



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE OLEORRESINA DE RESÍDUO DE PIMENTA
***CAPSICUM ANNUUM* (JALAPENHO)**

Ana Carolina Fornereto Soldan
Engenheira Química (UFU-2018)

Uberlândia – MG

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE OLEORRESINA DE RESÍDUO DE PIMENTA
CAPSICUM ANNUUM (JALAPENHO)

Ana Carolina Fornereto Soldan

Orientadora: Prof^a Dr. Carla Eponina Hori

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Uberlândia – MG
2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

S684e Soldan, Ana Carolina Fornereto, 1994-
2020 Extração supercrítica de oleorresina de resíduo de pimenta *Capsicum annuum* (Jalapenho) [recurso eletrônico] / Ana Carolina Fornereto Soldan. - 2020.

Orientadora: Carla Eponina Hori.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2020.3011>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Engenharia química. 2. Pimenta. 3. Compostos bioativos. 4.
Extração (Química). I. Hori, Carla Eponina, 1965-, (Orient.). II.
Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química. III. Título.

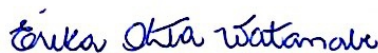
CDU: 66.0

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 05/02/2020.

BANCA EXAMINADORA:



Prof.^a Dr.^a Carla Eponina Hori
Orientadora (PPGEQ/UFU)



Prof.^a Dr.^a Érika Ohta Watanabe
FEQ/UFU



Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso
PPGEQ/UFU

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus por todas as bênçãos na minha vida. Pela permissão de fazer o mestrado com bolsa. Por tudo aquilo que aprendi, por todas as pessoas que conheci, por toda a proteção, por todo o crescimento e por todo o resultado.

Agradeço aos meus pais, Marco e Joana, pela vida, por terem sido meus primeiros professores e terem me ensinado a ter caráter, ter responsabilidade, a ser persistente, dentre outras qualidades. Agradeço também por todo o apoio, todas as orações, todas as palavras de conforto.

Agradeço a Meishu-Sama por todos os ensinamentos ao longo da minha vida que contribuíram para a minha formação como pessoa.

Agradeço ao meu irmão, João Pedro, por ter me acalmado em momentos de crise.

Agradeço ao meu noivo, João, por todo apoio, todo incentivo, todo companheirismo e carinho e também por acreditar na minha capacidade de fazer um excelente trabalho e de superar minhas dificuldades.

Agradeço à minha orientadora Prof^a Dr. Carla, por todos os ensinamentos, todo apoio, por estar sempre disposta a ajudar.

Agradeço à Prof^a Dr. Erika e à Prof^a Dr. Sarah por toda a ajuda no decorrer desse trabalho.

Agradeço aos amigos de laboratório, Lucas Gomes, Dyovani, Carolina Marinho, Lucas Mendes, Ana Caroline, por toda ajuda, todas as conversas, toda a diversão. Obrigada por fazerem essa caminhada mais leve.

Agradeço aos amigos que fiz durante o mestrado, e que são de outros laboratórios, pela troca de experiência, por me ajudarem com as dúvidas, pelas conversas e pelas risadas.

Agradeço aos amigos que carregaram comigo desde há muito tempo por me ouvirem, me acalmarem e estarem presentes sempre que possível e/ou necessário.

Agradeço aos demais familiares que me apoiaram e me confortaram ao longo dessa jornada.

Agradeço à Sakura Nakaya Alimentos Ltda. pela doação do resíduo de pimenta jalapenho utilizado neste trabalho.

Agradeço aos órgãos de fomento Fapemig, Capes e CNPQ pela ajuda financeira no decorrer desse projeto.

Agradeço à FEQ-UFU e todos os seus funcionários que direta ou indiretamente estiveram presentes ao longo dessa jornada. Muitos destes foram importantes na minha formação desde a graduação e outros tantos, responsáveis pela secretaria, limpeza, manutenção, etc, fizeram que esse caminho fosse possível.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	vii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	viii
RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Pimenta	4
2.2 Extração	7
2.3 Modelagem da cinética de extração supercrítica	15
2.4 Análise Econômica	17
3. MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1 MATERIAIS.....	22
3.1.1 Resíduo de Pimenta.....	22
3.1.2 Reagentes	22
3.2 MÉTODOS	23
3.2.1 Caracterização do resíduo	23
3.2.1.1 Umidade.....	23
3.2.1.2 Teor de cinzas.....	23
3.2.1.3 Densidade real	23
3.2.1.4 Secagem.....	24
3.2.1.5 Densidade <i>bulk</i>	24
3.2.1.6 Atividade de água	25
3.2.1.7 Análise granulométrica.....	26
3.2.1.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	26
3.2.2 Processos extrativos	27
3.2.2.1 Extração Soxhlet.....	27
3.2.2.2 Extração Supercrítica.....	27
3.2.3 Caracterização dos extratos.....	30
3.2.3.1 Ácidos graxos	30
3.2.3.2 Fenólicos totais.....	31

