



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA

OBTENÇÃO DE EXTRATOS COM POTENCIAL BIOATIVO A PARTIR DA
POLPA DO PIQUIÁ (*Caryocar villosum* (Aubl.) Pers.) UTILIZANDO DIÓXIDO DE
CARBONO NO ESTADO SUPERCRÍTICO

Renato Macedo Cordeiro

2024



OBTENÇÃO DE EXTRATOS COM POTENCIAL BIOATIVO A PARTIR DA
POLPA DO PIQUIÁ (*Caryocar villosum* (Aubl.) Pers.) UTILIZANDO DIÓXIDO DE
CARBONO NO ESTADO SUPERCRÍTICO

Renato Macedo Cordeiro

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia do Instituto de Tecnologia da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Junior.

Belém-PA

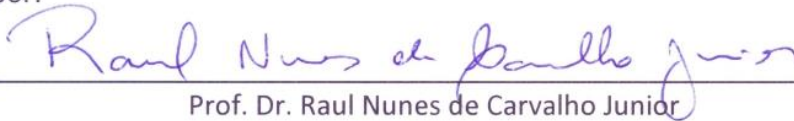
Setembro/2024

**“OBTENÇÃO DE EXTRATOS COM POTENCIAL BIOATIVO A PARTIR
DA POLPA DO PIQUIA (*Caryocar villosum* (Aubl.) Pers.)
UTILIZANDO DIÓXIDO DE CARBONO NO ESTADO SUPERCRÍTICO”**


Renato Macedo Cordeiro

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA - PRODERNA/ITEC/UFPA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

Aprovada por:




Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Junior
(Orientador – PRODERNA/UFPA)



Prof. Dr. Nélio Teixeira Machado
(Examinador Interno - PRODERNA/ UFPA)



Profa. Dra. Alecsandra Oliveira de Souza
(Examinadora Externo à Instituição - IFRO)



Prof. Dr. Rafael Henrique Holanda Pinto
(Examinador Externo à Instituição - IFAP)



Prof. Dr. Pericles Crisiron Pontes
(Examinador Externo à Instituição - UNIFESSPA)

Belém, PA - Brasil
Setembro de 2024

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

M141o Macedo Cordeiro, Renato.
OBTENÇÃO DE EXTRATOS COM POTENCIAL
BIOATIVO A PARTIR DA POLPA DO PIQUIÁ (*Caryocar
villosum* (Aubl.) Pers.) UTILIZANDO DIÓXIDO DE CARBONO
NO ESTADO SUPERCRÍTICO / Renato Macedo Cordeiro. —
2024.
84 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Junior
Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de
Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de
Recursos Naturais na Amazônia, Belém, 2024.

1. *Caryocar villosum* (Aubl.) Pers.. 2. dióxido de carbono
supercrítico. 3. Cinética. 4. Tocoferol. I. Título.

CDD 660.28

Dedico este trabalho a todos aqueles que de alguma forma estiveram presentes e contribuíram de forma positiva em minha jornada acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que me deu forças, coragem e ânimo para prosseguir rumo à conclusão deste curso.

À minha mãe, que sempre esteve ao meu lado, me aconselhando, e em conjunto com minha família são os grandes responsáveis pela minha educação, e por esta conquista.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia pela oportunidade.

Aos meus colegas de turma e a todos os integrantes do Laboratório de Extração Supercrítica (LABEX) pelo apoio, incentivo, ensinamentos, companheirismo e momentos de alegria.

Ao Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Junior pelas orientações e ensinamentos.

É com enorme gratidão e estima que expresso aqui o meu muito obrigado a todos àqueles que de alguma forma estiveram envolvidos neste trabalho.

Resumo da Tese apresentada ao PRODERNA/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

OBTENÇÃO DE EXTRATOS COM POTENCIAL BIOATIVO A PARTIR DA
POLPA DO PIQUIÁ (*Caryocar villosum* (Aubl.) Pers.) UTILIZANDO DIÓXIDO DE
CARBONO NO ESTADO SUPERCRÍTICO

Renato Macedo Cordeiro

Setembro/2024

Orientador: Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Junior

Área de Concentração: Uso e Transformação de Recursos Naturais

Em um contexto de crescente demanda por substâncias com propriedades benéficas para a saúde, os extratos provenientes de algumas espécies vegetais encontradas na Amazônia são uma fonte promissora de compostos bioativos. *Caryocar villosum* (Aubl.) Pers. é uma fruta nativa da região amazônica, popularmente conhecida como piquiá, considerada uma fonte de compostos bioativos. O processo de extração supercrítica da polpa do piquiá foi investigado neste trabalho com o objetivo de avaliar os parâmetros do processo, rendimento global, cinética de extração, perfil de ácidos graxos, teor de α -tocoferol, qualidade funcional e caracterização físico-química. Para isso, foi considerada a influência da temperatura de extração, pressão e densidade do solvente no rendimento da extração. A qualidade dos extratos obtidos foi avaliada em termos de perfil de ácidos graxos, índices de qualidade funcional, caracterização físico-química e teor de α -tocoferol. Foi realizado o estudo cinético da extração do piquiá com fluido supercrítico, por meio de dados experimentais e modelos matemáticos. O rendimento da extração resultou ser maior com o aumento da pressão em cada isoterma. O maior rendimento obtido foi de 62,74 %, enquanto o menor foi de 44,01%. Os modelos matemáticos cinéticos de Martinez e Barton mostraram ter um bom desempenho para correlacionar o processo de extração da polpa do piquiá. Os principais ácidos graxos observados nos extratos obtidos em todas as condições operacionais foram o oleico e o palmítico. O extrato obtido na condição operacional de 60 °C e 250 bar apresentou o maior teor de α -tocoferol comparado com as outras condições experimentais deste trabalho. Os resultados indicaram que os extratos da polpa de piquiá obtidos por meio da extração com CO₂ supercrítico apresentam-se como um produto com potencial para a

indústria devido à sua qualidade funcional.

Palavras-chave: *Caryocar villosum* (Aubl.) Pers., CO₂ supercrítico, Cinética, α -Tocoferol.

Abstract of the Thesis presented to PRODERNA/UFPA as part fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Natural Resource Engineering.

OBTAINING EXTRACTS WITH BIOACTIVE POTENTIAL FROM PIQUIÁ
(*Caryocar villosum* (Aubl.) Pers.) PULP USING CARBON DIOXIDE IN THE
SUPERCRITICAL STATE

Renato Macedo Cordeiro

Setembro/2024

Advisor: Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Junior

Area of Concentration: Use and Transformation of Natural Resources

In a context of increasing demand for substances with health-beneficial properties, extracts from certain plant species found in the Amazon are a promising source of bioactive compounds. *Caryocar villosum* (Aubl.) Pers., a native fruit of the Amazon region commonly known as piquiá, is regarded as a source of bioactive compounds. This study investigated the supercritical extraction process of piquiá pulp to evaluate the process parameters, overall yield, extraction kinetics, fatty acid profile, α -tocopherol content, functional quality, and physicochemical characterization. The influence of extraction temperature, pressure, and solvent density on the extraction yield was considered. The quality of the obtained extracts was assessed in terms of fatty acid profile, functional quality indices, physicochemical characterization, and α -tocopherol content. A kinetic study of the piquiá extraction with supercritical fluid was conducted using experimental data and mathematical models. The extraction yield was found to increase with pressure at each isotherm, with the highest yield reaching 62.74% and the lowest at 44.01%. The kinetic mathematical models of Martinez and Barton demonstrated good performance in correlating the extraction process of piquiá pulp. The primary fatty acids observed in the extracts obtained under all operational conditions were oleic and palmitic acids. The extract obtained at the operational condition of 60 °C and 250 bar exhibited the highest α -tocopherol content compared to the other experimental conditions in this study. The results indicated that the extracts from piquiá pulp obtained through supercritical CO₂ extraction present significant potential for the industry due to their functional quality.

Keywords: *Caryocar villosum* (Aubl.) Pers., Supercritical CO₂, Kinetics, α -Tocopherol.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 OBJETIVOS	20
2.1 OBJETIVO GERAL.....	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 PIQUIÁ.....	21
3.1.1 Composição nutricional	22
3.1.2 Compostos fitoquímicos	23
3.1.3 Atividades biológicas	25
3.2 EXTRAÇÃO SUPERCRTICA	27
3.2.1 Fluido Supercrítico	29
3.2.2 Processo de extração supercrítica	33
3.2.3 Curva de extração global	34
3.2.4 Modelos matemáticos	36
3.2.4.1 Modelo de Tan e Liou (1989).....	37
3.2.4.2 Modelo de Barton (1991)	39
3.2.4.3 Modelo de Esquivel et al. (1999).....	40
3.2.4.4 Modelo de Martínez et al. (2003)	40
4 METODOLOGIA	42
4.1 MATÉRIA-PRIMA	42
4.1.1 Caracterização da matéria-prima	42
4.1.1.1 Determinação da granulometria.....	42
4.1.1.2 Determinação da densidade real das partículas	43
4.1.1.3 Cálculo da densidade aparente e porosidade do leito	43
4.1.1.4 Análise da composição centesimal	43

4.2 EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA	44
4.2.1 Procedimento experimental	45
4.2.2 Determinação do rendimento global	46
4.3 ESTUDO DA CINÉTICA DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA	47
4.3.1 Determinação dos parâmetros cinéticos	47
4.3.2 Modelagem da curva de extração supercrítica	48
4.3.3 Análise estatística do ajuste dos modelos	49
4.4 PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS	49
4.5 QUALIDADE FUNCIONAL	49
4.6 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	50
4.6.1 Índice de acidez	50
4.6.2 Índice de iodo	51
4.6.3 Índice de saponificação	51
4.6.4 Índice de peróxido	52
4.6.5 Densidade e viscosidade	53
4.7 ANÁLISE DE α -TOCOFEROL POR CROMATOGRAFIA DE CONVERGÊNCIA DE ULTRA PERFORMANCE (UPC ²)	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	55
5.2 EXTRAÇÕES COM CO ₂ SUPERCRÍTICO	56
5.3 CINÉTICA DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA	58
5.4 MODELAGEM DAS CURVAS DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA	60
5.5 PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS	61
5.6 QUALIDADE FUNCIONAL	63
5.7 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	64
5.8 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE α -TOCOFOREL	65
6 CONCLUSÕES	68

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
APÊNDICE A – CROMATOGRAMAS DAS AMOSTRAS NA ANÁLISE EM CROMATOGRAFIA GASOSA (CG).....	79
APÊNDICE B – CROMATOGRAMAS DAS AMOSTRAS NA ANÁLISE DE α-TOCOFEROL POR CROMATOGRAFIA DE CONVERGÊNCIA DE ULTRA PERFORMANCE (UPC²)	81
ANEXO A – PUBLICAÇÃO DE ARTIGO CIENTÍFICO “QUALIS A1 - ENGENHARIAS III”	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Frutos do piquiá.	22
Figura 2 - Estrutura química dos principais compostos fenólicos encontrados na polpa de piquiá.	23
Figura 3 - Estrutura química dos principais carotenóides identificados na polpa de piquiá.	24
Figura 4 - Número anual de publicações sobre “extração com fluido supercrítico” de 2013 a 2023.	29
Figura 5 - Diagrama de fases de uma substância pura.	30
Figura 6 - Curva de extração separada em três períodos.	36
Figura 7 - Unidade de extração supercrítica do LABEX/FEA/UFPA.	44
Figura 8 - Representação esquemática da unidade de extração supercrítica: 1. cilindro de CO ₂ ; 2. banho de resfriamento; 3. bomba; 4. compressor; 5. forno; 6. célula extratora; 7. monitor; 8. frasco coletor; 9. medidor de vazão; 10. saída de CO ₂ ; e válvulas de controle de fluxo V1–V6.	46
Figura 9 - Viscosímetro ANTON-PAAR SVM 2001.	53
Figura 10 - Isotermas de rendimento global do extrato de piquiá em função da (a) pressão e (b) densidade.	57
Figura 11 - Isotermas de rendimento global do extrato de piquiá em função da temperatura.	58
Figura 12 - Curva de extração global da polpa do piquiá, obtido por meio da SFE.	59
Figura 13 – Curvas de extração experimental e modeladas.	61
Figura 14 - Variação do teor de α -tocoferol em função da densidade do solvente.	67
Figura 15 – Cromatograma CG do extrato de piquiá obtido por SFE a 40 °C/250 bar..	79
Figura 16 – Cromatograma CG do extrato de piquiá obtido por SFE a 40 °C/350 bar..	79
Figura 17 – Cromatograma CG do extrato de piquiá obtido por SFE a 40 °C/450 bar..	79
Figura 18 – Cromatograma CG do extrato de piquiá obtido por SFE a 50 °C/250 bar..	79
Figura 19 – Cromatograma CG do extrato de piquiá obtido por SFE a 50 °C/350 bar..	79
Figura 20 – Cromatograma CG do extrato de piquiá obtido por SFE a 50 °C/450 bar..	80
Figura 21 – Cromatograma CG do extrato de piquiá obtido por SFE a 60 °C/250 bar..	80
Figura 22 – Cromatograma CG do extrato de piquiá obtido por SFE a 60 °C/350 bar..	80
Figura 23 – Cromatograma CG do extrato de piquiá obtido por SFE a 60 °C/450 bar..	80

Figura 24 – Cromatograma UPC ² do extrato de piquiá obtido por SFE a 40 °C/250 bar.	81
Figura 25 – Cromatograma UPC ² do extrato de piquiá obtido por SFE a 40 °C/350 bar.	81
Figura 26 – Cromatograma UPC ² do extrato de piquiá obtido por SFE a 40 °C/450 bar.	81
Figura 27 – Cromatograma UPC ² do extrato de piquiá obtido por SFE a 50 °C/250 bar.	81
Figura 28 – Cromatograma UPC ² do extrato de piquiá obtido por SFE a 50 °C/350 bar.	82
Figura 29 – Cromatograma UPC ² do extrato de piquiá obtido por SFE a 50 °C/450 bar.	82
Figura 30 – Cromatograma UPC ² do extrato de piquiá obtido por SFE a 60 °C/250 bar.	82
Figura 31 – Cromatograma UPC ² do extrato de piquiá obtido por SFE a 60 °C/350 bar.	82
Figura 32 – Cromatograma UPC ² do extrato de piquiá obtido por SFE a 60 °C/450 bar.	83
Figura 33- Comprovação de publicação de artigo científico, resultante da tese, em periódico “Qualis A1 – Engenharia III”.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição nutricional da polpa do piquiá.	22
Tabela 2 - Principais fitoquímicos presentes na polpa do piquiá.	25
Tabela 3 - Atividades biológicas descritas para extratos da polpa do piquiá.	26
Tabela 4 - Valores característicos do estado gasoso, líquido e supercrítico.	31
Tabela 5 - Propriedades críticas de algumas substâncias puras.	32
Tabela 6 - Composição centesimal da polpa de piquiá.	56
Tabela 7 - Rendimento global da SFE da polpa do piquiá.	56
Tabela 8 - Parâmetros cinéticos da OEC da polpa do piquiá.	60
Tabela 9 – Parâmetros ajustáveis dos modelos de transferência de massa e o AARD. .	61
Tabela 10 - Composição de ácidos graxos do extrato de piquiá.	62
Tabela 11 – Índices de qualidade funcional dos extratos da polpa do piquiá.	63
Tabela 12 – Caracterização físico-química do extrato de piquiá obtido por SFE a 40° C/350 bar.	64
Tabela 13 - Teor de α -tocoferol dos extratos da polpa de piquiá obtidos por meio da SFE.	66

LISTA DE SÍMBOLOS E NOMENCLATURAS

AARD	Average Absolute Relative Deviation
AOCS	American Oil Chemist's Society
b	Parâmetro ajustável ao modelo de Esquível
bi	Parâmetro ajustável no modelo de Martinez (T^{-1})
CER	Índice referente à etapa de taxa constante de extração
CG	Cromatografia gasosa
<i>da</i>	Densidade aparente (ML^{-3})
dc	Diâmetro do leito (L)
DC	Índice referente ao período de extração de difusão controlada
DNA	Ácido Desoxirribonucleico
<i>dr</i>	Densidade real (ML^{-3})
F0	Massa de alimentação do leito (M)
FEA	Faculdade de Engenharia de Alimentos
FER	Índice referente à etapa taxa de extração decrescente
H	Altura do leito (L)
h	Coordenada axial (L)
kd	Coefficiente de desorção (T^{-1})
M	Massa extraída (M)
M_{CER}	Taxa de transferência de massa no período CER (M/T)
mesh	Abertura de peneira da série Tyler
MUFA	Ácidos graxos monoinsaturados
OEC	Curva de extração global

P	Pressão de Operação
PUFA	Ácidos graxos poliinsaturados
S	Área transversal de transferência de massa (L ²)
SFA	Ácidos graxos saturados
SFE	Supercritical Fluid Extraction
t	Tempo (T)
t _{CER}	Período de taxa constante de extração (T)
t _{FER}	Período de taxa decrescente de extração (T)
t _{mi}	Parâmetro ajustável no modelo de Martinez
u	Velocidade do solvente, em (LT ⁻¹);
UFA	Ácidos graxos insaturados
UFPA	Universidade Federal do Pará
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
UPC ²	UltraPerformance Convergence Chromatography
X ₀	Rendimento global (-)
YCER	Razão mássica de soluto na fase fluida na saída do extrator (M/M)
ρ	Densidade do solvente (ML ⁻³)
ρ _{sólido}	Densidade do sólido (ML ⁻³)
P _c	Pressão no ponto crítico
Q	Vazão de solvente (M/T)
T _c	Temperatura no ponto crítico
e	Variável que representa o rendimento da extração no modelo matemático de Esquivel
ε	Porosidade do leito (adimensional)

e_{lim}	Parâmetro do modelo de Esquivel que representa o rendimento em um tempo infinito de extração
y_{cal}	Valor do rendimento calculado através do modelo matemático
y_{exp}	Valor do rendimento obtido experimentalmente

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento sustentável vem ganhando destaque na agenda dos órgãos governamentais devido aos seus efeitos positivos no progresso social, ambiental e econômico. Questões envolvendo a conservação e proteção dos recursos naturais têm sido destacadas nas políticas públicas, nas pesquisas e/ou estudos ambientais e nos fóruns internacionais.

A crescente demanda por produtos naturais desenvolvidos de forma sustentável tem fomentado novas oportunidades econômicas em todo o mundo e principalmente no Brasil, onde a Amazônia se destaca por seu grande potencial neste setor.

A importante biodiversidade amazônica fornece fontes de novas matérias-primas para as indústrias de alimentos, bebidas, cosméticos e a indústria de fitomedicamentos.

O uso de frutas e plantas amazônicas vem conquistando o mercado nacional e internacional devido às pesquisas que indicam as propriedades biológicas presentes em seus extratos. Além disso, contribui para a conservação das espécies, valorizando os conhecimentos locais e possibilitando o desenvolvimento sustentável entre extrativismo rentável e a conservação de suas áreas de ocorrência natural.

Dentre as espécies encontradas na Amazônia, pode-se destacar o *Caryocar villosum* (Aubl.) Pers., popularmente conhecido como piquiá, que é utilizado com frequência pela população local, principalmente na medicina popular, na qual as cascas e frutos são utilizados para o tratamento de tumores, filariose e micoses. Além disso, o óleo de piquiá é utilizado contra infecções por dermatófitos (Magid et al., 2008; Chisté et al., 2012) e como anti-inflamatório natural para prevenir bronquite, febre, tosse, resfriados e problemas hepáticos, além de aliviar dores musculares e reumatismo (Kalhy et al., 2011; Ascari et al., 2013; Soares, 2018). O óleo extraído do fruto também é amplamente utilizado para fins culinários e pela indústria cosmética na fabricação de sabonetes (Kalhy et al., 2011). Por ter um ponto de fusão semelhante à temperatura da pele humana (37 °C), o óleo de piquiá possui um grande potencial para formulações dermatológicas (Batista et al., 2021). Estudos revelam que extratos da polpa de piquiá possuem ação antioxidante e anti-inflamatória (Chisté; Mercadante, 2012; Kalhy et al., 2011; Yamaguchi et al., 2017). Nesse sentido, o estudo de tecnologias e processos que possibilitem a obtenção do extrato do fruto do piquiá, com alta pureza e minimizando a

degradação de compostos bioativos, é de grande interesse para aprimorar o aproveitamento dessa matéria-prima.

Extratos vegetais são convencionalmente recuperados por técnicas de extração que utilizam solventes orgânicos ou extração mecânica (prensagem mecânica). No entanto, os processos de prensagem mecânica têm uma baixa eficiência de extração pelo baixo rendimento (Ahangari et al., 2021), e nos últimos anos, severas restrições têm sido propostas para reduzir o uso de solventes orgânicos em processos industriais, tendo em vista os problemas de saúde pública e ambientais a eles associados (Chemat, 2019). Portanto, técnicas de extração “verde”, como a extração com fluido supercrítico (SFE), têm sido desenvolvidas como alternativas para substituir as técnicas convencionais na obtenção de extratos de diversas matrizes vegetais (Ahangari et al., 2021; de Melo; Silvestre; Silva, 2014).

