 - Densidade do Resíduo de Cacau.

| Densidade do Resíduo de Cacau | | |
|---|----------------------------|--|
| Cacau bruto | Cacau após extração | |
| ρ (g/cm³) | | |
| 1,375 ±0,0053 | 1,4208 ±0,0069 | |

Observa-se, a partir dos resultados, que a densidade do resíduo após a extração é ligeiramente superior à do resíduo bruto. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que o fluido supercrítico, ao penetrar nos poros da matriz do resíduo, promove sua expansão. Posteriormente, com a remoção dos compostos presentes e a despressurização do sistema, ocorre o colapso e a compactação dos poros, resultando em um aumento da quantidade de massa por unidade de volume do resíduo. De forma semelhante, Kang *et al.*, (2012) verificou aumento da densidade bulk da farinha de trigo após a extração supercrítica. No presente estudo, esse efeito foi observado diretamente na densidade do material, reforçando a influência da compactação da estrutura sólida.

5.3 Densidade do CO₂ Supercrítico

Os parâmetros do CO₂ são fundamentais para a determinação de suas propriedades em condição supercrítica, como a densidade (SMITH *et al.*, 2020). Esses dados estão listados na Tabela 3.

Tabela 3 – Propriedades Características de Espécies Puras (SMITH *et al.*, 2020)

| | Massa Molar | T_c (K) | P_c (bar) |
|-----------------|--------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| CO ₂ | 44,010 | 304,2 | 73,83 |

Com base na metodologia proposta por Peng; Robinson, (1976) foi possível obter os valores correspondentes ao dióxido de carbono nas condições específicas de temperatura e pressão utilizadas nos experimentos. Esses resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Propriedades Calculadas pela EOS (PENG; ROBINSON, 1976).

| Propriedades do CO₂ | | | |
|---------------------------------------|----------------------|------------------------|------------------------|
| | 1 bar e 25 °C | 200 bar e 40 °C | 250 bar e 60 °C |
| ρ (g/L) | 1,78 | 830,37 | 785,89 |
| Z | 0,9945 | 0,407 | 0,513 |

A análise dos resultados evidencia diferenças marcantes entre as duas condições avaliadas: (i) CO₂ em condições ambiente (1 bar e 25 °C), com densidade típica de gás (\approx 1–2 g/L), e (ii) CO₂ em estado supercrítico ($T > 31,1$ °C e $P > 73,8$ bar), no qual a densidade pode variar amplamente (\approx 200–900 g/L, conforme P e T) e alcançar valores próximos aos de líquidos. Para referência, a água a 25 °C apresenta densidade de \approx 997,05 g/L (NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY, 2025). Em termos de tendência, a densidade do CO₂ aumenta com a pressão (a T constante) e diminui com a temperatura (a P constante).

Essa característica decorre da elevada compressibilidade isotérmica na vizinhança do ponto crítico, que permite elevar a densidade sem mudança de fase e, ao mesmo tempo, manter difusividade e viscosidade mais próximas às de um gás; Z é o fator de compressibilidade e serve apenas para indicar desvio do comportamento ideal, não devendo ser usado como sinônimo de compressibilidade (SMITH *et al.*, 2020). Essa combinação confere ao CO₂ supercrítico maior capacidade de solvatação de compostos orgânicos, promovendo melhor penetração do solvente na matriz sólida e favorecendo a dissolução seletiva de componentes de interesse (BALDINO; SCOGNAMIGLIO; REVERCHON, 2021).

5.4 Extração Supercrítica

Os experimentos de extração foram conduzidos com o objetivo de identificar os parâmetros operacionais que proporcionam maior rendimento do processo, o qual foi calculado por meio da Equação (8), proposta por Danlami; Arsal; Zaini, (2015).

$$Rendimento(\%) = \frac{\text{massa de extrato (g)}}{\text{massa inicial do resíduo (g)}} \times 100 \quad (8)$$

Essa etapa experimental é fundamental para a otimização das condições de operação, uma vez que o rendimento está diretamente relacionado à eficiência do processo de extração. Para a definição da faixa de trabalho, estabeleceu-se previamente que os limites inferior e superior das variáveis analisadas seriam de 40 °C e 200 bar, e 60 °C e 250 bar, respectivamente.

As extrações foram realizadas em duplicata para cada uma das condições operacionais definidas, de modo a garantir maior confiabilidade e consistência nos resultados obtidos. As Figuras 7 e 8 apresenta os dados experimentais obtidos, permitindo não apenas a avaliação do

rendimento em cada condição, mas também a verificação da reprodutibilidade dos experimentos.

