



Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Recursos Naturais da Amazônia

**EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE TUCUMÃ-DO-PARÁ (*Astrocaryum
vulgare*) USANDO CO₂ SUPERCRÍTICO VISANDO O AUMENTO DE
ESCALA**

Eduardo Gama Ortiz Menezes

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia, PRODERNA/ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Recursos Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Junior

Belém- PA

Março/2022

**EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE TUCUMÃ-DO-PARÁ (*Astrocaryum
vulgare*) USANDO CO₂ SUPERCRÍTICO VISANDO O AUMENTO DE
ESCALA**

Eduardo Gama Ortiz Menezes

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA (PRODERNA/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA DE RECURSOS NATURAIS.

Aprovada por:

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

Prof. Dr. Emanuel Negrão Macedo
(PRODERNA/ UFPA- Membro)

Prof. Dr. Josiel Lobato Ferreira
(FEQ/ITEC/ UFPA- Membro)

Prof. Dr. Camilo Barroso Teixeira
(FEA/ITEC/ UFPA- Membro)

Prof^a. Dra. Suzana Caetano da Silva Lannes
(Programa de Pós-Graduação em Tecnologia
Bioquímico-Farmacêutica da FCF/USP- Membro
Externo)

BELÉM, PA – BRASIL

2022

FICHA CATALOGRÁFICA

**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)**

- M541e Menezes, Eduardo Gama Ortiz.
Extração do óleo de tucumã-do-Pará (*Astrocaryum vulgare*)
usando CO₂ supercrítico visando o aumento de escala / Eduardo
Gama Ortiz Menezes. — 2022.
xvi, 119 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, 2022.
1. Extração supercrítica. 2. Ampliação de escala. 3. Tucumã-
do-Pará. 4. *Astrocaryum vulgare*. 5. Novas equações.
I. Título.

CDD 660.28

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese de doutorado a todas as pessoas que me apoiaram durante essa jornada de aprendizado. Aos meus pais e ao meu irmão por serem meu alicerce em todas as fases da minha vida e serem meus exemplos máximos de superação. À minha namorada por todo amor, apoio e compreensão em todos os dias. Aos cunhados e sogros por sempre me incentivarem a estudar e seguir em frente.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me dar forças e me iluminar em todos os momentos da vida.

Sou profundamente grato à minha família por todo o apoio em todos os momentos da vida. Aos meus pais e ao meu irmão por serem meu alicerce em todas as fases da minha vida e serem meus exemplos máximos de superação. Depois de uma longa jornada de lutas, aprendizados e superação, cheguei aqui me espelhando em vocês. À minha namorada por todo amor, apoio e compreensão em todos os dias desde o dia que começamos a namorar. Só o amor é capaz de nos fazer passar pelas maiores dificuldades com um sorriso no rosto. Aos cunhados e sogros por sempre me incentivarem a estudar e seguir em frente. Esse título de doutorado não é somente meu, mas também de todos vocês.

Eu gostaria de estender meus sinceros agradecimentos ao professor Dr. Raul Nunes de Carvalho Junior por sua assistência em todas as fases desta tese de doutorado, pelas suas sugestões e comentários perspicazes, por toda orientação, pelos conselhos de vida, pelos ensinamentos e pela amizade construída ao longo destes anos. Jamais serei capaz de agradecê-lo como o senhor merece. Eu gostaria de estender meus agradecimentos especiais a todos os amigos do Laboratório de Extração (LABEX) que se tornaram família e tive o prazer de escolher.

Sou profundamente grato ao professor Dr. Emanuel Negrão Macedo pelos inestimáveis ensinamentos sobre as ferramentas de cálculo e de fenômenos de transporte que me ajudaram a desenvolver as novas equações, frutos desta presente tese de doutorado. Agradeço o apoio contínuo e a paciência durante todos os momentos, desde a graduação até o doutorado, que sempre esteve a disposição e jamais se recusou a ajudar. Sua ajuda foi fundamental!

Agradeço ao Josiel Lobato que se mostrou verdadeiro parceiro e amigo durante estes anos.

Agradeço ao professor Camilo e à professora Suzana por terem aceitado o convite de participação da banca de defesa da tese de doutorado e por todas as contribuições feitas que enriqueceram a tese de doutorado.

Agradeço ao PRODENA pela oportunidade dada para o desenvolvimento do doutorado e obtenção do título de doutor em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia.

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

EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE TUCUMÃ-DO-PARÁ (*Astrocaryum vulgare*) USANDO CO₂ SUPERCRÍTICO VISANDO O AUMENTO DE ESCALA

Eduardo Gama Ortiz Menezes

Março/2022

Orientador: Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Junior

Área de Concentração: Engenharia de Processos

Com a crescente demanda mundial por produtos e geração de riqueza, surge a necessidade de investir em novos processos sustentáveis e práticas de engenharia para a ampliação de escala. Assim, o objetivo deste trabalho foi obter óleo de tucumã-do-Pará (*Astrocaryum vulgare*) rico em β -caroteno usando CO₂ supercrítico e verificar a adequação de duas novas equações de aumento de escala. Portanto, foram utilizadas duas isotermas e três pressões (40°C, 60°C, 150bar, 250bar, 400bar). Na condição que apresentou maior rendimento de extração de óleo e de β -caroteno foi realizado um estudo cinético, seguido da aplicação de uma nova equação baseada no teorema π de Buckingham. O maior rendimento de extração de óleo (31,49±0,04%) foi obtido a 60°C e 400bar com alta concentração de ácido oleico, sendo este rendimento similar ao valor obtido por soxhlet que foi de 32,73±0,59% de óleo. A aplicação do teste Tukey ($p < 0,05$) mostra que não há diferença significativa entre o rendimento de extração obtido na isoterma de 40 °C e 60 °C na condição de pressão de 400bar. A maior concentração de β -caroteno (1351,8±0,02 $\mu\text{g/g}$) foi obtida a 40°C e 400bar, sendo a densidade do solvente considerada a variável mais significativa com maior influência na extração de β -caroteno. O estudo cinético feito com aplicação de uma nova proposta matemática baseada na correlação entre variáveis operacionais (vazão de solvente, massa de alimentação, altura e diâmetro do leito de extração), mecanismo de transferência de massa e constância do ângulo de inclinação das curvas cinéticas que, para a vazão de solvente de 10,93 g/min, na escala maior, a etapa difusiva controlava o mecanismo de transferência de massa.

Palavras-chave: Extração supercrítica, Novas equações, Ampliação de escala, β -caroteno, *Astrocaryum vulgare*.

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

**EXTRACTION OF OIL FROM TUCUMÃ-DO-PARÁ (*Astrocaryum vulgare*)
USING SUPERCRITICAL CO₂ AIMING FOR SCALE-UP**

Eduardo Gama Ortiz Menezes

March/2022

Advisor: Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Junior

Area of Concentration: Process Engineering

With the growing worldwide demand for products and wealth generation, there is a need to invest in new sustainable processes and engineering practices for scale expansion. Thus, the objective of this work was to obtain β -carotene-rich tucumã-do-Pará (*Astrocaryum vulgare*) oil using supercritical CO₂ and to verify the adequacy of two new scale-up equations. Therefore, two isotherms and three pressures (40°C, 60°C, 150bar, 250bar, 400bar) were used. In the condition that presented the highest oil and β -carotene extraction yield, a kinetic study was carried out, followed by the application of a new equation based on Buckingham's π theorem. The highest oil extraction yield (31.49±0.04%) was obtained at 60°C and 400bar with a high concentration of oleic acid, and this yield was similar to the value obtained by soxhlet, which was 32.73±0,59% oil. The application of the Tukey test ($p < 0.05$) shows that there is no significant difference between the extraction yield obtained in the isotherm of 40 °C and 60 °C in the pressure condition of 400bar. The highest concentration of β -carotene (1351.8±0.02 $\mu\text{g/g}$) was obtained at 40°C and 400bar, and the solvent density was considered the most significant variable with the greatest influence on β -carotene extraction. The kinetic study carried out with the application of a new mathematical proposal based on the correlation between operational variables (solvent flow, feed mass, height and diameter of the extraction bed), mass transfer mechanism and constancy of the

inclination angle of the kinetic curves that , for a solvent flow rate of 10.93 g/min, on the larger scale, the diffusive step controlled the mass transfer mechanism..

Keywords: Supercritical extraction, New equation, Scaling, β -carotene, *Astrocaryum vulgare*.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	XII
LISTA DE TABELAS	XIII
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	XIV
LETRAS GREGAS	XVI
1 - INTRODUÇÃO	01
1.1- MOTIVAÇÃO	04
1.2- OBJETIVOS	09
1.3- CONTRIBUIÇÃO DA TESE	10
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
2.1- <i>Astrocaryum vulgare</i> Mart.	11
2.1.1- Características botânicas	12
2.1.2- Composição nutricional	16
2.1.3- Composição química	18
2.1.3.1- Ácidos graxos	18
2.1.3.2- Composição de polifenóis e carotenoides	19
2.1.3.3- Fitosteróis	21
2.1.4- Atividade biológica	22
2.1.4.1- Atividade citoprotetora	22
2.1.4.2- Atividade anti-inflamatória	23
2.1.4.3- Atividade antidiabética	24
2.1.4.4- Atividade antimicrobiana	25
2.2- Métodos de extração	26
2.2.1- Tecnologia de extração com fluido supercrítico	28

2.2.2- Dióxido de carbono supercrítico	30
2.2.3- Parâmetros operacionais da tecnologia de extração com fluido supercrítico	30
2.2.4- Modelagem matemática	31
2.2.4.1- Balanço diferencial de massa no leito de extração	31
2.2.4.2- Modelo de Sovová (1994)	35
2.2.4.3- Modelo Spline	37
2.2.4.4- Teorema π de Vascky-Buckingham	38
3 – MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1- Coleta da matéria-prima	39
3.2- Caracterização da matéria-prima.....	40
3.2.1- Tratamento granulométrico	40
3.2.2- Densidade real, densidade aparente e porosidade do leito de extração	42
3.2.3- Composição centesimal	43
3.3- Extração com fluido supercrítico.....	43
3.3.1- Isotermas de rendimento global	44
3.3.2- Cinéticas de extração	45
3.3.3- Procedimento de ampliação de escala	45
3.3.4- Modelagem matemática	47
3.3.4.1- Modelo Spline (2018) e modelo Sovová (1994)	47
3.3.4.2- Novo modelo de transferência de massa para o estudo de ampliação de escala	48
3.4- ANÁLISES QUÍMICAS	54
3.4.1- Carotenoides totais	54
3.4.2- Composição de ácidos graxos	54

3.4.3- Qualidade funcional	55
3.4.2- Análise estatística	55
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
4.1- Caracterização da polpa de tucumã-do-Pará liofilizada	56
4.2- Extração na escala pequena	57
4.2.1- Isotermas de rendimento global	57
4.2.2- Carotenoides totais identificados no óleo de tucumã-do-Pará	61
4.2.3- Perfil de ácidos graxos identificados no óleo de tucumã-do-Pará	63
4.3- Extração na escala grande.....	65
4.3.1- Procedimento de ampliação de escala	65
4.3.2- Modelagem matemática	67
4.3.2.1- Modelo Spline (2018) e modelo Sovová (1994)	67
4.3.2.2- Novo modelo de transferência de massa para o estudo de ampliação de escala	70
4.3.3- Qualidade funcional do óleo de tucumã-do-Pará obtido na escala grande	74
5 – CONCLUSÕES.....	76
6 – SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	78
7 – LISTA DE PRODUÇÃO CIENTÍFICA	79
8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
9 - APÊNDICE.....	102
10 – CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tucumanzeiro (<i>Astrocaryum vulgare</i> Mart.)	14
Figura 2 - Fruto de tucumã-do-Pará (<i>Astrocaryum vulgare</i> Mart.)	15
Figura 3 - Diagrama de fases do CO ₂	29
Figura 4 -A: Elemento de volume do leito de extração; B: Balanço de massa de soluto na fase fluida; C: Balanço de massa de soluto na fase sólida	33
Figura 5 - Representação esquemática do leito de extração do óleo de tucumã-do-Pará por CO ₂ supercrítico	35
Figura 6 – Fluxograma de experimentos	39
Figura 7 - Polpa de tucumã-do-Pará (<i>Astrocaryum vulgare</i>) liofilizada	40
Figura 8 - Moinho de facas	41
Figura 9 - Fluxograma do processamento para extração do óleo de tucumã com CO ₂ supercrítico	44
Figura 10 - Representação gráfica das curvas da cinética de extração na escala pequena e na escala grande	51
Figura 11 - Algoritmo para ajustar o coeficiente de transferência de massa para a fase fluida e para a fase sólida a partir da cinética de extração em escala pequena	53
Figura 12 - Isotermas de rendimento de extração do óleo de tucumã-do-Pará e da concentração de carotenoides obtidos com CO ₂ supercrítico a 40°C e 60°C	61
Figura 13 - Cinética de extração do óleo de tucumã-do-Pará na escala pequena e na escala grande a 40°C e 400bar	66
Figura 14 - Cinética de extração do óleo de tucumã-do-Pará na escala pequena e na escala grande a 40°C e 400bar ajustada pelo modelo de Sovová (1994) e Spline	68
Figura 15 - Cinética de extração do óleo de tucumã-do-Pará obtida pelo novo modelo proposto e por dados experimentais obtidos na escala pequena e na escala grande	73
Figura 16 - Cinética de extração do óleo de tucumã-do-Pará obtida pelo novo modelo proposto e por dados experimentais obtidos na escala grande	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características morfológicas de frutos do gênero <i>Astrocaryum</i>	16
Tabela 2: Composição nutricional de frutos do gênero <i>Astrocaryum</i>	17
Tabela 3: Composição de ácidos graxos do óleo extraído de frutos do gênero <i>Astrocaryum</i>	19
Tabela 4: Composição de carotenoides presentes no fruto de tucumã-do-Pará	21
Tabela 5: Técnicas de extração de óleo de tucumã-do-Pará (<i>A. vulgare</i>)	26
Tabela 6: Composição centesimal da polpa liofilizada de Tucumã-do-Pará	56
Tabela 7: Composição de ácidos graxos no óleo de tucumã-do-Pará	64
Tabela 8: Parâmetros cinéticos calculados para a extração do óleo de tucumã-do-Pará usando CO ₂ supercrítico a 40°C e 400bar	69
Tabela 9: Coeficientes de transferência de massa selecionados da literatura e calculado pela Eq.19 e Eq.20	72
Tabela 10: Parâmetros de transferência de massa e cinéticos ajustados pela Eq.21 e Eq.22	72
Tabela 11: Composição de ácidos graxos e índice de qualidade do óleo obtido na isoterma de 40°C	75
Tabela 12: Dados experimentais da cinética de extração obtida na condição de 40°C e 400bar aplicados para o estudo da equação 26	102
Tabela 13: Dados experimentais da cinética de extração obtida na isoterma de 40°C aplicados para o estudo da equação 21 e equação 22	102

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CO_2	Dióxido de carbono
<i>A. vulgare</i>	<i>Astrocaryum vulgare</i>
<i>A. huaimi</i>	<i>Astrocaryum huaimi</i>
<i>A. aculeatum</i>	<i>Astrocaryum aculeatum</i>
<i>A. chambira</i>	<i>Astrocaryum chambira</i>
<i>A. murumuru</i>	<i>A. murumuru</i>
H_2O_2	Peroxido de Hidrogênio
CER	Índice referente à etapa de taxa constante de extração
t_{CER}	Período de taxa constante de extração (T)
t_{FER}	Período referente da taxa decrescente de extração (T)
M_{CER}	Taxa de transferência de massa no período CER (M/T)
Y_{CER}	Razão mássica de soluto na fase fluida na saída do extrator (M/M)
k_y	Coeficiente de transferência de massa na fase fluida (T^{-1})
k_x	Coeficiente de transferência de massa na fase sólida (T^{-1})
ρ	Densidade (M/L^3)
X	Razão mássica de soluto/massa de sólido livre de soluto (M/M)
Y	Razão mássica de soluto/massa de solvente (M/M)
h	Coordenada axial (L)
t	Tempo (T)
F	Massa de alimentação (F)
Q_{CO_2}	Vazão mássica de solvente (M/T)
S/F	Massa de CO_2 /Massa de alimentação (M/M)
D	Diâmetro do leito de extração (L)

H	Altura do leito de extração (L)
Day	Coefficiente de dispersão axial
Dax	Coefficiente de difusão na fase sólida
dp	Diâmetro da partícula
dap	Diâmetro médio da partícula

LETRAS GREGAS

ϵ	Porosidade do leito de extração
β	Beta
γ	Gama

1 – INTRODUÇÃO

Diante do atual contexto global que busca oferecer soluções sustentáveis para uma relação harmônica entre o meio ambiente e a economia, a extração com fluido supercrítico se mostra como uma tecnologia verde capaz de unir o potencial da biodiversidade às inovações industriais, a fim de construir formatos sustentáveis na produção de bioprodutos de alto valor agregado como é o caso do óleo de tucumã-do-Pará (*Astrocaryum vulgare*) (KNEZ et al., 2019; SANTOS et al., 2015).

Entre as espécies de palmeira da região Amazônica que contém antioxidantes naturais, o tucumã-do-Pará (*Astrocaryum vulgare* Mart.) tem sido listada entre as mais ricas fontes naturais brasileiras de β -caroteno podendo ser visto como um substituto sustentável para o óleo de dendê, ainda que parcialmente. Muitos estudos sobre os constituintes naturais do tucumã-do-Pará indicam a presença de compostos bioativos como β -caroteno, ácido oleico, ácido palmítico e outras substâncias das classes dos polifenóis e polissacarídeos que conferem qualidade ao óleo de tucumã-do-Pará para ser explorados de forma industrial para produção de óleo comestível, ou como insumo para outros produtos e ainda ser competitivo com outras fontes de óleo vegetal como o dendezeiro (*Elaeis guineensis*) (FERREIRA et al., 2008; FERREIRA DE OLIVEIRA et al., 2018). As projeções de crescimento do mercado multimilionário de carotenoides são otimistas, uma vez que o mercado global alcançou US\$ 1,2 bilhões em 2019, com previsão de alcançar US\$ 1,9 bilhões em 2026 (MARKETWATCH, 2020).

Os compostos químicos do tucumã-do-Pará são descritos na literatura e tem sido isolado e identificado por vários autores que usaram solventes orgânicos, especialmente o hexano, e técnicas de soxhlet e maceração para extrair o óleo do fruto (BALDISSERA et al. (2017); PARDAUIL et al. (2017); SANTOS et al. (2017; SANTOS et al., 2015). Porém, embora as técnicas de Soxhlet e maceração a frio forneçam elevados rendimentos de

extração, estas técnicas costumam necessitar de longos tempos de extração e elevadas quantidades de solventes orgânicos para garantir a solubilização, além de deixar um resíduo desgordurado que pode apresentar riscos à saúde humana e possibilidade de contaminação ambiental, se o solvente não for adequadamente removido (MEZZOMO, 2009; BELWAL et al., 2020). Neste contexto, a tecnologia supercrítica se apresenta como alternativa para obter um produto de valor agregado, além de gerar um resíduo totalmente livre da contaminação de solvente (KNEZ et al., 2019).

O processo de extração com fluido supercrítico, especialmente com dióxido de carbono (CO₂) supercrítico, tem sido amplamente aplicado para a obtenção de óleo vegetal com elevada atividade antioxidante, devido à crescente demanda de óleo vegetal e de antioxidantes naturais. Estudos recentes (CUNHA et al., 2019; SILVA et al., 2019; PINTO et al., 2019; PIRES et al., 2019) também constata a eficácia desta tecnologia para obtenção de elevados rendimentos de extração (30-50%) de óleo vegetal presente na polpa de frutos oleaginosos típicos de palmeira, assim como é o tucumã-do-Pará. O fluido supercrítico já foi aplicado para obtenção de óleo de tucumã-do-Pará onde foi constatada eficácia da tecnologia supercrítica para obtenção de altos rendimentos de extração de óleo (aproximadamente 70% em relação á quantidade de óleo extraível) concentrado em carotenoides e ácido oleico (COSTA et al., 2016).

Todas as vantagens do dióxido de carbono supercrítico como solvente de extração têm motivado o desenvolvimento de estudos cada vez mais específicos sobre a modelagem da extração supercrítica e principalmente sobre a ampliação de escala, no qual os parâmetros operacionais podem ser otimizados para implantação de diferentes aplicações em escala industrial. Inúmeros modelos de transferência de massa são apresentados na literatura científica (HUANG, 2014), mas apenas algumas destas propostas matemáticas correlacionam simultaneamente os parâmetros operacionais de duas unidades de extração

com diferentes dimensões geométricas (altura e diâmetro), cada uma com sua vantagem e desvantagem. Carvalho Jr., et al. (2005) e Moura et al. (2005) apresentaram uma tentativa pioneira no desenvolvimento de duas novas correlações que são capazes de descrever a cinética de extração pela correlação entre a massa de alimentação do processo, a vazão de solvente, a altura e o diâmetro do vaso de extração de duas unidades de extração com diferentes dimensões geométricas. Porém, embora estas correlações tenham sido eficazes para o contexto na qual foi inserida, a maioria delas não são adequadas para qualquer previsão, mesmo que possam descrever bem a cinética de extração em algumas situações (HUANG, 2014; DEL VALLE & LA FUENTE, 2006).

Em alguns casos, o fenômeno de extração envolve a combinação de variáveis físicas e propriedades termodinâmicas que as equações atuais de ampliação de escala não consideram, levando a erros e falhas no estudo da ampliação de escala. Desta forma, o teorema π de Buckingham, baseado em análise dimensional, se mostra como uma ferramenta interessante que possibilita uma avaliação física do problema organizando as variáveis operacionais e as propriedades do fluido (GUPTA et al., 2014). Até o presente momento, ainda não existe nenhuma aplicação deste teorema para o estudo da extração supercrítica, sobretudo para ampliação de escala.

As vantagens associadas com a ampliação de escala da tecnologia supercrítica despertam cada vez mais o interesse dos empresários, pesquisadores e engenheiros, pois existem constatações científicas que evidenciam a viabilidade econômica da implementação de unidades supercrítica de produção de extratos vegetais em larga escala devido principalmente a amortização do capital de investimento e diminuição do custo de produção do processo em virtude do alto valor agregado do extrato vegetal obtido ao final da extração. Segundo Zobot et al. (2018), a amortização de capital pode acontecer nos casos em que se aumenta a capacidade de produção, isto porque o extrato obtido após a

extração é totalmente livre da contaminação de solvente orgânico e pode ser vendido como produto de alto valor agregado, além de poder ser utilizado como insumo na fabricação de produtos farmacológicos e alimentícios de interesse para a indústria. Osorio-Tóbon et al. (2016) mostraram que a aplicação de escalonamento ao processo de extração com fluido supercrítico diminui o custo de fabricação de produção de óleo volátil e de extrato rico em curcuminóide de \$ 112,70 kg⁻¹ para \$ 85,58 kg⁻¹ e US \$ 174,80 kg⁻¹ para \$ 141,63 kg⁻¹, respectivamente. Prado et al. (2012) também notou uma diminuição no custo de fabricação de \$ 290,17 kg⁻¹ (Vaso de extração de 5 L) para \$ 21,13 kg⁻¹ (Vaso de extração de 500 L) quando o aumento de escala foi aplicado ao processo de extração de compostos bioativos presentes na semente de uva.

Dentro deste contexto, a extração do óleo de tucumã-do-Pará com o uso dióxido de carbono supercrítico como solvente, é um processo interessante de se estudar, sobretudo com a intenção de compreender os fenômenos de transferência de massa e de encontrar variáveis que contribuam no estudo do aumento de escala. Por estas razões, esta pesquisa pretende desenvolver um estudo exploratório para obter um óleo de tucumã-do-Pará rico em β -caroteno, avaliar a adequação da nova equação de ampliação de escala, desenvolvida a partir do teorema π de Buckingham, e do novo modelo matemático, desenvolvido a partir do balanço diferencial de massa, pela correlação de variáveis operacionais em diferentes geometrias de leito (altura e diâmetro).

1.1 – MOTIVAÇÃO

A Amazônia, mundialmente conhecida pela sua biodiversidade, é considerada um dos maiores potenciais bioeconômicos do mundo para gerar riquezas em diversos formatos, inclusive para empresas que buscam explorar sua biodiversidade, obter produtos de alto valor agregado e ainda descobrir novas aplicações para ela. Com a adequação de

uma industrialização no formato da economia sustentável, que dispõe de modernidades como a robótica e automação nos processos tecnológicos, há espaço para se avaliar a potencialidade de outras espécies vegetais nativas da região Amazônica, como é o caso do tucumã-do-Pará (*Astrocaryum vulgare* Mart.), e de outras tecnologias sem prejudicar a floresta nativa da região Amazônica.

A necessidade de se avaliar o potencial oleaginoso de outras espécies nativas da região Amazônica, como o tucumã-do-Pará, é reforçado pelos relatórios de pesquisa da Embrapa que indicam o dendê (*Elaeis guineensis*) como o único fruto do Brasil capaz de atender a demanda brasileira de 100 milhões de toneladas de óleo vegetal até 2035. Uma das muitas soluções para substituir o óleo de dendê, ainda que parcialmente, é o aproveitamento de culturas agrícolas já existentes como é o caso do tucumã-do-Pará, dado o seu potencial econômico, ecológico e alimentício que ele representa para a região. O plantio do tucumã-do-Pará no Brasil é encontrado na região Amazônica através do sistema agroflorestal que é sustentável, não produz danos significativos à cobertura vegetal já existente e mantém áreas de floresta nativa, ao contrário do dendê.

Além do potencial produtivo do fruto de tucumã-do-Pará para ser visto como um substituto sustentável do óleo de dendê, ainda que parcialmente, é necessário explorar o potencial de tecnologias sustentáveis que minimizem o dano causado à saúde do ser humano e ao meio ambiente. Diante deste contexto, a extração com fluido supercrítico se mostra como uma tecnologia verde capaz de unir o potencial da biodiversidade às inovações industriais, e construir formatos sustentáveis na produção de bioprodutos de alto valor agregado como é o caso do óleo de tucumã-do-Pará, que está listado entre as mais ricas fontes naturais brasileiras de β -caroteno. Todos estes fatores têm motivado o desenvolvimento de estudos cada vez mais específicos sobre a extração supercrítica e

principalmente sobre a ampliação de escala, no qual os parâmetros operacionais podem ser otimizados para implantação de diferentes aplicações em escala industrial.

Uma das muitas soluções que possibilita a otimização dos parâmetros operacionais está baseada na cinética de extração que correlaciona a massa de soluto extraída em função do tempo de extração, da temperatura e da pressão operacional, da vazão de solvente e da dimensão geométrica do vaso de extração, como altura e diâmetro. A enorme quantidade de parâmetros envolvidos na extração supercrítica torna os estudos de ampliação de escala ainda mais desafiadores para a implementação da tecnologia supercrítica a nível industrial e, todos estes fatores reforçam a necessidade de novas equações preditivas que sejam capazes de descrever os diferentes tipos de curvas de extração. Ainda que ajustem os dados experimentais, torna-se necessário que a equação preditiva consiga reproduzir o comportamento cinético em outras condições operacionais, principalmente em escala maior, para que se possa aplicar as informações, obtidas durante a modelagem, em projetos de unidades industriais.