Nenhum trabalho científico foi encontrado acerca da obtenção de extratos da polpa do piquiá por meio de extração com fluido supercrítico.

Desta forma, considerando a necessidade de melhor aproveitamento dos recursos naturais da Amazônia, além da carência de trabalhos científicos a respeito do processo de extração supercrítica da polpa do piquiá utilizando CO₂ supercrítico, o objetivo deste estudo foi avaliar o efeito das condições operacionais (temperatura, pressão e densidade) no rendimento global e na composição de ácidos graxos dos extratos da polpa do piquiá obtidos por SFE, avaliando o teor de α -tocoferol, qualidade funcional e caracterização físico-química, a fim de promover a valorização da espécie no cenário industrial, mostrando o potencial do seu extrato como matéria-prima para o desenvolvimento de novos produtos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi estudar o processo de obtenção de extratos da polpa de piquiá (*Caryocar villosum* (Aubl.) Pers.) usando fluido no estado supercrítico, avaliando os parâmetros do processo, rendimento global, cinética de extração, perfil de ácidos graxos, teor de α -tocoferol, qualidade funcional e caracterização físico-química.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Determinar a composição centesimal da polpa do piquiá liofilizada;
- b) Obter extratos da polpa do piquiá via extração supercrítica em diferentes condições operacionais (temperatura, pressão e densidade do solvente);
- c) Estudar a influência das condições operacionais do processo no rendimento da extração;
- d) Realizar o estudo da cinética de extração supercrítica da polpa de piquiá;
- e) Avaliar diferentes modelos matemáticos para a descrição da curva cinética de extração;
- f) Determinar o perfil de ácidos graxos dos extratos obtidos por SFE usando CO₂ supercrítico como solvente;
- g) Realizar a caracterização físico-química do extrato obtido;
- h) Avaliar a qualidade funcional dos extratos de piquiá obtidos;
- i) Determinar o teor de α -tocoferol em função das condições operacionais de extração.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo aborda a fundamentação teórica e um levantamento sistemático de trabalhos científicos sobre o fruto da espécie *Caryocar villosum* (Aubl.) Pers., apresentando informações botânicas, aspectos relacionados a composição nutricional, os principais compostos fitoquímicos e principais atividades biológicas associadas ao fruto. São apresentados também conceitos relacionados à tecnologia de extração com fluido supercrítico.

3.1 PIQUIÁ

Caryocaraceae é uma família botânica amplamente distribuída na América Central e do Sul e compreende 25 espécies divididas em dois gêneros, sendo 16 espécies do gênero *Caryocar* e 9 espécies do gênero *Anthodiscus* (Ascari et al., 2013).

A espécie *Caryocar villosum* (Aubl.) Pers., popularmente conhecida como piquiá, é uma árvore que predomina na Amazônia, distribuído em alguns países da América do Sul, incluindo regiões do Brasil, principalmente nos estados do Norte (Amazonas, Amapá, Pará, Rondônia, Roraima), Nordeste (Maranhão) e Centro-Oeste (Mato Grosso) (Souza et al., 2023). Sua árvore pode atingir de 35 a 50 metros de altura. Além do nome popular brasileiro, também é conhecido como “pikia”, “pekea” ou “pékéya” na Guiana Francesa (Batista et al., 2021).

A floração do piquiá ocorre entre os meses de julho e novembro. A espécie não costuma frutificar todos os anos, mas quando o faz, seus frutos amadurecem entre fevereiro e maio, com uma produção média anual de 350 frutos. O fruto piquiá (Figura 1) pesa em média 280 gramas, mede de 7 a 9 cm de diâmetro e tem uma forma arredondada oblongo-globosa irregular. Seu interior apresenta a polpa que constitui 23% do total do fruto, enquanto a amêndoa equivale a 60% do total (Marx et al., 1997; Magid et al., 2006; Morais; Gutjahr, 2012).

O interesse pelo piquiá reflete em sua importância econômica para famílias ribeirinhas e populares em diversas áreas, uma vez que muitos componentes da árvore têm algum uso, que varia da culinária à construção (Morais; Gutjahr, 2012).



Figura 1- Frutos do piquiá.
Fonte: Próprio autor.

3.1.1 Composição nutricional

A polpa do piquiá é a parte comestível do fruto e tem um sabor único, muito apreciado pela culinária regional, sendo uma rica fonte de nutrientes, incluindo carboidratos, proteínas, vitaminas, minerais e ácidos graxos insaturados. A Tabela 1 apresenta a composição nutricional da polpa do piquiá descrita em trabalhos científicos publicados.

Tabela 1 - Composição nutricional da polpa do piquiá.

Constituintes (unidade)	Quantidade	Referência
Composição centesimal (%)		(Chisté; Mercadante, 2012)
Lipídios	25,5	
Carboidratos	18,0	
Proteína	3,7	
Umidade	51,7	
Cinzas	1,1	
Ácidos graxos (%)		(Tostes et al., 2019)
Oleico	43,66	
Linoleico	6,38	
Palmítico	44,63	
Palmitoleico	3,84	

Continuação Tabela 1.

Constituintes (unidade)	Quantidade	Referência
Minerais (mg/100 g)		(Berto et al., 2015)
Mn	6,84	
Zn	0,93	
Cu	1,40	
Fe	0,98	
Mg	195,89	
Na	21,46	
P	4,52	

3.1.2 Compostos fitoquímicos

O piquiá é uma fonte de diversas substâncias bioativas, como compostos fenólicos, carotenóides, flavonoides, e vitaminas C e E.

Um estudo de Barreto et al. (2009) mostrou que o piquiá foi o fruto com maior quantidade de compostos fenólicos entre 18 diferentes polpas de frutas tropicais analisadas, dentre elas o bacuri, a banana, o buruti e outras. A caracterização dos compostos fenólicos da polpa do piquiá mostrou que o ácido gálico (182,4 µg/g de polpa), seguido pelo ácido elágico ramnosídeo (107,0 µg/g polpa) e ácido elágico (104,0 µg/g polpa) (Chisté; Mercadante, 2012) são os compostos fenólicos mais abundantes na polpa do piquiá (base seca). Os principais compostos fenólicos identificados na polpa do piquiá por Almeida et al. (2012) também foram o ácido gálico, ramnosídeo de ácido elágico e o ácido elágico, correspondendo a 31%, 18% e 17% do teor total de compostos fenólicos (base seca). As estruturas químicas dos principais compostos fenólicos identificados na polpa dos frutos do piquiá são mostradas na Figura 2.

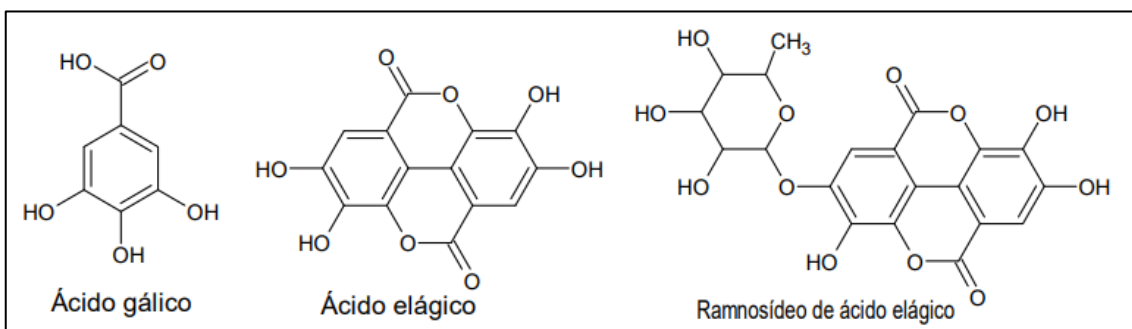


Figura 2 - Estrutura química dos principais compostos fenólicos encontrados na polpa de piquiá. Fonte: Próprio autor.

Yamaguchi et al. (2017) verificaram que os extratos da polpa de piquiá, obtidos com dois diferentes solventes (etanol e água), apresentaram maior quantidade de compostos fenólicos, em comparação com os extratos oriundos a partir de cascas e sementes do piquiá. O resultado foi semelhante para análise de flavonoides totais.

Pesquisas demonstraram a presença de carotenóides na polpa do piquiá (Chisté; de Toledo Benassi; Mercadante, 2014; Ascari; Takahashi; Boaventura, 2013; Almeida et al., 2012; Chisté; Mercadante, 2012), o que agrega valor ao fruto, tendo em vista que os carotenóides são precursores da vitamina A, possuem atividade antioxidante e estão associados à redução do câncer e risco de doenças cardiovasculares (Bender, 2005). Chisté e Mercadante (2012) relataram que os principais carotenóides identificados na polpa do piquiá foram a anteraxantina (3,4 mg/100 g de polpa), seguido por zeaxantina (2,9 mg/100 g de polpa) (base seca). A anteraxantina e a zeaxantina também foram os principais carotenóides identificados na polpa do piquiá por Almeida et al. (2012), correspondendo a 27 e 19% (base seca) do teor total de carotenóides, respectivamente. A Figura 3 apresenta a estrutura química dos principais carotenóides identificados na polpa de piquiá.

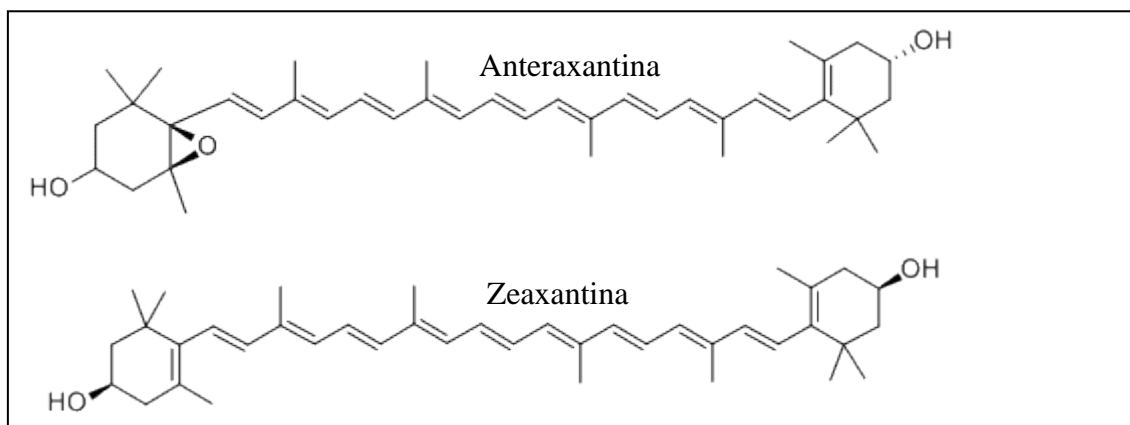


Figura 3 - Estrutura química dos principais carotenóides identificados na polpa de piquiá.
Fonte: <https://www.chemicalbook.com/>

Em relação ao teor de vitaminas, foram relatados a presença das vitaminas C e E na polpa do piquiá. De acordo com Barreto et al. (2009) a polpa do piquiá apresentou teor de vitamina C (ácido ascórbico) de 5,9 mg/100 g (base úmida). A pesquisa conduzida por Almeida et al. (2012) indicou que a polpa contém 1,2 mg de tocoferóis/100 g de polpa (base seca), com α -tocoferol representando 100%.

A Tabela 2 apresenta de forma resumida os principais constituintes fitoquímicos da polpa de piquiá descritos em trabalhos científicos.

Tabela 2 - Principais fitoquímicos presentes na polpa do piquiá.

Fitoquímicos	Compostos majoritários	Referência
Carotenóides	Anteraxantina e Zeaxantina	Almeida et al. (2012) Chiste e Mercadante (2012)
Compostos fenólicos	Ácido gálico, Ácido elágico ramnosídeo e Ácido elágico	Chiste e Mercadante (2012) Almeida et al. (2012) Yamaguchi et al. (2017)
Vitamina C		Barreto, Benassi e Mercadante (2009)
Vitamina E	α -tocoferol	Almeida et al. (2012)

3.1.3 Atividades biológicas

O piquiá possui diversas atividades biológicas devido à presença de compostos bioativos em seu fruto.

Yamaguchi et al. (2017) estudou a atividade antioxidante do piquiá utilizando os métodos DPPH e ABTS. Neste estudo, os extratos da casca, polpa e sementes também foram avaliados quanto ao potencial antioxidante em ensaio baseado em células. Os extratos foram testados em concentração única de $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ e apresentaram atividade antioxidante de $70,69 \pm 2,77\%$ (semente), $79,89 \pm 6,50\%$ (casca) e $79,48 \pm 8,6\%$ (polpa). Neste trabalho foi observado também que o extrato hidroetanólico apresentou maior atividade antioxidante quando comparado com aqueles do extrato etanólico. Os autores deste trabalho deduziram que o principal responsável pela capacidade antioxidante do extrato de polpa de piquiá são os compostos fenólicos, principalmente ácido gálico e elágico. Nas pesquisas realizadas por Chisté et al. (2012) e Barreto et al. (2009) também foi possível identificar a capacidade antioxidante da polpa da fruta, evidenciando o potencial desta de agir como eliminadora de radicais livres. Os radicais livres podem causar desequilíbrio biológico, como câncer, envelhecimento da pele, catarata, artrite reumatóide, doenças cardiovasculares e neurodegenerativas. (Pham-Huy; He; Pham-Huy, 2008).

O óleo da polpa de piquiá foi relacionado à atividade anti-inflamatória tópica por meio de estudos realizados em camundongos usando modelo de granuloma, edema de pata induzido por carragenina e ensaio de permeabilidade vascular (Kalhy et al., 2011). Neste estudo, o tratamento com uma dose tópica de 531 mg/kg de óleo de piquiá desencadeou efeito anti-inflamatório em ratos e Kalhy et al. (2011) concluíram que os ésteres de ácidos graxos identificados no óleo fixo de piquiá estão relacionados à atividade anti-inflamatória detectada, pois compostos com esta característica são capazes de modular respostas inflamatórias agudas e crônicas. Em outros estudos conduzidos por Yamaguchi et al. (2017) também foi verificada a atividade anti-inflamatória do extrato da polpa do piquiá.

Almeida et al. (2012) investigaram a genotoxicidade *in vivo* da polpa de piquiá e sua potencial antigenotoxicidade em danos ao DNA de ratos Wistar induzidos pela doxorrubicina (DXR) por ensaio cometa e teste de micronúcleo. O estudo demonstrou ausência de efeitos citotóxicos e genotóxicos da polpa de piquiá em todas as doses testadas. Além disso, foi observado que a polpa inibiu a genotoxicidade induzida pelo DXR.

Yamaguchi et al. (2017) verificaram que os extratos do piquiá apresentam baixa citotoxicidade, sugerindo que os compostos não possuem atividade hemolítica e não causam danos às membranas celulares. O baixo potencial tóxico observado é de grande importância para o desenvolvimento de produtos biotecnológicos.

A Tabela 3 apresenta as principais atividades biológicas, do extrato da polpa do piquiá, descritas em pesquisas científicas.

Tabela 3 - Atividades biológicas descritas para extratos da polpa do piquiá.

Atividade Biológica	Substância associada	Referência
Antioxidante	Ácidos gálico e elágico (fenólicos)	Yamaguchi et al. (2017) Chisté et al. (2012) Barreto et al. (2009)
Anti-inflamatória	ácidos graxos e seus ésteres metílicos	Yamaguchi et al. (2017) Kalhy et al. (2011)
Antigenotóxica	compostos fenólicos e carotenóides	Almeida et al. (2012)
Citotóxico		Almeida et al. (2012) Yamaguchi et al. (2017)

O piquiá possui um conjunto de atividades biológicas que o tornam um ingrediente alimentar potencialmente valioso para a saúde. No entanto, mais pesquisas são necessárias para entender completamente os mecanismos subjacentes a essas atividades e suas potenciais aplicações terapêuticas.

3.2 EXTRAÇÃO SUPERCRTICA

A extração com fluido supercrítico (SFE) surgiu como uma técnica promissora em resposta às limitações das técnicas convencionais de extração, oferecendo diversas vantagens operacionais em relação aos métodos tradicionais com o objetivo de separar e obter extratos de forma mais limpa, robusta e eficiente.

A utilização de solventes orgânicos para obtenção de extratos de plantas, além das dificuldades associadas com a restrição dos solventes a serem utilizados pela indústria de processamento de alimentos, tem a desvantagem da transformação oxidativa durante a remoção do solvente (Carvalho et al., 2005). Solventes orgânicos são geralmente tóxicos, inflamáveis, caros em alguns casos e poluentes ambientais. Além disso, deixam resíduos químicos após o processo de extração (Ahangari et al., 2021). Na maioria das situações, tanto para fins sensoriais, quanto farmacológicos, o solvente residual pode ser indesejável devido à sua toxicidade, à sua capacidade reagente ou mesmo pela interferência no sabor e aroma do extrato obtido.

A extração com fluido supercrítico pode ser considerada uma tecnologia segura, sustentável e ecologicamente correta, sendo considerada um processo “verde” porque dispensa o uso de substâncias químicas com impactos ambientais drásticos e tem recebido cada vez mais atenção pelo fato de ser eficiente, não exigir um longo tempo de extração e evita o consumo de quantidades elevadas de solventes orgânicos, que são muitas vezes caros e potencialmente prejudiciais (Sharif et al., 2014; Cavalcanti; Meireles, 2012). Uma das principais vantagens da SFE é a possibilidade de fácil separação do solvente supercrítico após o processo de extração, apenas pelo ajuste de pressão e/ou temperatura, podendo o mesmo ser continuamente reciclado. Isto elimina uma das etapas mais dispendiosas dos processos de extração que é a separação entre produto extraído e solvente orgânico utilizado no processo.

Outras vantagens da SFE em relação a outras técnicas de separação são: compostos termicamente sensíveis podem ser separados em baixas temperaturas; o calor

utilizado é muito menor do que num processo de destilação; a extração é rápida, devido à baixa viscosidade do solvente, alta difusividade e poder de solvatação (Machado et al., 2013).

Durante o processo de SFE a degradação térmica e a decomposição de compostos lábeis são evitadas, devido à possibilidade da operação ser realizada em temperatura reduzida, enquanto a ausência de luz e oxigênio evita reações de oxidação. Este último ponto é de especial interesse para a extração de antioxidantes, garantindo a conservação de suas propriedades biológicas. Os materiais processados com fluido supercrítico não requerem estágios de esterilização separados, uma vez que bactérias Gram-positivas e Gram-negativas podem ser inativadas em temperaturas amenas, pois o gradiente de alta pressão durante a extração pode produzir extratos livres de microrganismos vivos e seus esporos, com uma vida útil mais longa do que os extratos de solvente padrão, o que torna um processo promissor para aplicação em alimentos (Díaz-Reinoso et al., 2006). Além disso, a SFE é reconhecida como um procedimento propício para aplicações na área farmacêutica, em alimentos, e cosmética, pois proporciona maior seletividade, menores tempos de extração e dispensa o uso de solventes orgânicos tóxicos (Machado et al., 2013; Ahangari et al., 2021).

A SFE é baseada nas propriedades de solvatação do fluido supercrítico, que pode ser obtida empregando pressão e temperatura acima do ponto crítico de um composto, mistura ou elemento. A SFE depende de algumas características intrínsecas sintonizáveis do fluido supercrítico, como temperatura, pressão e algumas extrínsecas, como as características da matriz da amostra, interação com analitos alvo e fatores ambientais (Sharif et al., 2014; Cavalcanti; Meireles, 2012).

Através do controle adequado dos parâmetros da SFE, a capacidade de extração do fluido supercrítico também pode ser modificada, o que permite que este processo possua diversos campos de atuação, desde alimentos, energia, indústria farmacêutica, meio ambiente, têxtil, petroquímica, polímeros, pesquisas com pesticidas, entre outras (Brunner, 2010; de Melo; Silvestre; Silva, 2014; Machado et al., 2013; Zhou et al., 2021; Arumugham et al., 2021; Deng et al., 2020).

Nos últimos anos tem crescido as pesquisas sobre extração com fluido supercrítico. De 2013 a 2023, com base na pesquisa do termo-chave “supercritical fluid extraction” no banco de dados Scopus (em 02 de maio de 2024), limitando os resultados para artigo, review, livro e capítulo de livro, 10.207 (dez mil duzentos e sete) publicações de pesquisa foram relatadas. O interesse e a importância dada à SFE nos últimos anos podem ser confirmados através do aumento do número de publicações científicas, conforme mostra a Figura 4.