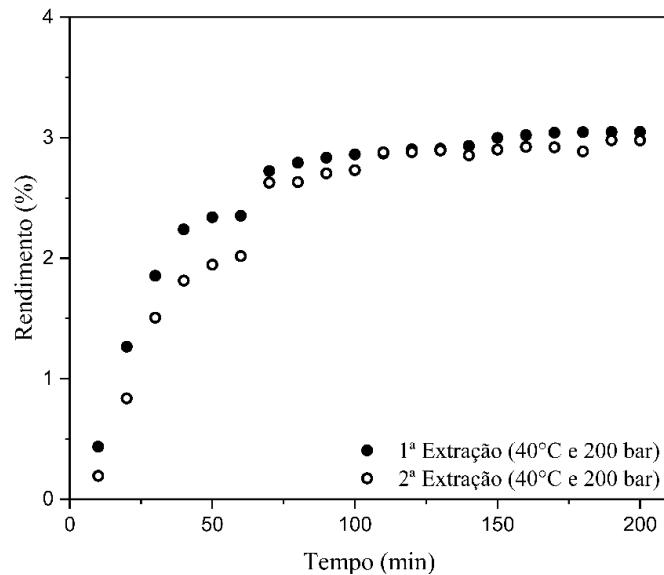


Figura 7 – Dados de 40 °C e 200 bar.

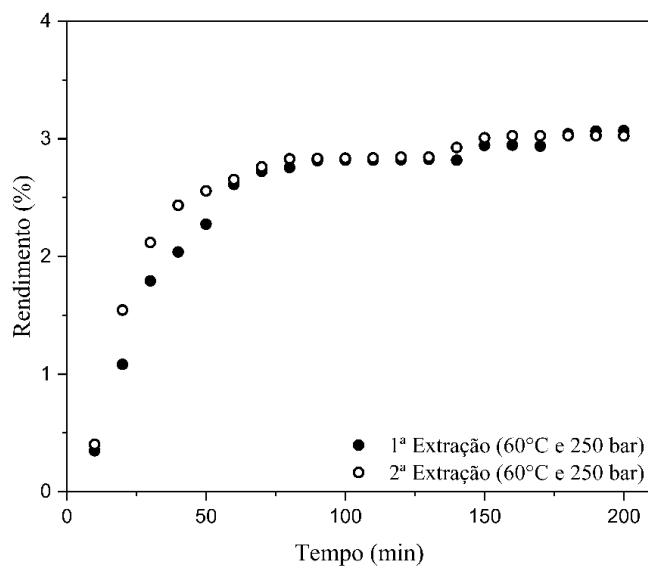


Figura 8 – Dados de 60 °C e 250 bar.

A Tabela 5, apresentada a seguir, exibe os valores médios de rendimento obtidos para cada uma das condições operacionais estudadas.

Tabela 5 – Dados de Rendimentos Médios.

| | Rendimento Médio (%) |
|------------------------|----------------------|
| 40 °C e 200 bar | $3,014 \pm 0,075^a$ |
| 60 °C e 250 bar | $3,046 \pm 0,028^a$ |

^a Letras iguais na mesma linha indicam semelhança estatística pelo Teste de Tukey, com $p<0,05$.

A análise estatística dos resultados não revelou diferença significativa entre os rendimentos gerados nas distintas condições de processo. Esse comportamento indica que, mesmo na operação nos limites inferiores de temperatura e pressão estudados, a quantidade de extrato permanece estável, atingindo o máximo rendimento de extração. Tal robustez operacional tende a traduzir-se em economias substanciais de energia e recursos financeiros durante futuras etapas de *scale-up*.

Para fins de comparação, Tolentino (2023) reportou rendimentos médios de 2,265% a 40 °C e de 2,195% a 60 °C, ambos obtidos sob 200 bar, sendo o seu material de estudo o mesmo resíduo agroindustrial presente neste trabalho. A discrepância observada pode ser atribuída principalmente às particularidades dos lotes de resíduo processados, provenientes de remessas distintas.

Após a análise dos parâmetros operacionais, foram conduzidas extrações com cossolventes sob condições de 40 °C e 200 bar, durante 120 minutos. O tempo de operação foi definido a partir dos resultados experimentais, nos quais se observou a saturação do processo de extração. Os cossolventes empregados foram hexano e etanol, na proporção de 5 mL para cada 7 g de resíduo de cacau. A Tabela 6 apresenta os rendimentos obtidos após a realização dos experimentos.

Tabela 6 – Dados de Rendimentos com Cossolventes.

| Condição Operacional | Cossolvente | Rendimento (%) |
|------------------------|-------------|----------------|
| 40 °C e 200 bar | Hexano | 2,77 |
| 40 °C e 200 bar | Etanol | 2,80 |

Nas condições de 40 °C e 200 bar, a adição de cossolventes não elevou o rendimento: 2,77% (hexano) e 2,80% (etanol) frente a 3,0% sem cossolvente. Os estudos de Lim *et al.*, (2025), utilizando 30 g de resíduo de cacau, obtiveram um rendimento de 2,95% em massa da mesma biomassa considerada neste trabalho, sob condições de 300 bar e 50 °C, com etanol empregado como cossolvente. O uso de cossolventes no âmbito da extração supercrítica

apresenta-se como uma estratégia cujo propósito central consiste em ampliar a seletividade do processo para compostos específicos (QAMAR *et al.*, 2021).