Diante do atual cenário que busca soluções inovadoras, sustentáveis e ambientalmente amigáveis, as indústrias modernas têm passado por mudanças drásticas em suas políticas econômicas e ambientais, principalmente devido às demandas de organismos internacionais e grupos de pesquisa, que apresentam profundos impactos para o meio ambiente e a sociedade no que diz respeito à poluição e à geração de resíduos sólidos e líquidos em grande escala. Uma nova perspectiva, que contribui de forma sustentável para a produção industrial, tem levantado muitas questões relevantes sobre o aumento de escala, aumento da produtividade, mão de obra qualificada, geração de renda, plantas industriais sustentáveis e políticas de modernização industrial. Além disso, questões sobre o uso de matérias-primas fósseis têm sido foco de estudos que mostram efeitos colaterais perigosos nos próximos anos, tanto para a biodiversidade quanto para o crescimento econômico e

social. Assim, os requisitos atuais focam um público cada vez mais consciente das responsabilidades com o meio ambiente e sua relação com o desenvolvimento industrial sustentável, no uso de produtos naturais. Nesse contexto, a tecnologia com fluido supercrítico é uma alternativa com potencial econômico, social, farmacológico e ambiental altamente comprovado. No entanto, foram levantadas questões sobre o uso do CO₂, bem como sobre a formação de mão de obra qualificada para o desenvolvimento de projetos que visam o aumento de escala aplicado a várias matérias-primas.

Diversas conferências mundiais têm destacado a importância do uso consciente e da redução da emissão de dióxido de carbono na atmosfera devido ao impacto ambiental que esse solvente pode causar. Portanto, podemos nos fazer a seguinte pergunta: É viável usar uma tecnologia que use o dióxido de carbono como solvente? O mundo atual está cada vez mais adaptado ao tema da sustentabilidade e dos processos produtivos industriais, de forma que a evolução das tecnologias digitais tem contribuído significativamente para esse avanço. Nesse cenário, o aprimoramento das técnicas computacionais e outros tipos de tecnologias tem permitido reduzir a emissão de dióxido de carbono por meio do uso da inteligência artificial. Este mecanismo permite o desenvolvimento de simulações rápidas e automatizadas do processo de separação, mostrando inúmeras possibilidades de mecanismos de processo associados à quantidade de dióxido de carbono emitida ao final do processo. O reaproveitamento do gás carbônico também tem sido explorado em ciclos energéticos que buscam gerar energia para outros processos.

Um dos pontos levantados para projetos de ampliação de escala utilizando tecnologia de fluido supercrítico também está diretamente relacionado à formação de mão de obra qualificada. Embora alguns países desenvolvidos tenham excelentes universidades e pesquisadores qualificados, outros países emergentes ainda sofrem com a baixa qualidade da formação profissional, recursos escassos e investimentos em pesquisas com fluido

supercrítico. Neste ponto, destacamos que o Brasil, embora tenha contribuído para inúmeros estudos científicos utilizando a tecnologia de fluidos supercríticos, ainda carece de um amplo projeto de extensão entre universidades e empresas, com o objetivo de transferência de tecnologia.

Nesse sentido, destacamos que alguns grupos de pesquisa, como o LABEX, coordenado pelo Ph.D. Raul Nunes de Carvalho Junior, da Universidade Federal do Pará, Brasil, desenvolveu inúmeros estudos interessantes sobre o potencial do uso de fluido supercrítico para a obtenção de extratos ricos em compostos bioativos a partir de matérias-primas amazônicas. Além disso, o grupo de pesquisa (LABEX) conta hoje com uma iniciativa de transferência de tecnologia aplicada ao desenvolvimento de projetos com empresas privadas. O laboratório de tecnologia supercrítica (LABTECS), localizado no Parque de Ciência e Tecnologia do Guamá, no acampamento da Universidade Federal do Pará, na gestão do Ph.D. Raul Nunes de Carvalho Junior, vem desenvolvendo estudos para implantação de tecnologia de fluidos supercríticos, prestação de serviços tecnológicos e treinamento de mão de obra qualificada. Ainda no Brasil, outros grupos de pesquisa como a Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) também desenvolveram estudos relevantes sobre extração, ampliação de escala e outros estudos aplicados.

1.2 - OBJETIVOS

1.2.1 - Objetivo Geral

- ✓ Extrair o óleo de tucumã-do-Pará com dióxido de carbono supercrítico visando a ampliação de escala.

1.2.2 - Objetivos Específicos

- ✓ Extrair óleo da polpa de tucumã-do-Pará nas isotermas de 40°C e 60°C para verificar a condição de extração com maior rendimento de extração de óleo e de β -caroteno;
- ✓ Investigar o perfil de ácidos graxos presentes no óleo da polpa de tucumã-do-Pará em todas as condições de extração;
- ✓ Avaliar os índices de qualidade funcional do óleo da polpa de tucumã-do-Pará a partir da composição de ácidos graxos;
- ✓ Verificar a adequação da nova equação de ampliação de escala, baseada no teorema π de Buckingham, a partir da correlação de variáveis operacionais (vazão de solvente, massa de alimentação do processo, altura e diâmetro do leito de extração) em leitos de extração que possuem diferentes dimensões geométricas (altura e diâmetro);
- ✓ Estudar a ampliação de escala do processo pela aplicação do novo modelo matemático, baseado no mecanismo de transferência de massa, a fim de identificar o mecanismo de transferência de massa dominante na obtenção do óleo de tucumã-do-Pará em diferentes geometrias de leito (altura e diâmetro);

1.3 – CONTRIBUIÇÃO DA TESE

O novo modelo proposto é uma contribuição significativa para os estudos de ampliação de escala com fluido supercrítico, uma vez que a análise dimensional baseada na similaridade geométrica e na similaridade dinâmica do fluxo de CO₂ possibilitou o aumento de escala em termos de rendimento, carotenoides e ácidos graxos, mantendo as características gerais de qualidade em qualquer dimensão de extração.

A correlação das variáveis operacionais pelo teorema π de Buckingham, aplicada no presente trabalho, do processo de extração com fluido supercrítico ainda não foi demonstrada, sendo, a presente tese, o primeiro relato da aplicação deste teorema na correlação simultânea dos parâmetros operacionais de duas unidades de extração com diferentes dimensões geométricas (altura e diâmetro). Além disso, o presente estudo, pretende explorar as características físicas do processo de extração através do estudo do mecanismo de transferência de massa, as quais ainda não foram demonstradas utilizando o teorema π de Buckingham acoplado com a solução analítica do balanço diferencial de massa do processo de extração e com a variação do ângulo de inclinação das cinéticas de extração.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – *Astrocaryum vulgare* Mart.

A Amazônia, conhecida mundialmente por sua biodiversidade, é considerada um dos maiores potenciais bioeconômicos do mundo por gerar riquezas em diversos formatos, inclusive para empresas que buscam explorar sua biodiversidade, obter produtos de alto valor agregado e até descobrir novas aplicações para ela. Com a adaptação da industrialização no formato de economia sustentável, que conta com modernidades como a robótica e a automação nos processos tecnológicos, há espaço para avaliar o potencial de outras espécies vegetais nativas da região amazônica, como o tucumã-do-Pará (*Astrocaryum vulgare* Mart.), e outras tecnologias sem agredir a floresta nativa da região amazônica.

Tucumã-do-Pará (*Astrocaryum vulgare* Mart.) é um fruto da palma amazônica, fonte natural de óleo vegetal e, como outras frutas da palma, como o óleo de palma (*Elaeis guineensis*), contém altas concentrações de β -caroteno (MATOS et al., 2019; SANTOS et al., 2013) Após análise dos relatórios da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), que podem ser consultados no link <https://www.embrapa.br/biblioteca>, constatou-se que tucumã-do-Pará está listado entre as mais ricas fontes naturais brasileiras de β -caroteno, juntamente com o óleo de palma (*Elaeis guineensis*) e todas essas qualidades listadas conferem qualidade funcional ao óleo de tucumã-do-Pará para ser um substituto sustentável do óleo de palma, cujo consumo excessivo tem causado destruição de florestas tropicais para expandir sua plantação.

A necessidade de avaliar o potencial oleaginoso de outras espécies nativas da região amazônica, como o tucumã-do-Pará (*Astrocaryum vulgare* Mart.), é reforçada pelos relatórios de pesquisas da Embrapa que apontam o óleo de palma (*Elaeis guineensis*) como único fruto da cultura amazônica capaz de atender a demanda brasileira de 100 milhões de

toneladas de óleo vegetal até 2035. O potencial estratégico de usar o tucumã-do-Pará como fonte promissora de óleo vegetal é reforçado pelos relatórios técnicos da Embrapa que estimam a produtividade do tucumã-do-Pará em 1,7 toneladas de óleo/hectare/ano, podendo atingir até 50% da produtividade do óleo de palma, que é de 4 a 6 toneladas de óleo/hectare/ano.

O óleo de tucumã-do-Pará também é uma fonte nutricional, por ser um óleo rico em ácidos graxos poliinsaturados, quando comparado ao óleo de palma. Os ácidos graxos poliinsaturados, como o ácido oleico, e outros compostos bioativos, como o β -caroteno e os polifenóis, conferem qualidade funcional à fruta por ter aroma, sabor e textura agradáveis ao paladar, além de tornar o frutas nutritivas e benéficas à saúde humana (FERREIRA et al., 2008; SANTOS et al., 2017). Esses adjetivos contribuem para que o óleo seja explorado na gastronomia para o preparo de pratos à base de peixes típicos da região amazônica, além de conferir qualidade funcional ao óleo a ser aplicado na medicina popular como fonte de substâncias com atividade biológica comprovada (DIDONET et al., 2014; FERREIRA DE OLIVEIRA et al., 2018).

2.1.1 – Características botânicas

Astrocayum vulgare Mart. é uma espécie de palmeira que pertence à família Arecaceae e pode ser encontrada em ambientes naturais da floresta amazônica, como no cerrado e em florestas de cordilheiras litorâneas arenosas, devido à sua capacidade de se adaptar bem a diferentes tipos de terras (Kahn, 2008). Porém, embora esta palmeira tenha uma boa capacidade adaptativa a diferentes terrenos, a árvore desta espécie é comumente encontrada em áreas de terra firme, onde não há solos inundáveis, e nessas áreas a densidade pode chegar a 50 ou mais indivíduos por hectare (SCHROTH et al., 2004). A árvore de *A. vulgare* Mart., popularmente conhecida como “tucumanzeiro”, é uma grande

palmeira de caule único que pode atingir até 20 metros de altura e seu tronco pode ter diâmetro que varia de 15 a 20 centímetros (KAHN, 2008).

Geralmente, as palmas são moderadamente tolerantes ao fogo e podem então desenvolver-se através do ciclo de cultivo de mudança progressiva. Diante desse cenário atual, que destaca a importância da sustentabilidade na preservação da floresta nativa amazônica, deve-se considerar que existe uma enorme cadeia produtiva do óleo de palma (*Elaeis guineensis*) na região amazônica, cuja produção em larga escala requer o degradação de algumas áreas de mata nativa para o cultivo de muitos hectares de plantio. Uma das muitas soluções para substituir o óleo de palma é a utilização de culturas agrícolas existentes, como o tucumã-do-Pará (*Astrocaryum vulgare* Mart.), pelo potencial econômico, ecológico e alimentar que representa para a região. O plantio de tucumã-do-Pará no Brasil ocorre na região amazônica por meio de um sistema agroflorestal que é sustentável, não produz danos garantidos à cobertura vegetal existente e mantém áreas de floresta nativa, ao contrário do dendê (SCHROTH et al., 2004). A **Figura 1** mostra um “tucumanzeiro” que foi plantado dentro da floresta junto com outras espécies vegetais. A foto foi tirada no município brasileiro de Bujaru, estado do Pará, Brasil.



Figura 1 - Tucumanzeiro (*Astrocaryum vulgare* Mart.)

Fonte: Próprio autor

Os espinhos presentes no tronco poderiam ser uma característica nociva em lavouras e pastagens, se não fossem seus frutos que geraram um importante comércio desenvolvido nos estados brasileiros de Manaus e Pará (DIDONET et al., 2014; SCHROTH et al., 2004). Os frutos de tucumã-do-Pará crescem nos cachos de palmeira e podem atingir mais de 1 metro de comprimento e produzir mais de 200 frutos, em média

por cacho, e atingir uma produção média de até 750 frutos por palmeira (FERREIRA DE OLIVEIRA et al., 2018).

Porém, embora exista um mercado interessante para os frutos desta espécie, a agricultura de plantio tem sido menos favorecida em relação ao extrativismo do tucumã, principalmente devido à germinação lenta das sementes, que pode durar de 8 meses a 2 anos (SCHROTH et al., 2004). Para causar a germinação das sementes de tucumã e aumentar a densidade das populações espontâneas de palmeiras, alguns agricultores usam a queima controlada (SCHROTH et al., 2004).

O fruto de *A. vulgare* possui características morfológicas bem definidas com formato globular e elipsoide (**Figura 2**), diâmetro de $33,00 \pm 2,10$ mm, comprimento de $42,00 \pm 2,70$ mm e massa total de $23,89 \pm 0,30$ g, conforme mostrado na **Tabela 1**.



Figura 2 - Fruto de tucumã-do-Pará (*Astrocaryum vulgare*)

Fonte: Próprio autor

O epicarpo deste fruto possui uma coloração que varia do amarelo ao laranja, semelhante aos frutos das espécies *A. aculeatum* e *A. huaimi*, portanto, este aspecto visual é uma possível causa para identificação incorreta entre os frutos dessas três espécies. Nesse contexto, a ciência conta com modernas técnicas de identificação molecular que superam os limites da acuidade visual do olho humano e ampliam as possibilidades de diferenciar frutos de duas espécies distintas. Técnicas modernas, como a técnica de amplificação de microsátélites com DNA genômico e sequenciamento de DNA ribossômico, já estão sendo aplicadas em trabalhos científicos que visam uma taxonomia mais precisa de frutos pertencentes a diferentes espécies do gênero *Astrocaryum* (OLIVEIRA et al., 2012; OLIVEIRA et al., 2014; RAMOS et al., 2016).

Tabela 1: Características morfológicas de frutos do gênero *Astrocaryum*

Características morfológicas	<i>A. vulgare</i>	<i>A. huaimi</i>	<i>A. aculeatum</i>
Descrição geral	Fruto globuloso a elipsoide, epicarpo liso, laranja e vermelho	Fruto obovoide a subglobuloso, Epicarpo liso, amarelo e laranja	Fruto globuloso a elipsoide, epicarpo liso e amarelado
Massa total do fruto(g)	23,89 ± 0,30	16,06 ± 3,52	61,00 ± 15,00
Massa do mesocarpo (g)	7,80 ± 1,20	5,37 ± 3,52	11,00 ± 4,00
Massa do exocarpo (g)	5,65 ± 1,00	2,26 ± 0,55	7,00 ± 2,00
Diâmetro do fruto (mm)	33,00 ± 2,10	10,08 ± 0,62	46,00 ± 4,00
Comprimento do fruto (mm)	42,00 ± 2,70	27,27 ± 1,86	54,00 ± 4,00
Espessura do mesocarpo (mm)	3,20 ± 0,60	2,88 ± 0,43	1,80 ± 0,80

Fonte: Flora do Brasil 2020 (2020); Santos et al. (2018); Costa et al. (2016); Santos et al. (2017); Silva et al. (2018)

2.1.2 – Composição nutricional

A composição nutricional das diferentes espécies do gênero *Astrocaryum* é apresentada na **Tabela 2**, com o mesocarpo do tucumã-do-Pará (*A. vulgare*) apresentando

o maior percentual de proteínas ($8,44 \pm 0,18\%$) e lipídios ($58,65 \pm 1,56\%$), sendo excelente fonte de óleo vegetal.

Tabela 2: Composição nutricional de frutos do gênero *Astrocaryum*

Composição nutricional (%)	<i>A. vulgare</i>	<i>A. huaimi</i>	<i>A. aculeatum</i>	<i>A. chambira</i>	<i>A. murumuru</i>
Umidade	$10,62 \pm 2,54$	$10,22 \pm 0,25$	$52,54 \pm 3,32$	-	24,85
Proteínas	$8,44 \pm 0,18$	$5,18 \pm 0,11$	-	3,50	5,25
Lipídeos	$58,65 \pm 1,56$	$18,28 \pm 0,04$	$21,25 \pm 1,72$	16,60	16,12
Cinzas	$3,12 \pm 0,09$	$3,58 \pm 0,06$	$1,08 \pm 0,05$	-	-
Fibras	$12,02 \pm 0,16$	$35,95 \pm 0,01$	-	-	-
pH	$6,12 \pm 0,00$	-	$5,20 \pm 0,02$	-	6,08
Acidez (%)	$0,16 \pm 0,00$	-	$0,64 \pm 0,00$	-	0,77
Energia (kcal/100g)	413 ± 2	$311 \pm 0,00$	$1232 \pm 0,00$	247	-
Carboidratos					
Pectina total	0,71-0,97	-	-	-	-
Pectina solúvel	0,12-0,24	-	-	-	-

Fonte: Ferreira de Oliveira et al. (2018); Santos et al. (2017); Santos et al. (2018); Azevedo et al. (2017); Duarte (1979); Pereira et al. (2006)

O mesocarpo dos frutos do tucumã-do-Pará (*A. vulgare*), que também contém cerca de $12,02 \pm 0,16\%$ de fibra, é muito apreciado por habitantes locais dos estados brasileiros do Pará e Manaus (DIDONET et al., 2014), sendo vendido em restaurantes populares como ingrediente complementar no preparo de doces, sanduíches e pratos à base de peixes típicos da região amazônica (KAHN, 2008). No mercado local de Manaus, a importância econômica da fruta tem sido tão grande que seu valor de venda pode ser ainda maior do que o preço das maçãs importadas para o estado (KAHN et al., 1999).

Também é possível observar o alto teor calórico do mesocarpo do fruto (413 ± 2 kcal / 100g). Em relação aos carboidratos, a pectina foi identificada no mesocarpo do fruto do tucumã-do-Pará em uma faixa de concentração que varia de 0,71 a 0,97%. Para a indústria de alimentos, a presença da pectina na fruta é um grande benefício para a produção de geleias e doces, pois pode reduzir o uso da pectina comercial (maior custo) e, conseqüentemente, diminuir o tempo total da fabricação (ANTUNES et al., 2006).

Não há dúvida de que a riqueza nutricional da fruta do tucumã (*Astrocaryum vulgare*) deixou seu legado na história e trouxe consigo, até os dias atuais, a prova da exótica diversidade das frutas amazônicas marcadas pelo aroma, sabor e textura da fruta na gastronomia local (DIDONET et al., 2014; FERREIRA DE OLIVEIRA et al., 2018).

No cenário internacional, o tucumã-do-Pará pode ser entendido como um conector da região amazônica com o mundo, seja pela aplicação direta da fruta na gastronomia, seja por sua utilização como insumo no desenvolvimento de alimentos funcionais, produção de biodiesel (ALEXANDRE et al., 2015), produção de medicamentos com ação preventiva contra doenças (BALDISSERA et al., 2017; BONY et al., 2012a), produção de protetores solares (FERREIRA DE OLIVEIRA et al., 2018; MARRONATO et al., 2016), entre outras aplicações de interesse da indústria farmacêutica e alimentícia.

2.1.3 – Composição química

2.1.3.1 – Ácidos graxos

As moléculas de ácidos graxos podem ser classificadas de acordo com o número de insaturações, sendo saturadas ou insaturadas se houver ausência ou presença de insaturações, respectivamente, na cadeia carbônica. Os benefícios dos ácidos graxos poliinsaturados estão associados a funções metabólicas importantes no corpo humano, responsáveis pela redução da inflamação celular, redução da trombose, diabetes e prevenção de doenças cardiovasculares (TAHA et al., 2020).

Conforme demonstrado, o mesocarpo do fruto do tucumã (*A. vulgare*) é uma excelente fonte de óleo vegetal, cuja composição é constituída principalmente por ácido oleico (C18:1), conforme **Tabela 3**. Maior presença de ácido oleico (63-75% em relação aos ácidos graxos totais) confere qualidade funcional a esse óleo, para ser usado como

substituto do azeite de oliva em uma dieta adequada e controlada (REBOREDO-RODRÍGUEZ et al., 2016).

Dentre os ácidos graxos saturados, o ácido palmítico (C16:0) é o principal componente, cuja concentração pode chegar a 22,60-26,49% do óleo extraído da polpa do fruto, superando a concentração de ácido palmítico presente na semente de *A. vulgare* (5.3-6%), na semente de *A. murumuru* (6%) e na polpa do fruto de *A. aculeatum* (7,89-8,46%). Os benefícios associados ao ácido palmítico incluem efeitos anti-inflamatório, se administrado de maneira adequada em equilíbrio com os ácidos graxos poliinsaturados.

Tabela 3: Composição de ácidos graxos do óleo extraído de frutos do gênero *Astrocaryum*

Ácido graxo (%)	<i>A. vulgare</i> (Óleo da polpa)	<i>A. vulgare</i> (Óleo da semente)	<i>A. murumuru</i> (Óleo da semente)	<i>A. aculeatum</i> (Óleo da polpa)
Caprílico (C8:0)	2,5	1,9	2,7	-
Cáprico (C10:0)	1	1,7	2	-
Cáurico (C12:0)	0,1	48-50,6	51,6	-
Mirístico (C14:0)	0,1-0,2	23,7-25	25,8	-
Palmítico (C16:0)	22,60-26,49	5,3-6	6	7,89-8,46
Palmitoleico (C16:1)	0,1-0,4	-	-	-
Esteárico (C18:0)	0,85-5,16	2-2,5	2,9	6,07-6,12
Oleico (C18:1)	63-75,34	9,3-13,5	5,7	71,97-73,81
Linoleico (C18:2)	1,3-4,7	3,6-3,7	3	11,90-12,14
Linolênico (C18:3)	0,2-4	0,1	0,1	-
Araquidônico (C20:0)	0,2-4,10	0,1	0,1	0-1,89
Docasanoico (C22:0)	0,1-0,59	-	-	0,1

Fonte: Costa et al. (2016); Mambrim & Barrera-Arellano (1997); Baldissera et al. (2017); Rodrigues et al. (2010); Pardauil et al. (2017); Santos et al. (2017); Bony et al. (2012a)

2.1.3.2 – Composição de polifenóis e carotenóides

Compostos fenólicos e carotenóides são moléculas produzidas por espécies vegetais e compreendem um amplo grupo de compostos químicos com alta capacidade antioxidante. Os compostos fenólicos são metabólitos secundários constituídos de moléculas com um ou mais anéis aromáticos e podem ser classificados em subgrupos conhecidos como flavonoides e ácidos fenólicos, entre outras substâncias com atividade

antioxidante (CHEN et al., 2020). Os carotenóides apresentam elevado interesse comercial, por se tratar de substâncias bioativas com efeitos benéficos à saúde humana, no que diz respeito à prevenção de doenças cardiovasculares (HAMMOND & RENZI, 2013; ACHARYA, 2018; RODRIGUEZ-AMAYA & KIMURA, 2004; ABREU et al., 2020).

Santos et al. (2015) realizaram um estudo de pesquisa com extratos metanólicos de frutos de palmeira amazônica e constataram que o tucumã-do-Pará é uma fonte natural de flavonoides amarelos (31 ± 2 mg/100g mesocarpo), antocianinas totais ($4 \pm 0,2$ mg/100g mesocarpo), e carotenóides ($7,2 \pm 0,4$ mg/100g mesocarpo). As antocianinas são flavonoides e são descritas como antioxidantes naturais por apresentarem estrutura ideal para inativar os radicais livres. De acordo com Santos et al. (2015), o tucumã possui alta capacidade antioxidante (92% de inibição da oxidação) pelo método do β -caroteno/ácido linoleico.

O fruto de *A. vulgare* também têm se destacado como importante fonte de carotenóides devido à elevada quantidade de carotenóides totais identificados na sua parte comestível ($122,23 \pm 3,45$ mg/100g óleo) que é superior à quantidade identificada no mesocarpo do fruto de *A. aculeatum* (6,265 mg/100g óleo) e na gordura da semente de *A. murumuru* ($2,18 \pm 0,16$ mg/100g óleo) (ABREU et al., 2020; SANTOS et al., 2015; FALCÃO et al., 2017). Essa diferença pode ser explicada em função do estágio de maturação do fruto, região de coleta e condições operacionais de cada procedimento de extração que cada autor utilizou para a obtenção do extrato. A composição detalhada de carotenóides do óleo extraído do tucumã-do-Pará é mostrada na **Tabela 4**.

Tabela 4: Composição de carotenoides presentes no fruto de tucumã-do-Pará

Carotenoides	Concentração (mg/kg óleo)
Neoxanthin	76,08±6,72
Violaxanthin	13,53±0,57
Luteoxanthin	16,13±0,88
Cis violaxanthin	12,80±0,92
Lutein	44,34±1,44
Cis lutein	12,57±0,12
β-cryptoxanthin	14,43±1,31
5,8 epoxy β-carotene	27,25±2,69
Cis γ carotene	75,87±5,54
γ carotene	68,02±3,44
α-carotene	29,21±2,62
Cis β-carotene	230,92±14,50
β-carotene	567,08±25,29
Total	1222,33±34,50

Fonte: Santos et al. (2015)

O perfil de carotenóides apresentado na **Tabela 4** mostra a dominância da série β no óleo de tucumã-do-Pará (*A. vulgare*), onde um perfil qualitativo semelhante é verificado no óleo de tucumã-do-Amazonas (*A. aculeatum*), principalmente no que diz respeito à dominância do β-caroteno (DE ROSSO & MERCADANTE, 2007). Essa dominância confere qualidade ao óleo de tucumã-do-Pará para ser consumido através da polpa do fruto na sua forma in natura, pois apresenta quantidade expressiva do precursor da vitamina A, além de representar uma concentração de β-caroteno noventa vezes maior do que no abacate, fornecendo as doses diárias necessárias (FERREIRA DE OLIVEIRA et al., 2018).

2.1.3.3 – Fitosteróis

Os fitosteróis são substâncias químicas que possuem efeito biológico comprovado e benéfico à saúde humana na prevenção de doenças cardiovasculares, diabetes, podendo atuar na redução do colesterol de lipoproteína de baixa densidade (LDL-C) (GHAEDI et al., 2019; HANNAN et al., 2020). Bony et al. (2012a) relataram β-sitosterol ($488,2 \pm 23,8$ μg/g) sendo o fitosterol presente em maior quantidade no mesocarpo do fruto de tucumã-do-Pará, seguido por Arundoin ($241,9 \pm 11,6$ μg/g), Cicloartenol ($170,3 \pm 16,7$ μg/g),

Campesterol ($133,2 \pm 4,2 \mu\text{g/g}$) e Estigmasterol ($66,1 \pm 5,0 \mu\text{g/g}$). Esses resultados mostraram que o mesocarpo do fruto do tucumã é uma boa fonte de fitosterol, podendo ser incluído na dieta alimentar para contribuir com a quantidade de ingestão diária recomendada (KEYS et al., 1957).