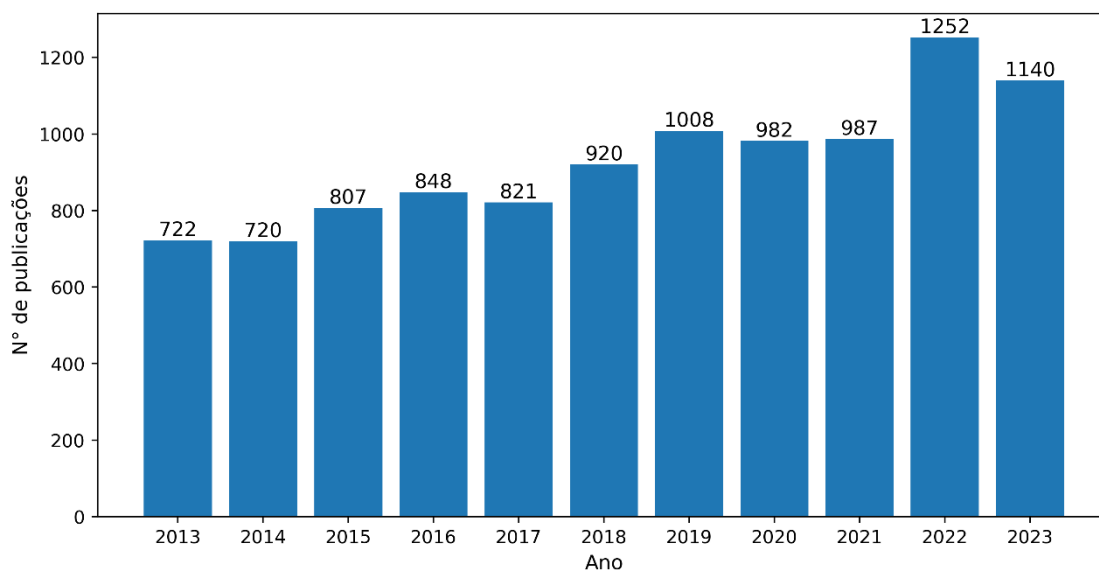


Figura 4 - Número anual de publicações sobre “extração com fluido supercrítico” de 2013 a 2023.

Fonte: Dados obtidos da Scopus em 02 de maio de 2024.

3.2.1 Fluido Supercrítico

A curva definida pelos limites gás-líquido, denominada de pressão de vapor, termina em um ponto, isto é, no ponto crítico. Na Figura 5 tem-se a representação gráfica de todos os estados de equilíbrio possíveis para uma substância pura, na qual o ponto crítico é representado pelas letras CP. As coordenadas que o definem são chamadas de temperatura crítica (T_c) e pressão crítica (P_c).

A T_c é definida como a maior temperatura na qual um gás pode ser convertido em líquido com o aumento da pressão e a P_c é a mais alta pressão em que um líquido pode ser convertido em gás, por meio do aumento da temperatura.

Uma substância pura é considerada em estado supercrítico se sua temperatura e sua pressão forem superiores aos valores da temperatura crítica (T_c) e pressão crítica (P_c),

respectivamente, no qual não existe mais distinção entre as fases líquida e gasosa, ou seja, o sistema apresenta uma condição homogênea de fases.

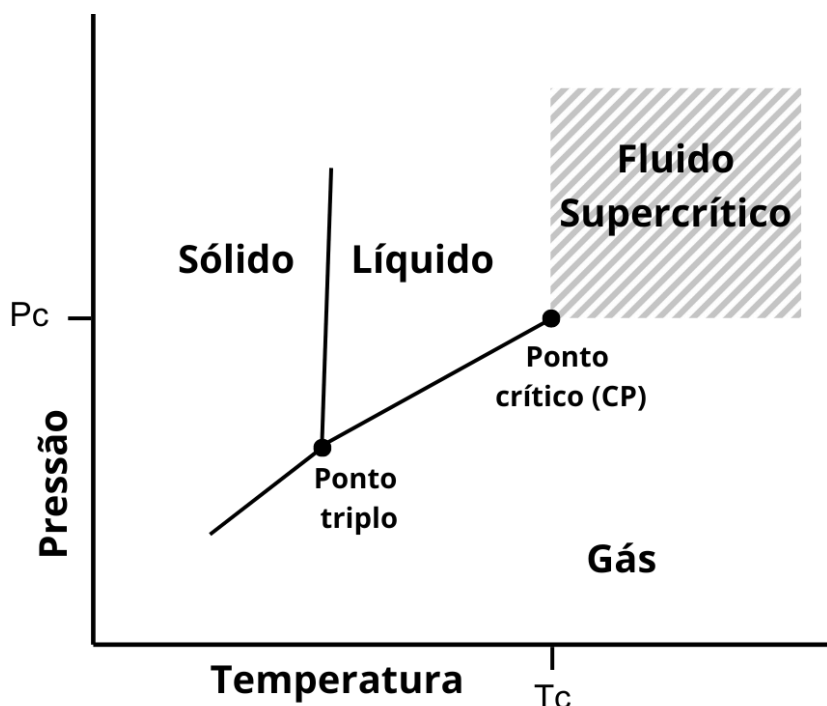


Figura 5 - Diagrama de fases de uma substância pura.
Fonte: Adaptado de Brunner (2005).

Os solventes em estado supercrítico apresentam propriedades físico-químicas intermediárias, semelhantes às do líquido e do gás, o que aumenta o poder de extração do solvente. A alta densidade destes fluidos confere-lhes um elevado poder de solvatação, enquanto os seus elevados valores de difusão e baixos valores de viscosidade proporcionam um desejado poder de penetração na matriz sólida (Machado et al., 2013; Brunner, 1994).

Na Tabela 4 é apresentada a comparação de valores característicos de propriedades do estado gasoso, líquido e supercrítico. No estado supercrítico, as densidades são semelhantes às dos líquidos, enquanto a viscosidade é próxima da dos gases e a difusividade é cerca de duas ordens de grandeza maior do que nos líquidos típicos e menor que dos gases.

Tabela 4 - Valores característicos do estado gasoso, líquido e supercrítico.

Estado do fluido	Densidade (g/cm ³)	Difusividade (cm ² /s)	Viscosidade (g/cm/s)
Gás	$(0,6-2,0) \times 10^{-3}$	0,1-0,4	$(0,6-2,0) \times 10^{-4}$
P = 1 atm, T = 15-30 °C			
Líquido	0,6-1,6	$(0,2-2,0) \times 10^{-5}$	$(0,2-3,0) \times 10^{-2}$
P = 1 atm, T = 15-30 °C			
Fluido supercrítico			
P = P _c ; T ≈ T _c	0,2-0,5	$0,7 \times 10^{-3}$	$(1-3) \times 10^{-4}$
P = 4 P _c ; T ≈ T _c	0,4-0,9	$0,2 \times 10^{-3}$	$(3-9) \times 10^{-4}$

Fonte: Brunner (2005).

Propriedades importantes do fluido supercrítico são suas tensões superficiais muito baixas, densidade facilmente ajustado para necessidade do processo (com mudanças na temperatura/pressão), baixas viscosidades e elevados coeficientes de difusão (Martinez, 2007).

Um maior grau de liberdade pode ser obtido na extração por SFE do que pelos métodos convencionais, o que significa que o número de propriedades ajustáveis é maior em SFE. Assim, as propriedades ajustáveis tornam este processo seletivo e específico em comparação com os métodos convencionais de extração. Os principais parâmetros de ajuste da SFE que podem influenciar no rendimento e seletividade da extração são: escolha do solvente; temperatura; pressão; tempo de extração; taxa de fluxo de solvente (vazão); granulometria da matéria-prima; uso de modificador ou cossolventes (Arumugham et al., 2021; Sharif et al., 2014; Cavalcanti; Meireles, 2012).

Dióxido de carbono, água, etano, propano, butano e etanol são exemplos de fluidos que têm sido utilizados em seus estados sub e supercríticos para extração (Ahangari et al., 2021; Cavalcanti; Meireles, 2012).

A Tabela 5 apresenta as propriedades críticas de algumas substâncias que podem ser utilizadas como solvente na extração com fluido supercrítico.

Tabela 5 - Propriedades críticas de algumas substâncias puras.

Fluido	Propriedades críticas		
	Pressão (MPa)	Temperatura (°C)	Densidade (g/cm ³)
CO ₂	7,38	31,1	0,468
Etano	4,88	32,2	0,203
Etileno	5,04	9,3	0,200
Propano	4,25	96,7	0,220
Propileno	4,62	91,9	0,230
Benzeno	4,89	289,0	0,302
Tolueno	4,11	318,6	0,290
Clorotrifluorometano	3,92	28,9	0,580
Triclorofluorometano	4,41	196,6	0,554
Óxido nitroso	7,10	36,5	0,457
Amônia	11,28	132,5	0,240
Água	22,05	374,2	0,272

Fonte: Adaptado de Cavalcanti e Meireles (2012).

Vários solventes são usados em SFE. Na verdade, qualquer solvente pode ser usado como solvente supercrítico, entretanto, a viabilidade técnica (propriedades críticas), toxicidade, custo e poder de solvatação determinam o solvente mais adequado para uma aplicação específica (Pereira; Meireles, 2010). O dióxido de carbono é o fluido supercrítico utilizado como solvente com maior frequência porque é seguro, não tóxico, possui uma baixa temperatura crítica (o que permite a preservação de compostos termossensíveis durante o processo de extração) e geralmente disponível a um custo razoável. No entanto, outros solventes foram investigados como solventes para SFE, tais como propano, etano, hexano, pentano e butano (Knez et al., 2019).

As substâncias extraídas por SFE com CO₂ supercrítico são apolares e de baixa polaridade como, por exemplo, óleos essenciais e ceras na extração a partir de folhas e flores e óleos e gorduras vegetais na extração a partir de sementes (Sovová, 2012).

De acordo com Pereira e Meireles (2010) o CO₂ apresenta as seguintes vantagens como solvente na SFE:

- a) Temperatura crítica de 31 °C: as extrações podem ser conduzidas a uma temperatura suficientemente baixa para não alterar propriedades físicas e químicas dos extratos;

- b) Pressão crítica de 72,9 bar: é fácil de obter e trabalhar em um processo de produção industrial com baixo custo de compressão;
- c) Inerte: Não oferece riscos de reações secundárias, como oxidações, reduções, hidrólises e degradações químicas;
- d) Seguro: O dióxido de carbono é um material inofensivo, não explosivo, não poluente, e não tóxico;
- e) A polaridade do CO₂ está próxima àquela do pentano e do hexano, solventes apolares comumente usados em extrações tradicionais por solventes;
- f) Versátil: Os parâmetros de extração do CO₂ supercrítico podem ser modificados facilmente pela adição de pequenas quantidades de outros produtos, chamados de cossolventes, polares ou apolares, como a água e o etanol, e também pela seleção das condições de temperatura e pressão específicas. Essas opções adicionam flexibilidade e permitem a adequação de condições de extração para as necessidades específicas dos produtos a serem extraídos e ao produto final desejado.

3.2.2 Processo de extração supercrítica

O processo de SFE é utilizado para extração em duas situações: (1) extração de compostos de interesse, como bioativos, corantes e outras biomoléculas ou (2) remoção de compostos indesejáveis, como poluentes orgânicos, toxinas e pesticidas. Em ambos os casos, o substrato sólido pode ser tratado como uma matriz celulósica geralmente inerte ao solvente e ao soluto ou à mistura de solutos que formará o extrato (Rodrigues et al. 2002; Pereira; Meireles, 2010).

Durante o processo de extração de matrizes sólidas com fluido supercrítico é utilizado um extrator em leito fixo, onde o leito é formado pela matriz vegetal. O processo consiste em duas etapas: a extração e a separação do extrato do solvente.

No momento da extração o solvente supercrítico escoar através de um leito fixo, constituído de partículas sólidas e dissolve os componentes solúveis. O esgotamento do soluto ocorre na direção do escoamento, enquanto a massa de extrato na fase fluida aumenta na mesma direção. O solvente, alimentado no extrator, atravessa uniformemente o leito fixo e carrega consigo o soluto. A mistura soluto e solvente deixa o extrator e, através da despressurização, ocorre a separação do extrato do solvente (Brunner, 1994).

Os fatores determinantes do processo de extração são o poder de solubilização e seletividade do solvente com relação aos componentes de interesse, e a capacidade de difusão destes no fluido. Outro fator determinante do processo é a distribuição das substâncias extraíveis no substrato sólido. As substâncias podem estar adsorvidas no material inerte, dentro dos poros ou nas células da matéria-prima. Cada uma destas diferentes distribuições tem alguma influência sobre o curso da extração. Além disso, o material sólido pode consistir de partículas de diferentes tamanhos e formas, originando uma matéria-prima heterogênea (Brunner, 1994).

No substrato sólido, o soluto está localizado no interior das células ou em estruturas específicas que podem ser quebradas, ou não, por um tipo específico de pré-tratamento; geralmente, são utilizadas moagem e desidratação. Diferentes estruturas de substrato sólido têm sido utilizadas, desde folhas até casca ou madeira. Para todos eles, a resistência à transferência de massa deve ser evitada ou reduzida para aumentar a taxa de extração. O fenômeno de extração pode ser descrito da seguinte forma: (1) o substrato sólido absorve o solvente supercrítico, promovendo a dilatação das estruturas celulares. Esta etapa facilita o fluxo do solvente diminuindo a resistência à transferência de massa; (2) simultaneamente, os compostos solúveis são dissolvidos pelo solvente; (3) os compostos dissolvidos são transferidos por difusão para a superfície do sólido; e (4) os compostos são transportados pelo solvente e depois removidos do extrator (Pereira; Meireles, 2010).

Segundo Brunner (1994) a resistência à transferência de massa no interior das partículas sólidas muitas vezes é dominante no processo. Para reduzi-la e, conseqüentemente, aumentar o rendimento de extração, o tamanho das partículas é reduzido para aumentar a área de contato sólido/solvente e diminuir a distância que o soluto deve percorrer no interior da partícula porosa. A redução da granulometria do sólido não pode ser realizada indefinidamente, pois partículas muito pequenas podem formar aglomerados e interromper a passagem do solvente pelo leito.

3.2.3 Curva de extração global

Em um processo industrial, além do poder de solvatação do solvente, o tempo de processo é geralmente uma das questões-chave para a escolha de um processo específico. Diante disso, o conhecimento das condições ótimas envolve o estudo do rendimento

global e/ou solubilidade e parâmetros cinéticos. Além disso, esta informação constitui uma base para estimar o custo de produção.

A cinética da extração com fluido supercrítico pode ser representada pela curva de extração global (OEC).

As curvas de extração global da SFE são determinadas pela massa de extrato ou pelo rendimento em função do tempo ou da massa de solvente utilizada (Brunner, 1994). O estudo da curva de extração global permite a determinação dos parâmetros de processo como: tempo total de extração, caracterização das diferentes etapas da extração que serão posteriormente empregadas para a determinação do rendimento global de extração, determinação da solubilidade e modelagem da transferência de massa do sistema. De acordo com Pereira e Meireles (2010), as curvas de extração podem ser determinadas conforme a seguinte equação:

$$m_{total} = Q \int_0^t Y(H, t) dt \quad (1)$$

Onde:

m_{total} é a massa do extrato;

Q é a vazão do solvente supercrítico;

$Y(H, t)$ é a razão entre a massa do soluto e a massa do solvente em um determinado momento (t) no extrator ou na saída do leito (H).

A curva de extração global pode ser dividida em três etapas (Figura 6), controlados por diferentes mecanismos de transferência de massa (Mezzomo et al., 2009; Cavalcanti; Meireles, 2012):

- a) No primeiro período é predominantemente extraído o soluto de fácil acesso, que se encontra na superfície externa das partículas. Neste período, a taxa de extração é constante (CER) e a convecção é o mecanismo de transferência de massa dominante;
- b) No segundo período ocorre a taxa de extração decrescente (FER), nesta etapa as falhas do soluto na camada externa da superfície da matriz aparecem e então se inicia o mecanismo de difusão, fenômeno que atua combinado com a convecção;

c) No último período, ocorre o período de difusão controlada (DC), onde a camada de soluto na superfície externa praticamente desapareceu e a transferência de massa ocorre principalmente por difusão do interior das partículas da matriz sólida. A taxa de extração é praticamente nula e comporta-se quase que linearmente.

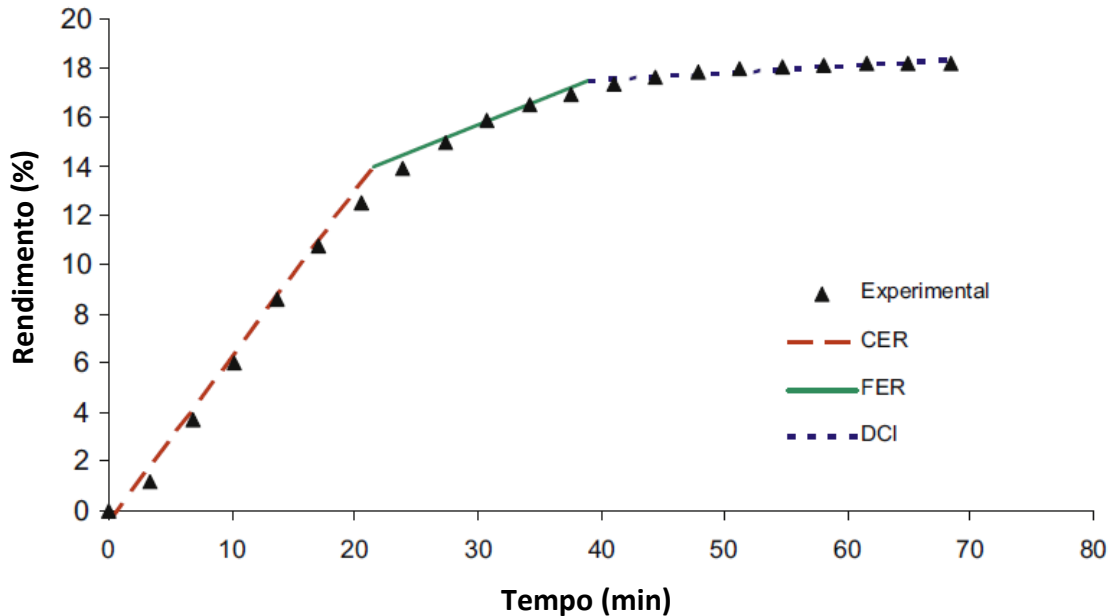


Figura 6 - Curva de extração separada em três períodos.

Fonte: Adaptado de Cavalcanti e Meireles (2012).

Vários autores demonstraram que durante o período CER, é obtido aproximadamente 50–90% da quantidade total de extrato (Pereira; Meireles, 2010). Portanto, para muitas aplicações, a extração pode ser encerrada logo após o período CER, exceto nos casos em que um composto específico não é muito solúvel no solvente ou está localizado em estruturas celulares de difícil acesso ao solvente. Os parâmetros de processo do período CER que podem ser estimados a partir do OEC são: (1) a taxa de extração para o período CER (M_{CER}); (2) o intervalo de tempo do período CER (t_{CER}); (3) o rendimento do período CER (R_{CER}); e (4) a proporção em massa de soluto na fase supercrítica na saída do extrator (Y_{CER}).

3.2.4 Modelos matemáticos

De acordo com Martínez et al. (2003), a modelagem matemática e a análise das curvas de extração global permitem a determinação de parâmetros do processo de extração supercrítica, como as dimensões requeridas para a coluna de extração, a vazão

de solvente necessária para a obtenção da taxa de extração desejada, o tamanho das partículas de sólidos e possivelmente a predição da viabilidade do processo de SFE em escala industrial, a partir de simulações das curvas de extração.

Os modelos matemáticos permitem também generalizar os resultados experimentais, que posteriormente poderão ser aplicados a novas condições de trabalho.

De acordo com Pereira e Meireles (2010), para o projeto do processo e do aumento de escala, são essenciais o conhecimento da taxa de transferência de massa e das limitações termodinâmicas (solubilidade e seletividade). As equações que descrevem o processo de transferência de massa na SFE foram determinadas por balanços de massa em ambas as fases: fluida e sólida. O mecanismo físico de transferência de massa pode ser explicado pela morfologia da matriz do substrato, distribuição do soluto na matriz, composição da mistura de solutos e poder de solvatação do fluido supercrítico. Além disso, existem muitos modelos propostos na literatura que são modelos empíricos simples ajustados a dados experimentais. Infelizmente, nestes casos, os parâmetros do modelo podem não ter significado físico.

Na literatura científica existem diversos modelos matemáticos que foram propostos para descrever o comportamento das curvas cinéticas experimentais de extração com fluido supercrítico. Nas subseções seguintes estão apresentados alguns destes modelos.