3.2.3.3	Flavonoides totais	31
3.2.3.4	Carotenoides	32
3.2.3.5	Atividade antioxidante.....	32
3.2.4	Modelagem matemática da cinética de extração.....	33
3.2.4.1	Modelo empírico.....	33
3.2.4.2	Modelo difusivo.....	34
3.2.4.3	Logístico	34
3.2.4.4	<i>Splines</i>	35
3.2.5	Análise Estatística	36
3.2.6	Análise Econômica.....	36
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
4.1	Caracterização do resíduo	42
4.2	Análise granulométrica	43
4.3	Extração Soxhlet	45
4.4	Extração Supercrítica	46
4.5	Caracterização dos extratos.....	48
4.5.1	Fenólicos totais.....	48
4.5.2	Flavonoides totais.....	50
4.5.3	Ácidos graxos	51
4.5.4	Carotenoides.....	51
4.5.5	Atividade Antioxidante (DPPH)	53
4.6	Modelagem matemática da cinética de extração	53
4.7	Análise econômica	61
5.	CONCLUSÕES	65
5.1	Conclusões gerais.....	65
5.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	66
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67
	APÊNDICE A – Quadros de ANOVA	79
	APÊNDICE B – Ajuste dos modelos de cinética de extração	83
	APÊNDICE C – Análise Econômica.....	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Sistema de extração Soxhlet (Autoria própria, 2020)	8
Figura 2 – Diagrama genérico de temperatura x pressão baseado no apresentado por Smith, van Ness e Abbott (2007)	11
Figura 3 – Condições operacionais mais utilizadas na extração supercrítica de matrizes vegetais. Fonte: DE MELO; SILVESTRE; SILVA, 2014.....	13
Figura 4 – Curva típica de cinética de extração supercrítica (baseado no gráfico apresentado por da Silva, Rocha-Santos e Duarte (2016))......	17
Figura 5 – Relação entre os períodos de extração e o custo de manufatura de extratos de buriti. Fonte: PRADO et al. (2009)	19
Figura 6 – Unidade de extração supercrítica em que está apresentado o cilindro de CO ₂ , os banhos termostatizados (B1 – resfriamento da bomba, B2 – controle de temperatura do extrator), a bomba (P), o controlador de temperatura da saída do extrator (C), o extrator (E) e as válvulas (V1 a V6) (Autoria própria, 2020).	28
Figura 7 – Esquema do leito do extrator em que as circunferências e os retângulos simbolizam as esferas de vidro e o resíduo, respectivamente.....	28
Figura 8 – Unidade de extração supercrítica proposta para as simulações de análise econômica (Autoria própria, 2020).	36
Figura 9 – Representação dos tempos de extração utilizados para a análise de viabilidade econômica do processo de extração supercrítica	38
Figura 10 – MEV do resíduo de pimenta antes e depois da extração	43
Figura 11 – Reprodutibilidade da extração.....	47
Figura 12 – Média das duplicatas das curvas globais de extração.....	48
Figura 13 – Ajuste do modelo de Esquivel et al. às curvas globais de extração considerando m_0 e b como parâmetros de ajuste.....	54
Figura 14 – Ajuste do modelo empírico às curvas globais de extração considerando $m_0 = 3,6g$	55
Figura 15 – Ajuste do modelo difusivo às curvas globais de extração	57
Figura 16 – Ajuste do modelo logístico às curvas globais de extração	58
Figura 17 – Ajuste do modelo de <i>splines</i> às curvas globais de extração	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros dos ensaios de extração supercrítica	30
Tabela 2 – Tempos de cada batelada, número de extratores necessários para que o ciclo de CO ₂ seja contínuo e número de bateladas por ano.....	40
Tabela 3 – Rendimento dos experimentos de extração supercrítica para diferentes tamanhos de partículas	44
Tabela 4 – Rendimentos das extrações Soxhlet.....	45
Tabela 5 – Rendimento dos experimentos de extração supercrítica	46
Tabela 6 – Fenólicos totais nos extratos para as diferentes condições de extração	49
Tabela 7 – Flavonoides totais nos extratos para as diferentes condições de extração	50
Tabela 8 – β -caroteno e licopenos totais nos extratos	52
Tabela 9 – Parâmetros m_0 e b do modelo empírico e valores do coeficiente de determinação (R^2)	55
Tabela 10 – Parâmetro b do modelo empírico considerando $m_0 = 3,06$ g para as diferentes condições de extração supercrítica sem cossolvente e valores do coeficiente de determinação (R^2)	56
Tabela 11 – Parâmetros do modelo de difusivo e valores do coeficiente de determinação (R^2) ..	56
Tabela 12 – Parâmetros do modelo logístico e os valores de R^2	59
Tabela 13 – Parâmetros do modelo de <i>splines</i> e valores do coeficiente de determinação (R^2)	60
Tabela 14 – Razão S/F [kg de CO ₂ /kg de extrato] e custo de reposição de CO ₂ [US\$/ano]	62
Tabela 15 – Custo anual das utilidades consumidas no processo proposto	63
Tabela 16 – Custo de manufatura por massa de extrato produzido para os diferentes tempos e condições de operação estudados.....	63
Tabela 17 – Influência dos parâmetros do custo de manufatura na condição de 40 °C e 250 bar operando até o t_{CER}	64

LISTA DE SÍMBOLOS

a_w – Atividade de água

b – Parâmetro de ajuste do modelo de empírico

b_0, b_1, b_2, b_3 – Parâmetros de ajuste do modelo de *splines*

C – Parâmetro de ajuste do modelo logístico

CER – Período de taxa de extração constante (*Constant Extraction Rate*)

CEPCI – Índice de atualização de custos das instalações de engenharia química (*Chemical Engineering Plant Cost Index*)

C_{OL} – Custo da mão de obra (*Cost of operating labor*)

COM – Custo de manufatura (*Cost of Manufacturing*)

C_{RM} – Custo da matéria-prima (*Cost of raw material*)

C_{UT} – Custo das utilidades (*Cost of utilities*)

C_{WT} – Custo do tratamento de resíduos e rejeitos (*Cost of waste treatment*)

D – Coeficiente de difusividade do modelo de difusivo

DC – Período controlado pela difusão (*Diffusion-Controller*)

d_i – Diâmetro da peneira i

d_{i+1} – Diâmetro da peneira acima da peneira i

DPPH – 2,2-difenil-1-picril-hidrazil

d_s – Diâmetro médio

F – Quantidade de matriz alimentada no extrator

FCI – Custo de investimento inicial (*Fixed capital investment*)

FER – Período de queda de taxa de extração (*Falling Extraction Rate*)

i - Contador do somatório

m – Massa de extrato

m_0 – Massa total de soluto que pode ser extraída

m_{alim} – Massa de matriz alimentada no extrator

M_{CER} – Taxa de extração no primeiro período de extração

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

m_{ext} – Massa de extrato no modelo de *splines*

m_i – Massa retida na peneira i

n – Contador do somatório

r – Raio da partícula no modelo de difusivo

S – Quantidade de solvente gasta na extração supercrítica

t – Tempo

t_{CER} – Tempo em que o primeiro período de extração termina

$t_{CER.FER}$ – Tempo intermediário entre o fim do primeiro e do segundo períodos extrativos

t_{FER} – Tempo em que o segundo período de extração termina

t_m – Tempo em que ocorre a máxima taxa de extração

Q_{CO_2} – Vazão de CO_2

Y_{CER} – razão mássica de extrato na saída do extrator (g extrato/g de CO_2)

RESUMO

O processamento industrial da pimenta jalapenho para a obtenção de molhos e outros produtos alimentícios gera resíduos geralmente compostos por cascas, sementes e resquícios de polpa. Esses resíduos são uma fonte atrativa de compostos bioativos, como demonstrado em alguns poucos trabalhos presentes na literatura. O uso de resíduos para a obtenção de compostos bioativos é de interesse por ser uma matéria-prima barata, gerar um subproduto de valor agregado e sua utilização diminuir os custos com tratamento de rejeitos. Assim, este trabalho teve como objetivo o estudo da extração supercrítica de oleorresina de resíduo de pimenta *Capsicum annuum* (jalapenho). Foram estudados os efeitos de tamanho de partícula, temperatura (40 e 60 °C), pressão (200 e 250 bar) e adição de cossolvente (etanol) no rendimento e na composição dos extratos. Extrações Soxhlet utilizando etanol, acetona e hexano como solvente foram realizadas. Observou-se que a diminuição do tamanho de partícula aumentou o rendimento de extrato na extração supercrítica (10 a 16 mesh – 3,87%; 16 a 32 mesh – 7,48% e 32 a 65 mesh – 10,98%) e que a variação de temperatura e a adição de cossolvente foram significantes no aumento do rendimento. Já as pressões utilizadas não tiveram influência no rendimento das extrações. Os rendimentos obtidos pela extração supercrítica variaram entre 9,38 e 10,08% e foram próximos aos obtidos pela extração Soxhlet. Os extratos apresentaram compostos bioativos, mas não apresentaram atividade antioxidante significativa. O comportamento cinético da extração supercrítica foi analisado através da observação das curvas globais de extração e de modelos presentes na literatura (Esquivel et al., Crank, logístico e *splines*). Por fim, foi efetuada uma análise preliminar da viabilidade econômica do processo industrial de extração supercrítica de resíduo de pimenta jalapenho. O processo se mostrou viável visto que o custo de manufatura da oleorresina foi inferior ao custo de venda.