2.1.4 – Atividade biológica

Esta seção apresenta os resultados mais recentes de pesquisas detalhadas sobre o efeito farmacológico de extratos obtidos de frutas e outras partes de *Astrocaryum vulgare*. Embora não existam muitos estudos sobre o potencial biológico e as atividades farmacológicas do *Astrocaryum vulgare*, estudos recentes têm mostrado que compostos biologicamente ativos, como pigmentos e compostos fenólicos, são responsáveis por diversas atividades biológicas. Os achados da literatura mostram potenciais como redução dos efeitos citotóxicos, atividade anti-inflamatória, melhora do equilíbrio redox, atividade antioxidante, atividade antidiabética e antimicrobiana. Todas essas atividades biológicas e farmacológicas são descritas nos próximos subtópicos

2.1.4.1 – Atividade citoprotetora

Citotoxicidade é um termo geral usado em análises laboratoriais farmacológicas, usado para descrever os efeitos de substâncias químicas em modelos celulares. Os testes de citotoxicidade são importantes para entender se uma determinada substância ou conjunto de substâncias em um extrato tem propriedades que são tolerantes no nível celular (STAVROU, CHRISTOU, & KAPNISSI-CHRISTODOULOU, 2018).

Diversas técnicas utilizam os princípios da citotoxicidade para avaliar o potencial biológico de extratos vegetais. Entre esses modelos, é comum o uso de radicais, assim como o uso de peróxido de hidrogênio. O peróxido de hidrogênio é altamente reativo e

tóxico para as células, uma pequena quantidade desse radical é suficiente para degradar a parede celular, causar danos ao DNA e levar à morte celular. Assim, extratos e ou mesmo substâncias isoladas que reduzam os danos causados por esses radicais são especialmente desejáveis (ROLEIRA et al., 2015).

A presença de compostos como rutina, ácido gálico, ácido cafeico, ácido clorogênico e carotenóides na casca do tucumã, parece ser responsável por inibir a ação dos radicais livres. Segundo o estudo de Sagrillo et al. (2015), a presença de níveis elevados de β -caroteno e quercetina na polpa e na casca do tucumã inibe os efeitos degenerativos causados pelo H_2O_2 , mesmo em altas concentrações desse radical. Segundo esses autores, os extratos de tucumã ativam a via da caspase nos linfócitos humanos, levando a célula a respostas que envolvem a modulação da apoptose. Este estudo é o primeiro da literatura a demonstrar os efeitos citoprotetores de extratos de casca e polpa de tucumã, indicando o potencial biológico e possíveis aplicações, como na produção de medicamentos anticâncer.

2.1.4.2 – Atividade anti-inflamatória

As doenças inflamatórias e ou mesmo os quadros clínicos inflamatórios são comuns e estão sempre associados à produção de substâncias pró-inflamatórias. Produtos químicos pró-inflamatórios podem ser enzimas ou outros compostos. Cada substância pró-inflamatória tem uma finalidade específica e a produção é controlada por um conjunto de genes individuais. Sabemos que a produção de quadros clínicos inflamatórios pode ocorrer por diversos motivos, como contágio por microrganismos, substâncias tóxicas, radiação, entre outros (MIAO et al., 2019). Embora existam no mercado diversas substâncias sintéticas com atividade anti-inflamatória, como Aspirina, Ibuprofeno, Naproxeno e outras,

há uma busca incessante por novos compostos naturais com potencial semelhante ou mais eficiente (ACOSTA-ESTRADA, GUTIÉRREZ-URIBE & SERNA-SALDÍVAR, 2014).

As plantas são uma fonte de compostos biologicamente ativos com potencial anti-inflamatório, como mostrado em vários relatórios recentes (FIDELIS et al., 2020; HOU et al., 2020; WU et al., 2020). Assim, *Astrocaryum* spp também tem potencial para produzir anti-inflamatórios. Segundo Bony et al (2012b), os frutos de *Astrocaryum vulgare* M. apresentam importante atividade anti-inflamatória. Os autores mostram que a presença de ácidos graxos, tocoferol, carotenoide e fitosterol no óleo influenciam na redução dos fatores pró-inflamatórios. O estudo realizado em camundongos mostrou que a administração do óleo pode atenuar o processo inflamatório, principalmente por reduzir as citocinas pró-inflamatórias. Com a inibição dos mecanismos de produção de citocinas pró-inflamatórias, evidenciou-se aumento na produção de citocinas anti-inflamatórias, que reduziram os efeitos causados pelo choque endotóxico.

2.1.4.3 – Atividade antidiabética

O diabetes é uma doença causada por alterações no metabolismo da produção e absorção de insulina pelas células. A insulina é um importante hormônio responsável pela regulação da glicose presente no sangue e tem a função de quebrar as moléculas de glicose, liberando energia para as atividades celulares (LUO, CAI, WU & XU, 2016). Quando ocorrem distúrbios na síntese de insulina, temos a inibição de vários processos bioquímicos importantes, reduzindo a expectativa de vida. Embora os modernos tratamentos com insulina sejam eficazes na reposição do hormônio, eles não curam a doença, que acaba se tornando crônica (ZHANG et al., 2019). Portanto, a prevenção de doenças continua a ser a melhor maneira de reduzir o risco de complicações clínicas. Nos últimos anos, grande esforço tem sido feito por pesquisadores na busca por alimentos saudáveis com

propriedades antidiabéticas. Nesse cenário, acreditamos que novos estudos com *Astrocaryum* spp, possam elucidar aspectos ainda não compreendidos sobre o potencial antidiabético, podendo no futuro ser um medicamento eficaz (CARDULLO et al., 2020; WANG et al., 2020).

O tratamento com óleo de tucumã (*Astrocaryum vulgare*), mostrou efeitos promissores na redução dos níveis de glicose no sangue em camundongos diabéticos. O óleo de tucumã reduziu a produção de enzimas como NTPDase (adenosina trifosfato (substrato ATP) e adenosina desaminase (ADA; substrato de adenosina), portanto, o óleo de tucumã pode modular as alterações causadas pela doença, provavelmente devido à presença de pigmentos como os carotenóides. Os níveis normais de ATP, ADP, AMP e adenosina ajudam a ativar as respostas anti-inflamatórias, ajudando o sistema imunológico a lidar com os efeitos colaterais do aumento da glicose no sangue (BALDISSERA et al., 2017).

Segundo Baldissera et al (2017), o óleo de tucumã possui propriedades antioxidantes enzimáticas, ou seja, reduz a presença de radicais livres, agindo diretamente contra substâncias responsáveis pela peroxidação lipídica, reduzindo a degradação da parede celular e danos ao DNA. O efeito hipoglicêmico foi observado em estudos com camundongos diabéticos induzidos por aloxana. A presença de maior concentração de ácido graxo oleico no óleo, atua como um inibidor dos níveis de insulina, além de reduzir os efeitos colaterais no pâncreas. Esta pesquisa mostrou que os extratos de *Astrocaryum* spp são uma alternativa viável no tratamento da hiperglicemia.

2.1.4.4 – Atividade antimicrobiana

A atividade antimicrobiana associada a compostos biologicamente ativos de plantas e frutas é muito comum. Estudos recentes (BOEIRA et al., 2020; FIDELIS et al., 2020;

JESUS et al., 2020; MARTILLANES et al., 2020) mostram que embora as plantas sejam diferentes, o potencial biológico é comum, principalmente associado a metabólitos secundários como compostos fenólicos. Não existem muitos estudos relevantes sobre o potencial antimicrobiano de *Astrocaryum vulgare*, no entanto, em um estudo de Jobim et al (2014), é claro que a presença de metabólitos como quercetina, rutina, β -caroteno, ácido gálico, cafeína e agentes clorogênicos podem inibir a atividade de bactérias e fungos. Foi demonstrado que o extrato rico em quercetina tem maior potencial antibacteriano. Já os extratos ricos em rutina apresentaram atividade antifúngica, principalmente contra *C. albicans*. Os autores concluíram que a atividade antimicrobiana pode estar associada principalmente ao desequilíbrio REDOX.

2.2 – Métodos de extração

A maioria dos estudos reportados na literatura científica evidenciam ampla aplicação de técnicas convencionais, como Soxhlet e maceração a frio, para extrair óleo vegetal do fruto de *A. vulgare* sendo o hexano o solvente usado com maior frequência, conforme apresentado na **Tabela 5**. O hexano costuma ser escolhido como solvente de extração, pois sua polaridade é semelhante com a polaridade do óleo vegetal o que fornece altos rendimentos de extração (MEZZOMO, 2009).

Tabela 5: Técnicas de extração de óleo de tucumã-do-Pará (*A. vulgare*)

Técnica de extração/Solvente	Rendimento de extração (%)	Referência
Soxhlet / Hexano	-	PARDAUIL et al. (2017)
Soxhlet / Hexano	29,6	MAMBRIM & BARRERA-ARELLANO (1997)
Tecnologia supercrítica / Dióxido de carbono	70,6 – 79,8	COSTA et al. (2016)
Soxhlet / Hexano	-	BONY et al. (2012a)
-	-	DOS SANTOS et al. (2015)
Soxhlet / Hexano	-	SANTOS et al. (2017)
Soxhlet / Dietil éter	-	SANTOS et al. (2015)
Maceração a frio / Clorofórmio	31,0 – 41,8	RODRIGUES et al. (2010)

Porém, embora as técnicas de Soxhlet e maceração a frio forneçam elevados rendimentos de extração, estas técnicas costumam necessitar de longos tempos de extração e elevadas quantidades de solventes orgânicos para garantir a solubilização, além de deixar um resíduo desengordurado que pode apresentar riscos à saúde humana e possibilidade de contaminação ambiental, se o solvente não for adequadamente removido (MEZZOMO, 2009; BELWAL et al., 2020).

No atual contexto de inovações tecnológicas e aplicação de tecnologias verdes, a tecnologia com fluido supercrítico se mostra como alternativa promissora com potencial econômico, social, farmacológico e ambiental altamente comprovado para ser aplicada ao processamento de produtos naturais (BELWAL et al., 2020; KNEZ et al., 2019). Especificamente, a tecnologia com dióxido de carbono supercrítico tem mostrado alta eficiência na extração de óleo vegetal e alta seletividade da obtenção de compostos bioativos, como luteína, antocianinas, carotenóides e polifenóis totais, além de gerar óleo vegetal e um resíduo totalmente livre da contaminação de solvente orgânico (CUNHA et al., 2019; SILVA et al., 2019; PINTO et al., 2019; PIRES et al., 2019).

Costa et al. (2016) obteve óleo vegetal de *A. vulgare* com 10 kg de amostra que foi solubilizada em dióxido de carbono supercrítico na pressão de 300 bar, temperaturas que variaram entre 40°C e 60°C e com vazão de solvente constante de 15 g/min. O óleo extraído apresentou carotenoides, que variou na faixa de 2065-2101 ppm, ácido palmítico (C16:0), que variou na faixa de 22,60-26,49% em relação aos ácidos graxos totais, e ácido oleico (C18:1), que variou na faixa de 54,14-71,77% em relação aos ácidos graxos totais, além de fornecer altos rendimentos de extração de óleo (70,6–79,8 g óleo/100 g mesocarpo).

2.2.1 – Tecnologia de extração com fluido supercrítico

O crescimento da demanda por produtos de origem vegetal tem justificado cada vez mais o uso de tecnologia supercrítica para o desenvolvimento de produtos concentrados em lipídios, polifenóis e outras substâncias biologicamente ativas como os ácidos graxos poliinsaturados (PADRELA et al., 2018). Hoje, a aplicação de fluidos supercríticos tem sido essencialmente vital para a obtenção de compostos bioativos de origem vegetal, obtidos pela extração de diferentes matrizes sólidas (folhas, polpas, sementes, tubérculos) ou pela extração de misturas líquidas, como óleos, devido à total ausência de resíduo de solvente e temperaturas críticas moderadas de solvente. No entanto, este cenário será sempre desafiador para cientistas e engenheiros que buscam atender às demandas da produção industrial por meio da aplicação de tecnologia sustentável e economicamente viável para a produção em larga escala (CHEMAT et al., 2020; MICHALAK et al., 2017; ZABOT et al., 2018).

Os fluidos supercríticos representam uma alternativa aos solventes orgânicos que são utilizados em processos de extração como soxhlet e maceração. Os fluidos são considerados supercríticos quando sua temperatura e pressão alcançam valores maiores do que seu ponto crítico. O ponto crítico representa a máxima condição de temperatura e pressão onde a substância pode coexistir como vapor e líquido em equilíbrio. Este ponto pode ser visualizado no diagrama de fases do dióxido de carbono, representado pela **Figura 3**.

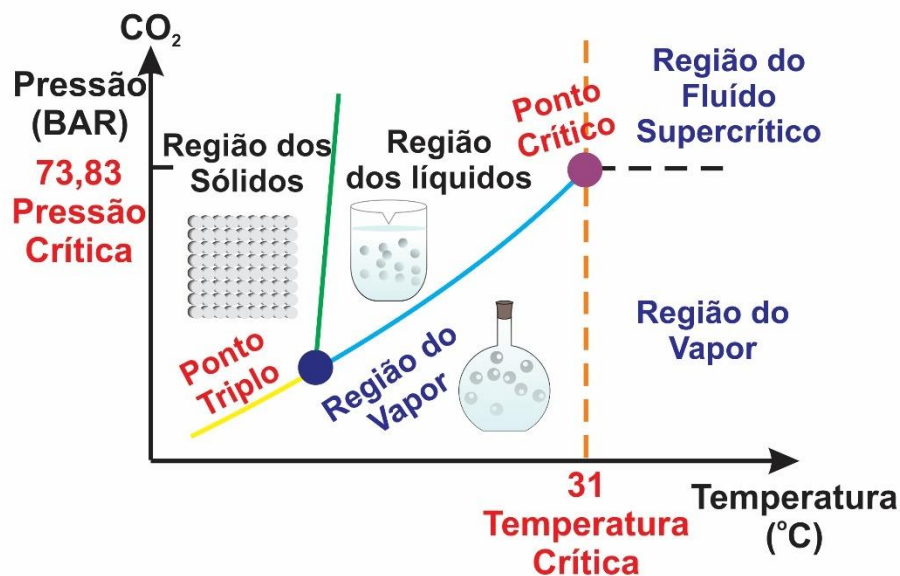


Figura 3 - Diagrama de fases do CO₂ (Adaptado de BRUNNER, 1994)

Este diagrama pode indicar as condições de pressão e temperatura nas quais duas fases podem coexistir. Nesta situação, a curva de sublimação que representa o equilíbrio entre a fase sólida e gasosa é indicada pela linha amarela, a curva de fusão que representa o equilíbrio entre a fase sólida e a fase líquida é indicada pela linha verde e a curva de vaporização que representa o equilíbrio entre a fase gasosa e líquida é indicada pela linha azul. Se houver o aumento da temperatura e da pressão, ao longo da curva de vaporização, então o líquido se tornará menos denso, devido à expansão térmica, e o gás se tornará mais denso, devido ao aumento da pressão. O aumento da temperatura e da pressão ao longo da curva de vaporização atingirá o ponto crítico, que é representado pela temperatura crítica (T_c) e pressão crítica (P_c) da substância pura. Na região do diagrama onde a temperatura e pressão são maiores do que o ponto crítico, a substância pura encontra-se na região de fluido supercrítico. De acordo com Brunner (1994), o fluido supercrítico apresenta densidade e difusividade similares ao do líquido, mas a viscosidade é similar com a de um gás, e todas estas propriedades de transporte contribuem para melhorar o poder de solvatação do solvente supercrítico na matriz vegetal.

2.2.2 – Dióxido de carbono supercrítico

O dióxido de carbono é um solvente que atende os requisitos para ser considerado um solvente adequado para a tecnologia de extração supercrítica, uma vez que apresenta alto poder de solvatação em compostos apolares e extratos lipídicos, além de possuir requisitos interessantes para a indústria de alimentos por não ser carcinogênico, por ser facilmente separado do extrato vegetal ao final do processo de extração e por ter condições de pressão e temperatura críticas moderadas com valores de 73,81bar e 31°C, respectivamente (BRUNNER, 1994).

A extração com fluido supercrítico, especialmente com dióxido de carbono supercrítico, tem sido amplamente utilizada para a obtenção de compostos bioativos de importância industrial, principalmente devido às inúmeras vantagens como alta seletividade e altos rendimentos de extração. Todos estes fatores têm motivado o desenvolvimento de estudos cada vez mais específicos sobre a extração supercrítica e principalmente sobre a ampliação de escala, no qual os parâmetros operacionais podem ser otimizados para implantação de diferentes aplicações em escala industrial (BRUNNER, 1994).

2.2.3 – Parâmetros operacionais da tecnologia de extração com fluido supercrítico

Uma das muitas soluções que possibilita a otimização dos parâmetros operacionais está baseada na cinética de extração que correlaciona a massa de soluto extraída em função do tempo de extração, da temperatura e da pressão operacional, da vazão de solvente e da dimensão geométrica do vaso de extração, como altura e diâmetro. A enorme quantidade de parâmetros envolvidos na extração supercrítica torna os estudos de ampliação de escala ainda mais desafiadores para a implementação da tecnologia supercrítica na indústria e,

todos estes fatores reforçam a necessidade de novas equações preditivas que sejam capazes de descrever os diferentes tipos de curvas de extração. Ainda que ajustem os dados experimentais, torna-se necessário que a equação preditiva consiga reproduzir o comportamento cinético em outras condições operacionais, principalmente em escala maior, para que se possa aplicar as informações, obtidas durante a modelagem, em projetos de unidades industriais.

2.2.4 – Modelagem matemática

2.2.4.1 – Balanço diferencial de massa no leito de extração

O balanço de massa do processo de extração supercrítica é um forma tradicional de se desenvolver a modelagem da extração e inúmeros modelos matemáticos tem sido proposto para descrever os fenômenos de transferência, como difusão e convecção, e conseguem descrever as cinéticas de extração na maioria dos casos (HUANG, 2014). A modelagem desenvolvida a partir do balanço diferencial de massa para um elemento de volume de leito gera um conjunto de equações diferenciais parciais que viabiliza a utilização de todos os aspectos cinéticos como o termo de dispersão axial, resistência de transferência de massa externa e a condição de equilíbrio entre as fases, sendo, portanto, necessário a escolha adequada de uma estratégia de resolução das equações diferenciais e a aplicação de técnicas matemáticas que sejam capazes de solucionar o conjunto de equações diferenciais parciais típicos de problemas convectivo-difusivos (DEL VALLE & LA FUENTE, 2006).

Vários modelos matemáticos têm sido propostos para a representar do processo de extração com fluido supercrítico e as curvas cinéticas calculadas por estes modelos se mostraram capazes de descrever a massa de extrato em função do tempo de extração e estimar os parâmetros ajustáveis (HUANG, 2014). Entre os parâmetros ajustáveis, o termo

interfacial tem sido proposto em função da solubilidade termodinâmica de um sistema multicomponente (MARTÍNEZ et al., 2003; FRANÇA & MEIRELLES, 2000), do coeficiente de transferência de massa da fase fluida (BRUNNER, 1994) e do coeficiente de transferência de massa da fase sólida (SOVOVÁ, 1994). Porém, é válido ressaltar que o termo de transferência de massa interfacial continua sendo um termo de acoplamento das equações resultantes do balanço de massa aplicado na fase fluida e na fase sólida sendo, portanto, um termo que deverá ter o mesmo valor nas duas equações de balanço.

O balanço diferencial das espécies químicas na fase gás leva em consideração a taxa de variação temporal da concentração mássica de soluto no interior do volume de controle, assim como um termo de difusão-convectiva, um termo de difusão molecular ao longo do leito e um termo de acoplamento o qual pode ser modelado com uma condição de equilíbrio na interface fluido-sólido ou ainda aplicação de constitutiva de conservação das espécies químicas no interior das partículas (BRUNNER, 1994). Em verdade, o coletivo e o aglomerado de partículas são caracterizados pelo leito sólido. O leito é uma partícula única.

Assim, o balanço de massa aplicado ao elemento de volume do leito sólido considera, inicialmente, todos os fenômenos de transferência de massa que ocorrem no processo em todas as direções possíveis. No entanto, segundo Meireles (1999), nos casos em que se tem um leito sólido de comprimento muito maior do que o diâmetro, pode-se desprezar todas as formas de transferência de massa que pode ocorrer na direção radial e tangencial, se considerar que estas transferências se tornam insignificantes diante da transferência de massa na direção axial. Assim, o balanço de massa aplicado ao leito sólido em apenas uma única dimensão espacial poderá ser efetuado, de acordo com a mesma metodologia apresentada por Martínez et al. (2003) e Brunner (1994), sendo:

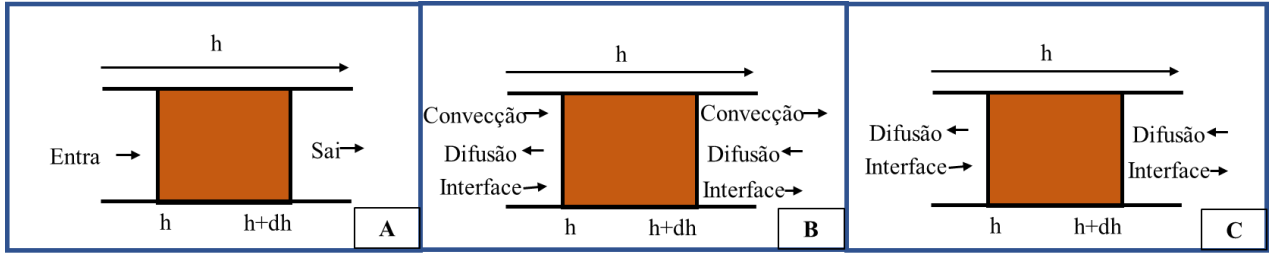


Figura 4 – A: Elemento de volume do leito de extração; B: Balanço de massa de soluto na fase fluida; C: Balanço de massa de soluto na fase sólida

Então, se considerarmos os fenômenos que acontecem no volume do leito de extração, temos, na fase fluida:

$$(Acúmulo) = (Convecção)_{entra} - (Convecção)_{sai} + (Dispersão)_{entra} - (Dispersão)_{sai} + (Interface)_{entra} - (Interface)_{sai} \quad \text{Equação (1)}$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = (uY)_h - (uY)_{h+dh} - \left(D_{ay} \frac{\partial Y}{\partial h}\right)_h - \left(D_{ay} \frac{\partial Y}{\partial h}\right)_{h+dh} + \frac{J(X,Y)}{\varepsilon} \quad \text{Equação (2)}$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t} + u \frac{\partial Y}{\partial h} = \frac{\partial}{\partial h} \left(D_{ay} \frac{\partial Y}{\partial h}\right) + \frac{J(X,Y)}{\varepsilon} \quad \text{Equação (3)}$$

Com as seguintes condições iniciais e de contorno (BRUNNER, 1994):

$$Y = Y_0 \quad \text{para } t=0, h>0 \quad \text{(Equação3.a)}$$

$$u_0 Y_0 = U_0 Y - \varepsilon D_{ax} \frac{\partial Y}{\partial h} \quad \text{para } h=0, t>0 \quad \text{(Equação3.b)}$$

$$\frac{\partial Y}{\partial h} = 0 \quad \text{para } h=L, t>0 \quad \text{(Equação3.c)}$$

Se considerarmos os fenômenos que acontecem no volume do leito de extração, temos, na fase sólida:

$$(Acúmulo) = (Difusão)_{entra} - (Difusão)_{sai} + (Interface)_{entra} - (Interface)_{sai} \quad \text{Equação (4)}$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = - \left[\left(D_{ax} \frac{\partial X}{\partial h} \right)_h - \left(D_{ax} \frac{\partial X}{\partial h} \right)_{h+dh} \right] - \frac{J(X,Y) \rho_{CO_2}}{(1-\varepsilon) \rho_{Solid}} \quad \text{Equação (5)}$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial h} \left(D_{ax} \frac{\partial X}{\partial h} \right) - \frac{J(X,Y) \rho_{CO_2}}{(1-\varepsilon) \rho_{Solid}} \quad \text{Equação (6)}$$

Com as seguintes condições iniciais e de contorno (BRUNNER, 1994):

$$x = x_0 \quad \text{para } t=0, h>0 \quad \text{(Equação 6.a)}$$

$$\frac{\partial X}{\partial h} = 0 \quad \text{para } h=0, t>0 \quad \text{(Equação 6.b)}$$

$$x = 0 \quad \text{para } h=L, t>0 \quad \text{(Equação 6.c)}$$

A **Equação 3** e **Equação 6** representam o balanço de massa para a fase fluida e fase sólida, respectivamente, levando em consideração apenas a transferência de massa na direção axial do leito, simbolizada pela coordenada “h”. Cada termo destas equações representa um fenômeno de transferência que ocorre durante o processo de extração: O termo $u \frac{\partial Y}{\partial h}$ representa o termo de convecção na fase fluida, enquanto o termo $\frac{\partial}{\partial h} \left(D_{ay} \frac{\partial Y}{\partial h} \right)$ representa a dispersão do soluto na fase fluida. O termo $\frac{\partial}{\partial h} \left(D_{ax} \frac{\partial X}{\partial h} \right)$ representa a difusão da mistura soluto-solvente no interior da matriz sólida, enquanto o termo $J(X, Y)$ representa a transferência de massa interfacial. Y and X correspondem à razão entre a massa de fluido e de sólido, t corresponde ao tempo de extração, ρ_{CO_2} é a densidade de CO₂, ρ_{solid} é a densidade do sólido, ε é a porosidade do leito sólido, u é a velocidade intersticial do solvente; h é a coordenada axial do leito de extração, D_{ay} e D_{ax} correspondem ao coeficiente de dispersão axial e ao coeficiente de difusão na fase sólida, respectivamente.

A **Figura 5** ilustra o leito de extração que é considerado neste presente trabalho, de forma que a fase estacionária será constituída pela fase sólida (matriz vegetal), enquanto a fase móvel será constituída pela fase fluida (dióxido de carbono supercrítico).

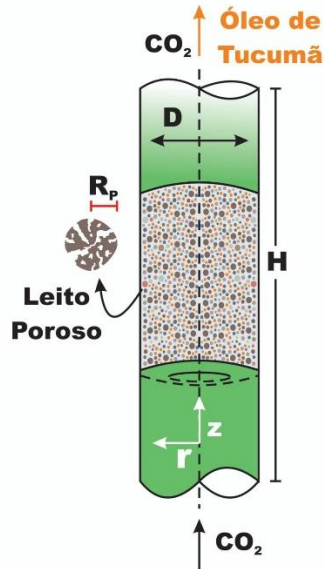


Figura 5 - Representação esquemática do leito de extração do óleo de tucumã-do-Pará por CO_2 supercrítico (Fonte: Autor)

2.2.4.2 – Modelo de SOVOVÁ (1994)

O modelo de Sovová (1994) é um dos modelos matemáticos que se destaca devido a sua origem que é baseada no mecanismo de transferência de massa do processo de obtenção de extratos vegetais com o uso de dióxido de carbono supercrítico como solvente. O modelo despreza os termos referentes à dispersão da fase fluida e à difusão da fase sólida por considerar que estes fenômenos exercem pouca influência no processo quando são comparados com a convecção na fase fluida que é resultado do escoamento do solvente supercrítico através da matriz vegetal.