3.2.4.1 Modelo de Tan e Liou (1989)

Este modelo descreve a transferência de massa interfacial como uma cinética de primeira ordem. A extração é considerada pelos autores como um processo dominado pela dessorção de analitos. A difusão não influencia a cinética de extração. O balanço de massa deste modelo é descrito pelas seguintes equações:

$$\varepsilon\rho \frac{\partial Y}{\partial t} + u\rho \frac{\partial Y}{\partial h} = -(1 - \varepsilon)\rho_s \frac{\partial X}{\partial t} \quad (2)$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = -K_d X \quad (3)$$

A equação (2) descreve o balanço de massa na fase fluida e a equação (3) é usada para a fase sólida. Para resolução destas equações as condições iniciais e de contorno são as seguintes:

$$Y(h, t = 0) = 0$$

$$Y(h = 0, t) = 0$$

$$X(h, t = 0) = X_0$$

Utilizando as condições de contorno para resolver as equações (2 e 3) obtém-se a equação que representa a razão mássica do extrato no solvente na saída do extrator, em função do tempo do processo:

$$Y(h = H, t) = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} X_0 \frac{\rho_s}{\rho} \left[\exp\left(\frac{K_d \varepsilon H}{u}\right) - 1 \right] \exp(-K_d t) \quad (4)$$

Resolvendo a integral:

$$m(h = H, t) = \int_0^t Y(h = H, t) Q_{CO_2} dt \quad (5)$$

obtém-se a equação que representa a massa de extrato na saída do extrator em função do tempo do processo, dada por:

$$m(h = H, t) = \frac{A}{K_d} [1 - \exp(K_d B)] [\exp(-K_d t) - 1] \quad (6)$$

Onde:

$$A = Q_{CO_2} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} X_0 \frac{\rho_s}{\rho} \quad (7)$$

$$B = \frac{\varepsilon H}{u} = \frac{\varepsilon H S \rho}{Q_{CO_2}} \quad (8)$$

Sendo:

H = Altura do leito (L);

S = Superfície de transferência de massa (L²).

$\rho_{sólido}$ = Densidade do sólido (ML⁻³)

ρ = Densidade do solvente (ML⁻³);

u = Velocidade do solvente, em (LT⁻¹);

X₀ = Rendimento global (-);

t = Tempo de extração (T);

m = Massa extraída (M);

k_d = Constante de desorção (T^{-1}).

3.2.4.2 Modelo de Barton (1991)

Nguyen, Barton e Spencer (1991) propuseram o processo de extração com fluido supercrítico de oleoresina de baunilha como uma reação química de primeira ordem. Portanto, levou-se em consideração que a taxa de extração deve ser proporcional à concentração de extrato restante na matéria-prima, C_s , expressa em g/L de matéria-prima. Ou seja:

$$\frac{dC_s}{dt} = -kC_s \quad (9)$$

$$k = \frac{SD}{Vd} \quad (10)$$

Na Equação (9), k é uma constante de extração e pode ser expresso a partir da difusividade e dimensões de partícula pela Equação (10) (Huang et al., 2011).

Onde S/V é a razão da superfície pelo volume das partículas e pode ser calculada aproximadamente conforme a relação abaixo:

$$\frac{S}{V} = \frac{6(1 - \varepsilon)}{dp} \quad (11)$$

Na qual, d é o comprimento do caminho de difusão de soluto, aproximado pelo raio da partícula (m) e D é o coeficiente de difusão de soluto (m^2/s). Considerando C_{s0} como a concentração inicial no tempo $t=0$, integrando a Equação (9), obtém-se o modelo de Barton:

$$C_s = C_{s0} \exp(-kt) \quad (12)$$

Desta maneira, o rendimento global da extração pode ser expresso como na equação (13):

$$y = y_0[1 - \exp(-kt)] \quad (13)$$

Onde:

y = Rendimento da extração;

y_0 = Concentração inicial de extrato presente na matéria-prima antes da extração;

k = Parâmetro ajustável do modelo;

t = tempo.

3.2.4.3 Modelo de Esquivel et al. (1999)

Esquivel et al. (1999) avaliaram um modelo matemático empírico baseado na equação da cinética de crescimento microbiano para a simulação das curvas de extração de casca de azeitonas. Esse modelo tem a curva de extração descrita pela equação (14).

$$e = e_{lim} \left(\frac{t}{t + b} \right) \quad (14)$$

Onde:

e = rendimento da extração;

e_{lim} = rendimento em um tempo infinito de extração;

t = tempo;

b = parâmetro ajustável.

O parâmetro e_{lim} deve presumivelmente depender apenas do material a ser extraído, uma vez que é igual ao teor de óleo inicial deste material. Em termos do modelo a razão " e_{lim}/b " é a inclinação inicial da curva de extração (Esquivel et al., 1999).

3.2.4.4 Modelo de Martínez et al. (2003)

O modelo de Martínez et al. (2003) trata de sistemas multicomponentes, considerando que o extrato é um pseudocomponente, uma mistura de substâncias ou grupos de componentes com estrutura química similar. Fundamenta-se no balanço de massa no leito de extração, considerando um leito cilíndrico. A temperatura e a pressão são mantidas constantes no decorrer da extração e a matéria-prima está distribuída uniformemente ao longo do leito. Este modelo foi aplicado para descrever os resultados experimentais do extrato de gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe).

A curva de extração é dada conforme a equação (15):

$$m = \frac{X_0 F_0}{\exp(b_i t_{mi})} \left\{ \frac{1 + \exp(b_i t_{mi})}{1 + \exp[b_i(t_{mi} - t)]} - 1 \right\} \quad (15)$$

Em que:

X_0 = Rendimento global;

F_0 = Massa de alimentação do leite;

b_i = Parâmetro ajustável do modelo;

t_{mi} = Parâmetro ajustável do modelo.

4 METODOLOGIA

Neste capítulo são descritas as etapas e metodologias de procedimentos e análises experimentais que foram realizadas neste trabalho, desde a obtenção, processamento e caracterização da matéria-prima até a análise dos extratos obtidos por meio da extração com fluido supercrítico.

4.1 MATÉRIA-PRIMA

Os frutos de piquiá foram coletados no município de Bujaru, Pará, Brasil (1°38'26.1"S, 48°01'38.8"W). Em seguida, o material foi transportado para o Laboratório de Extração da Universidade Federal do Pará (LABEX), onde foram realizados a higienização e o despulpamento manual. A polpa foi congelada em um ultracongelador a -80 °C por 24 h. A desidratação foi realizada em liofilizador (Alpha, 2-4 LD Plus, Alemanha) por 72 h. O material seco foi triturado em um moinho (Marconi, modelo MA048, Brasil), utilizando tela 10 mesh, e armazenado dentro de um refrigerador (5 °C) em um pacote de polietileno transparente, sob vácuo.

4.1.1 Caracterização da matéria-prima

Após a higienização e processamento da polpa do piquiá, a matéria-prima foi caracterizada com relação à granulometria das partículas, densidade real, densidade aparente, porosidade do leito, teor de umidade, lipídeos, cinzas e carboidratos.

4.1.1.1 Determinação da granulometria

O material moído foi peneirado em peneiras da série padrão Tyler de tamanhos 16 - 48 mesh, usando agitador de peneiras magnético (BERTEL N° 1713, Brasil). A quantidade de massa retida em cada peneira foi pesada em uma balança semi-analítica. As partículas trituradas foram acondicionadas em sacos plásticos e armazenadas sob refrigeração. O diâmetro médio geométrico das partículas foi determinado de acordo com o método recomendado pela ASAE (1998) utilizando a equação (16).

$$d_{mg} = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (w_i \log \bar{d}_i)}{\sum_{i=1}^n w} \right] \quad (16)$$

Onde: $\bar{d}_i = (d_i \cdot d_{i+1})^{0,5}$

d_{mg} : diâmetro médio geométrico das partículas (mm);

d_i : abertura nominal da i-ésima peneira (mm);

d_{i+1} : abertura nominal da peneira maior que a i-ésima peneira (mm);

w_i : massa do material retida na i-ésima peneira.

4.1.1.2 Determinação da densidade real das partículas

A densidade real (ρ_r) foi determinada pela Central Analítica do Instituto de Química da Unicamp, utilizando picnômetro de gás hélio (Picnômetro automático Quantachrome Ultrapyc 1200e, EUA).

4.1.1.3 Cálculo da densidade aparente e porosidade do leito

A densidade aparente (ρ_a) é a relação entre a massa de amostra e o volume do leito. A densidade aparente foi determinada a partir da equação (17).

$$\rho_a = \text{massa da amostra} / \text{volume do leito} \quad (17)$$

A porosidade (ε) do leito foi determinada através da equação (18) que relaciona a densidade real e a densidade aparente. Tal parâmetro é necessário para a modelagem do processo de extração supercrítica.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_r} \quad (18)$$

4.1.1.4 Análise da composição centesimal

A composição centesimal da polpa de piquiá liofilizada foi determinada pela análise dos teores de umidade, cinzas, lipídios, proteínas e carboidratos, de acordo com os métodos descritos pelo Instituto Adolpho Lutz (2008). O teor de umidade foi determinado por secagem da amostra em estufa a 105 °C, até peso constante. A porcentagem de cinzas foi determinada pela incineração das amostras em mufla (QUIMIS, modelo Q 310-25) aquecida a 550 °C. O teor de lipídios foi determinado manuseando aparelho de Soxhlet (TECNAL, modelo TE-044), utilizando-se éter de petróleo como solvente. O teor de proteína foi quantificado pelo método de Kjeldhal, utilizando-se o fator 6,25 para conversão de nitrogênio. Os carboidratos totais foram calculados a partir da diferença entre 100 e a soma dos teores de umidade, cinzas, lipídios e proteínas. Para todos os experimentos, as amostras foram analisadas em triplicata.

4.2 EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

Os ensaios de extração com fluido supercrítico foram realizados em aparelho SPE-ED (Applied Separations, modelo 7071, Allentown, PA, EUA), apresentado na Figura 7. O volume da célula de extração utilizada foi de $5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ (altura 0,3248 e diâmetro interno 0,014 m). Para cada ensaio experimental foram inseridos aproximadamente 10 g de matéria-prima na célula de extração. Foram utilizadas as temperaturas de 40, 50 e 60 °C combinadas com pressões de 250, 350 e 450 bar. O fluido utilizado foi o dióxido de carbono (99,9% de pureza, Linde Gases, Pará, Brasil) com vazão mássica de $10,4 \times 10^{-5} \text{ kg/s}$. O tempo de extração foi de 30 minutos de período estático e 3 horas de período dinâmico. Os valores de densidades de CO₂ supercrítico de cada condição operacional de extração foram obtidos com base no NIST Chemistry Web Book (NIST, 2019). Os ensaios foram realizados em duplicata. Os extratos obtidos foram armazenados em frascos de vidro e mantidos sob refrigeração (5 °C) com a finalidade de minimizar qualquer possível oxidação ou degradação.

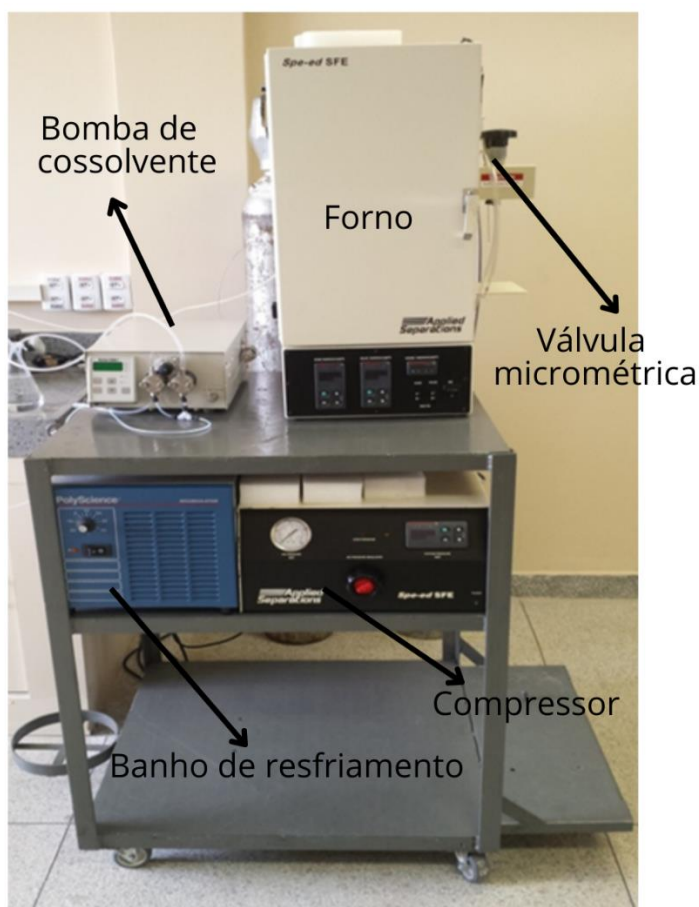


Figura 7 - Unidade de extração supercrítica do LABEX/FEA/UFPA.
Fonte: Próprio autor.

4.2.1 Procedimento experimental

O procedimento experimental utilizado para as extrações está descrito abaixo:

- a) Inicialmente deve ser verificado se todas as válvulas estão fechadas. Em seguida o equipamento é ligado e a célula de extração contendo a amostra é inserida;
- b) Após, verificam-se possíveis vazamentos nos pontos de conexões entre coluna e dutos do equipamento por meio da liberação de CO₂ para o sistema com as válvulas V1, V2 e V3 abertas e as válvulas V4, V5 e V6 fechadas. Se não for verificado nenhum vazamento, inicia-se a programação da temperatura para o valor desejado e em seguida a compressão do sistema pela rotação manual do controlador de pressão do ar até atingir o valor da pressão de operação, sendo possível acompanhar o valor atingido por meio do monitor do sistema;
- c) Depois de alcançados os valores de temperatura e pressão desejados, inicia-se a extração por meio da contagem do tempo, dividido em duas etapas: a) etapa estática desempenhada em 30 minutos em que as válvulas V4, V5 e V6 estão fechadas e as demais abertas; b) etapa semi-contínua desempenhada em 3 horas (marcadas a partir do fim da etapa estática) em que todas as válvulas estão abertas, com exceção da válvula V6. Um frasco coletor é acoplado na saída da válvula para armazenar o extrato;
- d) Completando o tempo de extração, segue-se para a despressurização em que as válvulas (V1 e V2) de fornecimento de CO₂ para o equipamento são fechadas e o controlador de pressão é rotacionado gradativamente no sentido anti-horário até atingir o limite para despressurizar o sistema. Com o sistema completamente despressurizado, retira-se o frasco coletor e armazena-se o extrato em refrigerador;
- e) Realiza-se a limpeza do equipamento utilizando os materiais adequados como álcool etílico, a seringa que acompanha o Spe-ed™ SFE e CO₂ gasoso para limpar os capilares na linha de extração, assim como detergente neutro e esponja para limpar a coluna de extração, observando os cuidados de preservação do equipamento.

A Figura 8 mostra a representação esquemática da unidade de extração supercrítica utilizada neste trabalho.

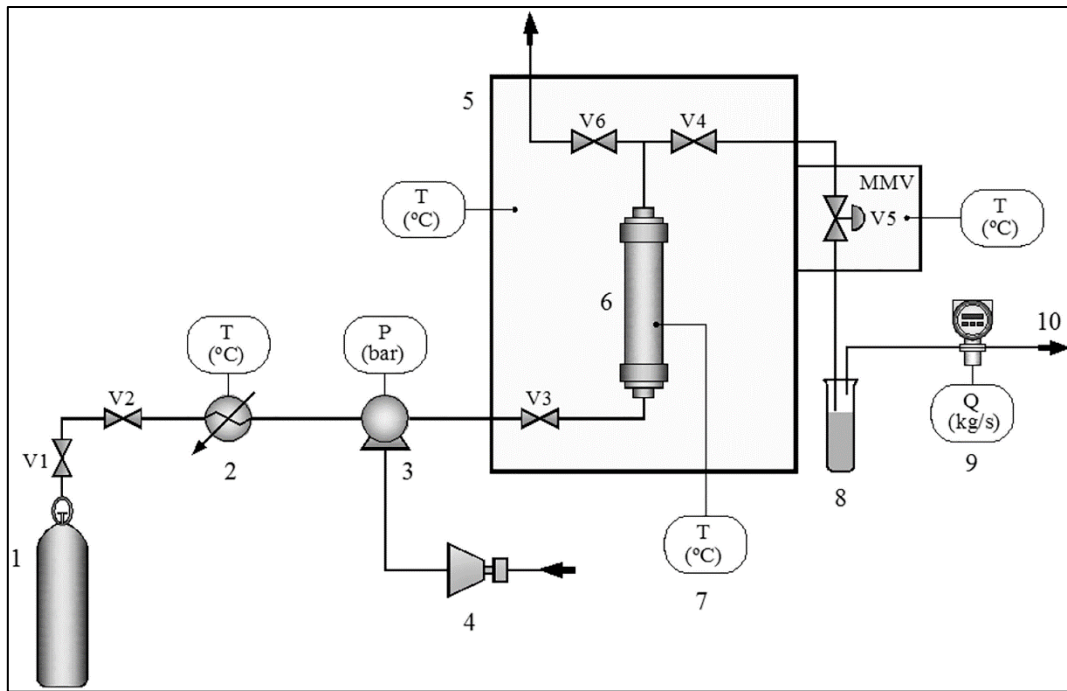


Figura 8 - Representação esquemática da unidade de extração supercrítica: 1. cilindro de CO₂; 2. banho de resfriamento; 3. bomba; 4. compressor; 5. forno; 6. célula extratora; 7. monitor; 8. frasco coletor; 9. medidor de vazão; 10. saída de CO₂; e válvulas de controle de fluxo V1–V6.

Fonte: (Cordeiro et al., 2019).

4.2.2 Determinação do rendimento global

Para determinação do rendimento global (X_o) de cada ensaio de extração realizado, os frascos com os extratos obtidos foram pesados em balança analítica, em seguida calculou-se a razão entre a massa de extrato obtida e a massa de alimentação utilizada para formar o leito, conforme a equação (19):

$$X_o = \frac{m_{extrato}}{m_{alimentação}} \times 100 \quad (19)$$

Onde:

X_o = Rendimento global do extrato (%);

$m_{extrato}$ = massa do extrato;

$m_{alimentação}$ = massa de alimentação do leito de extração.

4.3 ESTUDO DA CINÉTICA DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

Para avaliar a dinâmica da cinética de recuperação do extrato da polpa do piquiá, o experimento foi realizado usando um período estático de 30 min e um período dinâmico de 180 min, onde o rendimento da extração (Y) da condição operacional de 40 °C e 350 bar foi medido sucessivamente após 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 150 e 180 min do processo. A massa de alimentação de matéria-prima foi de aproximadamente 10 g e a vazão mássica de CO₂ foi mantida a $10,4 \times 10^{-5}$ kg/s.

4.3.1 Determinação dos parâmetros cinéticos

Os dados experimentais da curva global de extração (OECs) foram usados para ajustar um spline de três retas, conforme a metodologia descrita por Santana et al. (2018), com o auxílio de um algoritmo desenvolvido por Santos (2007) e implementado no Microsoft Excel. Para a aplicação deste algoritmo, é necessário fornecer informações experimentais como a vazão do solvente, massa da matéria-prima, intervalos de tempo da coleta e a massa acumulada de extrato em cada intervalo de tempo.

As equações (20 e 21) propostas para a modelagem usando o spline consideram, no cálculo, apenas os parâmetros físicos relevantes, como a massa da matéria-prima, o tempo de extração e a vazão de solvente, e sua influência no rendimento de extrato.

Considerando duas e três retas (equações 20 e 21, respectivamente) este algoritmo realiza um procedimento de busca exaustiva (entre o tempo zero até o último tempo de extração) para determinar os melhores valores para o período de taxa de extração constante (t_{CER}) e para o período de taxa de extração decrescente (t_{FER}), obedecendo ao critério de encontrar o melhor ajuste.

$$\frac{m_{Ext}}{F_0} = b_0 + \left(b_1 \times t \times \frac{Q_{CO_2}}{F_0} \right) + \left(b_2 \times AL_1 \times \frac{Q_{CO_2}}{F_0} \right) \quad (20)$$

$$\frac{m_{Ext}}{F_0} = b_0 + \left(b_1 \times t \times \frac{Q_{CO_2}}{F_0} \right) + \left(b_2 \times AL_1 \times \frac{Q_{CO_2}}{F_0} \right) + \left(b_3 \times AL_2 \times \frac{Q_{CO_2}}{F_0} \right) \quad (21)$$

Onde:

b_0 = coeficiente linear da reta no período de taxa de extração constante (CER) (parâmetro ajustável);

b_1 = coeficiente de inclinação da reta no período CER, fisicamente relacionado como M_{CER} , que é a taxa de extração para o período CER (parâmetro ajustável);

b_2 = coeficiente de inclinação da reta no período de taxa de extração decrescente (FER) (parâmetro ajustável);

b_3 = coeficiente de inclinação da reta no período controlado por difusão (DC) (parâmetro ajustável);

m_{Ext} = massa do extrato (g);

F_0 = massa da matéria-prima no leito de extração (g);

t = tempo de extração (min);

$AL_1 = \text{máximo}(t - t_{CER})$ e $AL_2 = \text{máximo}(t - t_{FER})$ são parâmetros de tempo associados ao procedimento de busca exaustiva do algoritmo; o intervalo de tempo para os períodos CER e taxa de extração decrescente (FER) são parâmetros ajustáveis.

Este método partir do modelo spline foi utilizado para calcular os seguintes parâmetros cinéticos: duração do período de taxa de extração constante (t_{CER}), a taxa de transferência de massa do período de taxa de extração constante (M_{CER}) e a duração do período de taxa de extração decrescente (t_{FER}). A taxa de transferência de massa do soluto na fase supercrítica na saída do extrator (Y_{CER}) durante o período de taxa de extração constante foi obtida pela razão entre M_{CER} e vazão mássica média do solvente (Q_{CO_2}) para o período CER.