5.5 Modelagem Matemática

5.5.1 Modelo Logístico

Nas Figuras 9 e 10, observa-se os ajustes das curvas de extração global feitos para a média por meio do modelo logístico, contemplando os parâmetros avaliados no presente estudo.

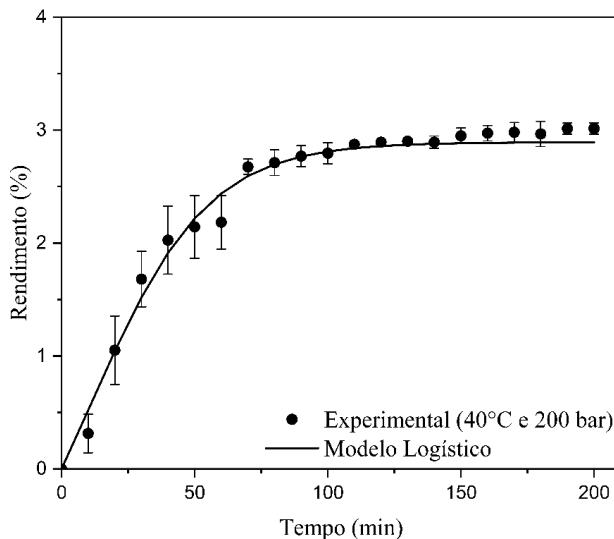


Figura 9 – Modelagem Logística (40 °C e 200 bar).

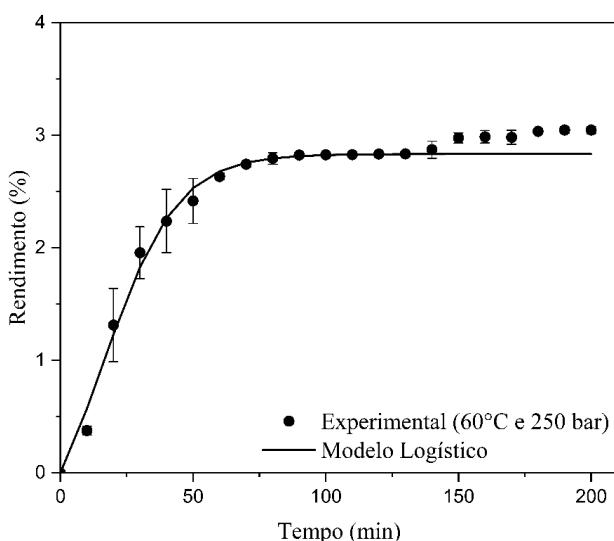


Figura 10 – Modelagem Logística (60 °C e 250 bar).

O modelo logístico é adequado para descrever a cinética de extração com CO₂ supercrítico porque reproduz o perfil sigmoidal típico do processo e, com poucos parâmetros, resume as etapas de taxa constante e de queda de taxa/difusão. Nesse modelo, m_0 corresponde ao rendimento máximo extraível, t_m é o tempo característico associado ao ponto de inflexão (transição entre os regimes) e o parâmetro C apenas promove o ajuste, sem significado físico direto. O modelo originalmente proposto por Martínez *et al.*, (2003), foi ajustado considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 7, juntamente com os coeficientes de determinação (R^2). Os valores obtidos para m_0 , que representam o rendimento máximo estimado para a extração, mostraram-se bastante semelhantes nos dois ajustes efetuados. Considerando que, na etapa inicial do processo, a transferência de massa por convecção é o mecanismo predominante, era previsível que t_m apresentasse valores reduzidos e próximos entre as diferentes condições analisadas. Ressalta-se, ainda, que o parâmetro C não possui interpretação física, sendo utilizado apenas como componente matemático do ajuste.

Tabela 7 – Parâmetros de Ajuste do Modelo Logístico.

| $m(t) = \frac{m_0}{e^{Ct_m}} \times \left(\frac{1 + e^{Ct_m}}{1 + e^{C(t_m-t)}} - 1 \right)$ | | |
|---|------------------------|------------------------|
| | 40 °C e 200 bar | 60 °C e 250 bar |
| m_0 (%) | $2,9314 \pm 0,025$ | $2,8936 \pm 0,025$ |
| C | 0,0451 | 0,0714 |
| t_m (min) | 10,3632 | 15,9848 |
| R^2 | 0,9885 | 0,9907 |

Conforme relatado por Soldan (2020), ao investigar a extração supercrítica de oleoresina de pimenta-jalapeño (*Capsicum annuum*), verificou-se que a aplicação do modelo logístico também conduziu à obtenção de valores reduzidos para o parâmetro t_m . Embora haja distinções significativas entre os tipos de resíduos biomássicos analisados nos diferentes estudos, tais resultados reforçam a capacidade do modelo em representar, de maneira adequada e consistente, as etapas características que compõem o processo de extração em condições supercríticas. Ademais, corroboram a interpretação de que a elevada taxa de extração observada nas fases iniciais está diretamente associada à predominância do mecanismo de transferência de massa por convecção durante os primeiros instantes da operação. Nos estudos reportados por Almeida (2006), através da extração de óleo de hortelã, conduzidos em condições operacionais de temperatura na faixa de 30–50 °C e pressão de 100–300 bar, também

apresentaram baixos valores de t_m , reforçando igualmente que a máxima taxa de extração ocorre nos primeiros minutos do processo.