Palavras-chave: compostos bioativos, cinética de extração supercrítica, análise econômica

ABSTRACT

The industrial processing of jalapeno pepper to obtain sauces and another food products generates wastes consisting of husks, seeds and pulp remains. This residue is an attractive source of bioactive compounds as demonstrated by some studies in literature. The use of residues to obtain bioactive compounds is interesting because it is a cheap raw material, generates a by-product with added value and the utilization of residue decreases the cost of waste treatment. Thus, this work aimed to study of supercritical extraction of oleoresin from *Capsicum annuum* pepper (jalapeno) waste. The effects of particle size, temperature (40 e 60 °C), pressure (200 and 250 bar) and addition of modifier (ethanol) on the yield and composition of extracts were evaluated. Soxhlet extraction was performed using ethanol, acetone and hexane as solvents. It was observed that the decrease in particle size increased the yield of extracts in the supercritical extraction (10 to 16 mesh – 3.87%; 16 to 32 mesh – 7.48 % and 32 a 65 mesh – 10.98%) and that temperature variation and the addition of cosolvent were significant in increasing yield. The pressures used did not influence in the extraction yield. The yields obtained by supercritical extraction varied between 9.38 and 10.08%, these values are close to those obtained by Soxhlet. The extracts contained bioactive compounds, but did not show antioxidant activity. The kinetic behavior of supercritical extraction was analyzed by observing the global extraction curves and by literature models (Esquivel et al., Crank, logistic and splines). Finally, a preliminary economic viability analysis of the industrial process of supercritical extraction of jalapeno pepper residue was carried out. The process is viable since the oleoresin manufacturing cost was smaller than the selling cost.

Key words: bioactive compounds, supercritical extraction kinetics, economic analyzes

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O uso de pimentas ocorre mundialmente com aplicações na culinária *in natura* e nas formas de molhos, pápricas, picles, entre outras. Elas também são utilizadas em medicinas tradicionais, como a chinesa, no tratamento de doenças e em indústrias alimentícias (como a de molho de tomate), farmacêuticas (por exemplo, em medicamentos recomendados para dores crônicas) e cosméticas (por apresentarem propriedades antioxidantes). Uma pimenta que se destaca por seu alto consumo no México (SANDOVAL-CASTRO et al., 2017) e sua grande utilização na produção de molhos no Brasil (REIFSCHNEIDER; LOPES; RIBEIRO, 2016) é a pimenta *Capsicum annuum* de variedade jalapenho. Essa pimenta apresenta diversos compostos que são benéficos à saúde humana, tais como fenólicos, flavonoides, ácido ascórbico e capsaicina (ALVAREZ-PARRILLA et al., 2011). Esses compostos, entre outros, são considerados compostos bioativos pelos benefícios à saúde humana, estando ligados à prevenção de cânceres, doenças cardiovasculares e doenças relacionadas ao estresse oxidativo celular (VAN HUNG, 2016).

A presença de compostos bioativos em resíduos de indústrias que processam plantas é investigada em diversos estudos recentes. Alvarez e colaboradores (2019) estudaram a presença de polifenóis e flavonoides e a atividade antioxidante em extratos obtidos a partir de resíduos gerados pela extração de óleo de soja por prensa. Sandoval-Castro e colaboradores (2017) avaliaram a presença de fenólicos, ácido ascórbico, capsaicinoides e a atividade antioxidante em extratos etanólicos de resíduo de pimenta jalapenho gerado após processo de pasteurização. Ambos trabalhos observaram a presença de compostos bioativos nos extratos obtidos através dos resíduos. A utilização de resíduos na obtenção desses compostos é de interesse pela geração de subproduto de valor agregado, utilização de matéria-prima barata, diminuição do custo de tratamento de resíduos, dentre outras (AZABOU et al., 2017; DE ANDRADE LIMA et al., 2019). No caso de pimentas, seu processamento gera resíduos que apresentam compostos insolúveis, tais como fibras e óleos e o descarte desses compostos sem nenhum tratamento pode trazer consequências economicamente e ambientalmente negativas (CHOUAIBI et al., 2019).

Para a obtenção de compostos bioativos de matrizes é necessário o emprego de processos extrativos. Tradicionalmente, solventes orgânicos são utilizados para fazer a extração e, normalmente, o uso desses solventes resulta em altos rendimentos. Apesar dos altos rendimentos,

esses processos apresentam várias desvantagens, tais como: a degradação de substâncias termossensíveis devido às altas temperaturas e extensos tempos de extração; o uso de solventes tóxicos como o n-hexano; a baixa seletividade e a necessidade de purificação do extrato e da matriz não extraída ao fim do processo para a retirada do solvente presente (CABEZA et al., 2016; LÓPEZ-BÁSCON; LUQUE-CASTRO, 2020).

Na busca por tecnologias mais limpas, a extração supercrítica surge como uma alternativa interessante, pois apresenta vantagens com relação às técnicas tradicionais. Como vantagens pode-se citar a possibilidade de utilizar solventes alternativos e não tóxicos; a geração de extratos de melhor qualidade e sem traços de solventes; a maior seletividade na extração, além da facilidade de se modificar características dos solventes apenas com mudanças de temperatura e/ou pressão (CIVAN; KUMCUOGLU, 2019). Outra vantagem da extração supercrítica está na facilidade de se estudar sua cinética. Esse estudo é feito através de curvas globais de extração, as quais são delineadas medindo-se a quantidade de extrato extraído em intervalos de tempo. A literatura apresenta diversos modelos que descrevem as curvas globais de extração (OLIVEIRA; SILVESTRE; SILVA, 2011; SOVOVÁ, 2012; HUANG; SHI; JIANG, 2012). O ajuste desses modelos às curvas permite a determinação de parâmetros físicos importantes que podem, por exemplo, ser utilizados no entendimento do fenômeno e na realização do *scale-up*.

O *scale-up* de um processo de extração supercrítica é usualmente baseado em experimentos em escala de bancada. Através dos experimentos em escala de bancada diversas variáveis são estudadas, tais como temperatura, pressão, vazão de solvente e tamanho de partícula. Assim, é possível identificar condições operacionais que favoreçam o rendimento do extrato como um todo ou de um composto de interesse. Para a extração supercrítica, em geral, assume-se que o processo em grande escala terá o mesmo desempenho daquele em escala de bancada se a temperatura, a pressão, o tamanho de partícula e a razão S/F (massa de solvente total gasto/massa de matriz no extrator) forem mantidos constantes (ROSA; MEIRELES, 2005; ROSTAGNO; PRADO, 2013).

Diversos autores têm estudado a viabilidade econômica de processos de extração supercrítica de diferentes matrizes concluindo que o processo pode ser economicamente viável apesar do alto custo de investimento inicial associado à essa tecnologia (ROSA; MEIRELES, 2005; ALBUQUERQUE; MEIRELES, 2012; FERNÁNDEZ-RONCO et al., 2013; DE MELO et al., 2014; ZABOT et al., 2015; SANTANA et al., 2018). Muitos dos trabalhos que avaliam a viabilidade econômica do processo de extração supercrítica utilizam a metodologia apresentada

por Turton e colaboradores (2018) juntamente com *softwares* de simulação de processos (por exemplo, AspenPlus e SuperPro Design) para fazer um cálculo preliminar do custo de manufatura dos extratos (ROSA; MEIRELES, 2005; GALVÃO et al., 2013; DE MELO et al., 2015). O valor calculado para o custo de produção é então comparado com o custo de venda do extrato para verificar a viabilidade econômica da extração.