Este modelo matemático disponibiliza algumas equações analíticas, que foram obtidas através da resolução do balanço diferencial de massa feito para o extrator supercrítico, e são capazes de descrever a primeira etapa de extração ($t < t_{\text{CER}}$) caracterizada pela presença de óleo na região de fácil acesso, sobretudo a segunda e terceira etapa de extração referentes à queda na taxa de extração ($t_{\text{CER}} < t < t_{\text{FER}}$) e a etapa de controle difusivo ($t > t_{\text{FER}}$), respectivamente, além de possibilitar a determinação coeficiente de

transferência de massa da fase fluida (k_y) e da fase sólida (k_x) através da metodologia de ajuste proposta por Meireles et al. (2009). As equações de Sovová (1994) são:

At ($0 \leq t \leq t_{CER}$):

$$m_{ext} = Y_{CER} [1 - \exp(-Z)] Q_{CO_2} t \quad \text{Equação (7)}$$

$$Z = \frac{m_{si} k_y \rho_{CO_2}}{Q_{CO_2} (1-\varepsilon) \rho_s} \quad \text{Equação (8)}$$

Onde m_{ext} corresponde à massa de óleo extraída, t é o tempo de extração, Q_{CO_2} é a taxa de fluxo de CO_2 , ρ_{CO_2} é a densidade de CO_2 , ε é a porosidade do leito, m_{si} é a torta residual e Y_{CER} corresponde à proporção de óleo no fase de fluido na saída do extrator no final da etapa CER

Em $t_{CER} < t < t_{FER}$:

$$m_{ext} = Y_{CER} [t - t_{CER} \exp(z_w - Z)] Q_{CO_2} \quad \text{Equação (9)}$$

$$z_w = \frac{Z Y_{CER}}{W X_0} \ln \left\{ \frac{X_0 \exp \left[\frac{W Q_{CO_2}}{m_{si}} (t - t_{CER}) \right] - X_k}{X_0 - X_k} \right\} \quad \text{Equação (10)}$$

$$W = \frac{m_{si} k_x}{Q_{CO_2} (1-\varepsilon)} \quad \text{Equação (11)}$$

Onde t_{CER} corresponde ao tempo de duração da etapa CER, t_{FER} corresponde ao tempo de extração característico da fase sólida (difusão interna) e X_0 é a extração de rendimento global. Os parâmetros ajustáveis são k_y , k_x e X_k . O parâmetro k_y foi ajustado com a

Equação 7 e Equação 8 do primeiro segmento da curva de extração geral ($0 < t < t_{CER}$), enquanto os parâmetros k_x e X_k foram ajustados com a **Equação 9, 10 e 11** do segundo segmento da curva de extração geral ($t_{CER} < t < t_{FER}$). **Equação 12** descreve a última etapa de extração:

Em $t_{FER} \leq t$:

$$m_{ext} = m_{si} \left\{ X_0 - \frac{Y_{CER}}{W} \ln \left[1 + \left(\exp \left(\frac{W X_0}{Y} \right) - 1 \right) \exp \left[\frac{W Q_{CO_2}}{m_{si}} (t_{CER} - t) \right] \left(\frac{X_k}{X_0} \right) \right] \right\} \text{Equação (12)}$$

2.2.4.3 – Modelo Spline

O modelo Spline é baseado no algoritmo de regressão linear de duas e três retas, conforme proposto por Santana et al. (2018). Este algoritmo ajusta os dados cinéticos de extração e, através de uma busca exaustiva entre o tempo de extração zero até o tempo final, estima os parâmetros cinéticos do processo como o início e término dos períodos de extração, a solubilidade dinâmica (Y_{CER}) e a massa de óleo obtido no primeiro período de extração (M_{CER}). O término do período CER (t_{CER}), período em que a taxa de extração é constante, é obtido pela intersecção das duas primeiras retas, enquanto o final do período FER (t_{FER}), onde a partir deste ponto se inicia a etapa difusional, é determinado pela intersecção entre a segunda e a terceira reta. Os ajustes são realizados considerando importantes parâmetros de processo como vazão do solvente (Q_{CO_2}), massa de alimentação (F_0) e dados experimentais da massa de extrato (m_{ext}) em relação ao tempo (t). Portanto, o modelo Spline é descrito de acordo com a **Equação 13**:

$$m_{ext} = F_0 \left[b_0 + \frac{Q_{CO_2}}{F_0} (b_1 \cdot t + b_2 \cdot AL_1 + b_3 \cdot AL_2) \right] \text{Equação (13)}$$

Onde AL_1 corresponde ao parâmetro dependente de t_{CER} , AL_2 parâmetro dependente de t_{FER} , b_0 parâmetro ajustável à reta, b_1 parâmetro ajustável à reta, b_2 parâmetro ajustável à reta, b_3 parâmetro ajustável à reta, F_0 massa de alimentação e m_{ext} massa de óleo extraída em cada instante de tempo t .

2.2.4.4 – Teorema π de Vascky-Buckingham

Em alguns casos, o fenômeno de extração pode envolver uma combinação de variáveis físicas e propriedades termodinâmicas que as equações de aumento de escala atuais não podem usar em seu processo, levando a erros sistemáticos e falhas no processo de aumento de escala para a indústria. Dessa forma, a análise dimensional é uma ferramenta matemática que sugere soluções para a maioria dos problemas de interesse da engenharia. O teorema π de Vascky-Buckingham é uma alternativa baseada na análise de similaridade que permite a avaliação de um determinado problema físico, organizando todas as variáveis físicas relevantes e propriedades do fluido de uma análise dimensional para obter números adimensionais. A análise dimensional garante que os números adimensionais permanecerão constantes entre o sistema investigado e o modelo em escala reduzida (GUPTA et al., 2014)

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Na metodologia do trabalho, houve uma divisão em duas etapas sequenciais: Etapa experimental e etapa teórica. Os experimentos iniciaram na coleta do fruto seguido do pré-tratamento da matéria-prima e posterior extração do óleo de tucumã-do-Pará e análises químicas para identificar a melhor condição experimental. Na melhor condição de extração foi proposto uma nova metodologia de ampliação de escala seguida da modelagem matemática, conforme ilustrado na **figura 6**:

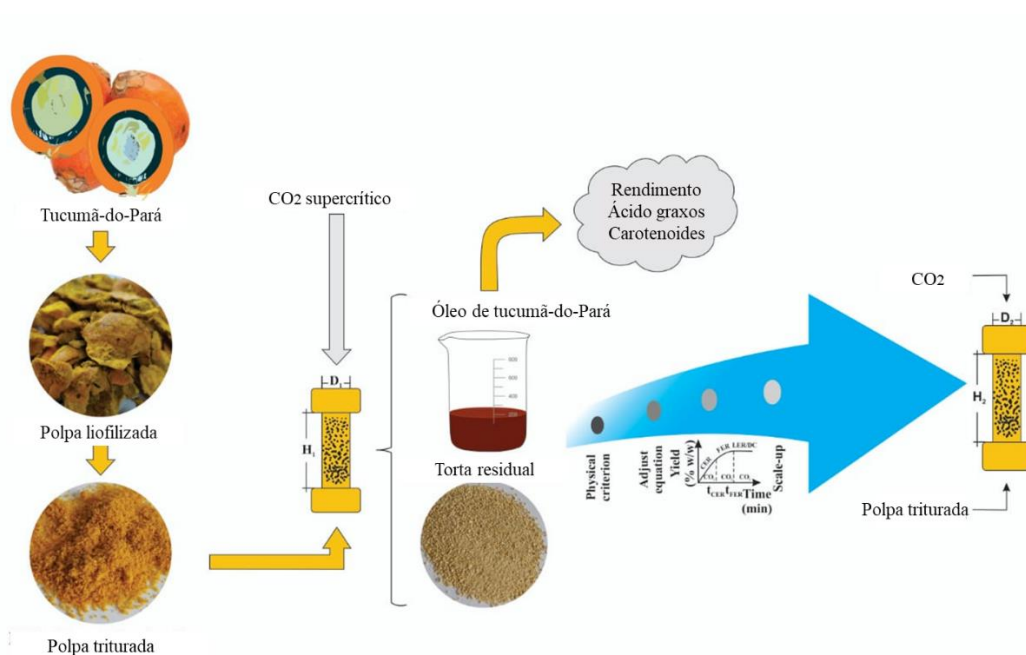


Figura 6 – Fluxograma de experimentos

Fonte: Próprio autor

3.1 – Coleta da matéria-prima

Os frutos de tucumã-do-Pará (*Astrocaryum vulgare* Mart.) foram coletados no município de Bujaru (Pará, Brasil) (1°38'29.0" S e 48°01'35.4" W) (Sisgen: A1F8299). Os frutos foram coletados a partir de três diferentes cachos da mesma árvore e transportados em uma caixa de isopor termicamente isolada até o local de retirada do mesocarpo (polpa).

Um total de 3 kg de mesocarpo foram obtidos e armazenados em sacos de polietileno, embalados a vácuo e congelados a -12°C até a etapa de secagem. O procedimento de secagem da polpa foi feito em um liofilizador semi-industrial (modelo LJI 015, JJ Científica, São Carlos, Brasil). Este processo foi realizado a -40°C durante dois dias. A polpa liofilizada foi, então, embalada a vácuo e acondicionada a 0°C até a etapa do estudo granulométrico.



Figura 7 - Polpa de tucumã-do-Pará (*Astrocaryum vulgare* Mart.) liofilizada

Fonte: Próprio autor

3.2 – Caracterização da matéria-prima

3.2.1 – Tratamento granulométrico

O estudo granulométrico da polpa liofilizada foi dividido em duas etapas: Moagem e peneiramento. A moagem foi feita no Laboratório de Tecnologia Supercrítica (Labtecs) e

o equipamento utilizado foi um moinho de facas para laboratório (Modelo Tipo Willey - SL-31, Fabricante SOLAB, Brasil) apresentado na **Figura 8**.



Figura 8 - Moinho de facas (Modelo Tipo Willey -SL-31, Fabricante SOLAB, Brasil)

Fonte: Próprio autor

O material moído foi peneirado em peneiras da série Tyler, na sequência decrescente de aberturas (mm): 1,41; 1,19; 0,841; 0,707; 0,65 e 0,54, em um agitador de peneiras (Modelo Granutest, Produtest, Brasil). O procedimento foi realizado criteriosamente em lotes de 0,05 kg, durante o período de 20 min. para cada lote e usando a maior velocidade de agitação permitida pelo agitador. A granulometria de tucumã-do-Pará utilizada para o empacotamento da célula de extração foi na peneira de abertura de 1,19 e 0,841 mm (50% de cada tamanho). Após cada ensaio, as amostras selecionadas foram acondicionadas em embalagens de polietileno, embaladas a vácuo e armazenadas à temperatura de -12°C até serem utilizadas nos experimentos de extração. O diâmetro médio da partícula (dap) foi calculado usando a metodologia descrita pela *American*

Society of Agricultural and Biological Engineers (ASABE), Standards S424.1, 1998, de acordo com a **Equação 14**:

$$d_{ap} = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (w_i \log d_i)}{\sum_{i=1}^n w} \right] \quad \text{Equação (14)}$$

Onde:

$$d_i = (d_i \cdot d_{i+1})^{0,5}$$

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.

3.2.2 – Densidade real, densidade aparente e porosidade do leito de extração

A densidade real (ρ_r) foi determinada pela Central Analítica do Instituto de Química da UNICAMP que utilizou a técnica de picnometria de gás hélio, com auxílio de um picnômetro AccupycII 1340 – Micromeritics, conforme o manual de operação do equipamento. A densidade aparente (ρ_a) foi calculada pela razão entre a massa de amostra e o volume ocupado por esta amostra dentro do leito de extração. A porosidade do leito (ε) foi calculada pela correlação entre ρ_r e ρ_a , conforme a seguinte equação:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_r} \quad \text{Equação (15)}$$

3.2.3 – Composição centesimal

A composição centesimal foi feita para determinar os teores de lipídeos, proteínas, cinzas e umidade, conforme a metodologia descrita por Association of Official Analytical Chemists – AOAC (1997). Todos os ensaios foram feitos em triplicata.

3.3 – Extração com fluido supercrítico

As extrações com fluido supercrítico foram feitas na unidade Spe-edTM SFE (model 7071 da Applied Separations, Allentown, EUA) acoplado com outros equipamentos auxiliares como compressor de ar (modelo CSA 7.8, Schulz, S/A, Brasil), banho de refrigeração (modelo F08400796, Polyscience, EUA), medidor de vazão (modelo M 52LPM, sistema Alicat Scientific, EUA) e cilindro de CO₂ (99,9% puro, White Martins, Pará, Brasil). O procedimento consistiu na utilização de dois leitos de extração com diferentes dimensões geométricas (altura e diâmetro) (**Figura 9**). Neste trabalho, o vaso de extração 1, que tem o diâmetro D_1 de 0,0154 m e a altura interna fixa de 0,057 m, corresponderá à nossa escala pequena. Em contrapartida, o vaso de extração 2, que tem o diâmetro D_2 de 0,0317 m e altura interna fixa de 0,1244 m, corresponderá à nossa escala grande. O volume do vaso 2 possui um volume de $10 \times 10^{-5} \text{m}^3$ que corresponde a uma quantidade aproximada de 30 gramas de amostra por batelada, enquanto o volume do vaso de extração 1 tem volume de $1 \times 10^{-5} \text{m}^3$ que corresponde a uma quantidade aproximada de 3 gramas de amostra por batelada.

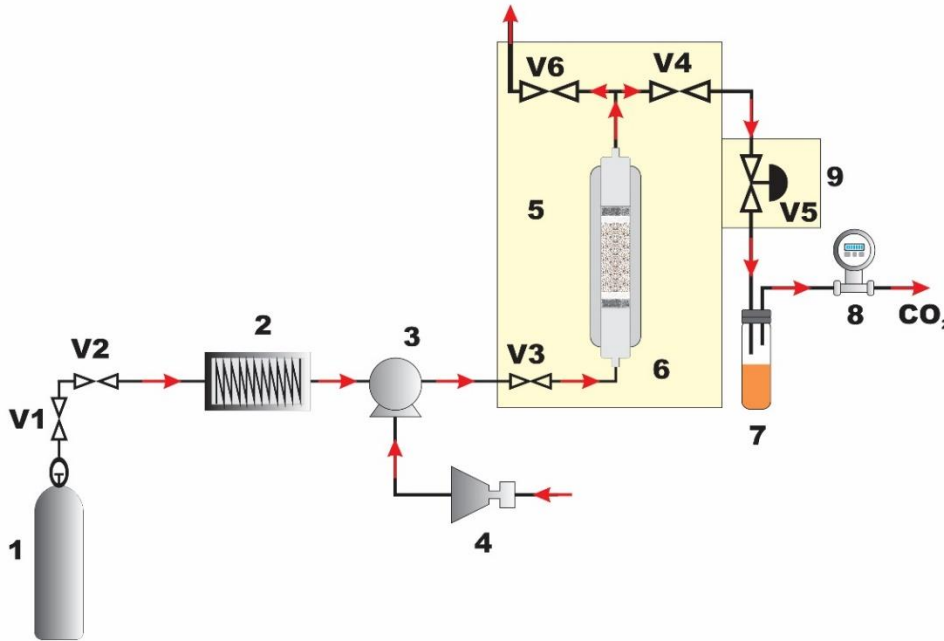


Figura 9 - Fluxograma de processamento para extração do óleo de tucumã-do-Pará com CO₂ supercrítico; V1-V6: Válvulas de controle; 1: Cilindro de CO₂; 2: Condensador; 3: Bomba pneumática; 4: Compressor; 5: Forno de aquecimento; 6: Célula de extração; 7: Vaso de coleta de óleo; 8: Medidor de vazão de CO₂; 9: Válvula micrométrica.

Fonte: Próprio autor (Adaptado de BRUNNER, 1994)

3.3.1 – Isotermas de rendimento global

As isotermas de rendimento global foram determinadas experimentalmente no vaso de extração, pois seu volume é menor e, portanto, é necessário menor quantidade de amostra para realizar os ensaios experimentais. Os ensaios foram feitos usando CO₂ supercrítico como solvente na temperatura de 40 °C e 60 °C combinado com as pressões de 150 bar, 250 bar e 400 bar. Nessas isotermas de extração, Costa et al. (2016) obteve as maiores concentrações de carotenoides totais no óleo de tucumã-de-Pará. Em cada condição operacional, a densidade do CO₂ foi calculada pela equação de estado cúbica de Peng & Robinson (1976). Nestes experimentos, a vazão de CO₂ (Q_{CO_2}) foi de 5,31 g/min, a massa de alimentação (F_1) foi de 0,0031 kg de polpa de tucumã-do-Pará liofilizada e o tempo dinâmico de extração foi de 30 min., quando a taxa de extração diminuía o suficiente para não aumentar o rendimento de extração de óleo em mais do que 5%. Testes

preliminares foram feitos para constatar que o rendimento de extração de óleo não varia mais do que 5% após o tempo de 30 min. O rendimento global de extração de óleo (X_0) foi calculado em relação à massa de extrato (m_{ext}) e à massa de alimentação F_1 , de acordo com a mesma metodologia descrita por Silva et al. (2019) e Cunha et al. (2019).

3.3.2 – Cinéticas de extração

As curvas da cinética de extração foram feitas na condição de 40°C e 400bar, pois nesta condição operacional o óleo extraído continha elevado teor de ácidos graxos, alto rendimento global de extração (X_0) e maior concentração de carotenoides totais em comparação com as outras condições de temperatura e pressão avaliadas. Na escala pequena, a cinética de extração foi construída utilizando o vaso de extração 1, cuja massa de alimentação de 0,0031 kg de tucumã (F_1) usada forneceu uma altura do leito (H_1) de 0,056 m, H_1/D_1 de 3,66, densidade aparente (ρ_a) de 295 kg/m³ e porosidade do leito (ϵ) igual a 0,59. A vazão de CO₂ ($Q_{CO_2_1}$) foi de 5,31 g/min.

3.3.3 – Procedimento de ampliação de escala

Neste trabalho, os mesmos critérios descritos de Carvalho Jr. et al. (2005) e Moura et al. (2005) foram adotados, sendo mantidas constantes as seguintes variáveis: ϵ , ρ_a e H/D , de uma escala menor para uma escala maior. Para o aumento de escala, o teorema π de Buckingham foi empregado para obter um novo número adimensional e uma nova equação capaz de calcular a vazão de CO₂ em uma escala maior (vaso de extração 2) em função das seguintes variáveis:

- Vazão mássica de CO₂ na escala pequena ($Q_{CO_2_1}$);
- Massa de alimentação na escala pequena (F_1);
- Massa de alimentação na escala grande (F_2);

- Altura do leito de extração na escala pequena (H_1);
- Altura do leito de extração na escala grande (H_2);
- Diâmetro do vaso de extração na escala pequena (D_1);
- Diâmetro do vaso de extração na escala grande (D_2);
- Viscosidade do CO_2 na escala pequena (μ_1);
- Viscosidade do CO_2 na escala grande (μ_2).

O teorema π de Buckingham foi aplicado considerando uma análise de similaridade geométrica do equipamento e análise de similaridade dinâmica do fluido escoante (CO_2) para a obtenção de um novo número adimensional capaz de ser aplicado tanto em pequena como em grande escala. O novo número adimensional, aqui denominado Gama (Ga), em homenagem à minha família, foi obtido com base nos fundamentos da análise dimensional pela aplicação do teorema π de Buckingham e sua adimensionalidade possibilita sua aplicação industrial em qualquer escala de extração. As variáveis escolhidas para o desenvolvimento do número adimensional (Ga) estão relacionadas com a geometria do leito de extração, como a altura do leito de extração (H), o diâmetro do leito de extração (D), e estão relacionadas com outras variáveis relevantes do processo, como massa de alimentação inicial (F), vazão de CO_2 (Q_{CO_2}) e viscosidade de CO_2 (μ).

A dedução da nova equação juntamente com outros dados do processo está em análise para reconhecimento de direitos de propriedade e uso exclusivo para invenção (número do processo: BR 10 2021 014478-5). Portanto, os leitores interessados em dados mais específicos sobre a equação e outros dados do processo devem entrar em contato diretamente com o autor correspondente da patente (Eduardo Gama Ortiz Menezes e Raul Nunes de Carvalho Junior), solicitando os dados conforme acordo pré-estabelecido entre as partes.

Na escala grande, as curvas da cinética foram obtidas usando o vaso de extração 2 cujo diâmetro do leito (D_2) foi de 0,0317 m e altura interna fixa foi de 0,1244 m. Foi utilizada a alimentação de 0,0270 kg de tucumã (F_2), que formou uma altura do leito de extração (H_2) igual a 0,116 m, vazão de CO_2 (Q_{CO_2}) igual a 10,93 g / min e um volume do leito preenchido igual aproximadamente a 93,39%. O espaço restante foi preenchido com esferas de vidro. A coleta do óleo em cada ponto da cinética de extração seguiu o mesmo procedimento realizado em pequena escala: No início da extração, o óleo foi coletado a cada 5 min. por um período de 25 min. Após os 25 primeiros min. de extração, as coletas do óleo foram feitas a cada 10 min. por um período igual a 55 min. Por fim, foram realizadas coletas a cada 20 minutos até o esgotamento de óleo na matéria-prima.

3.3.4 – Modelagem matemática

3.3.4.1 – Modelo Spline (2018) e modelo de Sovová (1994)

As cinéticas de extração foram ajustadas com modelo matemático desenvolvido por Santana et al. (2018) e Sovová (1994) com a finalidade de determinar os parâmetros cinéticos e parâmetros de transferência de massa, respectivamente. Esses modelos matemáticos fornecem equações simplificadas que são capazes de descrever a primeira etapa de extração ($t < t_{CER}$) caracterizada pela presença de óleo na região de fácil acesso, a segunda e terceira equações que descrevem a etapa de queda na taxa de extração ($t_{CER} < t < t_{FER}$) e a etapa de controle difusivo ($t > t_{FER}$), respectivamente.

Os parâmetros cinéticos foram calculados por ajuste de spline de três linhas que fornece a massa de óleo obtida no primeiro período de extração (M_{CER}), tempo de taxa de extração constante na etapa CER (t_{CER}), tempo de queda no período de taxa de extração decrescente FER (t_{FER}) e a proporção de óleo na fase fluida na saída do extrator ao final da etapa CER (Y_{CER}). Os parâmetros de transferência de massa determinados foram

calculados pelo ajuste do modelo Sovová, que forneceu o coeficiente de transferência de massa da fase fluida (k_y) e da fase sólida (k_x). Todos os valores foram calculados usando o mesmo critério usado por Meireles et al. (2009) e a ferramenta visual basic para Excel foi usada para auxílio nos cálculos.

3.3.4.2 – Novo modelo de transferência de massa para estudo de ampliação de escala

Na modelagem da extração supercrítica começamos aplicando o balanço de massa à seguinte situação: O balanço diferencial das espécies químicas na fase gás leva em consideração a taxa de variação temporal da concentração mássica de soluto no interior do volume de controle, assim como um termo de difusão-convectiva, um termo de difusão molecular ao longo do leito e um termo de acoplamento o qual pode ser modelado com uma condição de equilíbrio na interface fluido-sólido ou ainda aplicação de constitutiva de conservação das espécies químicas no interior das partículas (BRUNNER, 1994). Em verdade, o coletivo e o aglomerado de partículas são caracterizados pelo leito sólido. O leito é uma partícula única. Denota-se que a porosidade do leito, temperatura e a pressão de processo são constantes durante toda a extração. O balanço de massa é, então, aplicado para a fase fluida e fase sólida que podem ser representados pelas **Equações 3 e 6**, respectivamente. O solvente supercrítico flui apenas na direção axial através do leito sólido onde ocorre a solubilização entre o soluto e o solvente supercrítico. A taxa de transferência de massa interfacial foi descrita pela mesma correlação descrita por Brunner (1994) e Sovová (1994) que é dado por:

$$J = k_y(Y_{CER} - Y) \quad \text{Equação (16)}$$

$$J = k_x \left(1 - \frac{Y}{Y_{CER}} \right) \quad \text{Equação (17)}$$

Onde x corresponde à concentração de soluto na fase sólida, ρ_{CO_2} a densidade do dióxido de carbono, $\rho_{sólido}$ a densidade real do sólido. Brunner (1984), Lack (1985) e Sovová (1994) usam a **equação 16** para descrever a taxa de transferência de massa que ocorre no primeiro período de extração, quando o soluto facilmente acessível cruza o limite interfacial saturado e é transferido para a fase fluida. Por outro lado, a **equação 17** pode ser aplicada para descrever a taxa de transferência de massa interfacial, conforme a mesma metodologia proposta por Sovová (1994).

As equações diferenciais de balanço de massa obtidas para a fase fluida e fase sólida foram simplificadas através do mesmo critério descrito por França & Meireles (2000) e Martínez et al. (2003) os quais negligenciaram o termo de acúmulo e dispersão na fase fluida, pois consideraram que estes fenômenos não têm influência significativa em relação ao efeito de convecção. Assim, as equações diferenciais de transferência de massa são matematicamente simplificadas e se tornam equações diferenciais ordinárias, cuja integração possibilita calcular a massa de extrato (m_{ext}) obtida em relação ao tempo (t) através da **Equação 18** (PEREIRA & MEIRELES, 2010):

$$m_{ext} = \int_0^t QxY(h, t) dt \quad \text{Equação (18)}$$

Onde h corresponde à coordenada axial.

A vazão de solvente, representada por Q , foi considerada como função das dimensões geométricas do leito de extração e função das características de escoamento do solvente supercrítico através da correlação proposta por Menezes et al. (2022) a qual correlaciona a vazão de solvente, a altura e o diâmetro do leito de extração com aplicação do teorema π de Buckingham.

Assim, com ajuda da modelagem baseada no balanço diferencial de massa, definimos o que deve ser entendido sobre a extração com fluido supercrítico e, evidentemente, obtivemos uma definição de massa de soluto extraída (m_{ext}) em termos de dimensões geométricas do leito de extração, das características da matriz vegetal e parâmetros de processo. No estudo de ampliação de escala é imprescindível ter a massa de soluto extraída definida através do rendimento global de extração, sendo esta definição apropriada para comparar as dimensões geométricas do leito de extração.

Portanto, o seguinte desenvolvimento matemático é baseado no princípio da transferência de massa durante a extração e no princípio da constância do ângulo entre as curvas de extração. Estes dois princípios foram definidos da seguinte forma:

- a) A transferência de massa durante a extração é dividida em duas etapas: Etapa com taxa de extração constante, caracterizada pela solubilização do soluto presente na superfície das partículas, e etapa com taxa de extração decrescente, caracterizada pela solubilização do soluto presente nos poros da partícula e pelo transporte do soluto através do mecanismo de difusão.
- b) Qualquer cinética de extração deve possuir o mesmo ângulo de inclinação no gráfico, cujo eixo das ordenadas corresponde ao rendimento global de extração (m_{ext}/F) e o eixo das abscissas corresponde a razão entre a massa de solvente e a massa de alimentação (S/F). Onde a massa de solvente é dada pelo produto entre a vazão de solvente e o tempo de extração.