4.3.2 Modelagem da curva de extração supercrítica

Os dados experimentais da curva cinética de extração da polpa do piquiá (massa de extrato versus tempo de extração) foram utilizados para determinar os parâmetros de transferência de massa dos modelos matemáticos de Esquível et al. (1999), Tan e Liou (1989), Barton (1991) e Martinez et al. (2003). Os ajustes dos parâmetros foram realizados através do programa computacional OriginPro® versão 2024b. Os parâmetros ajustados para cada modelo são os seguintes:

- a) Modelo de Tan e Liou (1989): k_d , onde k_d é o coeficiente de dessorção;
- b) Modelo de Martinez et al. (2003): b_i e t_{mi} , são parâmetros ajustáveis do modelo;

- c) Modelo de Esquivel et al. (1999): b e e_{lim} , onde b é um parâmetro ajustável do modelo empírico e o e_{lim} é o rendimento em um tempo infinito de extração;
- d) Modelo de Barton (1991): k , parâmetro ajustável do modelo empírico.

4.3.3 Análise estatística do ajuste dos modelos

O ajuste dos modelos com os dados experimentais foi avaliado através do Desvio Relativo Absoluto Médio (Average Absolute Relative Deviation - AARD), conforme equação abaixo:

$$AARD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|y_{exp} - y_{cal}|}{y_{exp}} \times 100\% \quad (22)$$

Onde:

N = número de pontos experimentais;

y_{exp} = valor do rendimento obtido experimentalmente;

y_{cal} = valor do rendimento calculado através do modelo matemático.

4.4 PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS

A composição de ácidos graxos dos extratos da polpa do piquiá, obtidos por SFE, foram determinados por cromatografia gasosa (GC) usando o método AOCS Ce 1– 62. Os ésteres metílicos de ácidos graxos foram preparados pelo método AOCS Ce 2– 66. A análise foi realizada em cromatógrafo gasoso Shimadzu GC-2010 equipado com detector de ionização de chama (FID) com coluna capilar TG-WAX MS (30 m × 0,32 mm, 0,25 µm). As condições de operação foram: Programa de temperatura da coluna: 50 °C (60 s), taxa de aquecimento de 10 °C/min a 250 °C (480 s); a temperatura do injetor e do detector era de 250 °C; hidrogênio foi usado como gás de arraste com velocidade linear de 0,2 m/s. Os experimentos foram realizados em duplicata.

4.5 QUALIDADE FUNCIONAL

A qualidade funcional dos extratos da polpa do piquiá foi determinada pelas proporções de ácidos graxos estabelecidos em seus perfis lipídicos, avaliados em três índices de composição: Índice de Aterogenicidade (AI), Índice de Trombogenicidade (TI) definidos de acordo com a metodologia de Ulbricht & Southgate (1991), e a relação

Hipocolesterolêmico e Hipercolesterolêmico (h/H) definida por Santos-Silva et al. (2002), utilizando as equações abaixo:

$$AI = \frac{(12:0) + 4(14:0) + (16:0)}{(\sum MUFA) + (\sum n - 6) + (\sum n - 3)} \quad (23)$$

$$TI = \frac{(14:0) + (16:0) + (18:0)}{0,5(\sum MUFA) + 0,5(\sum n - 6) + 3(\sum n - 3) + \left(\frac{\sum n - 3}{\sum n - 6}\right)} \quad (24)$$

$$h/H = \frac{(18:1n-9)+(18:2n-6)+(20:4n-6)+(18:3n-3)+(20:5n-3)+(22:5n-3)+(22:6n-3)}{(14:0)+(16:0)} \quad (25)$$

Onde: AI = Índice de Aterogenicidade; TI = Índice de Trombogenicidade; h/H = Relação Hipocolesterolêmico e Hipercolesterolêmico; 12:0 = ácido láurico; 14:0 = ácido mirístico; 16:0 = ácido palmítico; 18:0 = ácido esteárico; 18:1 = ácido oleico; 18:2 = ácido linoleico; 18:3 = ácido linolênico; 20:5 = ácido eicosapentaenóico; 22:5 = ácido docosapentaenóico; 22:6 = ácido docosahexaenóico.

4.6 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

O extrato de piquiá obtido na condição de extração (40 °C e 350 bar) que resultou em elevado rendimento de extração combinado a maior composição de ácidos graxos insaturados foi caracterizado quanto às suas propriedades físico-químicas, sendo todos os experimentos realizados em triplicata.

4.6.1 Índice de acidez

O índice de acidez foi medido de acordo com o método AOCS Cd 5a-40. Para determinação do índice foi pesado 1 g da amostra e adicionou-se 12,5 mL de solução de éter-álcool (2:1) neutra. A seguir, adicionou-se duas gotas do indicador fenolftaleína. Titulou-se com solução de hidróxido de potássio 0,1 mol/L até que ocorra uma mudança de cor, indicando o ponto de viragem (de incolor para rosa). Em seguida fez-se um branco.

O cálculo do índice de acidez foi feito pela equação (26):

$$\text{índice de acidez (mg KOH/g)} = \frac{(A - B) \times M \times f \times 56,11}{P} \quad (26)$$

Onde:

A = volume da solução de hidróxido de sódio 0,1 M gasto na titulação da amostra (ml);

B = volume da solução de hidróxido de sódio 0,1 M gasto na titulação do branco (ml);

M = molaridade da solução de hidróxido de sódio;

f = fator de correção da solução de hidróxido de sódio;

56,11 = equivalente-grama do KOH;

P = peso da amostra (g).

4.6.2 Índice de iodo

O índice de iodo foi medido de acordo com o método descrito por Shimamoto et al. (2016). Foi pesada uma alíquota de 0,10 - 0,15 g de amostra, adicionou-se 15 mL de etanol 99%, em seguida a solução foi submetida à agitação magnética por 5 minutos. Após, foi adicionado 20 mL de solução etanólica de iodo a 0,1 M, agitando novamente o conjunto durante 5 minutos sob alta agitação magnética. Em seguida, foi adicionado 200 mL de água destilada fria. Titulou-se com solução de tiosulfato de sódio 0,1 M até que ocorra uma mudança de cor, indicando o ponto de viragem. Então, foi adicionado 3 mL de solução indicadora de amido e foi continuada a titulação até o completo desaparecimento da cor azul, resultando em uma solução leitosa. Em seguida fez-se um branco contendo todos os componentes exceto a amostra de extrato.

O cálculo do índice de iodo (g de I₂/100 g) foi feito pela equação (27):

$$\text{Índice de iodo} = \frac{(A - B) \times 0,1 \times 12,69}{P} \quad (27)$$

Onde:

A = volume de solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação da amostra (mL);

B = volume de solução de tiosulfato de sódio gasto na titulação do branco (mL);

P = massa da amostra do extrato (g).

4.6.3 Índice de saponificação

O índice de saponificação foi medido de acordo com o método AOCS Cd 3-25. Para determinação pesou-se 2,0 g da amostra, adicionou-se 25mL de solução alcoólica de KOH. Em sistema de refluxo aqueceu-se a temperatura moderada, até a completa

saponificação da amostra (aproximadamente uma hora). Após o resfriamento do frasco, foi adicionado 1 mL de indicador fenolftaleína. Titulou-se com ácido clorídrico 0,5 M até que ocorra uma mudança de cor, indicando o ponto de viragem. A solução branco foi preparada simultaneamente com a preparação da solução com a amostra do extrato, seguindo o mesmo procedimento analítico.

A diferença entre os volumes (mL) do ácido clorídrico gastos nas duas titulações é equivalente à quantidade de hidróxido de potássio gasto na saponificação.

O cálculo do índice de saponificação foi feito pela equação (28):

$$\text{Índice de saponificação (mg KOH/g)} = \frac{(A - B) \times 28,05 \times f}{P} \quad (28)$$

Onde:

A = volume de solução de ácido clorídrico gasto na titulação da amostra (mL);

B = volume de solução de ácido clorídrico gasto na titulação do branco (mL);

f = fator de correção da solução de ácido clorídrico 0,5 M;

P = massa da amostra (g).

4.6.4 Índice de peróxido

O índice de peróxido foi determinado de acordo com o método AOCS Cd 8-53. Na determinação pesou-se 5,0 g da amostra e adicionou-se 25,0 mL da solução ácido acético-clorofórmio (3:2), e agitou-se até a dissolução da amostra. Em seguida, acrescentou-se 1,0 mL da solução saturada de Iodeto de Potássio (KI). Fechou-se o erlenmeyer e agitou-se, sendo então deixado em repouso por 5 minutos em ambiente não iluminado. Juntou-se a seguir 75,0 mL de água destilada recentemente fervida e resfriada. Agitou-se com cuidado. Juntou-se 2,0 mL de solução indicadora de amido 1%, homogeneizou-se e titulou-se com a solução de tiosulfato de sódio 0,1 N, com constante agitação. Continuou-se a titulação até o ponto de viragem, que ocorre quando a solução torna-se incolor. A solução branco foi preparada e titulada nas mesmas condições.

O cálculo do índice de peróxido foi feito pela equação (29):

$$\text{Índice de peróxido (mEq/Kg)} = \frac{(A - B) \times N \times f \times 1000}{P} \quad (29)$$

Onde:

A = volume da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação da amostra (mL);

B = volume de solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação do branco (mL);

N = normalidade da solução de tiosulfato de sódio;

f = fator de correção da solução de tiosulfato de sódio;

P = massa da amostra (g).

4.6.5 Densidade e viscosidade

A densidade e a viscosidade cinemática e dinâmica foram medidas a 35 °C utilizando viscosímetro cinemático automático (ANTON-PAAR, model SVM 2001), de acordo com a metodologia ASTM D7042 (ASTM, 2016). Todas as medidas foram realizadas em triplicata.



Figura 9 - Viscosímetro ANTON-PAAR SVM 2001.
Fonte: Próprio autor.

4.7 ANÁLISE DE α -TOCOFEROL POR CROMATOGRAFIA DE CONVERGÊNCIA DE ULTRA PERFORMANCE (UPC²)

Para realização da análise de cromatografia de convergência de ultra performance utilizou-se a metodologia de Gong et al. (2014) com adaptações. Aproximadamente 0,3 g de extrato foi pesado, diluído em 2 mL de 2-propanol de grau LC-MS (Merck, Germany) e filtrado em membrana a 0,4 μ m polytetrafluorethylene (PTFE). O conteúdo de α -tocoferol foi analisado utilizando um Cromatógrafo de Convergência de Ultra Performance (Waters, Milford, MA, USA), constituído de um gerenciador de

convergência (CC), uma bomba de solvente binária (BSM), gerenciador de amostras (SM), gerenciador de coluna (CM) e um detector fotodiodo (PDA). O CC operou com ABPR a 2000 psi. Como fase móvel utilizou-se CO₂ (A) e uma mistura de metanol/2-propanol (50:50 v/v) (B), cujos gradientes da BSM foram: Tempo inicial com A (99%) e B (1%), 0,5 min A (90%) e B (10%), 2 min A (99%) e B (1%) com fluxo de 1,8 mL/min. A temperatura do SM foi de 30 °C com volume de injeção de 5 µL. No CM, coluna adotada foi a HSS C18 SB (1.8 µm, 2.1 mm X 150 mm) a uma temperatura de 40 °C. O comprimento de detecção do α-tocoferol foi de 282 nm, para todas as análises, em duplicata. A curva de calibração foi construída com o padrão de α-tocoferol (99,99% de pureza adquirido da Merck, Germany) diluído em 2-propanol, com seis pontos entre os intervalos de 2 mg/mL – 0,01 mg/mL, com R² igual a 0,9995. Os dados foram processados utilizando o software Empower 3, relacionando a área do pico e o tempo de retenção das amostras com as do padrão de α-tocoferol.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, estão apresentados os resultados e discussões acerca das análises e procedimentos experimentais realizados neste trabalho. Na seção 5.1 são mostrados os resultados referentes a caracterização da polpa do piquiá. Na seção 5.2 são apresentados os resultados relativos aos experimentos de extração com fluido supercrítico. A seção 5.3 apresenta os resultados da curva de extração global (OEC) da polpa de piquiá e seus parâmetros cinéticos calculados. A seção 5.4 apresenta a avaliação do ajuste de diferentes modelos matemáticos para a descrição da curva cinética de extração da polpa do piquiá, com seus respectivos parâmetros. Nas seções 5.5 e 5.6, respectivamente, são apresentados os resultados referentes a composição de ácidos graxos e os índices de qualidade funcional avaliados para os extratos da polpa do piquiá. Na Seção 5.7 é apresentada a caracterização físico-química e na seção 5.8 os resultados da determinação do teor de α -tocoferol dos extratos obtidos neste trabalho.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

A amostra da polpa de piquiá liofilizada apresentou densidade real (ρ_r) de 900 ± 10 kg/m³ e porosidade do leito (ϵ) de 0,5. O diâmetro médio das partículas foi 0,472 mm. A Tabela 6 apresenta a composição centesimal da polpa de piquiá liofilizada. Os lipídios (65,63%) e carboidratos (25,46%) são os principais componentes da polpa, seguidos por umidade (3,88%), proteínas (3,11%) e cinzas (1,92%). Os números apresentados seguem a mesma tendência de trabalhos já relatados para a composição da polpa do piquiá. O trabalho de Chisté e Mercadante (2012) relata uma composição de 51,7% de umidade, 25,5% de lipídios, 18% de carboidratos, 3,7% de proteínas e 1,1% de cinzas, entretanto os dados estão em base úmida, por isso os valores publicados pelos autores foram inferiores ao presente estudo, que foi realizado em base seca.

Tabela 6 - Composição centesimal da polpa de piquiá.

Constituintes	Este trabalho (%)	Chisté e Mercadante (2012) (%)
Lipídios	65,63 ± 2,38	25,5 ± 0,75
Carboidratos	25,46 ± 3,87	18,0 ± 0,9
Proteína	3,11 ± 0,11	3,7 ± 0,9
Umidade	3,88 ± 0,69	51,7 ± 0,4
Cinzas	1,92 ± 0,75	1,1 ± 0,01

5.2 EXTRAÇÕES COM CO₂ SUPERCRÍTICO

A Tabela 7 apresenta os rendimentos globais dos extratos da polpa do piquiá obtidos por meio da extração com CO₂ supercrítico em diferentes condições operacionais de temperatura (40, 50 e 60 °C), pressão (250, 350 e 450 bar) e densidade (786,55 - 974,69).

Tabela 7 - Rendimento global da SFE da polpa do piquiá.

Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Densidade (kg/m³)	Rendimento (%)
40	250	879,49	54,05 ± 2,54
40	350	934,81	61,90 ± 0,36
40	450	974,69	61,69 ± 0,30
50	250	834,19	52,51 ± 0,24
50	350	899,23	61,67 ± 0,10
50	450	944,10	61,81 ± 0,37
60	250	786,55	44,01 ± 1,11
60	350	862,94	62,08 ± 0,21
60	450	913,29	62,74 ± 0,06

Como pode ser observado na Tabela 7, o rendimento foi afetado pelas variações das condições operacionais. O maior rendimento global (62,74%) foi obtido a 60 °C e 450 bar, enquanto o menor (44,01%) foi obtido a 60 °C e 250 bar.

É possível verificar que o aumento da pressão em cada isoterma resultou no aumento do rendimento global, conforme mostra a Figura 10(a). Esse fato está relacionado ao aumento da densidade do CO₂, que é diretamente proporcional ao aumento da pressão a uma temperatura constante.

A densidade do CO₂ variou de 786,55 a 974,69 Kg/m³, e o aumento da densidade teve um efeito positivo no rendimento da extração, conforme mostra a Figura 10(b).

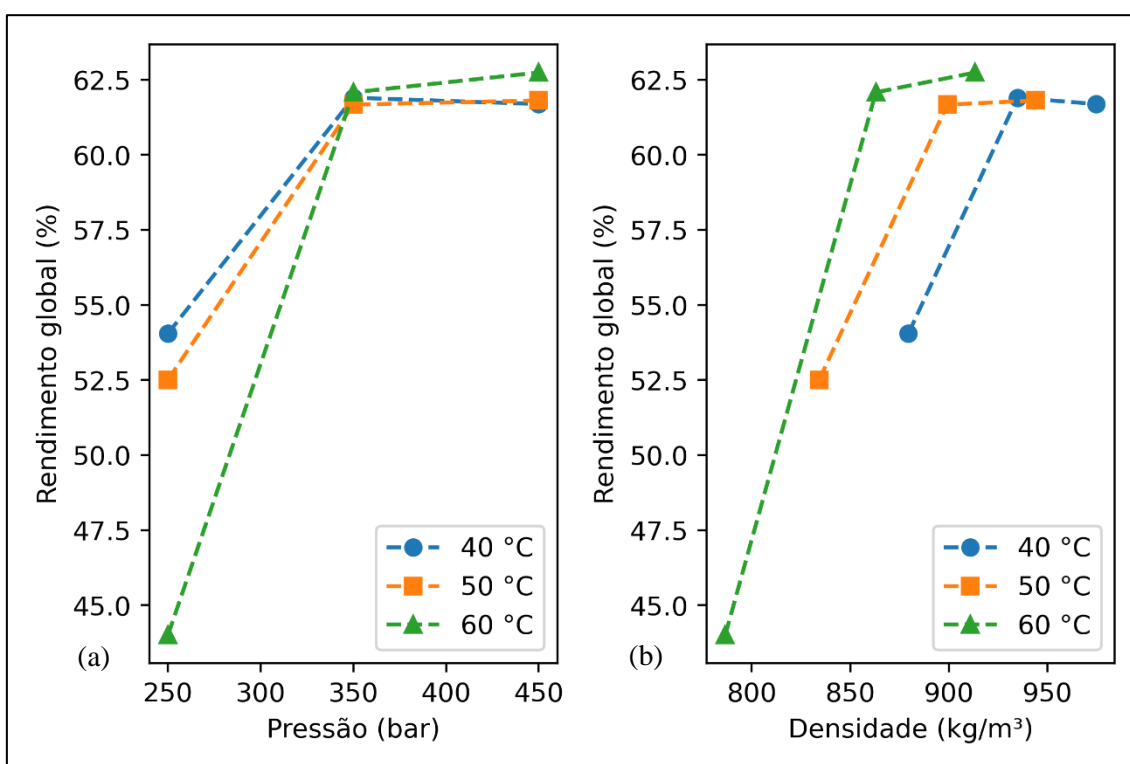


Figura 10 - Isotermas de rendimento global do extrato de piquiá em função da (a) pressão e (b) densidade.

Fonte: Próprio autor.

Analisando a influência da temperatura no rendimento da extração, apresentado na Figura 11, pode-se observar que na pressão de 250 bar, o incremento da temperatura resultou em menores rendimentos. Isso ocorre devido à diminuição da densidade com o aumento da temperatura a pressão constante. Na pressão de 350 bar, o aumento da temperatura teve pouca influência no rendimento, pois os valores foram similares. Entretanto, para a pressão de 450 bar, o aumento da temperatura de 40 °C para 60 °C resultou em um pequeno incremento do rendimento global. O aumento da temperatura

leva à redução da densidade do solvente, ou seja, diminui o poder de solvatação, ao mesmo tempo que aumenta a pressão de vapor do soluto e isso leva a um aumento na solubilidade do extrato em CO₂ (Brunner, 1994). Neste estudo, na isobárica de 250 bar, predominou o efeito na densidade do solvente, enquanto a 450 bar o efeito da pressão de vapor teve uma maior influência no rendimento. Este comportamento é observado em estudos semelhantes relatados para a SFE de outras matrizes vegetais (Gustinelli et al., 2018; Natolino; da Porto, 2019; Salinas et al., 2020).

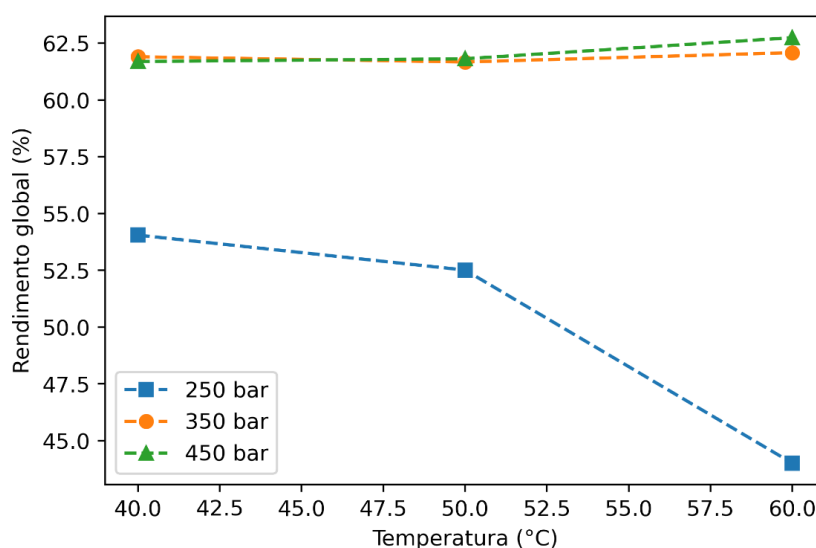


Figura 11 - Isotermas de rendimento global do extrato de piquiá em função da temperatura.
Fonte: Próprio autor.