5.5.2 Modelo Splines

As Figuras 11 e 12, exibem de forma detalhada o ajuste obtido por meio da modelagem empregando o método Splines.

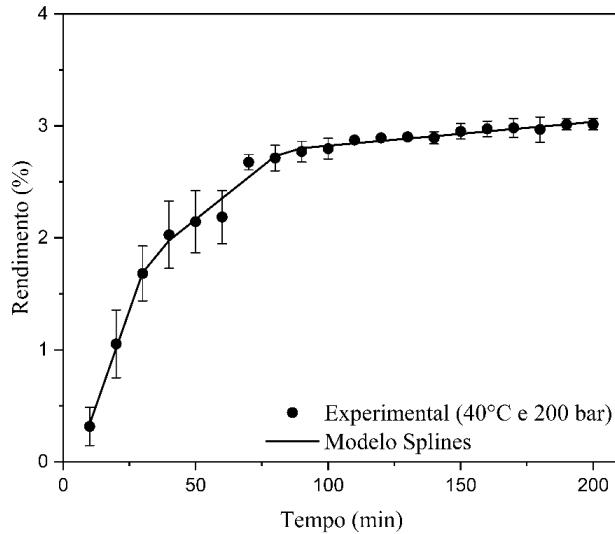


Figura 11 – Modelagem Splines (40 °C e 200 bar).

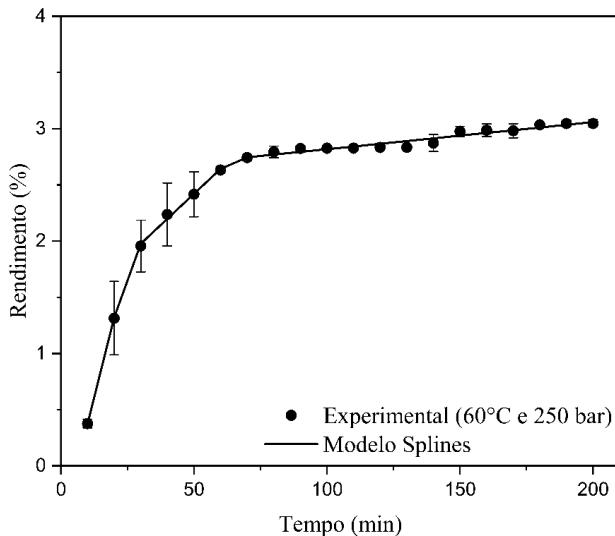


Figura 12 – Modelagem Splines (60 °C e 250 bar).

A partir do ajuste realizado por meio do aplicativo Microsoft Excel, com o uso do algoritmo fornecido por Santana *et al.*, (2018), foi possível determinar os parâmetros

correspondentes ao modelo em questão. Os valores obtidos para tais parâmetros, resultantes desse procedimento de ajuste, encontram-se organizados e apresentados na Tabela 8, disposta a seguir.

Tabela 8 – Parâmetros de Ajuste do Modelo Splines.

| $\frac{m_{ext}}{m_{alim}} = b_0 + \left(b_1 \times \frac{Q_{CO_2}}{m_{alim}} \times t \right) + \left(b_2 \times \frac{Q_{CO_2}}{m_{alim}} \times AL_1 \right) + \left(b_3 \times \frac{Q_{CO_2}}{m_{alim}} \times AL_2 \right)$ | | |
|---|-----------------|-----------------|
| | 40 °C e 200 bar | 60 °C e 250 bar |
| t_{CER} (min) | 32 | 26 |
| t_{FER} (min) | 83 | 64 |
| b_0 | -0,0034 | -0,0057 |
| b_1 | 0,0019 | 0,0028 |
| b_2 | -0,0014 | -0,0021 |
| b_3 | -0,0005 | -0,0006 |
| R^2 | 0,9944 | 0,9985 |

Os valores obtidos permitem constatar que o aumento simultâneo da temperatura e da pressão resulta na elevação do parâmetro b_1 , o qual corresponde ao coeficiente angular da primeira Spline, responsável por caracterizar o primeiro período do processo de extração. Verifica-se, ainda, que os valores de t_{CER} e t_{FER} obtidos sob as condições de 60 °C e 250 bar são inferiores àqueles observados nas condições de 40 °C e 200 bar, comportamento esse também identificado na modelagem apresentada por Soldan, (2020), através do estudo da extração de oleorresina da pimenta jalapeño. Por outro lado, nos dados reportados por Oliveira, (2023), observa-se uma tendência oposta no que se refere ao parâmetro t_{CER} para as mesmas condições operacionais observadas para a extração de óleo de soja residual, reportando que t_{CER} foi menor a 40 °C e 200 bar do que a 60 °C e 250 bar. A autora justificou tal comportamento para t_{CER} pelos efeitos combinados do aumento da pressão de vapor do soluto e da redução da densidade do CO₂ em função da elevação da temperatura (efeito crossover). Cabe salientar que ambos os trabalhos mencionados anteriormente conduziram suas extrações utilizando o mesmo extrator empregado no presente trabalho.