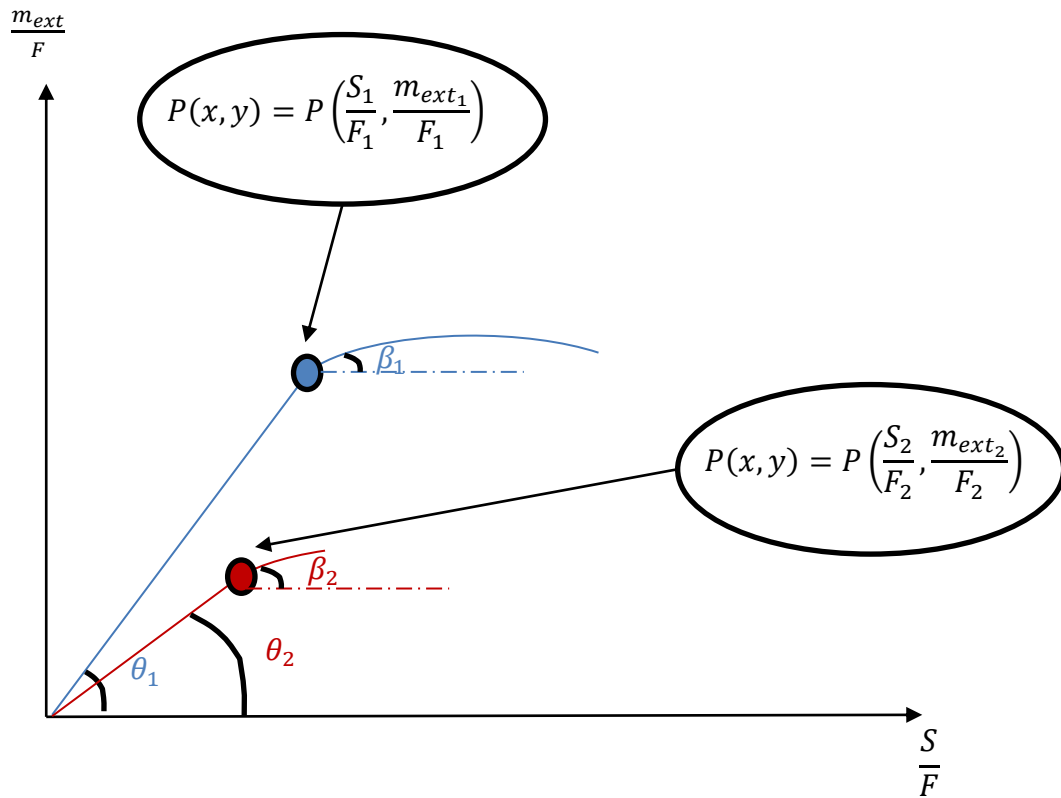


Figura 10 – Representação gráfica das curvas da cinética de extração do óleo de tuumã-do-Pará na escala pequena (—) e na escala grande (—)

Seja dado o mecanismo de transferência de massa descrito pela cinética de extração, conforme mostrado na **Figura 10**, notamos que existe uma relação para cada coordenada x e y , em relação ao ângulo de inclinação das curvas no período correspondente à taxa de extração constante (θ) e no período correspondente à taxa de extração decrescente (β). Para o mesmo ângulo de inclinação ($\theta_1 = \theta_2$; $\beta_1 = \beta_2$), o formato linear da solução matemática obtida a partir do balanço diferencial de massa nos fornece uma correlação entre a vazão de solvente, massa de alimentação do processo e coeficiente de transferência de massa, conforme as **Equações 19 e 20**:

$$ky_2 = \frac{F_1 Q_2}{F_2 Q_1} ky_1 \quad \text{Equação (19)}$$

$$kx_2 = \frac{F_1 Q_2}{F_2 Q_1} kx_1$$

Equação (20)

Onde o índice 1 corresponde ao vaso de extração 1 (escala pequena), o índice 2 corresponde ao vaso de extração 2 (escala grande), k_y corresponde ao coeficiente de transferência de massa da fase fluida, k_x corresponde ao coeficiente de transferência de massa da fase sólida, F corresponde à massa de alimentação do processo e Q corresponde à vazão do solvente.

O princípio da constância do ângulo de inclinação assume que os ângulos da curva de extração são iguais, em outras palavras, que a cinética pode, em aspectos geométricos do vaso de extração, ser perfeitamente reproduzida em vasos de extração com diferentes dimensões de volume. Além disso, este princípio também se relaciona com o tempo de extração no qual é possível determinar o final do período com taxa de extração constante (t_{CER}) através da inclinação do ângulo. Para alcançar este objetivo são necessárias informações experimentais, como H_1 , D_1 , F_1 , $Q_{CO_2,1}$, H_2 , D_2 e F_2 , e, então, comparar o valor experimental da massa de soluto extraída na escala pequena com o valor teórico da massa de soluto extraída na escala grande, conforme a o algoritmo apresentado na **Figura 11**.

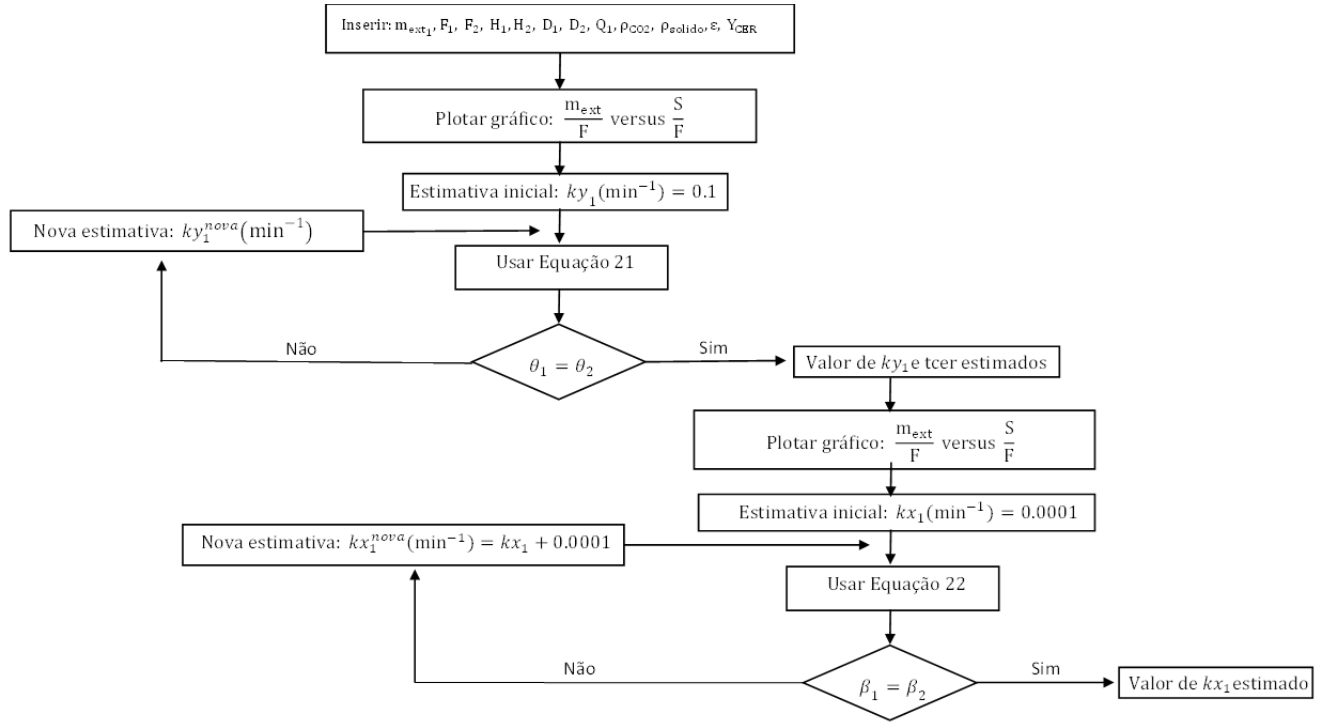


Figura 11 – Algoritmo para ajustar o coeficiente de transferência de massa para a fase fluida (ky_1) e para a fase sólida (kx_1) a partir da cinética de extração em pequena escala.

Assim, baseando-se no princípio do balanço diferencial de massa, que descreve o mecanismo de extração em termos de transferência de massa, e no princípio da constância do ângulo temos as **Equações 21, 22 e 23**:

$$m_{ext2} = Y_{CER1} \left\{ 1 - e^{\left[\frac{m_{ext1} - F_1 (\rho_{CO2})}{(1-\epsilon)Q_1 (\rho_{solid})} ky_1 \right]} \right\} \left(\frac{F_1}{F_2} \right) \left[\left(\frac{D_2}{D_1} \right)^2 \left(\frac{H_2}{H_1} \right) \right]^{4/3} Q_1 t, \theta_1 \geq \theta_2 \text{ Equação (21)}$$

$$m_{ext2} = \frac{F_1}{F_2} Q_1 \frac{(1-\epsilon)}{kx_1} + Q_1 \left(\frac{F_1}{F_2} \right) \left[\left(\frac{D_2}{D_1} \right)^2 \left(\frac{H_2}{H_1} \right) \right]^{4/3} \left\{ kx_1 \left[\frac{F_1 - m_{ext1}}{(1-\epsilon)Q_1} \right] t - C_1 \right\}, \beta_1 \geq \beta_2 \text{ Equação (22)}$$

$$C_1 = \left(\frac{F_2}{F_1} \right)^2 \left\{ \frac{F_1 - m_{ext1}}{\left[\left(\frac{D_2}{D_1} \right)^2 \left(\frac{H_2}{H_1} \right) \right]^{4/3}} \right\} \frac{1}{Q_1} \text{ Equação (23)}$$

Onde o índice 1 corresponde à unidade de extração 1 (escala pequena), o índice 2 corresponde à unidade de extração 2 (escala grande), m_{ext} corresponde à quantidade de extrato obtido no tempo t , H corresponde a altura do leito de extração, D corresponde ao diâmetro do leito de extração, F corresponde à massa de alimentação e θ e β correspondem ao ângulo das curva da cinética de extração.

Portanto, vemos que não podemos atribuir qualquer conceito de proporcionalidade para reproduzir a cinética de extração em vasos com diferentes dimensões geométricas, mas que a massa de soluto extraída em escala maior, vistas de um sistema de coordenadas adequado, pode ser reproduzida a partir da extração do soluto em escala menor.

3.4 – ANÁLISES QUÍMICAS

3.4.1 – Carotenoides totais

A concentração de carotenóides totais foi determinada para o óleo obtido por CO₂ supercrítico, de acordo com a metodologia proposta por Rodriguez-Amaya & Kimura (2004). O éter de petróleo foi o solvente utilizado na etapa de ressuspensão e as leituras foram realizadas em espectrofotômetro (modelo Evolution 60, Thermo Scientific, EUA) a 450 nm. Os carotenóides totais foram calculados usando o coeficiente de absorção do β -caroteno em éter de petróleo. As análises foram realizadas em triplicata e os resultados expressos em base seca.

3.4.2 – Composição de ácidos graxos

O perfil de ácidos graxos foi identificado pela técnica de cromatografia gasosa (CG) em cromatógrafo gasoso (modelo GC-2010, Shimadzu, Japão) equipado com detector de ionização de chama e coluna capilar (DB23, Agilent, EUA) com 60m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro x 0,25 μ m de espessura). O gás hélio foi usado como

gás de arraste, a taxa de fluxo de $8,33 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ e o volume de injeção foi de $1,00 \times 10^{-9} \text{ m}^3$ com um aumento subsequente na temperatura de 50°C para 250°C . A composição quantitativa de ácidos graxos foi obtida comparando as áreas de cada pico após a injeção com os respectivos padrões de ácidos graxos e o software GC Solution (Shimadzu Scientific Instruments, Japão) foi usado para auxiliar nos cálculos. Os testes foram realizados em triplicata e a conversão inicial em ésteres metílicos de ácidos graxos foi realizada de acordo com a metodologia descrita no método C3 2-66 AOCS (1997). O procedimento de saponificação foi realizado com solução metanólica 0,5N de hidróxido de potássio seguida de esterificação com solução metanólica de ácido sulfúrico e extração com hexano.

3.4.3 – Qualidade funcional

A qualidade funcional do óleo foi avaliada com base na funcionalidade das frações lipídicas. O método utilizado para calcular o Índice de Aterogenicidade (I.A.) e o Índice de Trombogenicidade (I.T.) foi proposto por Ulbricht & Southgate (1991). O método para calcular a razão hipocolesterolêmico e hipercolesterolêmico (H.H.) foi definido por Santos-Silva et al. (2002).

3.4.4 – Análise estatística

Todas as análises foram realizadas em triplicata e os resultados expressos como a média das três repetições independentes. O software Statistic (Statsoft, Inc. Tulsa, EUA) foi utilizado para analisar as diferenças significativas entre as condições operacionais selecionadas, e as médias dos resultados foram submetidas à análise de variância (ANOVA) e comparadas pelo teste de Tukey a 95% de significância.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Caracterização da polpa de tucumã-do-Pará liofilizada

A porosidade do leito de extração teve valor de 0,59 e o diâmetro médio das partículas (dap) teve valor de $1,2230 \text{ mm} \pm 0,02 \text{ mm}$. O baixo valor do diâmetro médio das partículas (dap) está associado com o aumento da área superficial das partículas que proporciona o aumento do contato entre o solvente supercrítico e a superfície da matriz da planta. O resultado obtido para dap é aceitável para o processamento de produtos naturais, pois está entre 0,25 mm e 1,80 mm, segundo Zabot et al. (2012). No entanto, fica claro que o diâmetro da partícula (dp) adequado ao processo pode variar conforme as características da matriz vegetal, o diâmetro do vaso de extração e os objetivos da pesquisa.

A composição centesimal da polpa liofilizada foi comparada com a composição da torta residual obtida ao final da extração da escala pequena e da escala grande, conforme mostrado na **Tabela 6**.

Tabela 6: Composição centesimal da polpa liofilizada de Tucumã-do-Pará

Componente	Gramas de cada componente em relação à 100g de polpa liofilizada (Antes da extração)	Gramas de cada componente em relação à 100g de torta residual (Depois da extração)	
		Escala pequena (40°C/400bar)	Escala grande (40°C/400bar)
Lipídeos	$32,73 \pm 0,59$	$0,85 \pm 0,39$	$2,71 \pm 0,14$
Proteínas	$4,58 \pm 0,09$	$6,37 \pm 0,17$	$6,27 \pm 0,33$
Cinzas	$2,52 \pm 0,03$	$0,81 \pm 0,06$	$0,87 \pm 0,10$
Umidade	$5,68 \pm 0,14$	$6,21 \pm 0,81$	$6,42 \pm 0,12$
Carboidratos	54,49	85,76	83,73

Em uma análise inicial é possível verificar que a fração centesimal de lipídios, e cinzas sofreram alterações visíveis após a extração, enquanto a fração centesimal de proteínas e umidade permaneceram praticamente constantes ao final da extração. O teor de lipídios encontrado na torta residual reflete a eficácia do processo de extração se considerarmos o objetivo principal do trabalho de separação do óleo de tucumã-do-Pará da

matriz vegetal. Porém, a torta residual possui alto teor de carboidratos totais, possibilitando sua aplicação no desenvolvimento de novas tecnologias como produtos alimentícios ou mesmo em possíveis rotas biotecnológicas. De acordo com os recentes trabalhos de Barbosa & de Carvalho Junior (2020) e Barbosa & de Carvalho junior (2021), os polímeros de carboidratos, inclusive os de origem vegetal, apresentam algumas propriedades biológicas, como atividade antioxidante e imunomoduladora, que podem ser exploradas para o desenvolvimento de novos produtos, como alimentos funcionais, medicamentos anticâncer e possíveis plataformas para vacinas e biomateriais.

O resultado também mostra teor de proteína igual a 6,37% e 6,27% para a torta residual obtida na extração em pequena e grande escala, respectivamente, com aumento devido à extração de lipídeos. A umidade na torta residual também teve valor aumentado, o que pode ter sido influenciado, durante as manipulações do experimento, pelo clima úmido do município de Belém-PA, Brasil, que tem um umidade relativa do ar em torno de 90%, segundo os dados disponibilizados pelo Instituto Nacional de Meteorologia do Brasil, 2021.

4.2 –Extração na escala pequena

4.2.1 – Isotermas de rendimento global

Os valores experimentais para isotermas de rendimento global (em base seca) são mostrados na **Figura 12**. Os maiores rendimentos globais foram identificados a 40°C/400 bar (densidade de CO₂ de 992kg/m³) e 60°C/400 bar (CO₂ densidade de 913,2kg/m³), com rendimentos de 31,24% ± 0,07 e 31,49% ± 0,04, respectivamente.

Na isoterma de 60°C houve um aumento acentuado (4,4 vezes) no rendimento global de extração de óleo quando a pressão aumentou de 150 bar para 400 bar. Por outro lado, na isoterma de 40°C, o aumento no rendimento global de extração foi menor (1,12

vezes) quando a pressão aumentou de 150 bar para 400 bar. Uma análise comparativa com a concentração lipídica da polpa liofilizada, determinada preliminarmente na composição centesimal, é possível perceber que a condição de 40°C e 400 bar favoreceu a obtenção de quase todo o óleo extraível presente na matriz vegetal.

O efeito da pressão no aumento da extração do rendimento global também é relatado para outras frutas nativas da região amazônica, como óleo de bacaba (*Oenocarpus bacaba*) que obteve rendimento de $9,44 \pm 0,05\%$ e $24,48 \pm 0,20\%$, na isoterma de 60°C, a 200 bar e 400 bar, respectivamente (PINTO et al., 2018). Resultados similares também são reportados para frutos de palmeira da família Arecaceae, como, por exemplo, Bacaba-de-leque (*Oenocarpus distichus* Mart.) que teve rendimento de $17,51 \pm 0,18\%$ e $45,23 \pm 0,46\%$, na isoterma de 50°C, a 150 bar e 350 bar, respectivamente (CUNHA et al., 2019). Além da pressão e da temperatura, os efeitos da densidade do solvente não podem ser negligenciados na extração do óleo supercrítico de tucumã-do-Pará, pois o rendimento da extração do óleo foi maior nas condições operacionais em que a densidade do solvente teve maiores valores, conforme é visualizado na **Figura 11B**. Neste ponto, concluímos que os parâmetros de extração, como temperatura e pressão, devem ser avaliados com cautela para a tomada de decisões.

Conforme mencionado anteriormente, o rendimento de extração de óleo apresentou valores próximos a 30% na pressão de 400 bar em ambas as isotermas, 40 °C e 60 °C, sendo, portanto, esta condição de pressão adequada. A aplicação do teste Tukey ($p < 0,05$) mostra que não há diferença significativa entre o rendimento de extração obtido na isoterma de 40 °C e 60 °C na condição de pressão de 400bar, sendo, portanto, necessário selecionarmos outro critério para escolha da melhor condição operacional de extração. Assim, observamos que a condição de 40 °C nos fornece um extrato com maior concentração de carotenoides totais ($1351,75 \pm 17,21 \mu\text{g/g}$) em relação à concentração

obtida na isoterma de 60 °C ($1316,00 \pm 8,54 \mu\text{g/g}$), sendo, portanto, a concentração de carotenóides um critério interessante para selecionar a isoterma de 40 °C como melhor condição para a avaliação do aumento de escala. Outro critério interessante que pode ser considerado é a avaliação energética do processo de extração, se considerarmos que será necessário menor quantidade de calor para aquecer o vaso de extração até 40 °C ao invés de aquecer até 60 °C. Neste ponto, é imprescindível destacar que a energia requerida no processo reflete diretamente nos custos de produção e, portanto, a etapa de escolha da temperatura e otimização energética é de extrema importância na avaliação das possíveis condições operacionais que irão promover menor gasto energético.

Alguns estudos científicos (ZABOT et al., 2015; SANTANA et al., 2017; VIGANÓ et al., 2017) reportaram que existe uma tendência de redução de custo de manufatura quando a capacidade do vaso de extração é aumentada, mas é preciso considerar na avaliação do custo operacional o gasto energético dos equipamentos. Hassim et al. (2019) reporta que o custo de manufatura corresponde ao somatório do investimento de capital (representado pelo custo do equipamento), custo de matéria-prima (constituído por CO₂ e custo da matriz vegetal sólida), custo de mão de obra operacional, custo de tratamento de resíduos e, finalmente, o custo operacional (constituído pelo custo de energia do condensador, bomba e aquecedor).

Com relação ao custo de energia do condensador, bomba e aquecedor, um balanço energético pode ser feito a partir da aplicação da primeira lei da termodinâmica para estimar qual a quantidade de energia gasta para o processo de extração ocorrer na condição de 40°C/400bar e na condição de 60°C/400bar. O consumo energético gasto pela bomba e pelo condensador será exatamente o mesmo nas duas condições operacionais sendo, portanto, o uso do aquecedor que irá diferenciar ambas as condições operacionais em

termos de consumo energético do processo de extração. A equação geral da primeira lei da termodinâmica é:

$$\frac{d(U)}{dt} = Q + W_S - P \frac{dV}{dt} + \dot{m}[(H + E_C + E_P)_{ENTRADA} - (H + E_C + E_P)_{SAÍDA}] \text{ Equação (24)}$$

Onde dU/dt simboliza a variação da energia interna do sistema em relação ao tempo, Q simboliza a troca de calor entre o sistema e a vizinhança, W_s simboliza o trabalho de eixo do dispositivo mecânico, P simboliza a pressão do sistema, dV/dt simboliza a variação do volume do sistema em relação ao tempo, H simboliza a entalpia do sistema, E_c simboliza a energia cinética do sistema e E_p simboliza a energia potencial do sistema. Aplicando a equação da primeira lei da termodinâmica para, e adotando as hipóteses físicas adequadas para o sistema, obteremos a seguinte equação:

$$Q = \dot{m}_{CO_2}[H_2(T_2, P_2) - H_1(T_1, P_1)] \text{ Equação (25)}$$

Onde m_{CO_2} simboliza a vazão mássica de CO_2 , H_2 e H_1 simbolizam a entalpia de entrada e saída do CO_2 , respectivamente, do vaso de extração. Sabemos que o valor da entalpia pode ser estimado a partir de uma pressão (P) e temperatura (T) conhecidas, de forma que quanto maior for a temperatura, maior será o valor da entalpia, se o sistema for isobárico. No nosso caso, para a extração do óleo de tucumã, as condições operacionais de $40^\circ C/400\text{bar}$ e $60^\circ C/400\text{bar}$ tem entalpia específica (H_2) com valor de 155,3 e 192 $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$, respectivamente. O valor de H_1 é o valor de referência, sendo o mesmo em ambas as condições operacionais. Neste ponto podemos observar que a troca de calor entre o sistema e a vizinhança será maior na condição de $60^\circ C/400\text{bar}$, pois esta condição possui a entalpia final (H_2) com maior valor. No presente trabalho, que avaliou a extração do óleo

de tucumã-do-Pará, o estudo foi feito usando o mesmo aquecedor (com a mesma potência elétrica e as mesmas dimensões geométricas) para elevar a temperatura do vaso de extração em todas as extrações sendo, portanto, possível concluir que será necessário fornecer mais energia para aquecer o vaso de extração até 60°C e menos energia para aquecer o vaso de extração até 40°C.

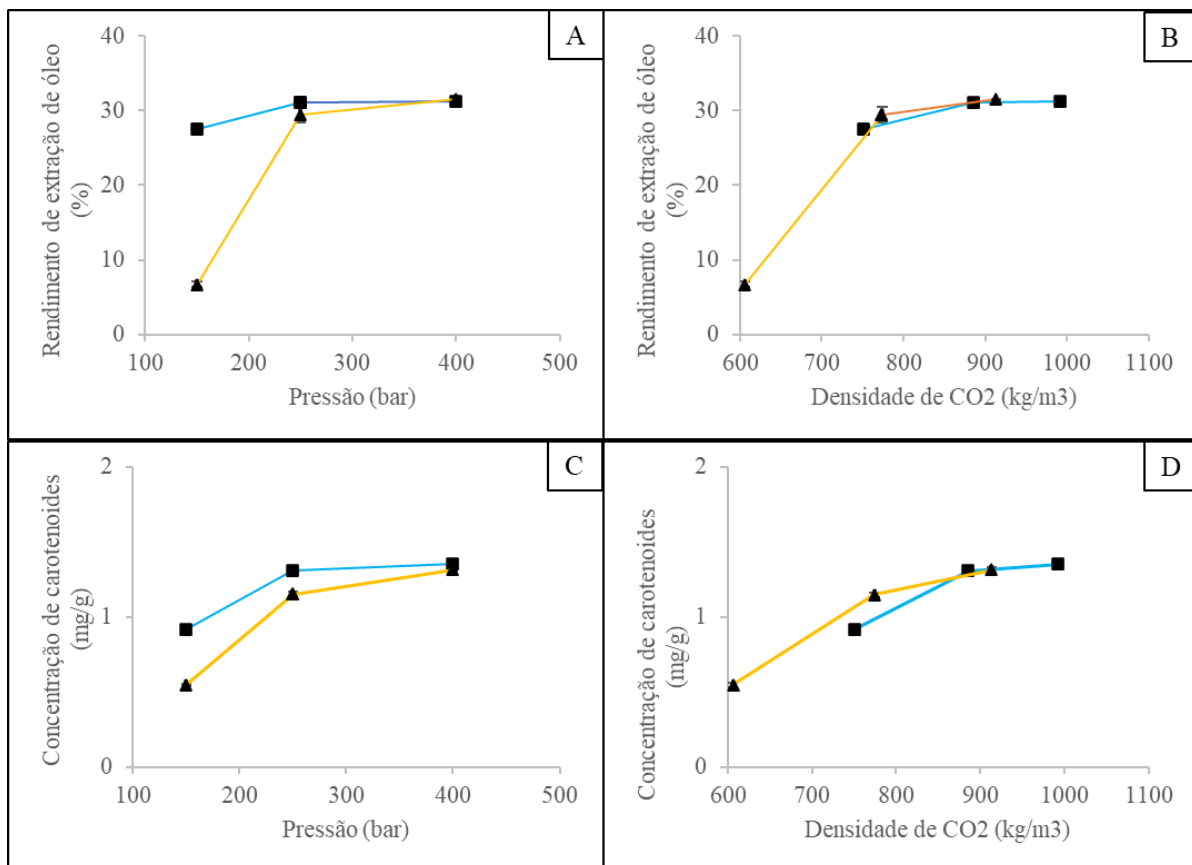


Figura 12 - Isotermas de rendimento de extração do óleo de tucumã-do-Pará (A e B) e da concentração de carotenoides (C e D) obtidos com CO₂ supercrítico; 40°C (■); 60°C (▲)

4.2.2 – Carotenoides totais identificados no óleo de tucumã-do-Pará

Os maiores rendimentos globais de carotenoides totais foram identificados a 40 °C/400 bar (densidade de CO₂ de 992 kg/m³) e 60 °C/400 bar (densidade de CO₂ de 913,2kg/m³), com concentrações de 1351,75±17,21 µg/g e 1316,00±8,54 µg/g, respectivamente, conforme mostrado na **Figura 12**. Observou-se que a alta densidade de

CO₂, a 40 °C e 400 bar, favoreceu a solubilização dos carotenoides, conforme mostrado na **(Figura 12D)**. O efeito da densidade do solvente para a extração de carotenoides do óleo de tucumã-do-Pará foi predominante sobre a pressão de vapor do soluto em todas as condições avaliadas. Esses resultados são semelhantes aos obtidos por Costa et al. (2016), que também identificou maiores concentrações de carotenóides totais em condições operacionais onde o CO₂ supercrítico apresentou maior densidade. Em uma análise geral, foi verificado um aumento acentuado na concentração total de carotenoides (2,4 vezes) a 60°C, enquanto também foi observado um aumento na concentração total de carotenoides (1,47 vezes) quando a pressão passou de 150 bar a 400 bar. Os carotenoides podem ter sido mais solubilizados no CO₂ a 40°C devido a uma elevada densidade do solvente, conforme pode ser visualizado na **Figura 12D**.