Com base no que foi exposto, o objetivo geral desse trabalho é o estudo da extração supercrítica de oleorresina de resíduo de pimenta *Capsicum annuum* (jalapenho). Como objetivos específicos, tem-se:

- 1) Estudar a influência de tamanho de partícula, temperatura, pressão e adição de cossolvente no rendimento da extração supercrítica de resíduo industrial de pimenta jalapenho;
- 2) Analisar a composição dos extratos em busca de compostos bioativos;
- 3) Avaliar o comportamento cinético da extração supercrítica através do emprego de modelos encontrados na literatura;
- 4) Definir parâmetros necessários ao *scale-up* da extração supercrítica;
- 5) Fazer um estudo preliminar da viabilidade econômica do processo industrial de extração supercrítica de resíduo de pimenta.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Pimenta

A produção de pimenta ocorre ao redor do mundo, sendo a Ásia responsável por aproximadamente 65% da produção mundial, seguido de América (13,3%), Europa (11,9%), África (10,1%) e Oceania (0,2%) (JARRET et al., 2019). No Brasil, as pimentas mais domesticadas são das espécies *Capsicum annumm*, *Capsicum frutesces* e *Capsicum chinese* (DE AGUIAR et al., 2016), as quais pertencem à família das *Solanaceae* e são um dos vegetais mais conhecidos e antigos do mundo (GIUFFRIDA et al., 2013).

Pimentas e seus derivados são conhecidos mundialmente como condimentos conferindo cor e sabor a diferentes pratos. No entanto, essa não é sua única função uma vez que derivados de pimentas podem ser utilizados para preservar e prolongar a vida útil de produtos industriais. Além disso, são fonte natural de biocompostos utilizados em indústrias cosméticas e farmacêuticas (BAENAS et al., 2019). As pimentas também são utilizadas para tratamentos como os de reumatismo, dores de estômago, artrite e inflamações cutâneas em medicinas tradicionais na Índia e na China (HERNÁNDEZ-ORTEGA et al., 2012). Esses diversos usos estão relacionados aos compostos presentes como ácidos graxos, fenólicos, flavonoides, carotenoides e capsaicinoides e à atividade antioxidante apresentada pela pimenta.

O consumo de antioxidantes está ligado à prevenção de diabetes tipo 2 (LIN et al., 2016) e de doenças cardíacas e cânceres relacionados às reações oxidativas (VAN HUNG, 2016). O acúmulo de radicais livres gerados pelo metabolismo celular e pela ingestão de poluentes e drogas pode causar a destruição de enzimas, membranas celulares e até mesmo do DNA nuclear (CHEW, 1996). A ingestão de alimentos com propriedades antioxidantes combate esses radicais livres e, consequentemente, o estresse oxidativo celular preservando a saúde humana (ADOMAKO-BONSU et al., 2017; HERNÁNDEZ-ORTEGA et al., 2012; NAVARRO et al., 2006).

Apesar de serem importantes para o crescimento e a boa saúde, os ácidos graxos não são produzidos por mamíferos e devem ser obtidos através de plantas que façam a síntese desses compostos (BARROS; CARVALHO; FERREIRA, 2010). Conforme apresentado por Jarret e colaboradores (2013), sementes de pimentas apresentam valores entre 8,6 e 35,9% de óleo e ácidos graxos, a depender do tipo de pimenta. O ácido linoleico e o oleico são alguns dos ácidos graxos

presentes nos extratos de pimenta e são, respectivamente, o Omega-6 e o Omega-9. Tais ácidos graxos poli-insaturados beneficiam a saúde humana na prevenção de doenças como artrite reumatoide e distúrbios cardiovasculares (ASIF, 2011).

Segundo Bae e colaboradores (2012), pimentas ardidas são fontes de compostos fenólicos, em especial, flavonoides. Compostos fenólicos são gerados pelo metabolismo secundário de plantas fazendo papel importante em processos como a síntese de proteínas, a atividade enzimática e a absorção de nutrientes (VAN HUNG, 2016). Eles são encontrados como moléculas simples e como moléculas polimerizadas, sendo compostos de anéis benzênicos com um ou mais substituintes hidroxilas. Quando incluídos na dieta humana, os fenólicos podem auxiliar na saúde, diminuindo o risco de doenças crônicas devido às suas capacidades antioxidante, anti-inflamatória, antitrombótica, dentre outras. Suas propriedades antioxidantes podem proteger contra doenças do coração e cânceres associados às reações oxidativas. Há diversos tipos de fenólicos, dentre eles ácidos fenólicos, taninos, cumarinas e flavonoides (VAN HUNG, 2016). Os flavonoides são polifenóis que apresentam capacidades antioxidante, anti-inflamatória e também anticancerígena atuando, por exemplo, na apoptose do câncer da mama e na interrupção da proliferação celular em certos cânceres (HAZAFI et al., 2019).

Os carotenoides estão presentes em frutas e vegetais de cores vermelhas e laranjas (DE ANDRADE LIMA et al., 2019). Segundo Giuffrida e colaboradores (2013), esses compostos são encontrados nos cloroplastos de pimentas vermelhas, sendo um dos responsáveis por essa coloração. Esses mesmos autores citam que os carotenoides são um grande grupo de compostos que podem ser encontradas livres ou esterificados com ácidos graxos, apresentando cadeias de até 40 carbonos. Assim como os fenólicos e os ácidos graxos, os carotenoides são nutricionalmente importantes para o ser humano, ajudando na prevenção de doenças como cânceres, cataratas e doenças degenerativas (TOPUZ et al., 2011). O β -caroteno é o carotenoide mais presente em pimentas (KIRKHUS et al., 2019) e é o precursor primário da vitamina A no organismo de animais (IFTIKHAR; TAN; ZHAO, 2018). Assim como os demais carotenoides, ele não é produzido pelo organismo humano, sendo necessária à sua ingestão. No sangue humano o licopeno é o carotenoide mais presente e é um dos responsáveis pela prevenção da oxidação do DNA, de lipídios e de proteínas (SPENCER et al., 2019).

Os capsaicinoides são um grupo de alcaloides responsáveis pelo ardor das pimentas. A produção desses compostos ocorre através da condensação enzimática de vanillylamina e de ácidos

graxos de cadeia média na placenta das pimentas (KWON et al., 2011). A capsaicina e a dihidrocapsaicina fazem parte desse grupo de substâncias e se destacam por representarem aproximadamente 90% dos capsaicinoides na pimenta (DE AGUIAR et al., 2016). Os capsaicinoides apresentam propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias e anticancerígenas, além de serem utilizados em tratamentos de dores crônicas e osteoartrites (GIUFFRIDA et al., 2013).

A pimenta *Capsicum annum* de variedade jalapenho apresenta compostos que conferem benefícios à saúde humana (MORENO-ESCAMILLA et al., 2015) e é uma das pimentas mais consumidas no México (SANDOVAL-CASTRO et al., 2017). O trabalho de Topuz e colaboradores (2011) mostrou a presença de carotenoides e capsaicinoides na pimenta jalapenho. Alvarez-Parrilla e colaboradores (2011) também estudaram essa variedade de pimenta e verificaram a presença de fenólicos, flavonoides, ácido ascórbico, capsaicina e propriedades antioxidantes. Mais recentemente, Bacon e colaboradores (2017) demonstraram propriedades antibacterianas desse tipo de pimenta.