5.6 Composição do Extrato via GC/MS

A Tabela 9 apresenta a caracterização qualitativa dos principais compostos identificados na amostra, obtida por meio de análise cromatográfica. Os resultados estão organizados

segundo as diferentes condições operacionais adotadas no processo de extração e agrupados por grupos funcionais, permitindo a comparação direta entre os cenários avaliados.

Tabela 9 – Dados Médios Qualitativos dos Componentes das Amostras via GC/MS.

| | 40 °C e 200 bar | 60 °C e 250 bar | Etanol (40 °C e 200 bar) | Hexano (40 °C e 200 bar) |
|----------------------------|------------------------|------------------------|---|---|
| Hidrocarbonetos (%) | 18,91 ± 2,83 | 17,80 ± 3,95 | 29,54 ± 4,30 | 5,27 ± 0,03 |
| Alifáticos | 8,75 ± 3,48 | 9,01 ± 0,16 | 14,94 ± 0,18 | 2,14 ± 0,15 |
| Alcanos | 8,65 ± 3,44 | 7,02 ± 2,45 | 14,07 ± 0,22 | 1,58 ± 0,23 |
| Olefinas | 0,10 ± 0,04 | 1,99 ± 2,29 | 0,87 ± 0,04 | 0,56 ± 0,08 |
| Cíclicos | 10,16 ± 0,65 | 8,79 ± 3,79 | 14,61 ± 4,48 | 3,14 ± 0,18 |
| Benzenos | 1,23 ± 0,18 | 1,37 ± 0,60 | 2,29 ± 0,16 | 2,68 ± 0,23 |
| Monocíclicos | 8,94 ± 0,83 | 7,43 ± 3,19 | 12,32 ± 4,64 | 0,46 ± 0,06 |
| Oxigenados (%) | 80,78 ± 2,88 | 78,03 ± 4,79 | 66,49 ± 0,05 | 94,51 ± 0,24 |
| Álcoois | 1,61 ± 0,29 | 1,74 ± 0,03 | 5,61 ± 0,98 | 2,74 ± 0,28 |
| Ácidos Carboxílicos | 53,01 ± 13,24 | 64,50 ± 3,23 | 48,11 ± 0,39 | 48,20 ± 34,51 |
| Cetonas | 0,43 ± 0,45 | 0,48 ± 0,55 | 1,10 ± 0,01 | 1,80 ± 0,51 |
| Ésteres | 24,70 ± 16,33 | 9,64 ± 3,10 | 7,61 ± 0,58 | 37,14 ± 35,11 |
| Éteres | 1,04 ± 0,05 | 1,67 ± 0,96 | 4,06 ± 0,06 | 4,64 ± 0,43 |
| Aminas/Nitrilas (%) | - | 1,55 ± 2,18 | - | - |
| N ou O (%) | 0,03 ± 0,04 | - | - | - |
| Outros (%) | - | 2,30 ± 3,25 | 3,88 ± 4,16 | 0,07 ± 0,09 |

A adição de cossolventes ao CO₂ supercrítico visa modular a polaridade do meio extrator e, consequentemente, aumentar a seletividade por classes específicas de compostos (ALLAY *et al.*, 2025). Em princípio, esperava-se que o etanol favorecesse a extração de compostos oxigenados em relação aos hidrocarbonetos, ao passo que o hexano enriquecesse a fração de hidrocarbonetos. Contudo, o quadro comparativo revelou comportamento oposto: na condição com hexano observou-se maior número de ésteres.

Esse resultado pode ser atribuído à presença, no extrato, de ésteres de cadeia longa, em que a extensa cadeia carbônica domina o comportamento de solubilidade e torna a polaridade efetiva da molécula relativamente baixa. Assim, mesmo contendo a função éster, esses compostos apresentam boa afinidade com o sistema CO₂ supercrítico/hexano e são coextraídos com facilidade. O estudo de VIJAYAN; APARNA S; SAHOO, (2023) demonstrou como a hidrofobicidade da cera de abelha é atribuída aos ésteres de álcoois e ácidos graxos de cadeia longa. Entre os exemplos identificados destacam-se o linoleato de etila (ethyl linoleate,

$C_{20}H_{36}O_2$) e o estearato de metila (methyl stearate, $C_{19}H_{38}O_2$), cuja natureza majoritariamente apolar justifica a maior recuperação desses oxigenados na presença de hexano.