Em comparação com a literatura científica que aplicou a tecnologia supercrítica, Costa et al. (2016) quantificaram os carotenoides do óleo de polpa de *Astrocaryum vulgare* Mart. e identificaram maior concentração na menor temperatura, entre as condições avaliadas, confirmando nossos resultados apresentados anteriormente. Em comparação com outras literaturas científicas (SANTOS et al., 2015; PARDAUIL et al., 2017; DOS SANTOS et al., 2015) que utilizaram técnicas convencionais de extração, como soxhlet e maceração, puderam ser observadas maiores diferenças na concentração de carotenoides totais presentes no óleo de polpa de *Astrocaryum vulgare*. A concentração de carotenoides totais identificados no presente trabalho foi superior aos obtidos por Santos et al. (2015) e Dos Santos et al. (2015) que obtiveram 1222,33±34,50 µg/g e 72±4,0 µg/g utilizando a técnica de soxhlet e maceração a frio, respectivamente. Além de apresentarem um longo período de solubilização, essas técnicas convencionais apresentam menor seletividade e necessitam enormes quantidades de solventes orgânicos a fim de garantir a solubilização

do solvente nos compostos de interesse, e todos estes fatores podem ter influenciado os resultados.

4.2.3 – Perfil de ácidos graxos identificados no óleo de tucumã-do-Pará

A concentração de ácidos graxos presentes no óleo de tucumã-do-Pará obtido com CO₂ supercrítico sob diferentes condições de temperatura e pressão é mostrada na **Tabela 7**. Os resultados não mostraram diferença qualitativa na composição dos ácidos graxos se considerarmos que o desvio padrão foi inferior a 1,5 % em todas as condições operacionais avaliadas, em pequena e grande escala. No entanto, a análise quantitativa mostrou a presença predominante de alguns ácidos graxos poliinsaturados de cadeia longa, como o ácido oleico, onde a concentração variou de 63,51-66,48 %, e outros ácidos graxos insaturados, como o ácido palmítico, onde a concentração variou de 25,15-28,23 %. Dentre os ácidos graxos insaturados, destaca-se que o óleo foi caracterizado predominantemente pelo ácido oleico, um ácido monoinsaturado, enquanto o grupo dos ácidos graxos saturados apresentou o ácido palmítico como majoritário, e outros minoritários como o ácido linoleico, onde a concentração variou de 2,00-2,26 %, e ácido linolênico, onde a concentração variou de 3,40-3,92%. Em geral, o perfil de ácidos graxos (**Tabela 7**) é semelhante ao obtido por outros autores, como Costa et al. (2016), Pardauil et al. (2017) e Bony et al. (2012a), que extraíram e identificaram os componentes químicos do óleo de tucumã-do-Pará (*Astrocaryum vulgare*). Em todas estas pesquisas, os autores identificaram o ácido palmítico em maior concentração, como ácido graxo saturado, e o ácido oleico, como ácido graxo insaturado, no óleo da polpa.

Artigos científicos da área médica publicados recentemente (WU & XU, 2020; WATANABE & TATSUNO, 2021), destacam que os óleos com alta concentração de ácidos graxos poliinsaturados (como o ácido oleico, também conhecido como Cis-ômega-

9) apresentam alta qualidade nutricional e funcional, principalmente no que diz respeito à prevenção de doenças cardiovasculares. Nguyen et al. (2020) ainda sugere que uma dieta baseada em alimentos concentrados em ácidos graxos cis monoinsaturados e cis poliinsaturados previne o aparecimento de doenças cardiovasculares, pois mantém a concentração de lipoproteína de baixa densidade (LDL) em níveis normais. Portanto, a alta concentração total de ácidos graxos insaturados presentes no óleo da espécie *Astrocaryum vulgare* Mart. (aproximadamente 70%) possuem alto valor nutricional e funcional, sendo uma alternativa aos outros óleos comestíveis, principalmente como fonte de ômega-9 (ácido oleico).

Tabela 7: Composição de ácidos graxos do óleo de tucumã-do-Pará

Ácidos graxos	Escala pequena						Escala grande
	Fração mássica de ácido graxo (%)						40°C
	40°C			60°C			
150 bar	250 bar	400 bar	150 bar	250 bar	400 bar	400 bar	
Mirístico (C14:0)	0,11	0,11	0,11	0,11	0,14	0,10	0,12
Pentadecanoico	0,04	0,04	0,05	0,07	0,08	0,07	0,04
Palmítico (C16:0)	27,95	27,97	25,15	27,90	28,23	26,81	26,59
Palmitoleico (C16:1)	0,31	0,29	0,38	0,27	0,30	0,36	0,34
Margárico (C17:0)	0,16	0,16	0,16	0,20	0,16	0,15	0,20
Estearico (C18:0)	1,63	1,68	1,60	1,68	1,61	1,69	1,72
Oleico (C18:1)	63,91	64,16	66,48	64,26	63,51	64,78	65,44
Linoleico (C18:2)	2,10	2,16	2,26	2,02	2,00	2,09	2,12
Linolênico (C18:3)	3,63	3,71	3,68	3,39	3,92	3,78	3,79
Araquídico (C22:0)	0,17	0,29	0,20	0,13	0,16	0,19	0,09
SFA	30,05	30,25	27,28	30,09	30,37	29,01	28,77
UFA	69,95	70,33	72,80	69,92	69,73	71,02	71,69
MUFA	64,22	64,46	66,86	64,52	63,81	65,14	65,78
PUFA	5,73	5,88	5,94	5,40	5,92	5,87	5,91

Onde: SFA: Ácidos graxos saturados; UFA: Ácidos graxos insaturados MUFA: Ácidos graxos monoinsaturados; PUFA: Ácidos graxos poliinsaturados; O desvio padrão para todos os ácidos graxos foram inferiores a 1,8% em fração mássica.

4.3 –EXTRAÇÃO NA ESCALA GRANDE

4.3.1 – Procedimento de ampliação de escala

A **Equação 26** é a nossa nova equação baseada no teorema π de Buckingham que pode ser usado para calcular a vazão de CO₂ em grande escala ($Q_{CO_2_2}$) como uma função da vazão de CO₂ em pequena escala ($Q_{CO_2_1}$), massa de alimentação do processo (F), viscosidade de CO₂ (μ) e das dimensões geométricas (altura e diâmetro) para dois leitos de extração diferentes. Os índices 1 e 2 referem-se à pequena escala (vaso 1) e grande escala (vaso 2), respectivamente.

$$\frac{Q_{CO_2_1}}{Q_{CO_2_2}} = \frac{F_2}{F_1} \left(\frac{D_1}{D_2}\right)^{\frac{8}{3}} \left(\frac{H_1}{H_2}\right)^{\frac{4}{3}} \frac{\mu_2}{\mu_1} \quad \text{Equação (26)}$$

Foi observada uma boa concordância para a combinação simultânea entre o emprego da **Equação 26** com o critério de aumento de escala para reproduzir as curvas gerais de extração em ambas as escalas, conforme mostrado na **Figura 13**. A curva geral de extração foi traçada usando rendimento de extração de óleo (kg de óleo/kg de polpa de tucumã liofilizada) como função da razão entre a massa de CO₂ e da massa da polpa de tucumã-liofilizada (kg CO₂/kg de polpa liofilizada de tucumã liofilizada), com uma ampliação de escala de aproximadamente 10 vezes em relação à massa de alimentação do processo, desde a escala pequena até a escala grande. Analisando estes resultados, um comportamento cinético semelhante foi observado em ambas as escalas, indicando que a **Equação 26** combinada com o critério físico $\frac{H_1}{D_1} = \frac{H_2}{D_2} = 3,66$ foi uma forma adequada de desenvolver um processo de ampliação de escala para extração de óleo de tucumã-do-Pará usando CO₂ supercrítico. Neste ponto, percebemos que a aplicação da análise dimensional deu à **Equação 26** uma aplicação prática, imediata e extremamente vantajosa para comparar a extração supercrítica em diferentes escalas. É importante lembrar que a

equação foi aplicada sob certas condições, em relação $\frac{H_1}{D_1} = \frac{H_2}{D_2} = 3,66$ em ambas as escalas estudadas, e o uso de diferentes valores de $\frac{H}{D}$ pode influenciar a cinética de extração modificando a magnitude da dispersão axial da fase fluida, de acordo com a literatura científica (ZABOT et al., 2014; BRUNNER, 1994).

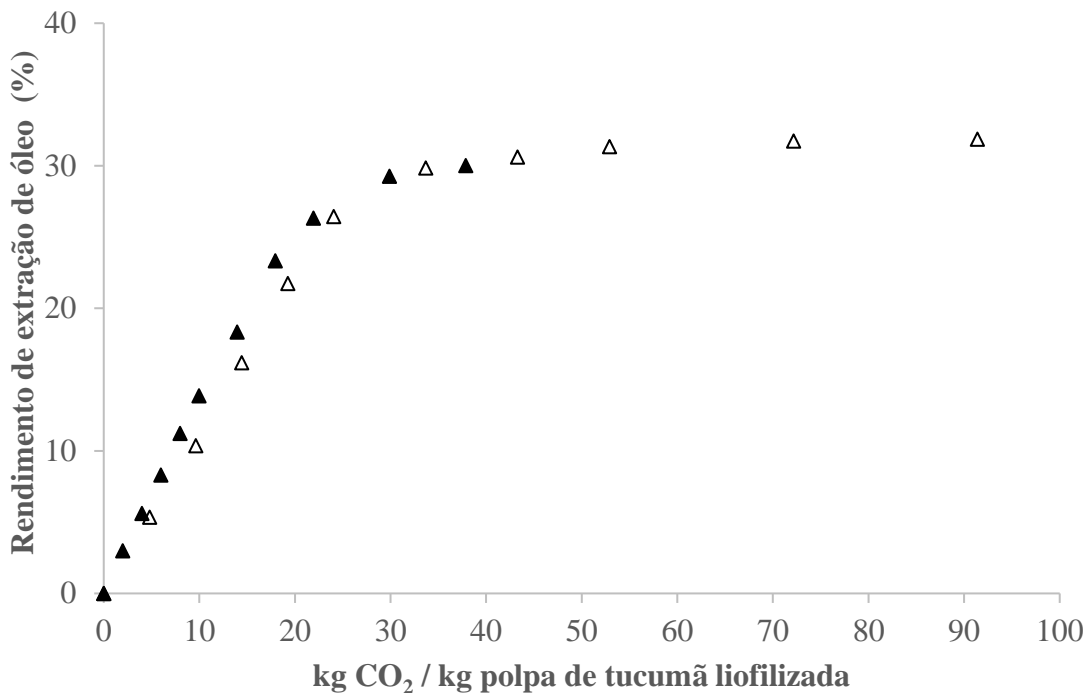


Figura 13 - Cinética de extração de óleo de tucumã-do-Pará na escala pequena (Δ) e escala grande (▲) a 40°C e 400bar.

A **Equação 26** também considera o valor de viscosidade do solvente em pequena escala (μ_1) e o valor de viscosidade do solvente em grande escala (μ_2), criando assim a possibilidade de desenvolver escalonamento entre duas unidades de extração que operam sob diferentes condições de temperatura e pressão. Consideramos $\mu_1 = \mu_2$ porque o procedimento de aumento de escala foi realizado na mesma pressão e temperatura (400bar e 40°C) em pequena e grande escala. Além disso, para simplificar a **Equação 26**, a realização do procedimento de aumento de escala na mesma temperatura e pressão pode

reduzir a possibilidade de degradação térmica de carotenoides, conforme descrito por Sovová & Stateva (2019). Sovová & Stateva (2019) desenvolveram um estudo comparativo sobre o uso de CO₂ supercrítico para extração de carotenóides e observaram que a concentração de carotenoides totais nos extratos pode ser muito influenciada pela temperatura e pressão e o mesmo comportamento pôde ser verificado em nosso presente trabalho para os carotenoides presentes no óleo de tucumã, conforme mostrado na **Figura 12C**.

4.3.2 – Modelagem matemática

4.3.2.1 – Modelo Spline (SANTANA et al., 2018) e modelo de Sovová (1994)

O modelo Spline foi empregado para ajustar as curvas gerais de extração (a 40°C e 400bar) e para determinar os parâmetros cinéticos como Y_{CER} (kg óleo/kg CO₂), M_{CER} e os tempos característicos da extração, como t_{CER} e t_{FER} . Ao comparar a solubilidade dinâmica (Y_{CER}) entre o solvente supercrítico e a matriz vegetal, verificou-se um bom ajuste para os períodos de extração, se for considerado que o fator de correlação (R^2) teve o valor numérico superior a 0,99. O parâmetro Y_{CER} teve valor de 0,0141 kg óleo/kg CO₂ para a escala grande, enquanto o Y_{CER} teve valor de 0,0064 kg óleo/kg CO₂ para a escala pequena, mostrando que o aumento da escala e o aumento no fluxo de CO₂ ($Q_{CO_2_2} > Q_{CO_2_1}$) favoreceu o aumento da solubilidade entre o óleo de tucumã-do-Pará e o solvente supercrítico. O aumento na taxa de fluxo de CO₂ também levou a um aumento no tempo t_{CER} , mostrando que a extração na escala grande ocorreu de forma mais gradual do que na escala pequena, conforme mostrado na **Figura 14**. Este fenômeno provavelmente aumenta o tempo de contato entre o CO₂ supercrítico e a matriz vegetal, o que resultou em maior solubilidade (Y_{CER}) em grande escala no primeiro estágio da curva de extração.

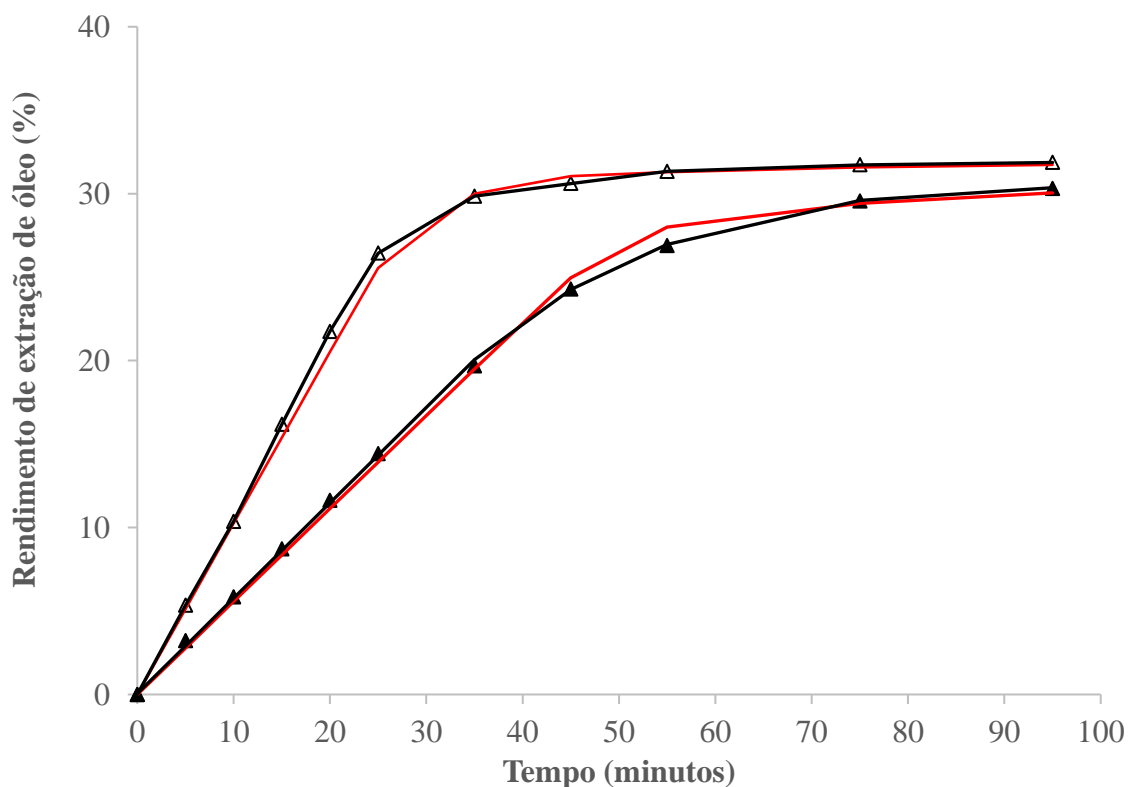


Figura 14 - Cinética de extração do óleo de tucumã-do-Pará na escala pequena (Δ) e escala grande (\blacktriangle) a 40°C e 400bar ajustada pelo modelo de Sovová (1994) (—) e modelo Spline (—).

Em uma análise matemática da **Equação 26**, verifica-se que o aumento da vazão de CO_2 está associado ao aumento das dimensões geométricas do leito fixo, principalmente no que diz respeito à altura do leito. Conforme descrito na literatura científica (BRUNNER, 1994; ZABOT et al., 2014), o aumento da altura do leito está diretamente associado ao fenômeno de dispersão axial, de forma que a intensidade da dispersão axial para fluidos supercríticos tende a aumentar com a altura do extrator e com a velocidade do solvente, podendo resultar em uma mudança na taxa de extração de óleo. Ao comparar as cinéticas de extração da **Figura 14**, observou-se uma maior taxa de extração na escala pequena em relação à grande escala, de modo que todos os parâmetros cinéticos avaliados aumentaram da escala pequena para a escala grande, conforme mostrado na **Tabela 8**.

Tabela 8: Parâmetros cinéticos calculados para a extração do óleo de tucumã-do-Pará usando CO₂ supercrítico a 40°C e 400bar.

Parâmetros operacionais	Escala pequena	Escala grande
Massa de alimentação (kg)	0,003118	0,02742
Altura do leito de extração (m)	0,056	0,116
Altura do leito de extração / Diâmetro do leito de extração	3,66	3,66
Vazão de solvente (g/min)	5,31	10,93
Porosidade do leito sólido (ϵ)	0,59	0,59
Parâmetros cinéticos obtidos pelo modelo spline		
Y _{CER} (kg/kg CO ₂)	0,006409	0,014111
t _{CER} (min)	27	40
t _{FER} (min)	52	63
R ²	0,9998	0,9996
Parâmetros ajustados pelo modelo de Sovová (1994)		
ky (min ⁻¹)	2,1029	0,4966
kx (min ⁻¹)	0,0207	0,0012
Função objetivo	0,0285	0,0777

Função objetivo = $\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{m_i^{exp} - m_i^{calc}}{m_i^{exp}} \right)^2$; n: Número de pontos experimentais; m_i^{exp} : Massa de extrato experimental; m_i^{calc} : Massa de extrato calculada pelo modelo de Sovová (1994) ou modelo Spline; Y_{CER}: Razão mássica de soluto na fase fluida na saída do extrator; t_{CER}: Período de taxa constante de extração; t_{FER}: Período de taxa decrescente de extração; R²: Fator de correlação; ky: Coeficiente de transferência de massa da fase fluida; kx: Coeficiente de transferência de massa da fase sólida.

As cinéticas de extração obtidas a 40°C e 400bar foram ajustadas pelo modelo de Sovová (1994) a fim de obter o coeficiente de transferência de massa da fase fluida (ky) e o coeficiente de transferência de massa da fase sólida (kx). Constatou-se que o parâmetro ky e o parâmetro kx apresentaram valores maiores na escala pequena, ao contrário do tempo inicial de extração (t_{CER}), conforme mostrado na **Tabela 8**. Nos casos em que o processo é controlado por mecanismos de difusão, as maiores taxas de fluxo de solvente reduzem o tempo de contato entre o soluto e o solvente e causam um aumento no tempo de extração. Fernández-Ponce et al. (2016) obtiveram resultados semelhantes para a extração supercrítica de folhas de manga em que houve diminuição do valor do coeficiente de transferência de massa (ky e kx) após o aumento da vazão do solvente supercrítico. O

fenômeno foi associado ao domínio do mecanismo de difusão em relação ao mecanismo de convecção e ao aumento da resistência externa da partícula. Portanto, concluiu-se que, para $Q_{CO_2} = 10.93 \text{ g/min}$, a etapa difusiva controlava o mecanismo de transferência de massa no caso da extração supercrítica do óleo de tucumã-do-Pará.

4.3.2.2 – Novo modelo de transferência de massa para o estudo de ampliação de escala

Para provar a adequação do novo modelo de transferência de massa, optamos por reproduzir a cinética de extração na temperatura de 40 °C, uma vez que houve a constatação de maiores concentrações de carotenoides totais nesta isoterma. Na escala pequena (Unidade de extração 1) foi usado leito de extração com diâmetro do leito (D_1) de 0,0154 m e uma massa de alimentação (F_1) de 0,0035 kg de polpa liofilizada que forneceu altura do leito (H_1) de 0,062 m, $\frac{H_1}{D_1} = 4,01$, porosidade do leito (ϵ_1) de 0,58 e densidade aparente de 305 kg/m³. Na escala grande (Unidade de extração 2) foi usado leito de extração com diâmetro do leito (D_2) de 0,0317 m e uma massa de alimentação (F_2) de 0,0305 kg de polpa liofilizada que forneceu altura do leito (H_2) de 0,127 m, $\frac{H_2}{D_2} = 4,01$, porosidade do leito (ϵ_2) de 0,58 e densidade aparente de 305 kg/m³.

O diâmetro médio das partículas (d_p) teve valor de 1,22 mm \pm 0,02 mm. Segundo Zabet et al. (2012), partículas de tamanho pequeno aumentam a área de transferência de massa, mas podem compactar o leito de extração e promover a criação de caminhos preferenciais para a passagem do solvente. Portanto, a escolha adequada do diâmetro da partícula (d_p) dependerá das características da matriz vegetal, o diâmetro do vaso de extração e dos objetivos da pesquisa. De acordo com Oliveira et al. (2011), o termo de dispersão axial pode ser negligenciado nas equações diferenciais de balanço de massa se a razão entre altura do leito de extração (H) e o diâmetro das partículas (d_p) apresentar um valor maior que 50 ($\frac{H}{d_p} \geq 50$) sendo, portanto, este critério aplicado adequadamente neste

presente trabalho que modelou o processo de extração do óleo de tucumã-of-Pará com dióxido de carbono supercrítico na escala pequena ($\frac{H_1}{d_p} = 50,47$) e na escala grande ($\frac{H_2}{d_p} = 103,90$).

Antes de aplicar o novo modelo matemático, proposto neste presente trabalho, foi necessário estabelecer uma comparação adequada para validar as equações preditivas do coeficiente de transferência de massa (**Equações 19 e 20**). A comparação foi feita com base no trabalho científico de Carvalho Jr. et al. (2005), Martínez et al. (2007) e Menezes et al. (2022) que reportaram as informações necessárias para o nosso procedimento de validação e estabeleceram critérios apropriados de ampliação de escala. Os critérios frequentemente usados abrangem a combinação das variáveis operacionais com as dimensões geométricas do leito de extração na qual a porosidade do leito ($\varepsilon_1 = \varepsilon_2$) e a razão entre altura e diâmetro do leito de extração ($\frac{H_1}{D_1} = \frac{H_2}{D_2}$) se mantêm constantes no vaso de extração da escala pequena e da escala grande (ZABOT et al., 2014). Mantendo-se constante os parâmetros operacionais adequados para a ampliação de escala, espera-se que o projeto de engenharia não falhe devido a uma interpretação incorreta da cinética do processo (DE MELO et al., 2014). Tendo em conta a adequação dos modelos de transferência de massa (AYDI et al., 2020; FERNÁNDEZ-PONCE et al., 2016; CARVALHO JR. et al., 2005; MOURA et al., 2005), o aumento de escala apropriado estabelece que a razão entre a altura e diâmetro do leito de extração ($\frac{H_1}{D_1} = \frac{H_2}{D_2}$) é constante. Na **Tabela 9** observa-se que o valor calculado pelas **Equações 19 e 20** apresentou boa concordância com os valores da literatura, se considerar baixa a diferença entre o valor calculado e os valores selecionados na literatura.

Tabela 9: Coeficientes de transferência de massa selecionados da literatura e calculados pela Eq.19 e Eq.20

F ₁ (kg)	F ₂ (kg)	Q _{CO₂1} x 10 ⁵ (kg/s)	Q _{CO₂2} x 10 ⁵ (kg/s)	ky ₁ (s ⁻¹)	ky ₂ (s ⁻¹)	ky ₂ (s ⁻¹)	kx ₁ (s ⁻¹)	kx ₂ (s ⁻¹)	kx ₂ (s ⁻¹)
0,0307 ^a	0,0307 ^a	13,3 ^a	5,25 ^a	0,039 ^a	0,026 ^a	0,015*	-	-	-
0,00398 ^b	0,08174 ^b	0,91 ^b	18,42 ^b	0,0272 ^b	0,0279 ^b	0,0268*	0,0098 ^b	0,0081 ^b	0,00966**
0,00311 ^c	0,02742 ^c	8,85 ^c	18,21 ^c	0,035 ^c	0,0083 ^c	0,0082*	0,00048 ^c	0,00002 ^c	0,00011**

a: Carvalho Jr. et al. (2005); b: Martínez et al. (2007); c: Menezes et al. (2022); *:Calculado por Eq.19;

** :Calculado por Eq.20

Assim, o novo modelo matemático (**Equação 21** e **Equação 22**) foi aplicado para avaliar a existência de limitações externas de transferência de massa e concluiu-se que, para $Q_{CO_2_2} = 10,93 \text{ g/min}$, a etapa difusiva controlava o mecanismo de transferência de massa. Conforme os resultados obtidos pela aplicação do novo modelo matemático, apresentados na **Tabela 10**, o valor de ky_2 foi menor do que o valor de ky_1 em todas as condições experimentais de extração, tornando evidente que a vazão de solvente e a geometria do vaso de extração influenciaram a extração. Taxas de extração mais lentas nos experimentos de escala maior podem estar associadas com o aumento da vazão de solvente ($Q_{CO_2_2} > Q_{CO_2_1}$) que reduziu o tempo de contato entre o soluto e solvente e, conseqüentemente, aumentou o tempo de extração da etapa CER (t_{CER}) da extração feita na unidade de extração 2 (Escala grande).

Tabela 10: Parâmetros de transferência de massa e cinéticos ajustados pela Eq.21 e Eq.22

Parâmetros	Unidade de extração 1 (Escala pequena)		
	40°C		
	150 bar	250 bar	400 bar
ky ₁ (min ⁻¹)	1,46	1,48	1,50
kx ₁ (min ⁻¹)	0,00272	0,00276	0,002804
t _{CER} (min)	41	38	36
RSD	2,2210	4,3700	3,4103
Parâmetros	Unidade de extração 2 (Escala grande)		
	40°C		
	150 bar	250 bar	400 bar
ky ₂ (min ⁻¹)	0,3342	0,3388	0,3433
kx ₂ (min ⁻¹)	0,00603	0,00611	0,00619
t _{CER} (min)	62	57	56

RSD: Relative standart deviation

Apesar da diferença geométrica entre as duas unidades de extração, os resultados exibem concordância com as cinéticas de extração obtidas na escala pequena, conforme apresentado na **Figura 15**. Um aspecto notável diz respeito ao ângulo de inclinação das curvas da cinética que se mantêm o mesmo ($\theta_1 = \theta_2$; $\beta_1 = \beta_2$) para os experimentos obtidos nas duas unidades de extração que tem geometrias diferentes. Estes resultados evidenciam que o critério de ampliação de escala para extração supercrítica de óleo de tucumã-do-Pará foi corretamente selecionado.