Uma das variedades brasileiras da pimenta jalapenho é a Sarakura, a qual pode atingir uma produtividade média de 60 toneladas por hectare, diferente da maioria das variedades que possuem produtividade média entre 20 e 30 toneladas por hectare (Embrapa¹, 2019). Esse tipo de pimenta é geralmente recomendado para a produção de molhos por apresentar bastante polpa e cor intensa. Segundo Reifschneider, Lopes e Ribeiro (2016), 50% do molho de pimenta produzido no Brasil no ano de 2015 foi obtido a partir desse tipo de pimenta.

Industrialmente, pimentas são utilizadas para a produção de molhos, pápricas, picles e como condimentos em outras indústrias alimentícias, como a de produção de molho de tomate. Segundo Baenas e colaboradores (2019), as pimentas também são empregadas em indústrias farmacêuticas, por exemplo, em medicamentos para dores crônicas e em indústrias cosméticas. Esses mesmos autores citam que, em geral, entre 5 e 30% do fruto da pimenta é descartado como subprodutos ou produtos sem valor comercial. Tal descarte pode ser composto por cascas, sementes, talos e restos de polpas a depender do tipo de processamento.

Devido à insolubilidade de fibras, proteínas e óleos, o resíduo gerado pelo processamento industrial de pimenta pode afetar economicamente e ambientalmente de forma negativa (CHOUAIBI et al., 2019). Utilizar os resíduos de pimentas para a obtenção de compostos bioativos

¹ <https://guaiba.com.br/2019/09/20/embrapa-promove-oferta-publica-de-sementes-da-cultivar-de-pimenta-jalapeno-brs-sarakura/> Consultado em 30 de outubro de 2019

pode ser uma alternativa interessante por diminuir o custo com o tratamento de resíduos, ser uma matéria-prima barata (SILVA et al., 2013), fazer o reaproveitamento de material que seria descartado e a geração de subproduto de valor agregado (AZABOU et al., 2017; DE ANDRADE LIMA et al., 2019; SANDOVAL-CASTRO et al., 2017).

Diversos autores têm estudado os resíduos de pimenta atualmente. Sandoval-Castro e colaboradores (2017) estudaram a presença de compostos fenólicos, antioxidantes e capsaicina em pimentas jalapenho frescas e após passar por processo de pasteurização. Os autores mostraram que o processo de escaldar a pimenta (80 °C, 2 min) diminui a concentração de tais compostos, no entanto, eles ainda se mostram presentes em quantidades atrativas para que o resíduo seja considerado uma fonte.

Chouaibi e colaboradores (2019) investigaram a presença de pigmentos, fenólicos, ácidos graxos, tocoferóis e a atividade antioxidante dos extratos de resíduo de pimenta vermelha (sementes). Eles utilizaram diferentes tecnologias extrativas: Soxhlet, prensagem à frio, extração supercrítica e processo assistido por micro-ondas. Esses compostos desejados, assim como a atividade antioxidante, foram identificados em todos os extratos obtidos nos diversos métodos empregados, com variações na quantidade de cada composto e na intensidade da atividade antioxidante.

Apesar de não terem feito uso de resíduo, Li et al. (2011) e Jarret e colaboradores (2013) são alguns dos autores que estudaram a presença de ácidos graxos em sementes de pimentas, sendo que, geralmente, a semente é a maior parcela do resíduo (AZABOU et al., 2017). Li e colaboradores utilizaram tecnologia supercrítica com CO₂ como solvente e etanol como cossolvente. Jarret e colaboradores utilizaram sistema de agitador rotativo usando heptano como solvente. A presença de ácidos graxos foi confirmada, sendo que o ácido linoleico foi encontrado como composto majoritário em ambos os trabalhos.

2.2 Extração

A obtenção de compostos bioativos de diversas matrizes é realizada através de processos extrativos. Há diversas tecnologias extrativas, com vantagens e desvantagens, sendo que as mais utilizadas são: 1) extração com solventes; 2) extração supercrítica e 3) destilação aquosa (MONCADA; TAMAYO; CARDONA, 2015). Também são bastante encontrados na literatura processos de extração com líquidos pressurizados, maceração e extrações assistidas por micro-

ondas, ultrassom e enzimas (BAENAS et al., 2019). Neste trabalho, serão abordadas a extração com solventes (Soxhlet) e a extração supercrítica.

A extração Soxhlet foi apresentada pela primeira vez pelo agroquímico alemão Franz Ritter von Soxhlet em 1879 para a quantificação da gordura do leite (JENSEN, 2007). Essa técnica é considerada padrão há mais de um século e é utilizada até os dias de hoje como método extrativo e como referência de desempenho para métodos mais recentes de extração (SUBRAMANIAN et al., 2016).

Um sistema típico de extração Soxhlet é apresentado na Figura 1. Conforme citado no trabalho de Raghavendra e Ishwara Bhat (2018), a matriz a ser extraída é posicionada no aparato Soxhlet sendo recomendado que ela seja envolta em um papel filtro para que não haja perdas (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). O solvente é alimentado no balão de vidro, o qual é aquecido até a temperatura de ebulição do solvente. O vapor do solvente sobe pelo *by-pass* até o condensador, liquefaz e cai no compartimento em que se encontra a matriz. Esse compartimento vai sendo preenchido com o solvente até um nível no qual o sifão aspira todo o conteúdo da mistura composta de solvente e extrato, levando-a para o balão de vidro. O processo se repete por quantas vezes forem necessárias a depender do objetivo (LUQUE-GARCÍA; LUQUE DE CASTRO, 2004).

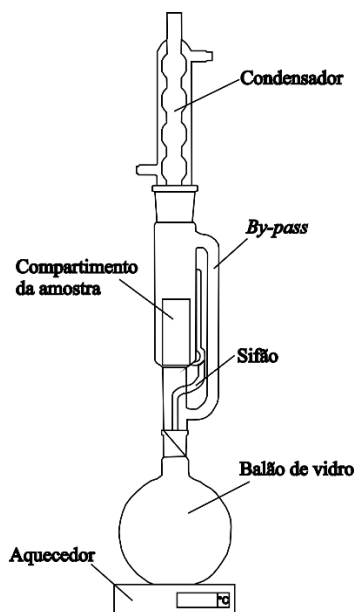


Figura 1 – Sistema de extração Soxhlet (Autoria própria, 2020)

Essa tecnologia apresenta algumas vantagens conforme citado por López-Bascón e Luque de Castro (2020):

- 1) A amostra entra em contato repetidas vezes com o solvente;
- 2) O rendimento pode ser maior que em outras técnicas;
- 3) Não são necessários processos de filtração ao fim da extração;
- 4) As temperaturas empregadas no sistema de aquecimento acabam por aquecer todo o aparato e isso, provavelmente, contribui com o aumento da pressão de vapor do soluto facilitando sua extração;
- 5) Como o solvente é recirculado, não são necessárias grandes quantidades de solvente para a realização do processo.