A análise qualitativa indica que os compostos majoritários pertencem à classe dos oxigenados, destacando-se, entre estes, os ácidos carboxílicos. Observa-se especialmente a presença de ácido palmítico (ácido hexadecanóico), reconhecido por sua atividade anti-inflamatória (APARNA *et al.*, 2012), e de ácido octadecanóico (ácido oleico), amplamente empregado em emulsões cosméticas e no aumento da permeabilidade da pele, pois parece atuar seletivamente sobre os lipídios extracelulares, que representam o principal canal regulador para a penetração de pequenas moléculas (NAIK *et al.*, 1995). Ambos os ácidos (hexadecanóico e octadecanóico) também foram detectados em extratos do resíduo de casca de cacau em estudos anteriores (ŞAHIN *et al.*, 2022).

Neste conjunto de análises, cafeína e teobromina não foram detectadas — compostos típicos do cacau —, o que sugere baixa afinidade desses alcaloides com o n-heptano empregado na etapa de análise. Em contraste, Tolentino, (2023) relatou a presença de ambos por GC/MS ($40\text{ }^{\circ}\text{C}/200\text{ bar}$) após dissolução do extrato em hexano.

6 CONCLUSÕES

Os resultados deste estudo confirmam a viabilidade técnica e a reprodutibilidade da extração supercrítica da casca de cacau com CO_2 . Os rendimentos médios foram $\sim 3\%$ nas faixas operacionais investigadas. Não houve diferença estatística entre $40\text{ }^{\circ}\text{C}/200\text{ bar}$ e $60\text{ }^{\circ}\text{C}/250\text{ bar}$. Assim, recomenda-se adotar as condições mais brandas, que reduzem o custo energético sem perda de desempenho. O uso de cossolventes (hexano e etanol) não aumentou o rendimento global nas condições testadas. Contudo, alterou o perfil de seletividade para compostos oxigenados.

Do ponto de vista cinético, os modelos Logístico e por Splines apresentaram excelente ajuste ($R^2 \approx 0,99$). Isso permitiu estimar, com robustez, parâmetros úteis ao projeto, como a taxa inicial e os tempos característicos das etapas de taxa aproximadamente constante e de declínio. A caracterização por GC/MS indicou predominância de compostos oxigenados (66,49 - 94,51%), sobretudo ácidos carboxílicos. Cafeína e teobromina não foram detectadas nas condições analíticas adotadas. Em conjunto, os achados indicam um processo operacionalmente robusto, com alto potencial de valorização do resíduo e aplicações promissoras em formulações cosméticas, farmacêuticas e alimentares.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar pressões mais baixas (150 bar): conduzir extrações a 40–60 °C e comparar o rendimento, o perfil de seletividade por classes de compostos e a cinética com as condições já estudadas.
- Influência da matéria-prima: investigar a influência da granulometria (duas ou três faixas), do teor de umidade (natural vs. seca) e de pré-tratamentos leves (tostagem suave) sobre o rendimento, a cinética e a composição dos extratos.
- Segurança e solventes residuais: avaliar, por GC, a presença de solventes residuais nos extratos e confrontar os resultados com limites de referência; registrar detalhadamente as condições de secagem e armazenamento.
- Refinamento do método analítico (GC/MS): aperfeiçoar o método testando novos solventes de injeção e comparando a resolução cromatográfica, a repetibilidade das áreas e a estabilidade das amostras.

REFERÊNCIAS

ALLAY, A.; BENKIRANE, C.; BEN MOUMEN, A.; FAUCONNIER, M.-L.; BOUAKLINE, H.; NKENGURUTSE, J.; SERGHINI CAID, H.; ELAMRANI, A.; MANSOURI, F. Optimizing ethanol-modified supercritical CO₂ extraction for enhanced bioactive compound recovery in hemp seed oil. **Scientific Reports**, v. 15, n. 1, p. 8551, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-025-91441-x>

ALMEIDA, P. P. de. **Extração de óleo essencial de hortelã (*Mentha spicata L.*) com misturas de solventes a alta pressão**. 2006. - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/89444/233948.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 20 ago. 2025.

AMADO, J. **Gabriela, Cravo e Canela.** [S. l.]: Companhia das Letras, 1958. v. 1.

APARNA, V.; DILEEP, K. V.; MANDAL, P. K.; KARTHE, P.; SADASIVAN, C.; HARIDAS, M. Anti-Inflammatory Property of *n*-Hexadecanoic Acid: Structural Evidence and Kinetic Assessment. **Chemical Biology & Drug Design**, v. 80, n. 3, p. 434–439, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1747-0285.2012.01418.x>

BALDINO, L.; SCOGNAMIGLIO, M.; REVERCHON, E. Supercritical CO₂ Extraction of Organic Solvents from Flunisolide and Fluticasone Propionate. **Pharmaceutics**, v. 13, n. 5, p. 612, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13050612>

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>

DA SILVA, C.; 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>

DA SILVA, R. P. F. F.; 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>

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>

GIL-RAMÍREZ, A.; CAÑAS, S.; COBETA, I. M.; REBOLLO-HERNANZ, M.; RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, P.; BENÍTEZ, V.; ARRIBAS, S. M.; MARTÍN-CABREJAS, M. A.; AGUILERA, Y. Uncovering cocoa shell as a safe bioactive food ingredient: Nutritional and toxicological breakthroughs. **Future Foods**, v. 10, p. 100461, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fufo.2024.100461>

HUANG, Z.; SHI, X.; JIANG, W. Theoretical models for supercritical fluid extraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1250, p. 2–26, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.04.032>

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Produção Agropecuária — Cacau (Brasil)**. [s. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/cacau/br>. Acesso em: 28 ago. 2025.