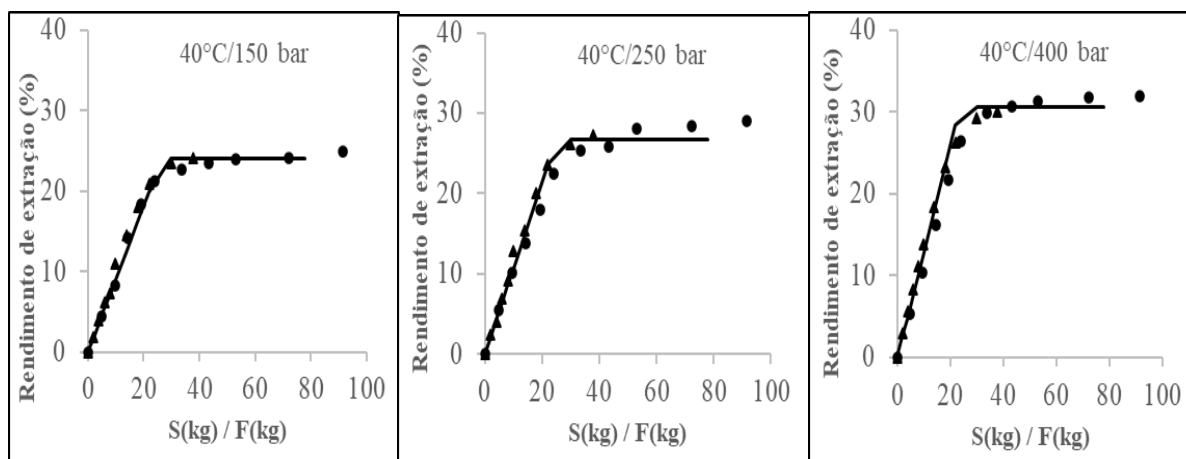


Figura 15 - Cinética de extração do óleo de tucumã-do-Pará obtida pelo novo modelo proposto (—) e por dados experimentais obtidos na escala pequena (●) e escala grande (▲); S: massa de CO₂; F: massa de alimentação (polpa de tucumã liofilizada)

Conforme é observado na **Figura 16**, o novo modelo de transferência de massa, proposto neste presente trabalho, conseguiu reproduzir a cinética de extração a partir de um vaso de extração com dimensões conhecidas (escala pequena) e estimar o valor dos seguintes parâmetros cinéticos: Tempo referente ao período de extração constante (t_{CER}), coeficientes de transferência de massa k_y e k_x e obter boa concordância com os valores experimentais, se considerar o desvio padrão relativo (RSD) menor do que 1%.

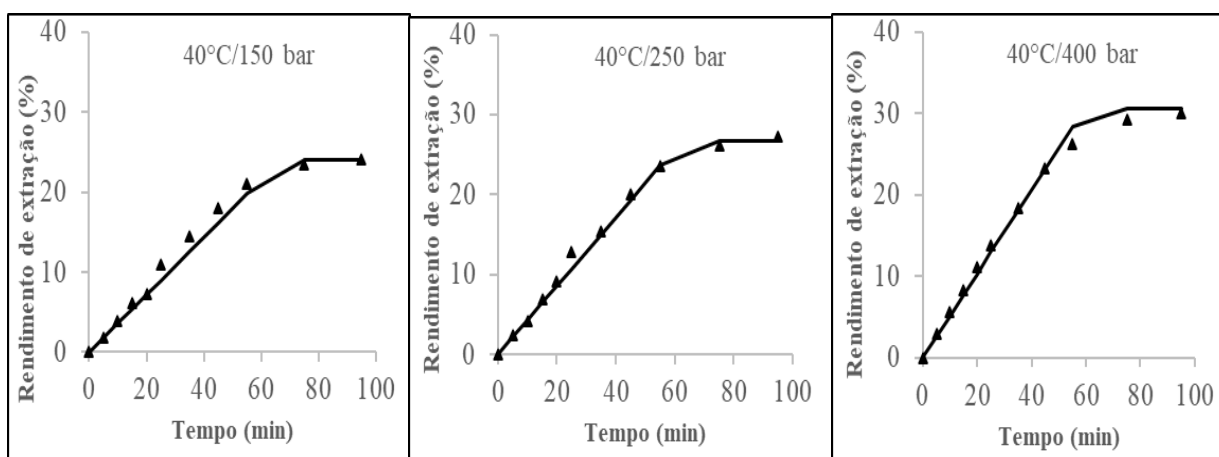


Figura 16 - Cinética de extração do óleo de tucumã-do-Pará obtida pelo novo modelo proposto (—) e por dados experimentais obtidos na escala grande (▲).

4.3.3 – Qualidade funcional do óleo de tucumã-do-Pará obtido na escala grande

A concentração de ácidos graxos identificados no óleo de tucumã-do-Pará obtido com dióxido de carbono supercrítico está apresentada na **Tabela 11**. Estes resultados mostraram predominância do ácido oleico que representou uma concentração de 61,12-64,72%, seguido do ácido palmítico com concentração de 26,20-29,31%. Estatisticamente, observa-se que a pressão, vazão do solvente e as dimensões geométricas do vaso de extração, como altura e diâmetro do vaso, não apresentaram influência significativa ($p < 0,05$) na composição total de ácidos graxos. Este comportamento também é reportado por Costa et al. (2016) e Menezes et al. (2022) que não identificaram influência significativa da pressão, temperatura, vazão de solvente e dimensões geométricas do vaso de extração na composição de ácidos graxos presentes no óleo de tucumã-do-Pará obtido com dióxido de carbono supercrítico. Portanto, o resultado apresentado na **Tabela 11** evidencia que os critérios de ampliação de escala estabelecidos, neste presente trabalho, e as condições operacionais utilizadas favorecem a obtenção de um óleo de tucumã

concentrado em ácidos graxos, principalmente no ácido oleico e no ácido palmítico, tanto na escala pequena como na escala grande.

Tabela 11: Composição de ácidos graxos e índice de qualidade do óleo obtido na isoterma de 40°C

Ácidos graxos (%)	Escala pequena			Escala grande		
	Fração mássica de ácido graxo (%)					
	40°C			40°C		
	150 bar	250 bar	400 bar	150 bar	250 bar	400 bar
Mirístico (C14:0)	0,15	0,14	0,12	0,13	0,12	0,11
Pentadecanoico	0,02	0,03	0,03	0,08	0,02	0,06
Palmítico (C16:0)	29,31	28,90	28,81	26,20	29,30	27,20
Palmitoleico (C16:1)	0,42	0,39	0,37	0,29	0,27	0,39
Margárico (C17:0)	0,12	0,14	0,15	0,21	0,15	0,27
Estearico (C18:0)	1,46	1,99	1,52	1,67	1,61	1,78
Oleico (C18:1)	62,78	61,12	64,42	64,74	61,24	63,19
Linoleico (C18:2)	2,09	2,58	2,40	2,40	2,70	2,29
Linolênico (C18:3)	3,44	3,92	3,10	3,70	3,81	4,10
Araquídico (C22:0)	0,21	0,79	0,70	0,58	0,78	0,61

Índice de qualidade	Escala pequena			Escala grande		
	40°C					
	40°C			40°C		
	150 bar	250 bar	400 bar	150 bar	250 bar	400 bar
H./H.	2,20	2,19	2,31	2,55	2,17	2,40
I.A.	0,44	0,43	0,42	0,38	0,44	0,40
I.T.	0,69	0,68	0,69	0,60	0,69	0,62

O desvio padrão da análise de identificação de ácidos graxos foi inferior a 1,8%; H.H. representa a razão hipocolesterolêmica e hipercolesterolêmica; I.A. representa o índice de aterogenicidade; I.T. representa o índice de trombogenicidade.

Para o óleo de tucumã-do-Pará, o índice de aterogenicidade (I.A) e índice de trombogenicidade (I.T.) apresentaram valores que variam na faixa de 0,38-0,44 e 0,60-0,69, respectivamente. Na escala pequena, os valores de I.A. e I.T. foram similares com aqueles obtidos na escala grande evidenciando similaridade na qualidade funcional do óleo obtido em vaso de extração com diferentes dimensões geométricas. Em conformidade com Ulbricht (1991) e Santos-Silva et al. (2002), óleos com baixos valores de I.A. e I.T. implicam em uma maior quantidade de ácidos graxos anti-aterogênicos que reduzem a

formação do colesterol de alta densidade e, assim, sua ingestão contribuem para prevenir determinadas doenças cardiovasculares.

5 – CONCLUSÕES

O processo de extração foi eficaz uma vez que o óleo de tucumã-do-Pará obtido na escala investigada e na escala reduzida apresentou altas concentrações de carotenoides totais e de ácido oleico em todas as condições operacionais de temperatura e pressão avaliadas. A nova equação proposta é uma contribuição significativa para os estudos de aumento de escala com um fluido supercrítico, uma vez que a análise dimensional baseada na similaridade geométrica e similaridade dinâmica do fluxo de CO₂ possibilitou o aumento de escala em termos de rendimento, carotenoides e ácidos graxos, mantendo as características gerais de qualidade em qualquer dimensão de extração.

A aplicação do teste Tukey ($p < 0,05$) mostra que não há diferença significativa entre o rendimento de extração obtido na isoterma de 40 °C e 60 °C na condição de pressão de 400bar.

Em uma análise geral, foi verificado um aumento acentuado na concentração total de carotenoides quando a pressão passou de 150 bar a 400 bar, tornando evidente que a densidade do solvente influenciou o poder de solubilização do sistema investigado e o resultado da extração. Em contrapartida, foi verificado que nenhuma das variáveis operacionais avaliadas (temperatura, pressão, dimensão geométrica do leito de extração, vazão de solvente) influenciaram na concentração de ácidos graxos, uma vez que, após aplicação do teste Tukey, não foi identificada diferença significativa entre as concentrações de cada ácido graxo obtida nas diferentes condições operacionais analisadas.

O coeficiente de transferência de massa da fase fluida obtido na escala grande foi menor do que o valor obtido na escala pequena, tornando evidente que a vazão de solvente

e a geometria do vaso de extração influenciaram a extração. Taxas de extração mais lentas nos experimentos de escala maior podem estar associadas com o aumento da vazão de solvente ($Q_{CO_2_2} > Q_{CO_2_1}$) que reduziu o tempo de contato entre o soluto e solvente e, conseqüentemente, aumentou o tempo de extração da etapa CER (t_{CER}) da extração feita na unidade de extração 2 (Escala grande)

O novo modelo matemático proposto se apresenta como uma enorme contribuição para a engenharia de processos que busca ampliar a escala de extração do óleo de tucumã-do-Pará com uso de fluido supercrítico devido a praticidade no cálculo dos parâmetros de transferência de massa da fase fluida e da fase sólida, sobretudo na estimativa da massa de óleo que é extraída através de rápidas simulações. Os resultados obtidos evidenciaram que não podemos atribuir qualquer conceito de proporcionalidade para reproduzir a cinética de extração em vasos com diferentes dimensões geométricas, mas que a massa de soluto extraída em escala maior, vistas de um sistema de coordenadas adequado, podem ser reproduzidas a partir da extração do soluto em escala menor.

6 – SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Verificar a adequação do novo modelo proposto em unidades de extração com maiores dimensões de altura e diâmetro do leito de extração para verificar qual o limite de escalabilidade das equações;

7 – LISTA DE PRODUÇÃO CIENTÍFICA

7.1.1 – Artigo completo publicado em periódico como primeiro autor

MENEZES, E.G.O., BARBOSA, J.R., PIRES, F.C.S., FERREIRA, M.C.R., SILVA, A.P.S., SIQUEIRA, L.M.M., CARVALHO JUNIOR, R.N. **Development of a new scale-up equation to obtain Tucumã-of-Pará (*Astrocaryum vulgare* Mart.) oil rich in carotenoids using supercritical CO₂ as solvent**, The Journal of Supercritical Fluids (2022) 181: 105481. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2021.105481>

7.1.2 – Artigo completo publicado em periódico como co-autor

PIRES, F.C.S., OLIVEIRA, J.C., **MENEZES, E.G.O.**, SILVA, A.P.S., FERREIRA, M.C.R., SIQUEIRA, L.M.M., ALMADA-VILHENA, A.O., PPIECZARKA, J.C., NAGAMACHI, C.Y., CARVALHO JUNIOR, R.N. **Bioactive compounds and evaluation of antioxidante, cytotoxic and cytoprotective effects of muruci pulp extracts (*Byrsonima crassifolia*) obtained by supercritical extraction in HepG2 cells treated with H₂O₂**, Foods (2021) 10: 737. <https://doi.org/10.3390/foods10040737>

PINTO, R.H.H.; **MENEZES, E.G.O.**; FREITAS, L.C.; ANDRADE, E.H.A.; RIBEIRO-COSTA, R.M.; SILVA JÚNIOR, J.O.C.; CARVALHO JUNIOR, R.N. **Supercritical CO₂ extraction of uxi (*Endopleura uchi*) oil: Global yield isotherms, fatty acid profile, functional quality and thermal stability**. The Journal of Supercritical Fluids (2020) 165: 104932. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104932>

7.1.3 – Capítulos de livros publicados

AGUIAR, I.Q.S.; AGUIAR, F.S.; PINTO, A.S.O.; **MENEZES, E.G.O.**; TEIXEIRA, L.E.O.; PIRES, F.C.S.; SILVA, A.P.S.; ROGEZ, H.L.G.; CARVALHO, R.N. **The use**

of subcritical water associated with fermentative process to obtain biocompounds of interest to pharmaceutical industry. Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science: Elsevier, 2021, p. 303-324.

PIRES, F.C.S.; DE SOUZA E SILVA, A.P.; DA SILVA, I.Q.; DE OLIVEIRA, J.C.; **MENEZES, E.G.O.**; DA COSTA, W.A.; DE CARVALHO, R.N. **Application of supercritical technology in the production of dietary supplement based on plant extracts.** Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science: Elsevier, 2021, p. 161-183.

DE SOUZA E SILVA, A.P.; PIRES, F.C.S.; FERREIRA, M.C.R.; DA SILVA, I.Q.; AIRES, G.C.M.; RIBEIRO, T.M.; **MENEZES, E.G.O.**; DA SILVA MARTINS, L.H.; DE CARVALHO, R.N. **Case studies of green solvents in the pharmaceutical industry.** Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science: Elsevier, 2021, p. 151-159.

8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, L. F.; CARDOSO, T. N.; DANTAS, K. DAS G. F.; OLIVEIRA, M. do S. P. de. **Prospecção e Quantificação de Carotenoides em Frutos de Tucumã-do-Pará.** In Embrapa Amazônia Oriental: Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 2020, 1–28.
- ACHARYA, Y. **The impact of vitamin A supplementation in childhood on adult outcomes: An exploration of mechanisms, timing of exposure, and heterogeneous effects.** Social Science and Medicine (2018) 201: 95–102. <https://doi.org/10.1016/j.socscimed.2018.02.003>
- ACOSTA-ESTRADA, B. A.; GUTIÉRREZ-URIBE, J. A.; SERNA-SALDÍVAR, S. O. **Bound phenolics in foods, a review.** Food chemistry (2014) 152: 46-55. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.11.093>
- ALEXANDRE, E. C. F.; SILVEIRA, E. V.; DE SOUZA CASTRO, C. F.; SALES, J. F.; DE OLIVEIRA, L. C. S.; VIANA, L. H.; BARBOSA, L. C. A. **Synthesis, characterization and study of the thermal behavior of methylic and ethylic biodiesel produced from tucumã (*Astrocaryum huaimi* Mart.) seed oil.** Fuel (2015) 161: 233-238. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.08.062>
- ANTUNES, L.E.C.; GONÇALVES, E.D.; TREVISIAN, R. **Postharvest changes of pectin and phenolic compounds in blackberries.** Revista Brasileira de Agrociência (2006) 12(1): 57–61.
- AOAC, Association of Official Analytical Chemists, 16th ed., International Official Methods of Analysis, Arlington (1997).

AOCS, **AOCS Official Method C2 2-66: Preparation of Methyl Esters of a Ling Chain Fatty Acids**, 7th ed., Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society, 1997.

AYDI, A., ZIBETTI, A.W., AL-KHAZAAL, A.Z., ELADEB, A., ADBERRADA, M., BARTH, D. **Supercritical CO₂ extraction of extracted oil from Pistacia lentiscus L.: Mathematical modeling, economic evaluation and scale-up**. *Molecules* (2020). <http://dx.doi.org/10.3390/molecules25010199>

AZEVEDO, S. C. M.; VIEIRA, L. M.; MATSUURA, T.; DA SILVA, G. F.; DUVOISIN, S.; ALBUQUERQUE, P. M. **Study of the conservation of the nutritional properties of in natura Tucumã pulp (*Astrocaryum aculeatum*) using vacuum packaging**. *Brazilian Journal of Food Technology* (2017) 20: 1–9. <https://doi.org/10.1590/1981-6723.10716>

BAI, C.; DALLASEGA, P.; ORZES, G.; SARKIS, J. **Industry 4.0 technologies assessment: A sustainability perspective**. *International journal of production*

BALDISSERA, M. D.; SOUZA, C. F.; GRANDO, T. H.; COSSETIN, L. F.; SAGRILLO, M. R.; NASCIMENTO, K.; ...; MONTEIRO, S. G. **Antihyperglycemic, antioxidant activities of tucumã oil (*Astrocaryum vulgare*) in alloxan-induced diabetic mice, and identification of fatty acid profile by gas chromatograph: New natural source to treat hyperglycemia**. *Chemico-biological interactions* (2017) 270: 51-58. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2017.04.001>

BARBOSA, J.R., CARVALHO JR., R.N. **Occurrence and possible roles of polysaccharides in fungi and their influence on the development of new**

technologies. Carbohydrate Polymers (2020) 246.

<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116613>

BARBOSA, J.R., CARVALHO JR., R.N. **Polysaccharides obtained from natural edible sources and their role in modulating the immune system: Biologically active potential that can be exploited against COVID-19.** Trends in Food Science & Technology, (2021) 108: 223-235. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.12.026>

BELWAL, T.; CHEMAT, F.; VENSKUTONIS, P. R.; CRAVOTTO, G.; JAISWAL, D. K.; BHATT, I. D.; ...; LUO, Z. **Recent advances in scaling-up of non-conventional extraction techniques: Learning from successes and failures.** TrAC. Trends in Analytical Chemistry (2020) 127: 115895. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115895>

BOEIRA, C. P.; PIOVESAN, N.; FLORES, D. C. B.; SOQUETTA, M. B.; LUCAS, B. N.; HECK, R. T.; ...; TERRA, N. N. **Phytochemical characterization and antimicrobial activity of Cymbopogon citratus extract for application as natural antioxidant in fresh sausage.** Food chemistry (2020) 319: 126553. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126553>

BONY, E.; BOUDARD, F.; DUSSOSSOY, E.; PORTET, K.; BRAT, P.; GIAIMIS, J.; MICHEL, A. **Chemical composition and anti-inflammatory properties of the unsaponifiable fraction from awara (*Astrocaryum vulgare* M.) pulp oil in activated J774 macrophages and in a mice model of endotoxic shock.** Plant foods for human nutrition (2012a) 67(4): 384-392. <https://doi.org/10.1007/s11130-012-0323-z>

BONY, E.; BOUDARD, F.; BRAT, P.; DUSSOSSOY, E.; PORTET, K.; POUCHERET, P.; ...; MICHEL, A. **Awara (*Astrocaryum vulgare* M.) pulp oil: Chemical**

- characterization, and anti-inflammatory properties in a mice model of endotoxic shock and a rat model of pulmonary inflammation.** *Fitoterapia* (2012b) 83(1): 33-43. <https://doi.org/10.1016/j.fitote.2011.09.007>
- BRUNNER, G. **Mass transfer from solid material in gas extraction.** *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.* (1984) 88: 887-891.
- BRUNNER, G. **Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Applications to Separation Processes.** Springer, New York, 1994.
- CARDULLO, N.; MUCCILLI, V.; PULVIRENTI, L.; CORNU, A.; POUYSÉGU, L.; DEFFIEUX, D.; ...; TRINGALI, C. **C-glucosidic ellagitannins and galloylated glucoses as potential functional food ingredients with anti-diabetic properties: a study of α -amylase inhibition.** *Food Chemistry* (2020) 313: 126099. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.126099>
- CARVALHO JR, R.N., MOURA, L.S., ROSA, P.T.V., MEIRELES, M.A.A. **Supercritical fluid extraction from rosemary (*Rosmarinus officinalis*): Kinetic data, extract's global yield, composition, and antioxidant activity.** *The Journal of Supercritical Fluids* (2005) 35: 197-204. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2005.01.009>
- CHEMAT, F.; VIAN, M. A.; FABIANO-TIXIER, A. S.; NUTRIZIO, M.; JAMBRAK, A. R.; MUNEKATA, P. E.; ...; CRAVOTTO, G. **A review of sustainable and intensified techniques for extraction of food and natural products.** *Green Chemistry* (2020) 22(8): 2325-2353. <https://doi.org/10.1039/c9gc03878g>
- CHEN, R.; RONG, LI, Y.; JUN CHEN, J.; LU, C. LI. **A review for natural polysaccharides with anti-pulmonary fibrosis properties, which may benefit to patients infected by 2019-nCoV.** *Carbohydrate Polymers* (2020) 247(116740): 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116740>

- COSTA, B. E. T.; SANTOS, O. V. D.; CORRÊA, N. C. F.; FRANÇA, L. F. D. **Comparative study on the quality of oil extracted from two tucumã varieties using supercritical carbon dioxide.** Food Science and Technology (2016) 36: 322-328. <https://doi.org/10.1590/1678-457X.0094>
- CUNHA, V. M. B.; DA SILVA, M. P.; DE SOUSA, S. H. B.; DO NASCIMENTO BEZERRA, P.; MENEZES, E. G. O.; DA SILVA, N. J. N.; ...; DE CARVALHO JUNIOR, R. N. **Bacaba-de-leque (*Oenocarpus distichus* Mart.) oil extraction using supercritical CO₂ and bioactive compounds determination in the residual pulp.** The Journal of Supercritical Fluids (2019) 144: 81-90. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.10.010>
- DE MELO, M.M.R., DOMINGUES, R.M.A., SOVA, M., LACK, E., SEIDLITZ, H., LANG JR., F., SILVESTRE, A.J.D., SILVA, C.M. **Scale-up studies of the supercritical fluid extraction of triterpenic acids from *Eucalyptus globulus* bark.** The Journal of Supercritical Fluids (2014) 95: 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.07.030>
- DEL VALLE, J.M.; RIVERA, O. MATTEA, M. RUETSCH, L. DAGHERO, J. FLORES, A. **Supercritical CO₂ processing of pretreated rosehip seeds: effect of process scale on oil extraction kinetics,** The Journal of Supercritical Fluids 31 (2004): 159–174. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2003.11.005>
- DE ROSSO, V. V.; MERCADANTE, A. Z. **Identification and quantification of carotenoids, by HPLC-PDA-MS/MS, from Amazonian fruits.** Journal of Agricultural and Food Chemistry (2007) 55(13): 5062–5072. <https://doi.org/10.1021/jf0705421>

- DIDONET, A. A.; FERRAZ, I. D. K. **Fruit trade of tucuma (*Astrocaryum aculeatum* G. Mey-Arecaceae) at local market-places in Manaus (Amazonas, Brazil)**. Revista Brasileira de Fruticultura (2014), 36(2): 353-362. <https://doi.org/10.1590/0100-2945-108/13>
- DOS SANTOS, M. DE F. G.; MAMEDE, R. V. S.; RUFINO, M. DO S. M.; DE BRITO, E. S.; ALVES, R. E. **Amazonian native palm fruits as sources of antioxidant bioactive compounds**. Antioxidants (2015) 4(3): 591–602. <https://doi.org/10.3390/antiox4030591>
- DUARTE, L. E. A. **Principales Plantas Útiles Amazonía Colombiana** (1st ed.). Bogotá: CIAF, 1979.
- FALCÃO, A. DE O.; SPERANZA, P.; UETA, T.; MARTINS, I. M.; MACEDO, G. A.; MACEDO, J. A. **Antioxidant potential and modulatory effects of restructured lipids from the Amazonian palms on Liver cells**. Food Technology and Biotechnology (2017) 55(4): 553–561. <https://doi.org/10.17113/ftb.55.04.17.5157>
- FERNÁNDEZ-PONCE, M.T., PARJIKOLAEI, B.R., LARI, H.N., CASAS, L., MANTELL, C. MARTÍNEZ DE LA OSSA, E.J. **Pilot-plant scale extraction of phenolic compounds from mango leaves using different green techniques: Kinetic and scale up study**. Chemical Engineering Journal (2016) 299: 420–430. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.046>
- FERREIRA, E. DE S.; LUCIEN, V. G.; AMARAL, A. S.; SILVEIRA, C. DA S. **Caracterização Físico-Química do Fruto e do Óleo Extraído de Tucumã (*Astrocaryum vulgare* Mart)**. Alimentos e Nutrição (2008), 19(4): 427–433.

FERREIRA DE OLIVEIRA, S.; PEREIRA DE MOURA NETO, J.; RAMOS DA SILVA, K. E. **A review on the morphology and pharmacological properties of the species *Astrocaryum aculeatum* Meyer and *Astrocaryum vulgare* Mart.** Scientia Amazonia (2018), 7(3): 18–28.