Esses mesmos autores citam como desvantagens desse método os longos tempos de extração requeridos; a possível degradação de compostos devido à alta temperatura do sistema juntamente com os grandes tempos de extração; a baixa seletividade da técnica; a grande quantidade de solvente que é perdida gerando problemas econômicos e ambientais e a necessidade de processos de separação entre o soluto e o solvente ao fim do processo extrativo. Cabeza e colaboradores (2016) acrescentam na lista de desvantagens a necessidade de purificação do resíduo sólido que se apresenta encharcado de solvente no fim da extração.

Algumas modificações ao sistema original têm sido propostas para superar os pontos negativos dessa metodologia. A realização da extração Soxhlet em altas pressões, ou ainda o emprego de tecnologia ultrassônica ou de micro-ondas são algumas das modificações propostas para melhorar a técnica convencional (LUQUE DE CASTRO; PRIEGO-CAPOTE, 2010). Subramanian e colaboradores (2016) também sugerem um sistema em que dois *by-pass* são utilizados.

A escolha do solvente é um passo importante em extrações. Para a Soxhlet, diversos solventes estão disponíveis e é usual a escolha do solvente ser dependente das características do extrato que se deseja obter. Um dos solventes bastante utilizado nesse tipo de extração, por exemplo para a extração de óleo de soja, é o hexano. Tal solvente é altamente empregado devido a sua baixa temperatura de ebulição, alta estabilidade e por ser pouco corrosivo (SETH et al., 2007). Outra característica importante desse solvente é sua apolaridade, a qual determina a seletividade dos extratos.

Devido às desvantagens do hexano, como sua toxicidade, outros solventes vêm sendo estudados para sua substituição, sendo que o etanol tem se destacado por ser barato, renovável e não tóxico para a saúde humana. Ao contrário do hexano, o etanol é uma substância polar o que prejudica a extração de óleos, mas favorece a obtenção de compostos polares. Por apresentar uma temperatura de ebulição superior à do hexano, compostos termossensíveis podem ser mais degradados quando esse solvente é utilizado (BAÜMLER; CARRÍN; CARELLI, 2016).

Outro solvente bastante utilizado é a acetona. Ela apresenta constante dielétrica inferior à apresentada pelo etanol e superior à do hexano (MARINHO et al., 2019) e é encontrada com frequência em trabalhos de extração de carotenoides (ARIMBOOR et al., 2015).

A literatura apresenta inúmeros trabalhos usando essa técnica tradicional de extração. Cita-se aqui apenas alguns trabalhos recentes. Baümler e colaboradores (2016) fizeram a extração de óleo de girassol utilizando aparato Soxhlet e etanol como solvente. O objetivo do trabalho foi a comparação de extratos etanólicos e hexanólicos obtidos por essa técnica extrativa. Os autores concluem que o etanol é um solvente alternativo ao hexano visto que ele mostrou afinidade na extração de açúcares e os extratos apresentaram 38% mais tocoferóis e 70% menos ceras cristalizadas.

Heleno e colaboradores (2016) compararam o rendimento da extração de ergosterol a partir de *Agaricus bisporus* L. (um tipo de cogumelo) através de extração Soxhlet e de extração assistida por ultrassom. Os autores concluem que a extração assistida por ultrassom utilizando etanol como solvente realizada por 5 minutos, utilizando 375 W teve o mesmo rendimento de ergosterol que a extração Soxhlet realizada por 12 horas.

De Melo e colaboradores (2016a) utilizaram a extração Soxhlet em comparação com a extração supercrítica de aguapé tendo como composto de interesse nos extratos o estigmasterol, uma substância empregada em diversos processos químicos da indústria farmacêutica. Os autores mostraram que a extração Soxhlet apresentou maior rendimento tanto global quanto de estigmasterol, no entanto, a extração supercrítica foi mais seletiva a esse composto gerando extratos mais concentrados.

A extração supercrítica vem sendo utilizada como uma técnica alternativa aos métodos tradicionais de extração (SANTOS et al., 2015; SILVA; MARTÍNEZ, 2014; SONG; ZHENG; ZHANG, 2017). Por ser um processo que garante extratos de alta qualidade e seguros, que reduz

o consumo de energia e que permite o uso de solventes alternativos, a extração supercrítica é considerada um processo “verde” (CIVAN; KUMCUOGLU, 2019).

A maioria dos compostos puros apresentam uma temperatura e uma pressão crítica. A Figura 2 apresenta um diagrama genérico de pressão por temperatura no qual o ponto C representa as condições de maior pressão e temperatura em que existe equilíbrio líquido-vapor (ponto crítico) (SMITH; NESS; ABBOTT, 2007). Quando as condições de pressão e temperatura são superiores a esses valores, diz-se que a substância se encontra em estado supercrítico. Compostos em condições supercríticas apresentam propriedades interessantes para a extração. A densidade é semelhante à de líquidos (alto poder de solvatação) e a difusividade é parecida com a de gases (facilitando a transferência de massa) (CABEZA et al., 2016).

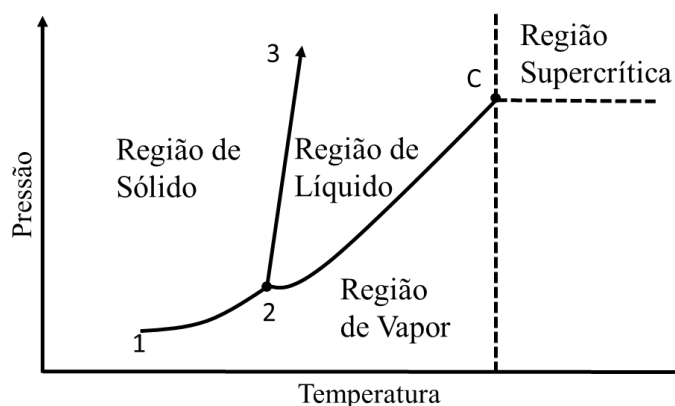


Figura 2 – Diagrama genérico de temperatura x pressão baseado no apresentado por Smith, van Ness e Abbott (2007)

O solvente mais utilizado na extração supercrítica é o dióxido de carbono. Isso ocorre porque o CO_2 não é tóxico, nem inflamável e apresenta temperatura ($31,1^\circ\text{C}$) e pressão ($73,8\text{ bar}$) críticas moderadas, o que facilita a implementação do sistema de extração (CHEMAT et al., 2017). Outras vantagens do CO_2 é que, além de ser barato, ele é obtido como subproduto de diversos processos e é inerte nas condições utilizadas na extração supercrítica (OLIVEIRA; SILVESTRE; SILVA, 2011). Herrero e colaboradores (2015), além das vantagens já citadas, acrescentaram como vantagem, a obtenção de extratos sem resíduo de solvente, pois o CO_2 é gasoso em condições ambientes, sendo separado do extrato e da matriz não extraída através da despressurização.

Por ser apolar, o dióxido de carbono apresenta dificuldade em extrair compostos altamente polares. Essa dificuldade é superada através da adição de cossolventes polares que alteram a solubilização e a seletividade de compostos polares no CO₂ (ALVAREZ et al., 2019; DANESHVAND; ARA; RAOFIE, 2012). O etanol tem sido um dos cossolventes mais utilizados em extração supercrítica por não ser tóxico, ser renovável, seguro e barato (ALVAREZ et al., 2019; DE ANDRADE LIMA; CHARALAMPOPOULOS; CHATZIFRAGKOU, 2018; JUCHEN et al., 2019).