5.3 CINÉTICA DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

Com base nos resultados dos rendimentos globais e o perfil de ácidos graxos dos extratos da polpa do piquiá, obtidos por meio da SFE, a condição operacional selecionada para o estudo cinético foi de 40 °C e 350 bar, o que resultou em elevado rendimento de extração combinado com a maior composição de ácidos graxos insaturados.

A Figura 12 apresenta a curva de extração global (OEC) do extrato da polpa de piquiá. Após 100 minutos de extração foi possível atingir um rendimento de extrato de 54,95%, o que representa uma recuperação de aproximadamente 97% do total de extrato obtido na cinética estudada.

A curva de extração da polpa do piquiá apresentou comportamento similar às curvas descritas por Brunner (1994) e Sovová (1994). O processo consiste em três etapas principais: a primeira etapa é conhecida como etapa de taxa de extração constante (CER). Nesta etapa o extrato facilmente acessível das células abertas pela moagem é extraído pelo solvente com facilidade. Na segunda etapa ocorre a taxa de extração decrescente (FER). E por fim, ocorre a etapa de difusão controlada (DC). Nesta etapa, a inclinação da curva diminui e o traçado se aproxima do valor que representa o conteúdo teórico de soluto extraível.

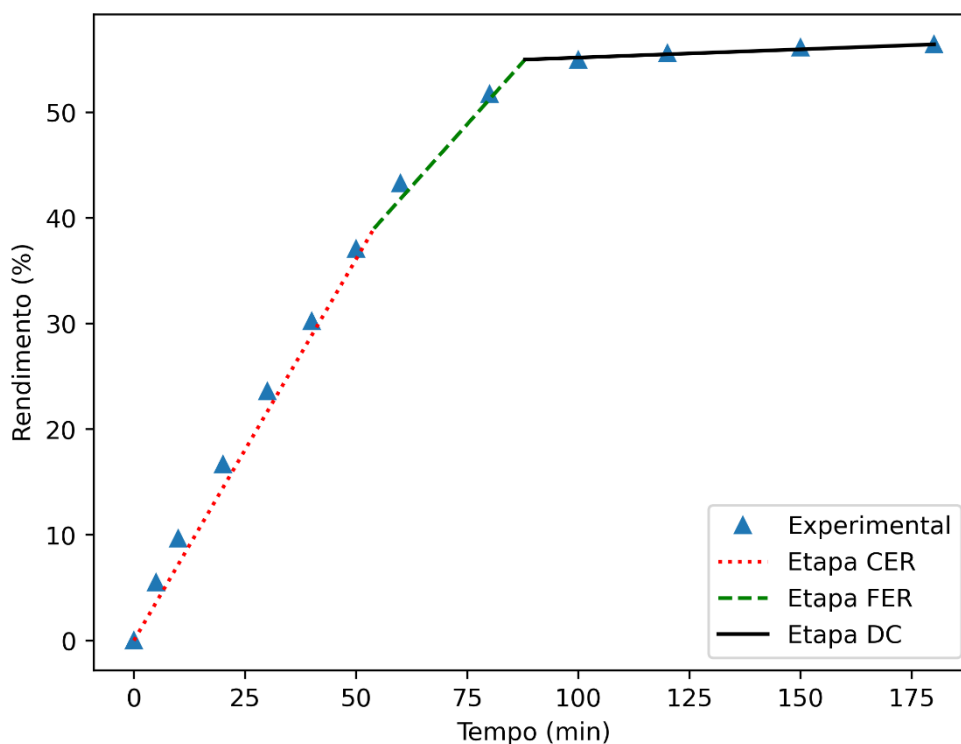


Figura 12 - Curva de extração global da polpa do piquiá, obtido por meio da SFE.
Fonte: Próprio autor.

A partir dos dados ajustados pelo spline de três retas foi possível estimar os parâmetros cinéticos da OEC, conforme apresentado na Tabela 8. O t_{CER} calculado foi de 54 minutos, o t_{FER} foi de 88 min. Esses valores representam a duração dos períodos CER e FER, respectivamente. O valor do M_{CER} foi de 0,0725 g/min e representa a taxa de extração do período CER. O valor Y_{CER} representa a proporção de extrato da polpa do piquiá na fase supercrítica na saída do leito no período CER e foi de 0,0227 g de extrato/g de CO_2 .

Tabela 8 - Parâmetros cinéticos da OEC da polpa do piquiá.

Parâmetro (unidade)	valor
M_{CER} (g/min)	0,0725
t_{CER} (min)	54
t_{FER} (min)	88
Y_{CER} (g de extrato/g de CO ₂)	0,0227

A avaliação integrada dos rendimentos de extração e do comportamento cinético permite selecionar uma condição adequada que promova alto rendimento em um tempo de processo ideal. Além disso, a avaliação da composição do extrato fornece informações adicionais para facilitar essa seleção. Assim, os extratos obtidos em diferentes condições de extração foram analisados quanto ao perfil de ácidos graxos, cujos resultados são apresentados na seção 5.5.

5.4 MODELAGEM DAS CURVAS DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

Os modelos matemáticos cinéticos são uma ferramenta promissora devido à sua capacidade de prever curvas de extração, especialmente quando o objetivo é a otimização do processo. Na Figura 13 são apresentadas as curvas cinéticas obtidas a partir dos dados experimentais e dos modelos matemáticos de Martinez et al. (2003), Esquivel et al. (1991), Tan e Liou (1989) e Barton (1991).

Na Tabela 9 estão apresentados os parâmetros ajustados dos modelos e o AARD entre os dados de rendimentos experimentais e os calculados pelos modelos matemáticos. Os modelos de Martinez et al. (2003) e Barton (1991) foram os que melhor ajustaram a curva de extração experimental, apresentando baixos valores para o desvio relativo absoluto médio (5,39 e 5,53%, respectivamente). O modelo de Esquivel foi o que apresentou o maior AARD (19,87%), indicando um menor ajuste à curva experimental de extração.

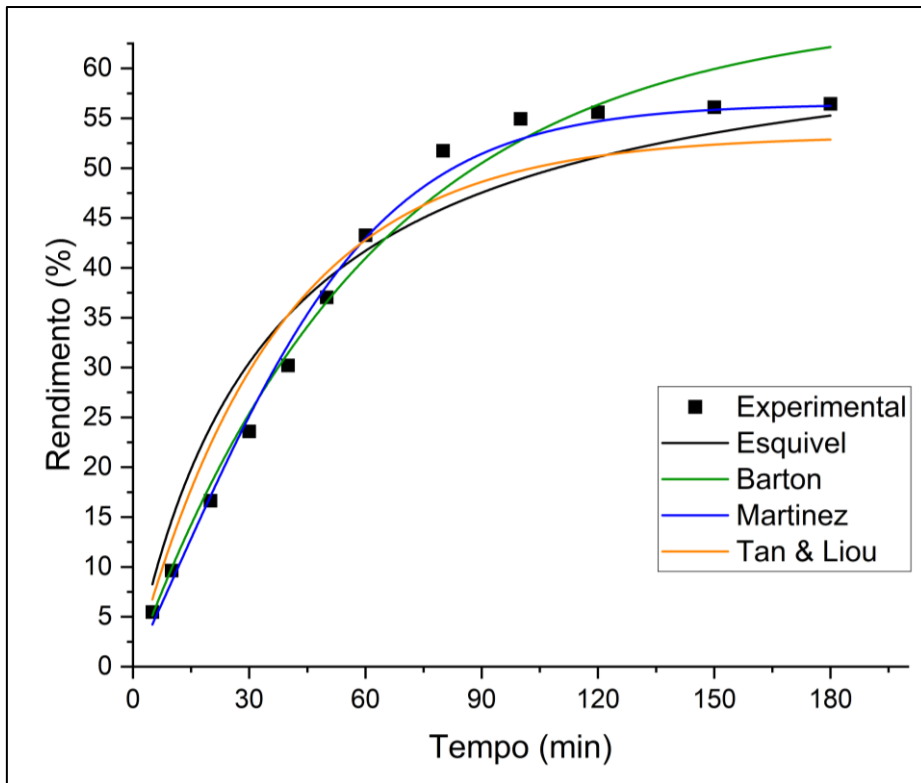


Figura 13 – Curvas de extração experimental e modeladas.
 Fonte: Próprio autor.

Tabela 9 – Parâmetros ajustáveis dos modelos de transferência de massa e o AARD.

Modelos Matemáticos	Parâmetros	Valor
Barton	K (s^{-1})	0,02
	AARD (%)	5,53
Esquivel	b (s)	34,95
	e_{lim} (%)	66
	AARD (%)	19,87
Martinez	b_i (s^{-1})	6,05E-4
	t_{mi} (s)	621,56
Tan & Liou	AARD (%)	5,39
	K_d (s^{-1})	4,52E-4
	AARD (%)	14,78

5.5 PERFIL DE ÁCIDOS GRAXOS

A composição de ácidos graxos dos extratos da polpa do piquiá obtidos por meio da extração com fluido supercrítico é apresentada na Tabela 10.

Tabela 10 - Composição de ácidos graxos do extrato de piquiá.

Ácido graxo	40 °C/	40 °C/	40 °C/	50 °C/	50 °C/	50 °C/	60 °C/	60 °C/	60 °C/
	250 bar	350 bar	450 bar	250 bar	350 bar	450 bar	250 bar	350 bar	450 bar
Ácido palmitoleico (C16:1)	2,95	2,32	1,49	1,91	2,93	-	3,41	1,59	2,87
Ácido palmítico (C16:0)	44,09	43,25	46,73	45,11	43,44	44,4	43,89	46,6	43,72
Ácido linoleico (C18:2)	3,32	5,47	4,29	5,06	3,21	-	2,94	5,09	3,23
Ácido oleico (C18:1)	44,63	44,66	44,83	44,74	45,1	51,63	44,91	43,7	45,08
Ácido esteárico (C18:0)	3,63	3,43	2,32	2,74	4,13	3,17	3,71	2,64	4,13
ΣSFA	47,72	46,68	49,05	47,85	47,57	47,57	47,6	49,24	47,85
ΣUFA	50,9	52,45	50,61	51,71	51,24	51,63	51,26	50,38	51,18
ΣMUFA	47,58	46,98	46,32	46,65	48,03	51,63	48,32	45,29	47,95
ΣPUFA	3,32	5,47	4,29	5,06	3,21	-	2,94	5,09	3,23

Onde Σ: somatório, SFA: ácidos graxos saturados, UFA: ácidos graxos insaturados, MUFA: ácidos graxos monoinsaturados e PUFA: ácidos graxos poliinsaturados.

Os principais ácidos graxos identificados nos extratos são o ácido oleico (C18:1) e o ácido palmítico (C16:0), que representam na composição valores na faixa de 43,7% - 51,63% e 43,25% - 46,73%, respectivamente. Esses resultados estão de acordo com a literatura científica que relata valores na faixa de 29,50% - 52,67% de ácido oleico e 26,50 - 44,63% de ácido palmítico para extratos da polpa de piquiá, obtidos por métodos convencionais de extração (Lorenzo; Santos; Lannes, 2020; Marx; Andrade; Maia, 1997; Tostes et al., 2019).

A soma de ácidos graxos insaturados (UFA) atingiu até 52,45% (na condição operacional de 40°C/350 bar), demonstrando a predominância de ácidos graxos insaturados no extrato da polpa de piquiá. Além do ácido graxo insaturado oleico, o extrato também apresentou o ácido linoleico (C18:2), na faixa de valores que variou de 2,94% a 5,47%, e o ácido graxo palmitoleico (C16:1), na faixa de valores que variou de 1,49% a 3,41%. Estudos sugerem que o ácido oleico é eficaz na prevenção de doenças cardíacas isquêmicas, diminuição do colesterol LDL e pode reduzir o risco de câncer de

mama (Karacor; Cam, 2015; Menendez et al., 2005). Sabe-se que os ácidos graxos poliinsaturados (PUFAs), como o linoleico (C18:2), desempenham papéis importantes para o organismo humano, como manter a integridade das membranas celulares, ação anti-inflamatória, função cerebral e transmissão de impulsos nervosos (Kolar et al., 2019; Pepe, 2005; Yehuda et al., 2002; Youdim; Martin; Joseph, 2000). Outro ácido graxo saturado (SFA) identificado foi o ácido esteárico (C18:0), que esteve presente nos extratos obtidos de todas as condições operacionais de extração, com valores que variaram de 2,32% a 5,47%.

5.6 QUALIDADE FUNCIONAL

A Tabela 11 apresenta os índices de qualidade funcional, calculados a partir dos percentuais de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poliinsaturados dos extratos da polpa do piquiá, obtidos por extração com CO₂ supercrítico em diferentes condições operacionais de temperatura, pressão e densidade.

Tabela 11 – Índices de qualidade funcional dos extratos da polpa do piquiá.

Índice de qualidade	40 °C			50 °C			60 °C		
	250 bar	350 bar	450 bar	250 bar	350 bar	450 bar	250 bar	350 bar	450 bar
AI	0,87	0,82	0,92	0,87	0,85	0,86	0,86	0,92	0,85
TI	1,88	1,78	1,94	1,85	1,86	1,84	1,86	1,95	1,87
h/H	1,09	1,16	1,05	1,10	1,11	1,16	1,09	1,05	1,11

AI: índice de aterogenicidade; TI: índice de trombogenicidade; h/H: relação hipocolesterolêmico e hipercolesterolêmico.

A avaliação dos índices de aterogenicidade (AI) e trombogenicidade (TI) pode fornecer informações sobre os diferentes efeitos que os ácidos graxos individuais podem ter na saúde humana e, em particular, sobre a probabilidade de um aumento da incidência de aterosclerose, do desenvolvimento de coágulos sanguíneos, de ateroma e formação de trombos (Garaffo et al., 2011; Khalili Tilami; Kouřimská, 2022). O índice de aterogenicidade indica a relação entre a soma dos principais ácidos graxos saturados e a das principais classes de insaturados, sendo os primeiros considerados pró-aterogênicos, e este último antiaterogênico. O índice de trombogenicidade mostra a tendência de

formação de coágulos nos vasos sanguíneos, isto é definido como a relação entre os ácidos graxos pró-trombogênicos (saturados) e antitrombogênicos (MUFAs, PUFAs – n6 e PUFAs – n3) (Garaffo et al., 2011; Ulbricht; Southgate, 1991). Desta forma, a redução desses índices demonstra maior qualidade lipídica dos óleos e gorduras, indicando ser mais adequado para a saúde humana. Neste trabalho, os valores encontrados para o AI (0,82 – 0,92) e o TI (1,78 – 1,95) dos extratos da polpa do piquiá, obtidos por SFE, foram baixos, sugerindo que o piquiá é um alimento com boa qualidade funcional.

Outro índice que avalia a qualidade de óleos e gordura é a relação hipocolesterolêmico e hipercolesterolêmico (h/H). Neste estudo, os valores para a relação h/H dos extratos da polpa de piquiá, obtidos por SFE, variou de 1,05 a 1,16. A relação h/H é utilizada para avaliar o efeito da composição de ácidos graxos dos alimentos sobre o colesterol e a prevenção de doenças cardiovasculares, com valores mais elevados indicando maior qualidade nutricional (Santos-Silva; Bessa; Santos-Silva, 2002). Quando comparados com outra oleaginosa da Amazônia, os valores observados no presente trabalho foram superiores ao do óleo de pupunha (*Bactris gasipaes* Kunth), cujo valor relatado foi de 0,84 para a relação h/H (Santos et al., 2020).

5.7 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

As propriedades físico-químicas do extrato da polpa do piquiá, obtido por SFE a 40 °C e 350 bar, são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 – Caracterização físico-química do extrato de piquiá obtido por SFE a 40° C/350 bar.

Propriedade (unidade)	Valor
Índice de acidez (mg KOH/g)	6,34 ± 0,28
Índice de peróxido (mEq O ₂ /kg)	4,08 ± 0,01
índice de saponificação (mg KOH/g)	207,97 ± 0,69
Índice de iodo (g de I ₂ /100 g)	38,20 ± 1,92
Densidade (g/cm ³)	0,898 ± 0,00
Viscosidade dinâmica (mPa × s)	67,02 ± 3,46
Viscosidade cinemática (mm ² /s)	74,67 ± 3,87

O índice de acidez observado para o extrato da polpa do piquiá foi de 6,34 mg KOH/g. O índice de acidez é um valor que revela a quantidade de ácidos graxos livres advindos dos processos de hidrólise dos triacilgliceróis. O elevado índice de acidez do extrato de piquiá pode ser devido a um alto teor de ácidos graxos insaturados contido no extrato, como o oleico e o linoleico, resultando na tendência de quebra dos triglicerídeos, o que aumenta ainda mais o ácido graxo livre no extrato. O valor do índice de peróxido (4,08 meq/kg) do extrato da polpa do piquiá foi baixo comparado ao resultado do índice de peróxido de óleos de outras oleaginosas da amazônia, como 5,47 meq/kg para o óleo pupunha (*Bactris gasipaes Kunth*) (Santos et al., 2020), 12,05 meq/kg para o óleo de buriti (*Mauritia flexuosa*) (Serra et al., 2019) e 20,85 meq/kg para o óleo de patauá (*Oenocarpus bataua*) (Serra et al., 2019), indicando uma baixa oxidação do extrato de piquiá. O valor de saponificação do extrato da polpa do piquiá foi 207,97 mg KOH/g. Valores elevados do índice de saponificação indicam a presença de ácidos graxos de cadeia curta e média, e conseqüentemente baixo peso molecular (Cruz et al., 2020; Ivanova et al., 2022). O valor de saponificação encontrado nesta pesquisa indica que o extrato de piquiá contém ácidos graxos de cadeia média e curta, correspondendo ao perfil de ácidos graxos observado, tendo em vista que o ácido palmítico é um dos principais constituintes do extrato de piquiá. O valor do índice de iodo encontrado neste estudo foi de 38,20 g de I₂/100g. Um maior valor de iodo indica maior grau de insaturação no óleo ou gordura (Lawson, 1995). Este parâmetro é importante para indicar a estabilidade oxidativa dos óleos, tendo em vista que o elevado grau de insaturação dos óleos aumenta a suscetibilidade à oxidação lipídica (Serra et al., 2019). A densidade do extrato de piquiá avaliado foi de 0,898 g/cm³, a viscosidade dinâmica foi de 67,02 mPa × s e a viscosidade cinemática foi de 74,67mm²/s.

5.8 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE α -TOCOFOREL

Os tocoferóis (α -tocoferol, β - tocoferol, γ - tocoferol) são importantes antioxidantes para indústria alimentícia, podendo ser utilizados como indicativo para avaliar o teor de vitamina E em matrizes oleaginosas (Almeida et al., 2012; Rotondo et al., 2021). Atuam na redução de espécies reativas e no processo de peroxidação lipídica, influenciando na estabilidade, qualidade e vida útil do óleo (Tan et al., 2018). O α -tocoferol é amplamente utilizado em suplementos vitamínicos, alimentos, cosméticos e medicamentos (Khayata et al., 2012). Além disso, tem benefícios potenciais para a saúde, incluindo a prevenção de doenças cardíacas, diabetes, obesidade e certos tipos de câncer

(Shahidi; de Camargo, 2016). Neste sentido, os extratos da polpa de piquiá, obtidos por meio da SFE em diferentes condições operacionais, foram analisados em relação ao teor de α -tocoferol. Os resultados obtidos na análise de vitamina E, encontram-se organizados e apresentados na Tabela 13.

Os maiores teores de vitamina E, expressos em relação a concentração de α -tocoferol, foram observados nas condições operacionais de 40 °C/350 bar (2,59 mg/100 g), 50 °C/350 bar (5,83 mg/100 g) e 60 °C/250 bar (7,69 mg/100 g), enquanto os menores valores quantificáveis de α -tocoferol foram observados nas condições operacionais de 40 °C/250 bar (0,64 mg/100 g) e 40 °C/450 bar (0,66 mg/100 g). Os extratos obtidos nas condições operacionais de 50 °C/450 bar e 60 °C/450 bar exibiram quantidades traços de α -tocoferol, ou seja, valores inquantificáveis pelo método cromatográfico adotado com picos muito próximos à linha de base. Almeida et al. (2012) relatam uma concentração de 1,2 mg/100 g de α -tocoferol para a polpa do piquiá, que foi um valor inferior comparado a alguns resultados do presente trabalho.

Tabela 13 - Teor de α -tocoferol dos extratos da polpa de piquiá obtidos por meio da SFE.