FIDELIS, M.; DO CARMO, M. A. V.; DA CRUZ, T. M.; AZEVEDO, L.; MYODA, T.; FURTADO, M. M.; ...; GRANATO, D. **Camu-camu seed (*Myrciaria dubia*) from side stream to an antioxidant, antihyperglycemic, antiproliferative, antimicrobial, antihemolytic, anti-inflammatory, and antihypertensive ingredient.** Food chemistry (2020) 310: 125909. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125909>

FLORA DO BRASIL 2020. **Flora do Brasil 2020 - Algas, Fungos e Plantas, 2020.**

Acessado em: 06 de abril de 2020

Disponível em:
<http://www.floradobrasil.jbrj.gov.br/reflora/listaBrasil/ConsultaPublicaUC/BemVindoConsultaPublicaConsultar.do?invalidatePageControlCounter=11&idsFilhosAlgas=%5B2%5D&idsFilhosFungos=%5B1%2C10%2C11%5D&lingua=&grupo=5&familia=null&genero=Astrocaryum&especie>

FRANÇA, L.F., MEIRELES, M.A.A. **Modeling the extraction of carotene and lipids from pressed palm oil (*Elaes guineensis*) fibers using supercritical CO₂,** The Journal of Supercritical Fluids (2000) 18: 35-47. [http://dx.doi.org/10.1016/S0896-8446\(00\)00048-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0896-8446(00)00048-6)

FRANK, A. G.; DALENOGARE, L. S.; AYALA, N. F. **Industry 4.0 on procurement and supply management: A conceptual and qualitative analysis.** Int. J. Prod. Econ. (2019) 210: 15-26. <https://doi.org/10.1016/j.ijpe.2019.01.004>

- GHAEDI, E.; FOSHATI, S.; ZIAEI, R.; BEIGREZAEI, S.; KORD-VARKANEH, H.; GHAVAMI, A.; MIRAGHAJANI, M. **Effects of phytosterols supplementation on blood pressure: A systematic review and meta-analysis.** *Clinical Nutrition* (2019) 39(9): 2702-2710. <https://doi.org/10.1016/j.clnu.2019.12.020>
- GHOBAKHLOO, M. **Industry 4.0, digitization, and opportunities for sustainability.** *Journal of cleaner production* (2020) 252: 119869. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119869>
- GUPTA, G.S. SARKAR, S. CHYCHKO, A. TENG, L.D. NZOTTA, M. SEETHARAMAN, S. **Chapter 3.1 – Process Concept for Scaling-Up and Plant Studies,** *Treatise on Process Metallurgy,* (2014) 3: 1100-1144. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-096988-6.00040-7>
- HAMMOND, B. R.; RENZI, L. M. **Carotenoids.** *Advances in Nutrition* (2013) 4(4): 474–476. <https://doi.org/10.3945/an.113.004028>
- HANNAN, M. A.; SOHAG, A. A. M.; DASH, R.; HAQUE, M. N.; MOHIBBULLAH, M.; OKTAVIANI, D. F.; ...; MOON, I. S. **Phytosterols of marine algae: Insights into the potential health benefits and molecular pharmacology.** *Phytomedicine* (2020) 69(153201): 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.phymed.2020.153201>
- HASSIM, N.; MARKOM, M.; ROSLI, M.I.; HARUN, S. **Scale-up criteria and economic analysis for supercritical fluid extraction of *Phyllanthus niuri*.** *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification* (2019) 139, 14-22.
- HOU, Y.; CARNE, A.; MCCONNELL, M.; BEKHIT, A. A.; MROS, S.; AMAGASE, K.; BEKHIT, A. E. D. A. **In vitro antioxidant and antimicrobial activities, and in vivo anti-inflammatory activity of crude and fractionated PHNQs from sea urchin**

- (Evechinus chloroticus)*. Food chemistry (2020) 316: 126339.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126339>
- HUANG, Z. **Mass transfer models for supercritical fluid extraction**, High Pressure Fluid Technology for Green Food Processing. Springer, Cham (2015): 77-115.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-10611-3_3
- JESUS, M. S.; BALLESTEROS, L. F.; PEREIRA, R. N.; GENISHEVA, Z.; CARVALHO, A. C.; PEREIRA-WILSON, C.; ...; DOMINGUES, L. **Ohmic heating polyphenolic extracts from vine pruning residue with enhanced biological activity**. Food chemistry (2020) 316: 126298.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126298>
- JIN, M.; TANG, R.; JI, Y.; LIU, F.; GAO, L.; HUISINGH, D. **Impact of advanced manufacturing on sustainability: An overview of the special volume on advanced manufacturing for sustainability and low fossil carbon emissions**. Journal of cleaner production (2017) 161: 69-74. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.101>
- JOBIM, M. L.; SANTOS, R. C. V.; DOS SANTOS ALVES, C. F.; OLIVEIRA, R. M.; MOSTARDEIRO, C. P.; SAGRILLO, M. R.; ... DA CRUZ, I. B. M. **Antimicrobial activity of Amazon *Astrocaryum aculeatum* extracts and its association to oxidative metabolism**. Microbiological Research (2014) 169: 314–323.
<https://doi.org/10.1016/j.micres.2013.06.006>
- KAHN, F.; MOUSSA, F. **Economic importance of *Astrocaryum aculeatum* (Palmae) in Brazilian Amazonia**. Acta Botanica Venezuelica (1999) 22(1): 237–245.
- KAHN, F. **The genus *Astrocaryum* (Arecaceae)**. Revista Peruana de Biología (2008), 15: 29-46.

- KEYS, A.; ANDERSON, J.T.; GRANDE, F. **Prediction of Serum-Cholesterol Responses of Man to Changes in Fats in the Diet.** *Lance* (1957) 273: 959-966.
- KNEZ, Ž.; PANTIĆ, M.; CÖR, D.; NOVAK, Z.; HRNČIČ, M. K. **Are supercritical fluids solvents for the future?.** *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification* (2019) 141: 107532. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107532>
- LACK, E.A. **Kriterien zur Auslegung von Anlagen für die Hochdruckextraktion von Naturstoffen,** Ph.D. thesis, TU Graz.
- LUO, J.; CAI, W.; WU, T.; XU, B. **Phytochemical distribution in hull and cotyledon of adzuki bean (*Vigna angularis* L.) and mung bean (*Vigna radiate* L.), and their contribution to antioxidant, anti-inflammatory and anti-diabetic activities.** *Food Chemistry* (2016) 201: 350-360. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.01.101>
- MAMBRIM, M. C. T.; BARRERA-ARELLANO, D. **Caracterización de aceites de frutos de palmeras de la región amazónica del Brasil.** *Grasas y Aceites* (1997) 48(3): 154–158. <https://doi.org/10.3989/gya.1997.v48.i3.783>
- MARKETWATCH. **Carotenoids Market Global Industry Analysis, Growth Opportunities, Detailed Analysis And Forecast to 2026.** (2020) Acessado em: 07 de outubro de 2020. Disponível em: Carotenoids Market Global Industry Analysis, Growth Opportunities, Detailed Analysis And Forecast to 2026 – The Market Publicist
- MARRONATO, A.; SANTOS DE ALMEIDA, T.; PORTUGAL MOTA, J.; AREIAS DE OLIVEIRA, C.; ROSADO, C.; ROBLES VELASCO, M. V. **Comparison of sunscreens Containing Titanium Dioxide Alone or In Association with Cocoa,**

- Murumuru or Cupuaçu Butters.** Journal Biomedical and Biopharmaceutical Research (2016) 13(2): 229–244. <https://doi.org/10.19277/bbr.13.2.141>
- MARTILLANES, S.; ROCHA-PIMIENTA, J.; GIL, M. V.; AYUSO-YUSTE, M. C.; DELGADO-ADÁMEZ, J. **Antioxidant and antimicrobial evaluation of rice bran (*Oryza sativa* L.) extracts in a mayonnaise-type emulsion.** Food chemistry (2020) 308: 125633. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125633>
- 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 (2003) 42: 1057-1063, <http://dx.doi.org/10.1021/ie020694f>
- MARTÍNEZ, J., ROSA, P.T.V., MEIRELES, M.A.A. **Extraction of clove and vertiver oils with supercritical carbon dioxide: Modeling and simulation,** The Open Chemical Engineering Journal (2007) 1: 1-7. <http://dx.doi.org/10.2174/1874123100701010001>
- MATOS, K.A.N.; LIMA, D.P.; BARBOSA, A.P.P.; MERCADANTE, A.Z.; CHISTÉ, R.C. **Peels of tucumã (*Astrocaryum vulgare*) and peach palm (*Bactris gasipaes*) are by-products classified as very high carotenoid sources.** Food Chemistry (2019), 272: 216-221. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.08.053>
- MENEZES, E.G.O., BARBOSA, J.R., PIRES, F.C.S., FERREIRA, M.C.R., SILVA, A.P.S., SIQUEIRA, L.M.M., CARVALHO JUNIOR, R.N. **Development of a new scale-up equation to obtain Tucumã-of-Pará (*Astrocaryum vulgare* Mart.) oil rich in carotenoids using supercritical CO₂ as solvent,** The Journal of Supercritical Fluids (2022) 181: 105481. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2021.105481>

MEIRELES, M.A.A. **Tecnologia supercrítica aplicada ao processamento de produtos naturais em leito fixo.** Campinas, 1999. Monografia – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

MEIRELES, M.A.A. ZAHEDI, G. HATAMI, T. **Mathematical modeling of supercritical fluid extraction for obtaining extracts from vetiver root,** The Journal of Supercritical fluids (2009) 49: 23-31. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2008.12.009>

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

economics (2020) 229: 107776. <https://doi.org/10.1016/j.ijpe.2020.107776>

MIAO, L.; TAO, H.; PENG, Y.; WANG, S.; ZHONG, Z.; EL-SEEDI, H.; ...; XIAO, J. **The anti-inflammatory potential of *Portulaca oleracea* L.(purslane) extract by partial suppression on NF- κ B and MAPK activation.** Food chemistry (2019) 290: 239-245. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.04.005>

MICHALAK, I.; CHOJNACKA, K.; SAEID, A. **Plant growth biostimulants, dietary feed supplements and cosmetics formulated with supercritical CO₂ algal extracts.** Molecules (2017) 22(1): 66. <https://doi.org/10.3390/molecules22010066>

MOHAMED, O.; KHALIL, A.; WANG, J. **Modeling and control of supercritical and ultra-supercritical power plants: A review.** Energies (2020) 13(11): 2935. <https://doi.org/10.3390/en13112935>

- MOURA, L.S., CARVALHO JR., R.N., STEFANINI, M.B., MING, L.C., MEIRELES, M.A.A. **Supercritical fluid extraction from fennel (*Foeniculum vulgare*): global yield, composition and kinetic data.** The Journal of Supercritical Fluids (2005) 35: 212-219. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2005.01.006>
- NGUYEN, H.C., QADURA, M., SINGH, K. K. **Role of the Fatty Acid Binding Proteins in Cardiovascular Diseases: A Systematic Review,** J Clin Med. (2020) 9(11). <http://dx.doi.org/10.3390/jcm9113390>
- OLIVEIRA, E.L.G., SILVESTRE, A.J.D., SILVA, C.A. **Review of kinetic models for supercritical fluid extraction.** Chemical Engineering Research and Design (2011) 89: 1104-1117. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2010.10.025>
- OLIVEIRA, N. P.; DE OLIVEIRA, M. DO S. P.; MOURA, E. F. **Variability and genetic divergence among fiber palm tree (*Astrocaryum vulgare* mart.) genotypes for fruit yield by RAPD markers.** Revista Brasileira de Fruticultura (2012) 34(1), 216–226: <https://doi.org/10.1590/S0100-29452012000100029>
- OLIVEIRA, L. D. S.; RAMOS, S. L. F.; LOPES, M. T. G.; DEQUIGIOVANNI, G.; VEASEY, E. A.; MACÊDO, J. L. V. DE; ...; LOPES, R. **Genetic diversity and structure of *Astrocaryum jauari* (Mart.) palm in two Amazon River basins.** Crop Breeding and Applied Biotechnology (2014) 14(3): 166–173. <https://doi.org/10.1590/1984-70332014v14n3a25>
- OSORIO-TOBÓN, J.F.; CARVALHO., P.I.N.; ROSTAGNO, M.A.; MEIRELES, M.A.A. **Process integration for turmeric products extraction using supercritical fluids pressurized liquids: Economic evaluation.** Food and Bioproducts Processing (2016) 98: 227–235. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2016.02.001>

- PADRELA, L.; RODRIGUES, M. A.; DUARTE, A.; DIAS, A. M.; BRAGA, M. E.; DE SOUSA, H. C. **Supercritical carbon dioxide-based technologies for the production of drug nanoparticles/nanocrystals—a comprehensive review**. *Advanced drug delivery reviews* (2018) 131: 22-78. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2018.07.010>
- PARDAUIL, J. J. R.; DE MOLFETTA, F. A.; BRAGA, M.; DE SOUZA, L. K. C.; FILHO, G. N. R.; ZAMIAN, J. R.; DA COSTA, C. E. F. **Characterization, thermal properties and phase transitions of amazonian vegetable oils**. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2017) 127: 1221–1229. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5605-5>
- PENG, D.Y., ROBINSON, D. **A new two-constant equation of state**. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* (1976) 15: 59-64. <http://dx.doi.org/10.1021/i160057a011>
- PEREIRA, S. S. C.; BEZERRA, V. S.; FERREIRA, L. A. F.; LUCIEN, V. G.; CARIM, M. DE J. V.; GUEDES, M. C. **Avaliações Físico-Químicas do Fruto de Urumuruzeiro (*Astrocaryum murumuru*)**. In 3º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. Biodiesel: evolução tecnológica e qualidade (pp. 576–580). Varginha: Embrapa-BDPA (Banco de Dados de Pesquisa Agropecuária), 2006. Disponível em: <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/70772/1/AP-2006-avaliacoes-fisico-quimicas-urumuruzeiro.pdf>
- PEREIRA, C.G., MEIRELES, M.A.A. **Supercritical fluid extraction of Bioactive Compounds: Fundamentals, Applications and Economic Perspectives**. *Food Bioprocess Technol* (2010) 3: 340–372. <https://doi.org/10.1007/s11947-009-0263-2>

- PIRES, F.C.S.; SILVA, A.P.S.; SALAZAR, M.A.R.; DA COSTA, W.A.; DA COSTA, H.S.C.; LOPES, A.S.; ROGEZ, H.; CARVALHO JUNIOR, R.N. **Determination of process parameters and bioactive properties of the muruci pulp (*Byrsonima crassifolia*) extracts obtained by supercritical extraction.** The Journal of Supercritical Fluids (2019) 146: 128-35. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.01.014>
- PINTO, R.H.H., SENA, C. SANTOS, O.V., DA COSTA, W.A., RODRIGUES, A.M.C., CARVALHO JUNIOR, R.N. **Extraction of Bacaba (*Oenocarpus bacaba*) oil with supercritical CO₂: Global yield isotherms, fatty acid composition, functional quality, oxidative stability, spectroscopic profile and antioxidant activity.** Grasas y Aceites (2018) 69(2): 25-35. <http://dx.doi.org/10.3989/gya.0883171>
- PINTO, R. H. H.; MENEZES, E. G. O.; FREITAS, L. C.; DE AGUIAR ANDRADE, E. H.; RIBEIRO-COSTA, R. M.; JÚNIOR, J. O. C. S.; JUNIOR, R. N. C. **Supercritical CO₂ extraction of uxi (*Endopleura uchi*) oil: Global yield isotherms, fatty acid profile, functional quality and thermal stability.** The Journal of Supercritical Fluids (2020) 165: 104932. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104932>
- PRADO, J.M.; DALMOLIN, I.; CARARETO, D.D.; BASSO, R.C.; MEIRELLES, A.J.A.; OLIVEIRA, J.V.; BATISTA, E.A.C.; MEIRELES, M.A.A. **Supercritical fluid extraction of grape seed: Process scale-up, extract chemical composition and economic evaluation,** The Journal of Food Engineering. (2012) 109 249–257, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.10.007>
- RAMOS, S. L. F.; DEQUIGIOVANNI, G.; SEBBENN, A. M.; LOPES, M. T. G.; KAGEYAMA, P. Y.; DE MACÊDO, J. L. V.; ...; VEASEY, E. A. **Spatial genetic structure, genetic diversity and pollen dispersal in a harvested population of**

- Astrocaryum aculeatum* in the Brazilian Amazon. BMC Genetics (2016) 17(63): 1–10. <https://doi.org/10.1186/s12863-016-0371-8>
- REBOREDO-RODRÍGUEZ, P.; GONZÁLEZ-BARREIRO, C.; CANCHO-GRANDE, B.; VALLI, E.; BENDINI, A.; GALLINA TOSCHI, T.; SIMAL-GANDARA, J. **Characterization of virgin olive oils produced with autochthonous Galician varieties.** Food Chem. (2016) 212: 162-171. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.05.135>
- RODRIGUES, A. M.; DARNET, S.; DA SILVA, L. H. M. **Fatty acid profiles and tocopherol contents of buriti (*Mauritia flexuosa*), patawa (*Oenocarpus bataua*), tucuma (*Astrocaryum vulgare*), mari (*Poraqueiba paraensis*) and Inaja (*Maximiliana Maripa*) fruits.** Journal of the Brazilian Chemical Society (2010) 21(10): 2000–2004. <https://doi.org/10.1590/s0103-50532010001000028>
- RODRIGUEZ-AMAYA, D.; KIMURA, M. **HarvestPlus Handbook for Carotenoid Analysis** (1st ed.). Washington: Breeding Crops for Better Nutrition, 2004.
- ROLEIRA, F. M.; TAVARES-DA-SILVA, E. J.; VARELA, C. L.; COSTA, S. C.; SILVA, T.; GARRIDO, J.; BORGES, F. **Plant derived and dietary phenolic antioxidants: Anticancer properties.** Food Chemistry (2015) 183: 235-258. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.03.039>
- SAGRILLO, M. R.; GARCIA, L. F. M.; DE SOUZA FILHO, O. C.; DUARTE, M. M. M. F.; RIBEIRO, E. E.; CADONÁ, F. C.; DA CRUZ, I. B. M. **Tucumã fruit extracts (*Astrocaryum aculeatum* Meyer) decrease cytotoxic effects of hydrogen peroxide on human lymphocytes.** Food Chemistry (2015) 173: 741–748. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.10.067>

- SANTANA, A.L.; ZABOT, G.L.; OSORIO-TOBÓN, J.F.; JOHNER, J.C.F.; COELHO, A.S.; SCHMIELE, M.; STEEL, C.J.; MEIRELES, M.A.A. **Starch recovery from turmeric wastes using supercritical technology.** J. Food Eng. (2017) 214, 266-276.
- SANTANA, A.L. ALBARELLI, J.Q. SANTOS, D.T. SOUZA, R. MACHADO, N.T. ARAUJO, M.E. MEIRELES, M.A.A. **Kinect behavior, mathematical modeling, and economic evaluation of extracts obtained by supercritical fluid extraction from defatted assai waste,** Food and Bioproducts Processing (2018) 107: 25-35.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2017.10.006>
- SANTOS, M.F.G.; MARMESAT, S.; BRITO, E.S.; ALVES, R.E.; DOBARGANES, M.C. **Major components in oils obtained from Amazonian palm fruits.** Grasas y Aceites (2013), 64(2): 531-536. <https://doi.org/10.3989/gya.023513>
- SANTOS, M. F. G.; ALVES, R. E.; ROCA, M. **Carotenoid composition in oils obtained from palm fruits from the Brazilian Amazon.** Grasas y Aceites (2015) 66(3): 1–8.
<https://doi.org/10.3989/gya.1062142>
- SANTOS, M. F. G.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S.; SILVA, S. M.; SILVEIRA, M. R. S. **Quality characteristics of fruits and oils of palms native to the Brazilian Amazon.** Revista Brasileira de Fruticultura (2017), 39: 1–6. <https://doi.org/10.1590/0100-29452017305>
- SANTOS, M. M. R.; FERNANDES, D. S.; CÂNDIDO, C. J.; CAVALHEIRO, L. F.; DA SILVA, A. F.; DO NASCIMENTO, V. A.; ...; HIANE, P. A. **Physical-chemical, nutritional and antioxidant properties of tucumã (*Astrocaryum huaimi* Mart.) fruits.** Semina:Ciencias Agrarias, (2018) 39(4): 1517–1532.
<https://doi.org/10.5433/1679-0359.2018v39n4p1517>

- 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.** *Livest. Prod. Sci.* (2002) 77: 187-194.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0301-6226\(02\)00059-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0301-6226(02)00059-3)
- SILVA, M.B.; PEREZ, V.H.; PEREIRA, N.R.; SILVEIRA, T.C.; DA SILVA, N.R.F.; ANDRADE, C.M.; SAMPAIO, R.M. **Drying kinetic of tucuma fruits (*Astrocaryum aculeatum* Meyer): physicochemical and functional properties characterization.** *Journal of Food Science and Technology* (2018) 55: 1656–1666.
<https://doi.org/10.1007/sferreir13197-018-3077-2>
- SILVA, M. P.; CUNHA, V. M. B.; SOUSA, S. H. B.; MENEZES, E. G. O.; BEZERRA, P. N.; DE FARIAS NETO FILHO, J. T.; ...; DE CARVALHO, R. N. **Supercritical CO₂ extraction of lyophilized açai (*Euterpe oleracea* Mart.) pulp oil from three municipalities in the state of Pará, Brazil.** *Journal of CO₂ Utilization* (2019) 31: 226–234. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.03.019>
- SCHROTH, G.; DA MOTA, M.S.S.; LOPES, R. DE FREITAS, A.F. **Extractive use, management and in situ domestication of weedy palm, *Astrocaryum tucuma*, in the central Amazon.** *Forest Ecology and Management* (2004) 202: 161–179.
<https://doi.org/10.1016/j.foreco.2004.07.026>
- SOVOVÁ, H. **Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂ – I. Modeling of extraction curves.** *Chem. Eng. Sci.*, (1994) 49(3): 409-414.
[http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)87012-8](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(94)87012-8)

SOVOVÁ, H., STATEVA, R.P. **New developments in the modelling of carotenoids extraction from microalgae with supercritical CO₂.** The Journal of Supercritical Fluids (2019) 148: 93-103, <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2019.03.002>

STAVROU, I. J.; CHRISTOU, A.; KAPNISSI-CHRISTODOULOU, C. P. **Polyphenols in carobs: A review on their composition, antioxidant capacity and cytotoxic effects, and health impact.** Food chemistry (2018) 269: 355-374. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.06.152>

TAHA, A.; SHARIFPANA, F.; WARTENBERG, M.; SAUER, H. **Omega-3 and Omega-6 polyunsaturated fatty acids stimulate vascular differentiation of mouse embryonic stem cells.** Journal of Cellular Physiology (2020) 235(10): 7094–7106. <https://doi.org/10.1002/jcp.29606>

THESS, A.; KLEIN, M.; NIENHAUS, K.; PREGGER, T. **Global carbon surcharge for the reduction of anthropogenic emission of carbon dioxide.** Energy, Sustainability and Society (2020) 10(1): 1-9. <https://doi.org/10.1186/s13705-020-0242-z>

ULBRICHT, T.L.V., SOUTHGATE, D.A.T. **Coronary heart disease: seven dietary factors.** Lancet (1991) 338: 985-992. [http://dx.doi.org/10.1016/0140-6736\(91\)91846-M](http://dx.doi.org/10.1016/0140-6736(91)91846-M)

VIGANÓ, J.; ZABOT, G.L.; MARTÍNEZ, J. **Supercritical fluid and pressurized liquid extractions of phytonutrients from passion fruit by-products: Economic evaluation of sequential multi-stage and single-stage processes.** J. Supercrit. Fluids (2017) 122, 88-98.

WANG, Y.; HUANG, W.; SUO, J.; CHEN, X.; DING, K.; ZHANG, H. **Antioxidant and anti-inflammatory activities of an anti-diabetic polysaccharide extracted from**

- Gynostemma pentaphyllum herb.** International Journal of Biological Macromolecules (2020) 145: 484-491. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.213>
- WATANABE, Y., TATSUNO, I. **Omega-3 polyunsaturated fatty acids focusing on eicosapentanoic acid and docosahexaenoic acid in the prevention of cardiovascular diseases: a review of state-of-the-art.** Expert Rev Clin Pharmacol. (2021) 14(1): 79-93. <http://dx.doi.org/10.1080/17512433.2021.1863784>
- WU, Y.; ZHANG, Z.; CHEN, T.; CHENG, C.; ZHANG, Z.; ZHOU, H.; LUO, P. **Comparison of two Polygonum chinense varieties used in Chinese cool tea in terms of chemical profiles and antioxidant/anti-inflammatory activities.** Food chemistry (2020) 310: 125840. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125840>
- WU, H., XU, L. **Dietary and Pharmacological Fatty Acids and Cardiovascular Health,** J Clin Endocrinol Metab. (2020) 105(4): 1030-1045. <http://dx.doi.org/10.1210/clinem/dgz174>
- ZABOT, G.L., MORAES, M.N., MEIRELES, M.A.A. **Supercritical fluid extraction of bioactive compounds from botanic matrices: Experimental data, process parameters and economic evaluation.** Recent Patents on Engineering (2012) 6: 182-206. <http://dx.doi.org/10.2174/187221212804583204>
- ZABOT, G.L.; MORAES, M.N.; MEIRELES, M.A.A. **Influence of the bed geometry on the kinetics of rosmary compounds extraction with supercritical CO₂,** The Journal of Supercritical Fluids (2014) 94: 234–244. <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2014.07.020>

ZABOT, G.L.; MORAES, M.N.; CARVALHO, P.I.N.; MEIRELES, M.A.A. **New proposal for extracting rosemary compounds: Process intensification and economic evaluation.** *Ind. Crops Prod.* (2015) 77, 758- 771.

ZABOT, G.L.; MORAES, M.N.; MEIRELES, M.A.A. **Process integration for producing tocotrienols-rich oil and bixin-rich extract from annatto seeds: A techno-economic approach.** *Food and Bioproducts Processing* (2018) 109: 122–138, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2018.03.007>

ZHANG, X.; CROWLEY, V. M.; WUCHERPFENNIG, T. G.; DIX, M. M.; CRAVATT, B. F. **Electrophilic PROTACs that degrade nuclear proteins by engaging DCAF16.** *Nature chemical biology* (2019) 15(7): 737-746. <https://doi.org/10.1038/s41589-019-0279-5>

9 – APÊNDICE

Tabela 12: Dados experimentais da cinética de extração obtida na condição de 40°C e 400bar aplicados para o estudo da equação 26.

	Escala pequena	Escala grande
Tempo de extração (min)	Rendimento de extração (%)	
0	0,00	0,00
5	5,35	3,00
10	10,38	5,62
15	16,19	8,32
20	21,75	11,22
25	26,44	13,87
35	29,85	18,35
45	30,62	23,34
55	31,34	26,33
75	31,74	29,27
95	31,88	30,02

Tabela 13: Dados experimentais da cinética de extração obtida na isoterma de 40°C aplicados para o estudo da equação 21 e equação 22.

Tempo (min)	Escala pequena			Escala grande		
	40°C/150bar	40°C/250bar	40°C/400bar	40°C/150bar	40°C/250bar	40°C/400bar
	Rendimento de extração (%)					
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	4,39	5,46	5,35	1,90	2,50	3,00
10	8,22	10,21	10,38	3,90	4,12	5,62
15	14,20	13,80	16,19	6,21	6,90	8,32
20	18,34	18,00	21,75	7,34	9,20	11,22
25	21,23	22,50	26,44	11,00	12,88	13,87
35	22,72	25,38	29,85	14,56	15,39	18,35
45	23,55	25,79	30,62	18,00	20,10	23,34
55	24,05	28,02	31,34	21,00	23,54	26,33
75	24,21	28,33	31,74	23,44	26,13	29,27
95	24,88	29,01	31,88	24,12	27,32	30,02

10 – CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO

Atividades	Semestre							
	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°
Disciplinas obrigatórias do PRODERNA	X	X						
Disciplinas optativas			X	X	X			
Aquisição da matéria-prima				X				
Pré-tratamento da matéria-prima				X	X			
Determinação dos parâmetros de processo					X			
Ensaio experimentais de extração com CO ₂ supercrítico					X			
Caracterização química do óleo de tucumã-do-Pará (Ácido graxo e carotenoides)					X			
Seleção da melhor condição de extração					X			
Experimento da cinética de extração					X			
Desenvolvimento da nova equação teorema π de Buckingham para ampliação de escala				X	X			
Análise dos resultados					X	X		
Submissão do 1° artigo (Publicado)						X		
Exame de qualificação							X	
Desenvolvimento do novo modelo de transferência de massa					X			
Submissão do 2° artigo (Submetido)							X	
Elaboração do texto final da tese							X	
Defesa final da tese							X	