A adoção de legislação ambiental mais rígida e de restrição do uso de solventes orgânicos na indústria faz com que aumente a busca por processos extrativos que substituam os tradicionais que fazem o emprego desses solventes (FERNÁNDEZ-RONCO et al., 2013; SANTOS et al., 2015). Algumas das aplicações industriais da extração supercrítica são: obtenção de antioxidantes para aplicações cosméticas; descafeinação de cafés e chás e obtenção de lipídios do leite e de óleos de peixe (DE ANDRADE LIMA; CHARALAMPOPOULOS; CHATZIFRAGKOU, 2018).

Diversos fatores influenciam na extração supercrítica. A pressão e temperatura são dois fatores bastante estudados visto que a variação destes parâmetros modifica a densidade do solvente e conseqüentemente seu poder de solvatação e sua seletividade (CHEMAT et al., 2017). Para uma mesma pressão, o aumento da temperatura diminui a densidade do CO₂ e também seu poder de solvatação, no entanto, esse aumento colabora com a volatilização e a difusividade do soluto o que facilita o processo extrativo (TYŚKIEWICZ et al., 2018). Visto isto, percebe-se que a temperatura pode apresentar um efeito cruzado, ou seja, ela pode fazer com que ocorra a diminuição do rendimento extrativo quando seu aumento torna a queda do poder de solvatação do solvente mais pronunciada e pode aumentar o rendimento quando sua influência é maior na transferência de massa do solvente (MARINHO et al., 2019).

Quanto à pressão, segundo Duba e Fiori (2015), maiores pressões são mais favoráveis aos rendimentos da extração, pois o aumento da pressão, em uma temperatura fixa, aumenta a densidade do CO₂ e seu poder de solvatação. Esses mesmos autores chamam a atenção para o fato de que o aumento da pressão ocasiona aumento no gasto energético e a avaliação da viabilidade econômica do processo deve ser feita. O aumento da pressão também é responsável pela quebra de fortes interações químicas e de paredes celulares contribuindo para a extração de compostos (DE ANDRADE LIMA; CHARALAMPOPOULOS; CHATZIFRAGKOU, 2018).

Conforme exibido na Figura 3, é mais usual a realização da extração supercrítica em condições entre 40 e 60 °C e pressões entre 100 e 400 bar (543 trabalhos foram consultados por de Melo; Silvestre e Silva (2014)). Os autores justificam que a 40 °C a variação da pressão tem maior interferência na densidade do CO₂ e, nessa temperatura, os compostos termossensíveis estão mais protegidos de degradação. Quanto à pressão, os autores justificam que ela apresenta maior margem de manipulação que a temperatura e por isso um maior intervalo de pressões é estudado.

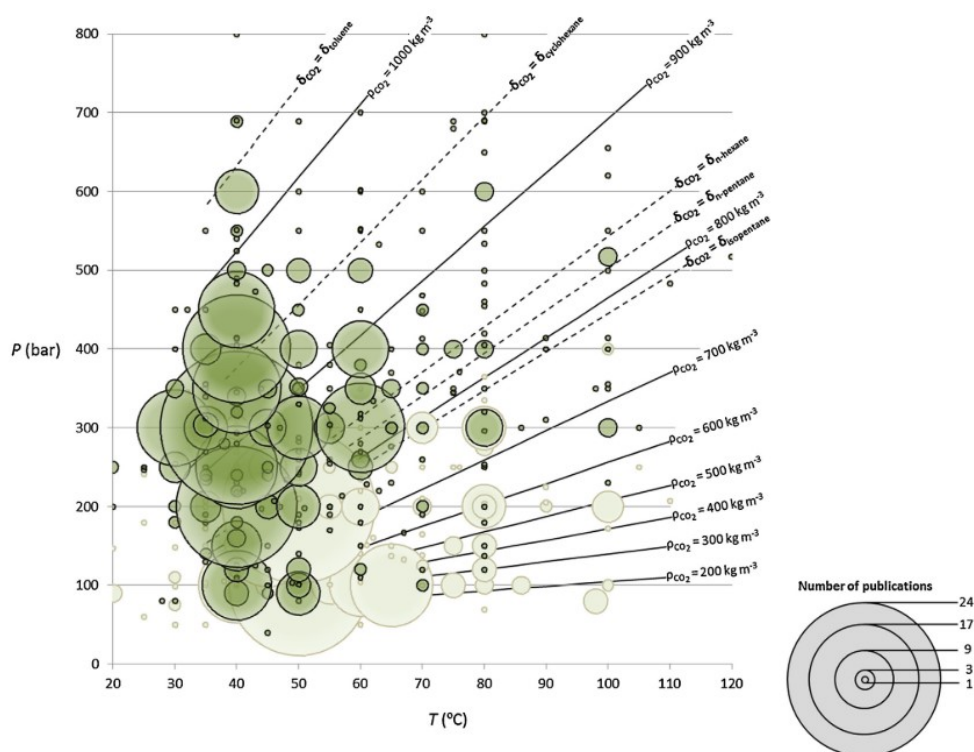


Figura 3 – Condições operacionais mais utilizadas na extração supercrítica de matrizes vegetais.

Fonte: DE MELO; SILVESTRE; SILVA, 2014

Soto-Armenta e colaboradores (2019) estudaram a influência da temperatura e da pressão na extração de *Lippia graveolens*, um tipo de planta com flores. Eles examinaram as temperaturas de 40 e 60 °C e as pressões de 130, 150 e 350 bar e concluíram que, para essa matriz, o rendimento da extração aumentou tanto com o aumento de temperatura quanto com o de pressão. Por outro lado, de Aguiar e colaboradores (2013) estudaram esses mesmos parâmetros (40, 50 e 60 °C; 150, 250 e 350 bar) na extração supercrítica de capsaicinoides em pimentas malaguetas e concluíram

que nem a temperatura, nem a pressão foi estatisticamente significativa no rendimento desses compostos.

Os pré-tratamentos também são responsáveis pelo aumento do rendimento da extração. Entre os pré-tratamentos mais utilizados estão a secagem e a trituração. A presença de água na matriz pode ser favorável à extração quando ela age como cossolvente. Entretanto, em muitas situações, a água disputa a solvatação dos compostos com o CO₂, sendo recomendada a secagem da matriz (DE MELO; SILVESTRE; SILVA, 2014; MARTINEZ, 2007).

Silva e Martínez (2014) e del Valle e Uquiche (2002) estudaram a influência do tamanho de partícula no rendimento da extração supercrítica de pimenta malagueta e rosa mosqueta, respectivamente. Ambos trabalhos concluíram que menores tamanhos de partícula são mais favoráveis ao rendimento da extração. Isso ocorre devido a maior superfície de contato e a maior degradação das paredes celulares ocasionada pelo processo de trituração, que, consequentemente, faz com que o soluto seja de fácil acesso ao solvente. A maior quantidade de soluto de fácil acesso favorece que o mecanismo de convecção seja dominante e, portanto, que a taxa de extração seja maior se comparado com processos dominados pela difusão.

Outro ponto observado por del Valle e Uquiche (2002) é que partículas menores eram mais frágeis e oleosas que as partículas de maiores tamanhos (mais lignificados e sem óleo). Eles citam que essa pode ser uma ocorrência comum nas matrizes de extrações supercríticas devido à segregação que ocorre no peneiramento. Santos e coautores (2015) também citam que a morfologia da matriz é um fator influente na extração, visto que o solvente deve se difundir dentro dela para solubilizar e arrastar o soluto.