Condição operacional da SFE			
Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Densidade (kg/m³)	α-Tocoferol (mg/100 g)
40	250	879,49	0,64 ± 0,00
	350	934,81	2,59 ± 0,03
	450	974,69	0,66 ± 0,00
50	250	834,19	1,34 ± 0,00
	350	899,23	5,83 ± 0,01
	450	944,10	-
60	250	786,55	7,69 ± 0,01
	350	862,94	1,67 ± 0,01
	450	913,29	-

Conforme pode ser observado na Tabela 13, o aumento da pressão para 450 bar ocasionou uma diminuição do teor de α -tocoferol para todas as isotermas estudadas. Comportamento semelhante foi observado por Przygoda e Wejnerowska (2015). Os autores relataram que nas temperaturas de 50 a 75 °C, o aumento da pressão teve efeito

desfavorável no teor de tocoferóis presentes no extrato de quinoa extraído com CO₂ supercrítico. No estudo de Benito-Román et al. (2018) também foi relatado que na temperatura de 60 °C quando a pressão foi aumentada houve uma diminuição no teor de tocoferol do extrato de quinoa extraído com CO₂ supercrítico.

Em relação à influência da temperatura, observa-se que na pressão de 250 bar, a elevação da temperatura de extração ocasiona um aumento no teor de α -tocoferol no extrato. Estes resultados estão de acordo com a pesquisa de Przygoda e Wejnerowska (2015), que descreveram maiores concentrações desta substância no extrato de quinoa obtido por SFE, com o aumento da temperatura do processo de extração.

Avaliando o efeito da densidade do CO₂ na concentração de α -tocoferol no extrato de piquiá obtido por SFE em diferentes condições operacionais, observa-se que o aumento da densidade resulta em menores concentrações do teor de α -tocoferol no extrato, conforme mostra a Figura 14. Uma tendência oposta ao que foi observado neste trabalho em relação ao efeito da densidade no rendimento mássico do extrato. Nessa perspectiva, pode-se supor que a pressão de vapor do soluto é um fator que pode estar influenciando na extração de α -tocoferol nas condições operacionais da SFE deste trabalho.

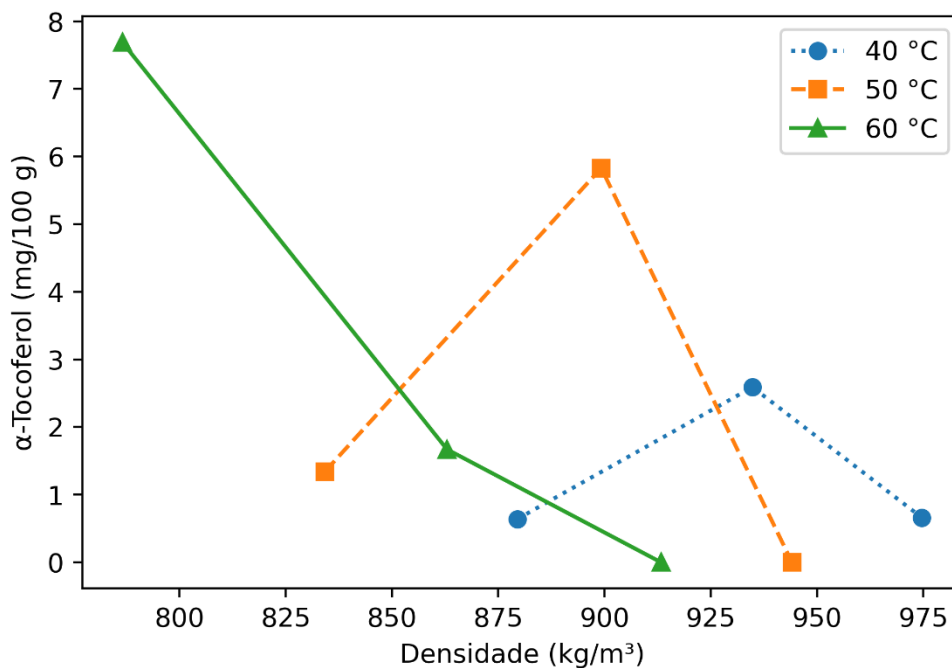


Figura 14 - Variação do teor de α -tocoferol em função da densidade do solvente. Fonte: Próprio autor.

6 CONCLUSÕES

Os resultados deste estudo indicaram que o processo de obtenção de extratos da polpa do piquiá utilizando CO₂ supercrítico é eficiente em termos de rendimento mássico. Observou-se que o rendimento é influenciado pelas variações das condições operacionais de pressão, temperatura e densidade do solvente, apresentando valores mais elevados nas maiores densidades.

A curva de extração apresentou um comportamento típico de SFE, sendo governada por períodos de taxa de extração constante, de queda na taxa de extração e controlado por difusão. Os modelos matemáticos cinéticos de Martinez et al. (2003) e Barton (1991) mostraram ter um bom desempenho para correlacionar o processo de extração da polpa do piquiá, apresentando baixos valores de AARD.

O perfil de ácidos graxos mostrou que os extratos da polpa do piquiá, obtidos sob diversas condições operacionais, apresentam propriedades promissoras devido à predominância de ácidos graxos insaturados, com destaque para o ácido oleico. Isso se refletiu nos valores dos índices de qualidade funcional, como aterogenicidade (IA), trombogenicidade (TI) e na relação hipo/hipercolesterolêmica (h/H), indicando que o extrato tem potencial para aplicação na formulação de alimentos funcionais e como produto fitoterápico para a prevenção de doenças coronarianas e cardiovasculares.

Foi identificada a presença de α -tocoferol nos extratos da polpa de piquiá, cuja concentração variou de acordo com os parâmetros do processo de extração supercrítica. O estudo revelou que na pressão de 250 bar, a elevação da temperatura de extração ocasiona um aumento no teor de α -tocoferol no extrato, sendo que neste estudo a maior concentração foi obtida na condição operacional de 60 °C e 250 bar.

Portanto, este estudo sugere que a extração com fluido supercrítico é um método eficaz para obtenção de extratos da polpa do piquiá, isentos de resíduos tóxicos, com valor agregado e potenciais benefícios à saúde, podendo ser explorado para diversas aplicações nas indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão de trabalhos futuros pode-se indicar:

- a) Realizar a análise termogravimétrica do extrato da polpa do piquiá obtido por SFE;
- b) Estudar o potencial funcional da torta residual do processo de extração supercrítica da polpa do piquiá;
- c) Utilizar o extrato de piquiá para aplicação na área cosmética, avaliando a elaboração e a aceitabilidade de um creme hidratante e um sabonete.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHANGARI, H. et al. Supercritical fluid extraction of seed oils – A short review of current trends. **Trends in Food Science & Technology**, v. 111, p. 249–260, 1 maio 2021.

ALMEIDA, M. R. et al. Antigenotoxic Effects of Piquiá (*Caryocar villosum*) in Multiple Rat Organs. **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 67, n. 2, p. 171–177, 1 jun. 2012.

American Society for Testing and Materials "ASTM D7042 - 16e3: Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity)", ASTM, West Conshohocken, Pennsylvania, United States, 2016.

ARUMUGHAM, T. et al. Supercritical carbon dioxide extraction of plant phytochemicals for biological and environmental applications – A review. **Chemosphere**, v. 271, p. 129-525, 1 maio 2021.

ASAE Standards. Method of Determining and Expressing Fineness of Feed Materials by Sieving. ASAE, S319.3, 547, 1998.

Association of Official Analytical Chemists (AOAC), Official Methods of Analysis of AOAC International. 16 th , 3 rd rev; edited by Cuniff P, AOAC International, Gaithersburg, Maryland, 1997.

ASCARI, J.; TAKAHASHI, J. A.; BOAVENTURA, M. A. D. The phytochemistry and biological aspects of Caryocaraceae family. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v. 15, p. 293–308, 2013.

BARRETO, G. P. M.; BENASSI, M. T.; MERCADANTE, A. Z. Bioactive compounds from several tropical fruits and correlation by multivariate analysis to free radical scavenger activity. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, p. 1856–1861, 2009.

BATISTA, G. et al. PHYTOCHEMICAL PROSPECTION AND BIOLOGICAL ACTIVITIES OF THE AMAZONIAN SPECIES CARYOCAR VILLOSUM. **Enciclopédia Biosfera**, v. 18, n. 38, 30 dez. 2021.

BENITO-ROMÁN, O. et al. Supercritical carbon dioxide extraction of quinoa oil: Study of the influence of process parameters on the extraction yield and oil quality. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 139, p. 62–71, 1 set. 2018.

BERTO, A. et al. Proximate compositions, mineral contents and fatty acid compositions of native Amazonian fruits. **Food Research International**, v. 77, p. 441–449, 1 nov. 2015.

BRUNNER, G. **Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 1994.

BRUNNER, G. Applications of Supercritical Fluids. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 1, n. Volume 1, 2010, p. 321–342, 15 jul. 2010.

BRUNNER, G. Supercritical fluids: technology and application to food processing. **Journal of Food Engineering**, IV Iberoamerican Congress of Food Engineering (CIBIA IV). v. 67, n. 1, p. 21–33, 1 mar. 2005.

CARVALHO, R. N. et al. Supercritical fluid extraction from rosemary (*Rosmarinus officinalis*): Kinetic data, extract's global yield, composition, and antioxidant activity. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 35, n. 3, p. 197–204, 1 out. 2005.

CAVALCANTI, R. N.; MEIRELES, M. A. A. 2.07 - Fundamentals of Supercritical Fluid Extraction. Em: PAWLISZYN, J. (Ed.). **Comprehensive Sampling and Sample Preparation**. Oxford: Academic Press, 2012. p. 117–133.

CHEMAT, F. et al. Review of Alternative Solvents for Green Extraction of Food and Natural Products: Panorama, Principles, Applications and Prospects. **Molecules**, v. 24, n. 16, p. 3007, jan. 2019.

CHISTÉ, R. C.; DE TOLEDO BENASSI, M.; MERCADANTE, A. Z. Efficiency of Different Solvents on the Extraction of Bioactive Compounds from the Amazonian Fruit *Caryocar villosum* and the Effect on its Antioxidant and Colour Properties. **Phytochemical Analysis**, v. 25, n. 4, p. 364–372, 2014.

CHISTÉ, R. C.; MERCADANTE, A. Z. Identification and Quantification, by HPLC-DAD-MS/MS, of Carotenoids and Phenolic Compounds from the Amazonian Fruit

Caryocar villosum. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 23, p. 5884–5892, 13 jun. 2012.

CHISTÉ, Renan Campos et al. The potential of extracts of Caryocar villosum pulp to scavenge reactive oxygen and nitrogen species. **Food chemistry**, v. 135, n. 3, p. 1740–1749, 2012.

CORDEIRO, R. M. et al. Supercritical CO₂ extraction of ucuúba (*Virola surinamensis*) seed oil: global yield, kinetic data, fatty acid profile, and antimicrobial activities. **Chemical Engineering Communications**, v. 206, n. 1, p. 86–97, 2 jan. 2019.

CRUZ, M. B. et al. Buriti (*Mauritia Flexuosa* L.) pulp oil as an immunomodulator against enteropathogenic *Escherichia coli*. **Industrial Crops and Products**, v. 149, p. 112330, 1 jul. 2020.

DE MELO, M. M. R.; SILVESTRE, A. J. D.; SILVA, C. M. Supercritical fluid extraction of vegetable matrices: Applications, trends and future perspectives of a convincing green technology. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 92, p. 115–176, 1 ago. 2014.

DENG, H. et al. Application of Chiral and Achiral Supercritical Fluid Chromatography in Pesticide Analysis: A Review. **Journal of Chromatography A**, v. 1634, p. 461684, 20 dez. 2020.

DÍAZ-REINOSO, B. et al. Supercritical CO₂ Extraction and Purification of Compounds with Antioxidant Activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 7, p. 2441–2469, 1 abr. 2006.

ESQUÍVEL, M. M.; BERNARDO-GIL, M. G.; KING, M. B. Mathematical models for supercritical extraction of olive husk oil. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 16, n. 1, p. 43–58, 15 set. 1999.

GARAFFO, M. A. et al. Fatty Acids Profile, Atherogenic (IA) and Thrombogenic (IT) Health Lipid Indices, of Raw Roe of Blue Fin Tuna (*Thunnus thynnus* L.) and Their Salted Product “Bottarga”. **Food and Nutrition Sciences**, v. 2, n. 7, p. 736–743, 27 set. 2011a.

GOTO, M.; SATO, M.; HIROSE, T. Extraction of Peppermint Oil by Supercritical Carbon Dioxide. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, n.26, p. 401 – 407, 1993.

GONG, X. et al. A New Method for Determination of α -Tocopherol in Tropical Fruits by Ultra Performance Convergence Chromatography with Diode Array Detector. **Food Analytical Methods**, v. 7, n. 8, p. 1572–1576, 1 set. 2014.

GUSTINELLI, G. et al. Supercritical CO₂ extraction of bilberry (*Vaccinium myrtillus* L.) seed oil: Fatty acid composition and antioxidant activity. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 135, p. 91–97, 1 maio 2018.

HUANG, Z. et al. Supercritical carbon dioxide extraction of Baizhu: Experiments and modeling. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 58, n. 1, p. 31–39, 1 ago. 2011.

IAL, INTITUTO ADOLFO LUTZ; IAL. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 2008.

IVANOVA, M. et al. Saponification Value of Fats and Oils as Determined from 1H-NMR Data: The Case of Dairy Fats. **Foods**, v. 11, n. 10, p. 1466, jan. 2022.

JACHMANIÁN, I. et al. Oxidative stability and tocopherol concentration of canola oil extracted using supercritical CO₂. **Grasas y Aceites**, v. 57, n. 2, p. 155–159, 30 jun. 2006.

KALHY, W. et al. Topical anti-inflammatory action of Caryocar villosum oil (Aubl)Pers. **Journal of Applied Pharmaceutical Science**, v. :, n. Issue, p. 62–67, 30 maio 2011.

KARACOR, K.; CAM, M. Effects of oleic acid. **Medical Science and Discovery**, v. 2, n. 1, p. 125–132, 15 jan. 2015.

KNEZ, Ž. et al. Are supercritical fluids solvents for the future? **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 141, p. 107532, 1 jul. 2019.

KHALILI TILAMI, S.; KOUŘIMSKÁ, L. Assessment of the Nutritional Quality of Plant Lipids Using Atherogenicity and Thrombogenicity Indices. **Nutrients**, v. 14, n. 18, p. 3795, jan. 2022.

KHAW, K.Y. et al., “Solvent Supercritical Fluid Technologies to Extract Bioactive Compounds from Natural Sources: A Review”, **Molecules**, v. 22, n. 7, p. 1186, 2017.

KHAYATA, N. et al. Preparation of vitamin E loaded nanocapsules by the nanoprecipitation method: From laboratory scale to large scale using a membrane contactor. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 423, n. 2, p. 419–427, 28 fev. 2012.

KOLAR, M. J. et al. Linoleic acid esters of hydroxy linoleic acids are anti-inflammatory lipids found in plants and mammals. **Journal of Biological Chemistry**, v. 294, n. 27, p. 10698–10707, 5 jul. 2019.

LAWSON, H.W. Physical Properties in Food Oil and Fats: Technology Utilization and Nutrition, Chapman and Hall, New York, 1995.

LORENZO, N. D.; SANTOS, O. V. DOS; LANNES, S. C. DA S. Fatty acid composition, cardiovascular functionality, thermogravimetric-differential, calorimetric and spectroscopic behavior of pequi oil (*Caryocar villosum* (Alb.) Pers.). **Food Science and Technology**, v. 41, p. 524–529, 28 set. 2020.

MACHADO, B. A. S. et al. Supercritical Fluid Extraction Using CO₂: Main Applications and Future Perspectives. **Separation Science and Technology**, v. 48, n. 18, p. 2741–2760, 12 dez. 2013.

MAGID, A. A. et al. Phenolic glycosides from the stem bark of *Caryocar villosum* and *C. glabrum*. **Journal of Natural Products**, v. 71, n. 5, p. 914–917, 2008.

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, 1 mar. 2003.

MARX, F.; ANDRADE, E. H. A.; MAIA, J. G. Chemical composition of the fruit pulp of *Caryocar villosum*. **Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A**, v. 204, n. 6, p. 442–444, 1 jun. 1997.

MENENDEZ, J. A. et al. Oleic acid, the main monounsaturated fatty acid of olive oil, suppresses Her-2/*neu* (*erbB-2*) expression and synergistically enhances the growth inhibitory effects of trastuzumab (HerceptinTM) in breast cancer cells with Her-2/*neu* oncogene amplification. **Annals of Oncology**, v. 16, n. 3, p. 359–371, 1 mar. 2005.

MEZZOMO, N.; MARTÍNEZ, J.; FERREIRA, S. R. 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.

MORAIS, L.R.B.; GUTJAHR, E. Química de Oleaginosas: valorização da

biodiversidade. Edição do Autor, Belém PA, p. 75, 2012.

NATOLINO, A.; DA PORTO, C. Supercritical carbon dioxide extraction of pomegranate (*Punica granatum* L.) seed oil: Kinetic modelling and solubility evaluation. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 151, p. 30–39, 1 set. 2019.

NEWELL, D. B.; TIESINGA, E. **The international system of units (SI): 2019 edition**. Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, ago. 2019. Disponível em: <<https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/SpecialPublications/NIST.SP.330-2019.pdf>>. Acesso em: 2 maio. 2024.

NGUYEN, K.; BARTON, P.; SPENCER, J. S. Supercritical carbon dioxide extraction of vanilla. **The Journal of Supercritical Fluids**, Proceedings of the Symposium on Supercritical Fluids. v. 4, n. 1, p. 40–46, 1 mar. 1991.

PEPE, S. Effect of dietary polyunsaturated fatty acids on age-related changes in cardiac mitochondrial membranes. **Experimental Gerontology**, v. 40, n. 8, p. 751–758, 1 ago. 2005.

PEREIRA, C. G.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical Fluid Extraction of Bioactive Compounds: Fundamentals, Applications and Economic Perspectives. **Food and Bioprocess Technology**, v. 3, n. 3, p. 340–372, 1 jun. 2010.

PHAM-HUY, L. A.; HE, H.; PHAM-HUY, C. Free Radicals, Antioxidants in Disease and Health. **International Journal of Biomedical Science : IJBS**, v. 4, n. 2, p. 89–96, jun. 2008.

PIRES, F. C. S. et al. Determination of process parameters and bioactive properties of the murici pulp (*Byrsonima crassifolia*) extracts obtained by supercritical extraction. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 146, p. 128–135, 1 abr. 2019.

PRZYGODA, K.; WEJNEROWSKA, G. Extraction of tocopherol-enriched oils from *Quinoa* seeds by supercritical fluid extraction. **Industrial Crops and Products**, v. 63, p. 41–47, 1 jan. 2015.

RODRIGUES, V. M. et al. Determination of the solubility of extracts from vegetable raw material in pressurized CO₂: a pseudo-ternary mixture formed by cellulosic

structure+solute+solvent. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 22, n. 1, p. 21–36, 1 jan. 2002.

RODRIGUES, V. M., ROSA, P. T. V., MARQUES, M. O. M., PETENATE, A. J., MEIRELES, M. A. M. Supercritical extraction of essential oil from aniseed (*Pimpinella anisium* L) using CO₂: solubility, kinetics, and composition data. **J. Agric. Food Chem.** Vol 1. 2003.

ROTONDO, A. et al. A Fast and Efficient Ultrasound-Assisted Extraction of Tocopherols in Cow Milk Followed by HPLC Determination. **Molecules**, v. 26, n. 15, p. 4645, jan. 2021.

SALINAS, F. et al. Supercritical fluid extraction of chañar (*Geoffroea decorticans*) almond oil: Global yield, kinetics and oil characterization. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 161, p. 104824, 1 jul. 2020.

SANTANA, Á. L. et al. 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, 1 jan. 2018.

SANTOS, J. L. **Projeto de uma unidade de extração supercrítica empregando simulador de processos**. Dissertação. Faculdade de Engenharia Química. Universidade Federal do Pará. 2007.

SANTOS, O. V. DOS et al. Chromatographic profile and bioactive compounds found in the composition of pupunha oil (*Bactris gasipaes* Kunth): implications for human health. **Revista de Nutrição**, v. 33, p. e190146, 8 maio 2020.

SANTOS-SILVA, J.; BESSA, R. J. B.; SANTOS-SILVA, F. Effect of genotype, feeding system and slaughter weight on the quality of light lambs: II. Fatty acid composition of meat. **Livestock Production Science**, v. 77, n. 2, p. 187–194, 1 nov. 2002.

SERRA, J. L. et al. Alternative sources of oils and fats from Amazonian plants: Fatty acids, methyl tocopherols, total carotenoids and chemical composition. **Food Research International**, v. 116, p. 12–19, 1 fev. 2019.

SHAHIDI, F.; DE CAMARGO, A. C. Tocopherols and Tocotrienols in Common and Emerging Dietary Sources: Occurrence, Applications, and Health Benefits.

International Journal of Molecular Sciences, v. 17, n. 10, p. 1745, out. 2016.

SHARIF, K. M. et al. Experimental design of supercritical fluid extraction – A review. **Journal of Food Engineering**, v. 124, p. 105–116, 1 mar. 2014.

SHIMAMOTO, G. G.; ARICETTI, J. A.; TUBINO, M. A Simple, Fast, and Green Titrimetric Method for the Determination of the Iodine Value of Vegetable Oils Without Wijs Solution (ICI). **Food Analytical Methods**, v. 9, n. 9, p. 2479–2483, 1 set. 2016.