KANG, H.-M.; LEE, J.-H.; KIM, R.-H.; YUN, J.-H.; CHUN, B.-S. Physical Properties of Wheat Flour Treated by Supercritical Carbon Dioxide. **APCBEE Procedia**, v. 2, p. 27–31, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcbbee.2012.06.006>

LEVI, A. **Top 5 Health Benefits of Cacao, Backed by Science**. [s. l.], 2025. Disponível em: <https://www.health.com/cacao-benefits-7555335>. Acesso em: 19 ago. 2025.

LIM, J. S.; LEE, S. E.; SHONG, B.; PARK, Y.-K.; LEE, H. Valorization of cocoa bean shell residue from supercritical fluid extraction through hydrothermal carbonization for porous material production. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 221, p. 106550, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2025.106550>

LUQUE DE CASTRO, M. D.; PRIEGO-CAPOTE, F. Soxhlet extraction: Past and present panacea. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 16, p. 2383–2389, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.11.027>

MARTÍNEZ, J.; MONTEIRO, A. R.; ROSA, P. T. V.; MARQUES, M. O. M.; MEIRELES, M. A. A. Multicomponent Model To Describe Extraction of Ginger Oleoresin with Supercritical Carbon Dioxide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 5, p. 1057–1063, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie020694f>

MAZZUTTI, S.; RODRIGUES, L. G. G.; MEZZOMO, N.; VENTURI, V.; FERREIRA, S. R. S. Integrated green-based processes using supercritical CO₂ and pressurized ethanol applied to recover antioxidant compounds from cocoa (*Theobroma cacao*) bean hulls. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 135, p. 52–59, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.12.039>

MEIRELES, A. A. Extraction of Bioactive Compounds from Latin American Plants. In: **Supercritical Fluid Extraction of Nutraceuticals and Bioactive Compounds**. [S. l.]: CRC Press, 2007. p. 243–274. Disponível em: <https://doi.org/10.1201/9781420006513.ch8>

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>

NAIK, A.; PECHTOLD, L. A. R. M.; POTTS, R. O.; GUY, R. H. Mechanism of oleic acid-induced skin penetration enhancement *in vivo* in humans. **Journal of Controlled Release**, v. 37, n. 3, p. 299–306, 1995. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0168-3659\(95\)00088-7](https://doi.org/10.1016/0168-3659(95)00088-7)

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **Isothermal Properties for Water.** [s. l.J, 2025. Disponível em: https://webbook.nist.gov/cgi/fluid.cgi?T=25&PLow=1&PHigh=250&PInc=10&Digits=5&ID=C7732185&Action=Load&Type=IsoTherm&TUnit=C&PUnit=bar&DUnit=g%2Fml&HUnit=kJ%2Fmol&WUnit=m%2Fs&VisUnit=uPa*s&STUnit=N%2Fm&RefState=DEF. Acesso em: 9 ago. 2025.

OLIVEIRA, MAYRA THOMÁS. **Extração de compostos bioativos a partir de resíduo de molho de soja com dióxido de carbono em condições supercríticas.** 2023. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2023. DOI <https://doi.org/10.14393/ufu.di.2023.1>

PENG, D.-Y.; ROBINSON, D. B. A New Two-Constant Equation of State. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, n. 1, p. 59–64, 1976. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/i160057a011>

QAMAR, S.; TORRES, Y.; PAREKH, H.; FALCONER, J. Effects of Ethanol on the Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Cannabinoids from Near Equimolar (THC and CBD Balanced) Cannabis Flower. **Separations**, v. 8, n. 9, p. 154, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/separations8090154>

RODRÍGUEZ, C. S. **Os benefícios do cacau para a saúde e o envelhecimento, segundo a ciência.** [s. l.J, 2024. Disponível em: <https://www.bbc.com/portuguese/articles/cw5y26pdgrlo>. Acesso em: 2 ago. 2025.

ŞAHİN, E.; ÇAPANOĞLU, E.; KARAÇA, A. C.; BARLA DEMIRKOZ, A. Extraction of Cocoa Butter from by-product Cocoa Bean Shells by using SC-CO₂ Extraction and Investigation of Flavour Profile and Antioxidant Capacities. **Records of Agricultural and Food Chemistry**, v. 2, n. 2, p. 27–40, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.25135/rfac.7.2204.2419>

SANTANA, Á. L.; ALBARELLI, J. Q.; SANTOS, D. T.; SOUZA, R.; MACHADO, N. T.; ARAÚJO, M. E.; MEIRELES, M. A. A. Kinetic behavior, mathematical modeling, and economic evaluation of extracts obtained by supercritical fluid extraction from defatted assaí

waste. **Food and Bioproducts Processing**, v. 107, p. 25–35, 2018 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2017.10.006>

SESSO, H. D. *et al.* Effect of cocoa flavanol supplementation for the prevention of cardiovascular disease events: the COcoca Supplement and Multivitamin Outcomes Study (COSMOS) randomized clinical trial. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 115, n. 6, p. 1490–1500, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1093/ajcn/nqac055>

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOT, M. M.; SWIHART, M. T. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 8^a Edição ed. Rio de Janeiro: LTC, 2020.

SOARES, C. **O fruto que dá origem a delícias como o chocolate impulsiona a economia e promove o turismo em várias regiões do país.** [s. l.], 2025. Disponível em: <https://www.gov.br/turismo/pt-br/assuntos/noticias/o-fruto-que-da-origem-a-delicias-como-o-chocolate-impulsiona-a-economia-e-promove-o-turismo-em-varias-regioes-do-pais>. Acesso em: 2 ago. 2025.

SOLDAN, ANA CAROLINA FORNERETO. **Extração supercrítica de oleorresina de resíduo de pimenta Capsicum annuum (Jalapenho)**. 2020. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020. DOI <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2020.3011>

SOVOVÁ, H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂—I. Modelling of extraction curves. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 3, p. 409–414, 1994. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)87012-8](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)87012-8)

SOVOVÁ, H. Mathematical model for supercritical fluid extraction of natural products and extraction curve evaluation. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 33, n. 1, p. 35–52, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2004.03.005>

SOVOVÁ, H. Modeling the supercritical fluid extraction of essential oils from plant materials. **Journal of Chromatography A**, v. 1250, p. 27–33, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.05.014>

TOLENTINO, FELIPE FERNANDES. **Extração em condições supercríticas de compostos a partir de resíduos de cacau.** 2023. 33 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2024. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/44042>. Acesso em: 7 ago. 2025.

VAZ JUNIOR, S. **Aproveitamento de resíduos agroindustriais: uma abordagem sustentável.** [s. l.], 2020. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1126255/aproveitamento-de-residuos-agroindustriais-uma-abordagem-sustentavel>. Acesso em: 28 ago. 2025.

VIJAYAN, S. P.; APARNA S; SAHOO, S. K. Effect of Beeswax on hydrophobicity, moisture resistance and transparency of UV curable linseed oil based coating for compostable paper packaging. **Industrial Crops and Products**, v. 197, p. 116645, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116645>

8 APÊNDICE

Tabela 10 – Dados Qualitativos dos Componentes da Amostra via GC/MS.

| | 40° e 200 bar | 40° e 200 bar (Duplicata) | 60° e 250 bar | 60° e 250 bar (Duplicata) | Etanol | Etanol (Duplicata) | Hexano | Hexano (Duplicata) |
|------------------------|--------------------------|--|--------------------------|--|---------------|-------------------------------|---------------|-------------------------------|
| Hidrocarbonetos | 16,91 | 20,91 | 15,01 | 20,59 | 32,58 | 26,5 | 5,25 | 5,29 |
| Alifáticos | 6,29 | 11,21 | 8,9 | 9,12 | 14,81 | 15,06 | 2,24 | 2,03 |
| Alcanos | 6,22 | 11,08 | 5,29 | 8,75 | 13,91 | 14,22 | 1,74 | 1,42 |
| Olefinas | 0,07 | 0,13 | 3,61 | 0,37 | 0,9 | 0,84 | 0,5 | 0,61 |
| Alcinos | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Cíclicos | 10,62 | 9,7 | 6,11 | 11,47 | 17,77 | 11,44 | 3,01 | 3,26 |
| Benzeno | 1,1 | 1,35 | 0,94 | 1,79 | 2,17 | 2,4 | 2,51 | 2,84 |
| Monocíclico | 9,52 | 8,35 | 5,17 | 9,68 | 15,6 | 9,04 | 0,5 | 0,42 |
| Oxigenados | 82,81 | 78,74 | 81,41 | 74,64 | 66,45 | 66,52 | 94,68 | 94,34 |
| Álcoois | 1,81 | 1,4 | 1,72 | 1,76 | 4,92 | 6,3 | 2,54 | 2,94 |
| Ácidos Carboxílicos | 43,64 | 62,37 | 66,78 | 62,21 | 48,38 | 47,83 | 23,8 | 72,6 |
| Cetonas | 0,11 | 0,75 | 0,09 | 0,87 | 1,11 | 1,09 | 1,44 | 2,16 |
| Ésteres | 36,25 | 13,15 | 11,83 | 7,45 | 8,02 | 7,2 | 61,96 | 12,31 |
| Éteres | 1 | 1,07 | 0,99 | 2,35 | 4,02 | 4,1 | 4,94 | 4,33 |
| Aminas/Nitrilas | 0 | 0 | 3,09 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| N ou O | 0,06 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Outros | 0 | 0 | 0 | 4,59 | 0,93 | 6,82 | 0 | 0,13 |