SOARES, G. L. **Avaliação farmacológica das atividades antioxidante, antinociceptiva e anti-inflamatória de extratos de Caryocar villosum em ensaios in vitro e in vivo**. Dissertação de M.Sc. UFAM, Manaus, AM, Brasil, 2018.

SOUZA, D. et al. Chemistry and biology of piquiá: Review. **Rev Bras Plantas Med/Braz J Med Plants**, v. 24, p. 153-164, 27 set. 2023.

SOVOVÁ, H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂—I. Modelling of extraction curves, **Chemical Engineering Science**, n.49, p. 409–414, 1994.

SOVOVÁ, H. Steps of supercritical fluid extraction of natural products and their characteristic times, **The Journal of Supercritical Fluids**, n.66, p.73–79, 2012.

TAN, C. X. et al. Characterization of Virgin Avocado Oil Obtained via Advanced Green Techniques. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 120, n. 10, p. 1800170, 2018.

TAN, C.; LIOU, D. Modeling of Desorption at Supercritical Conditions. **American Institute of Chemical Engineers Journal**. Vol 6, n.35, p. 1029 – 1031, 1989.

Thermophysical Properties of Fluid Systems, The National Institute of Standards and Technology (NIST). Disponível em: <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>. Acesso em 10 de junho de 2019.

TOSTES, L. DE C. L. et al. Anatomical aspects and phytochemical potential of *Caryocar villosum* (Aubl.) Pers. (pequiá)/ Aspectos anatômicos e potencial fitoquímico de *Caryocar villosum* (Aubl.) Pers. (pequiá). **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 11, p. 25807–25829, 21 nov. 2019.

ULBRICHT, T. L. V.; SOUTHGATE, D. A. T. Coronary heart disease: seven dietary factors. **The Lancet**, v. 338, n. 8773, p. 985–992, 19 out. 1991.

YAMAGUCHI, K. K. D. L. et al. HPLC-DAD profile of phenolic compounds, cytotoxicity, antioxidant and anti-inflammatory activities of the amazon fruit *Caryocar villosum*. **Química Nova**, 24 mar. 2017.

YEHUDA, S. et al. The role of polyunsaturated fatty acids in restoring the aging neuronal membrane. **Neurobiology of Aging**, Brain Aging: Identifying the Brakes and Accelerators. v. 23, n. 5, p. 843–853, 1 set. 2002.

YOU DIM, K. A.; MARTIN, A.; JOSEPH, J. A. Essential fatty acids and the brain: possible health implications. **International Journal of Developmental Neuroscience**, v. 18, n. 4–5, p. 383–399, 2000.

ZHOU, J. et al. The Application of Supercritical Fluids Technology to Recover Healthy Valuable Compounds from Marine and Agricultural Food Processing By-Products: A Review. **Processes**, v. 9, n. 2, p. 357, fev. 2021.

APÊNDICE A – CROMATOGRAMAS DAS AMOSTRAS NA ANÁLISE EM CROMATOGRAFIA GASOSA (CG)

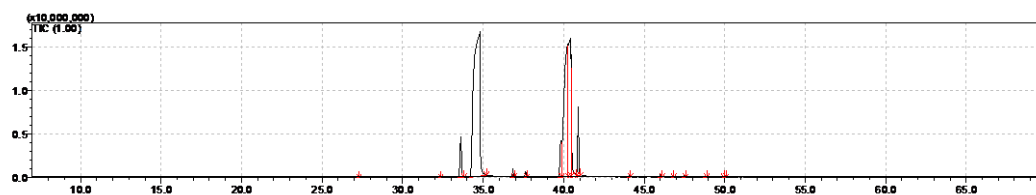


Figura 15 – Cromatograma CG do extrato de piquiá obtido por SFE a 40 °C/250 bar.
Fonte: Próprio autor.

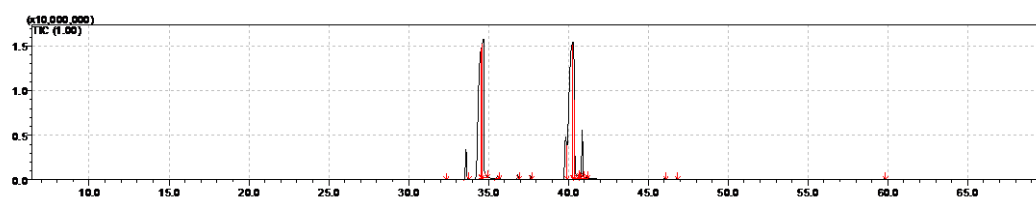


Figura 16 – Cromatograma CG do extrato de piquiá obtido por SFE a 40 °C/350 bar.
Fonte: Próprio autor.

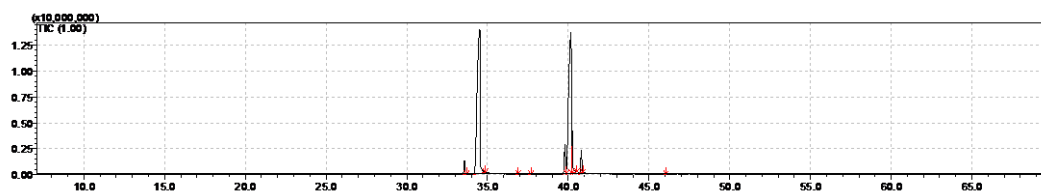


Figura 17 – Cromatograma CG do extrato de piquiá obtido por SFE a 40 °C/450 bar.
Fonte: Próprio autor.

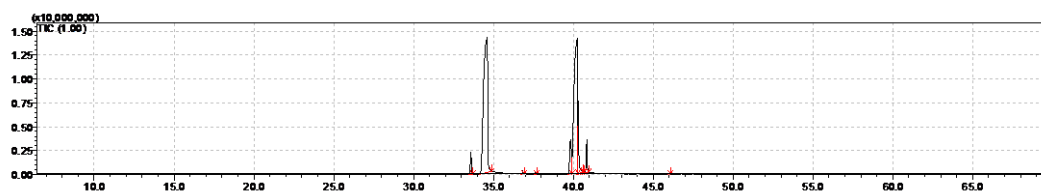


Figura 18 – Cromatograma CG do extrato de piquiá obtido por SFE a 50 °C/250 bar.
Fonte: Próprio autor.

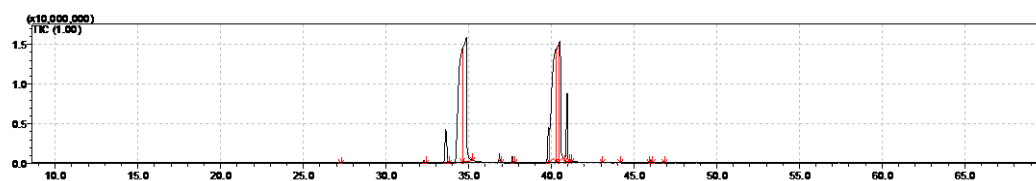


Figura 19 – Cromatograma CG do extrato de piquiá obtido por SFE a 50 °C/350 bar.
Fonte: Próprio autor.

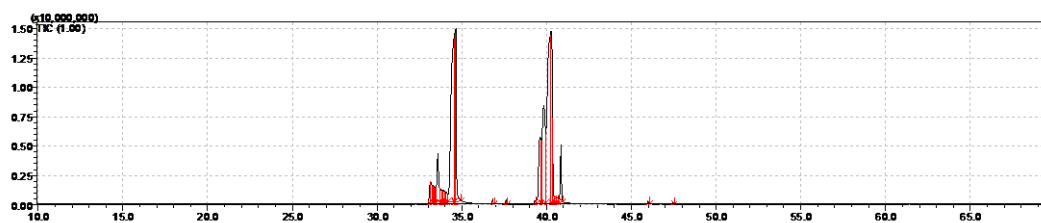


Figura 20 – Cromatograma CG do extrato de piquiá obtido por SFE a 50 °C/450 bar.
 Fonte: Próprio autor.

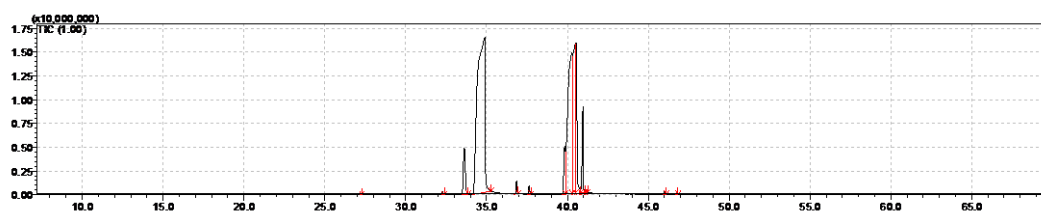


Figura 21 – Cromatograma CG do extrato de piquiá obtido por SFE a 60 °C/250 bar.
 Fonte: Próprio autor.

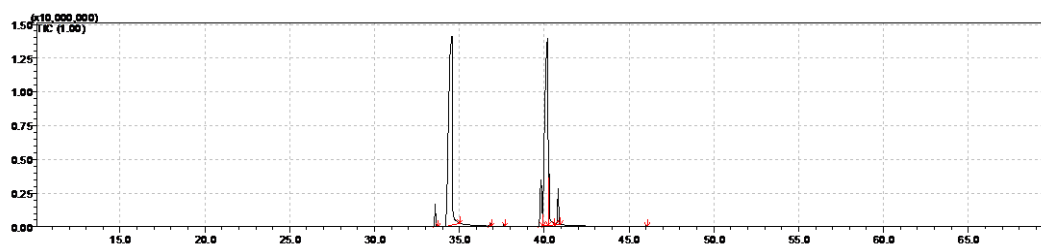


Figura 22 – Cromatograma CG do extrato de piquiá obtido por SFE a 60 °C/350 bar.
 Fonte: Próprio autor.

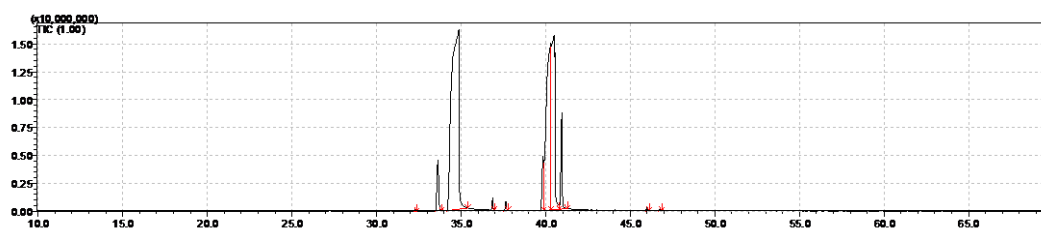


Figura 23 – Cromatograma CG do extrato de piquiá obtido por SFE a 60 °C/450 bar.
 Fonte: Próprio autor.

APÊNDICE B – CROMATOGRAMAS DAS AMOSTRAS NA ANÁLISE DE α -TOCOFEROL POR CROMATOGRAFIA DE CONVERGÊNCIA DE ULTRA PERFORMANCE (UPC²)

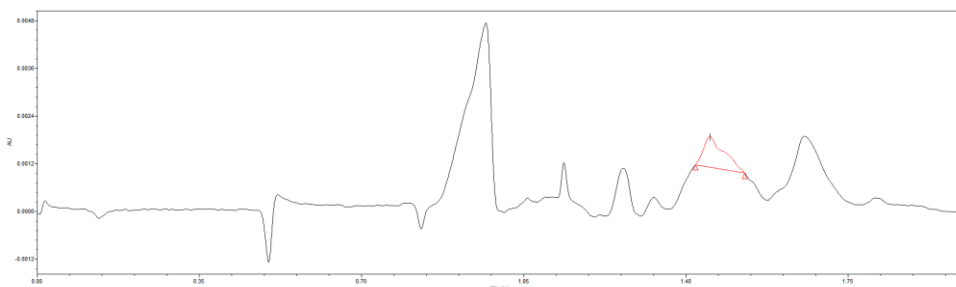


Figura 24 – Cromatograma UPC² do extrato de piquiá obtido por SFE a 40 °C/250 bar.
Fonte: Próprio autor.

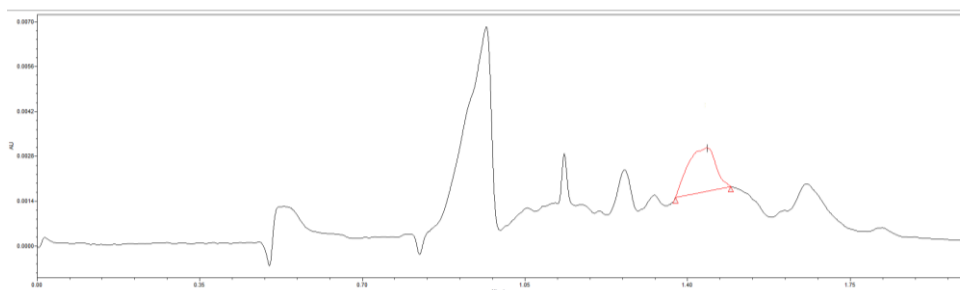


Figura 25 – Cromatograma UPC² do extrato de piquiá obtido por SFE a 40 °C/350 bar.
Fonte: Próprio autor.

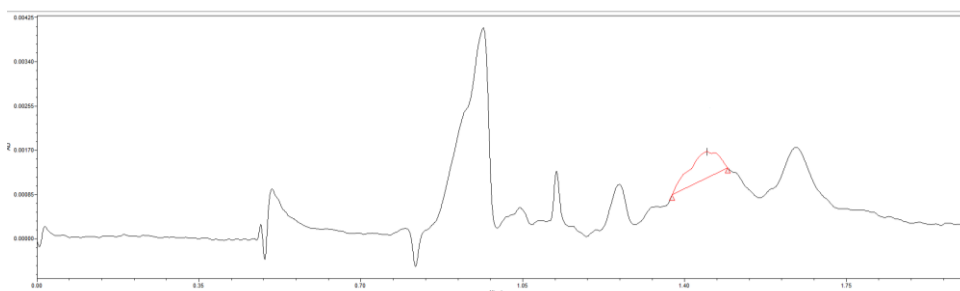


Figura 26 – Cromatograma UPC² do extrato de piquiá obtido por SFE a 40 °C/450 bar.
Fonte: Próprio autor.

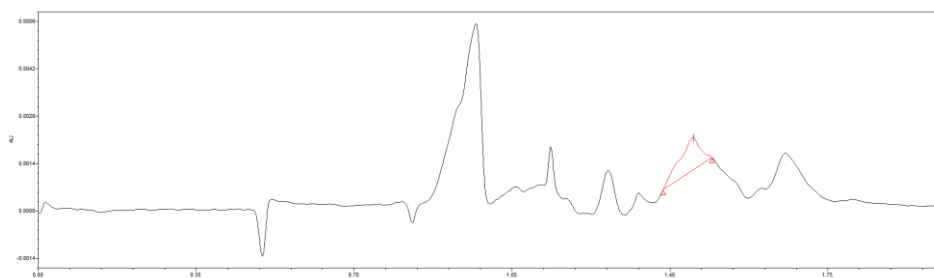


Figura 27 – Cromatograma UPC² do extrato de piquiá obtido por SFE a 50 °C/250 bar.
Fonte: Próprio autor.

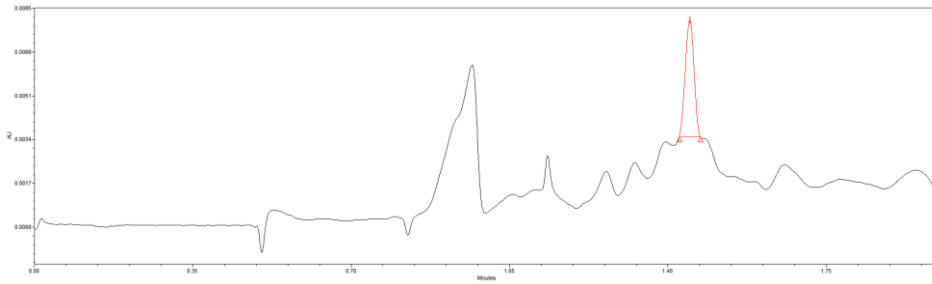


Figura 28 – Cromatograma UPC² do extrato de piquiá obtido por SFE a 50 °C/350 bar.
 Fonte: Próprio autor.

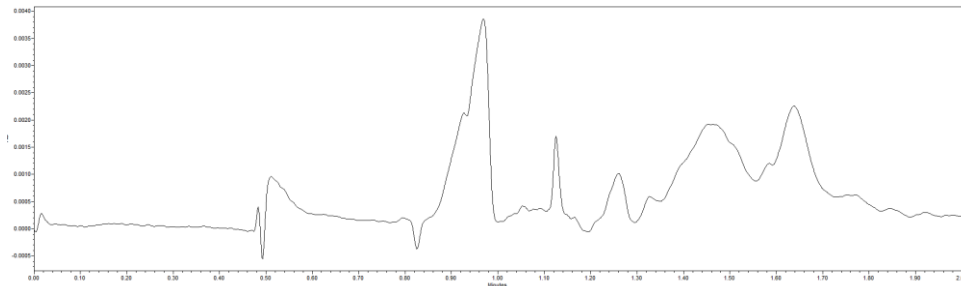


Figura 29 – Cromatograma UPC² do extrato de piquiá obtido por SFE a 50 °C/450 bar.
 Fonte: Próprio autor.

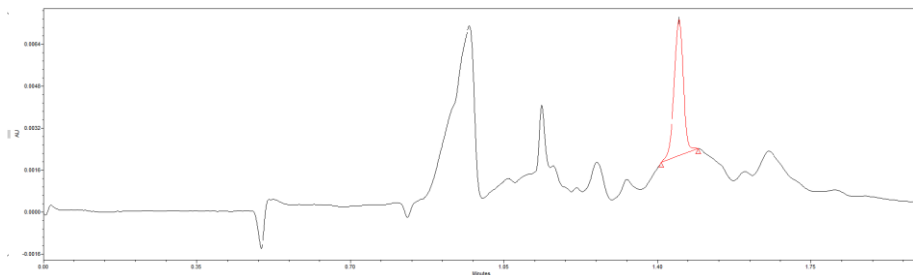


Figura 30 – Cromatograma UPC² do extrato de piquiá obtido por SFE a 60 °C/250 bar.
 Fonte: Próprio autor.

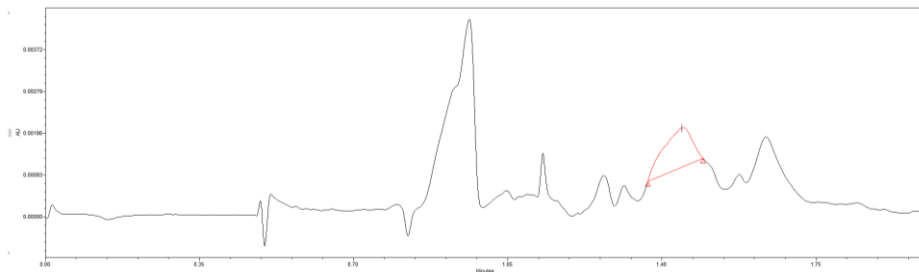


Figura 31 – Cromatograma UPC² do extrato de piquiá obtido por SFE a 60 °C/350 bar.
 Fonte: Próprio autor.

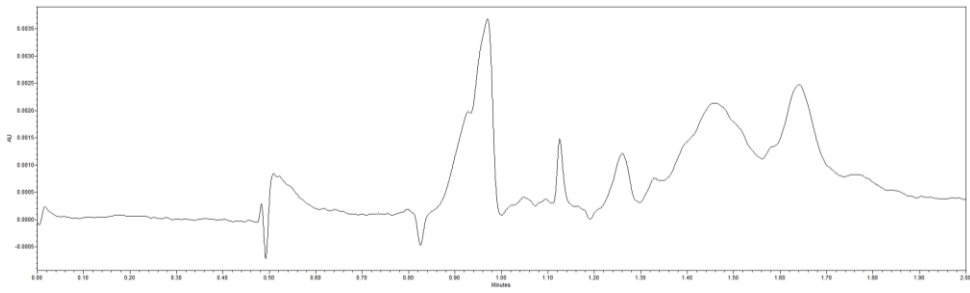




Figura 32 – Cromatograma UPC² do extrato de piquiá obtido por SFE a 60 °C/450 bar.
Fonte: Próprio autor.







Supercritical fluid extraction of piquiá (*Caryocar villosum* (Aubl.) Pers.) pulp: Influence of operating conditions on yield, α -tocopherol content and extract characterization

[Renato Macedo Cordeiro](#)^{a,b}, [Kelly Roberta Pinheiro Pantoja](#)^{a,b},

[Leonardo Victor Gomes de Melo](#)^b, [Maria Eduarda Ferraz de Carvalho](#)^c,

[Raul Nunes de Carvalho Júnior](#)^{a,b}  

Show more 

 Add to Mendeley  Share  Cite

<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2024.106322> 


[Get rights and content](#) 

Figura 33- Comprovação de publicação de artigo científico, resultante da tese, em periódico “Qualis A1 – Engenharia III”.