O fluxo de solvente é outro fator que influencia no rendimento da extração supercrítica. Conforme pode ser visto no trabalho de Priyanka e Khanam (2018), que estudaram a extração supercrítica de raiz de cúrcuma, altas vazões de solvente podem aumentar o rendimento da extração pela diminuição da resistência à transferência de massa ao redor das partículas. Por outro lado, altas vazões de solvente podem fazer com que o tempo de contato entre o soluto e o solvente seja insuficiente para a extração.

Conforme dito anteriormente, o uso de cossolventes é de interesse por aumentar a polaridade do dióxido de carbono e melhorar a seletividade da extração supercrítica. No trabalho de Alvarez e colaboradores (2019) o etanol foi utilizado para a extração de óleo de resíduo industrial de soja. Os autores obtiveram um aumento nas propriedades antioxidantes dos extratos

com a adição do cossolvente devido ao aumento da extração de compostos que apresentam poder antioxidante e são polares, como fenólicos e flavonoides. Juchen e coautores (2019) estudaram a influência da adição de etanol na extração supercrítica de farelo de arroz. Eles concluíram que a adição de etanol teve efeito positivo no rendimento da extração em baixas densidades de CO₂, pois nessas condições o etanol se comportou como solvente e o CO₂ foi apenas um agente de arraste da mistura etanol+extrato. Em altas densidades, o CO₂ se comportou como solvente e a adição de etanol acelerou extrações. Também foi observado que se o etanol fosse adicionado em excesso, a transferência de massa do soluto para a fase fluida era dificultada.

2.3 Modelagem da cinética de extração supercrítica

Muitos modelos matemáticos têm sido desenvolvidos para representar as curvas de cinética de extração. Alguns artigos de revisão desses modelos foram feitos por Oliveira, Silvestre e Silva (2011), Sovová (2012) e Huang, Shi e Jiang (2012). A revisão de todos os modelos presentes na literatura não é objetivo deste trabalho, portanto, apresenta-se a seguir uma breve discussão sobre as principais classes de modelos disponíveis, a saber: empíricos, semi-empíricos e fenomenológicos. O ajuste de tais modelos à curva global de extração permite a obtenção de dados como: taxa de extração e difusividade. A modelagem também permite a obtenção de variáveis necessárias para a realização de otimização (OLIVEIRA; SILVESTRE; SILVA, 2011), *scale-up* (PAVLIC et al., 2017) e análise econômica (SANTANA et al., 2018).

Alguns dos modelos propostos para a representação da cinética têm natureza empírica e, por causa disso, seus parâmetros não têm significado físico (HUANG, SHI E JIANG, 2012). São exemplos: o modelo de Naik, Lentz e Maheshwari (1989) e o modelo de Esquível, Bernardo-Gil e King (1999). O primeiro modelo é um modelo tipo Langmuir, com 2 parâmetros ajustáveis. Os autores propuseram o modelo para representar a extração de perfume de diversas matrizes vegetais por CO₂ supercrítico. O segundo exemplo é um modelo hiperbólico (KITANOVIĆ; MILENOVIĆ; VELJKOVIĆ, 2008), similar ao modelo de Peleg (1988). Modelos desta natureza têm sido utilizados para representar as curvas de extração de resinas obtidas de matrizes vegetais, uma vez que há um paralelismo entre o formato das curvas de extração com isothermas de adsorção do tipo I (CHARPE; RATHOD, 2010).

Um dos objetivos mais importantes da modelagem é a previsão de parâmetros experimentais, uma vez que experimentos em larga escala podem ser extremamente caros.

Parâmetros como a difusividade efetiva do solvente na matriz e o tempo em que ocorre a máxima taxa de extração são exemplos de parâmetros que podem ter serventia para o projeto de leitos empacotados. Dentre os modelos difusivos, um que se destaca é o modelo proposto por Crank (1975), o qual apresenta como único parâmetro de ajuste o coeficiente de difusividade. Esse modelo foi escrito originalmente para resfriamento de esferas quentes por Carlslaw e Jaeger (1959) e, posteriormente, escrito em função da difusividade por Crank. No trabalho de Bartle e colaboradores (1990), utilizou-se esse modelo para a descrição da cinética de extração de diversos compostos, entre eles o 1,8-cineol de alecrim. Um modelo que tem como parâmetro ajustável o tempo em que ocorre a máxima taxa de extração é o modelo logístico proposto por Martínez e colaboradores (2003). Nele há 2 parâmetros de ajuste, sendo que um deles não tem significado físico. Tal modelo foi utilizado por esses autores para descrever curvas de extração de oleorresina de gengibre. Além deles, pode-se citar o trabalho de Domingues e colaboradores (2012) que utilizaram casca de eucalipto como matéria-prima e Galvão e colaboradores (2013) que fizeram extração de linhaça. Tanto o modelo de Crank quanto o de Martínez et al. são considerados semi-empíricos.

Uma das ideias mais importantes para o desenvolvimento de modelos fenomenológicos é o conceito do modelo de células quebradas e intactas (do inglês, *broken and intact cells*, BIC). Esse modelo foi proposto por Sovová (1994) e é utilizado para descrever a extração supercrítica de matrizes que passaram por processos de trituração. Nele é considerado que a extração ocorre em um extrator cilíndrico e que o solvente, livre de soluto na entrada do extrator, flui axialmente com uma velocidade constante. Temperatura e pressão também são consideradas constantes durante o processo e o leito é considerado homogêneo tanto com relação à distribuição granulométrica quanto com relação à distribuição de soluto inicial. Considera-se também que parte da matriz apresenta células que foram danificadas pelo processo de trituração e, portanto, apresentam soluto de fácil acesso ao solvente e que outra parte da matriz permanece com células intactas com soluto de difícil acesso. De acordo com este modelo, a curva global de extração supercrítica pode ser dividida em três regiões conforme Figura 4 (DA SILVA; ROCHA-SANTOS; DUARTE, 2016; SOTO-ARMENTA et al., 2019).

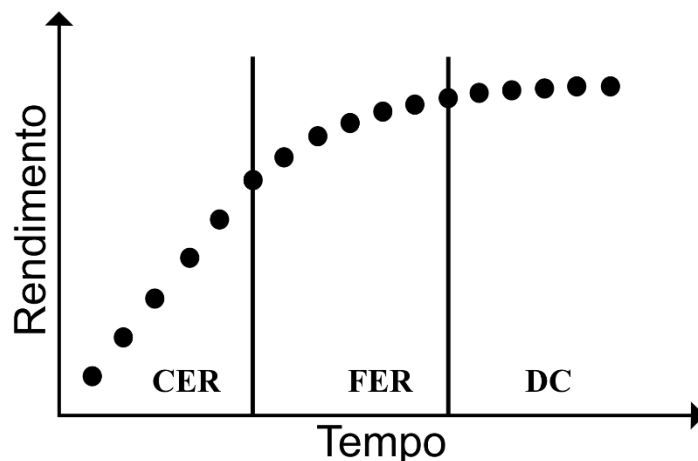


Figura 4 – Curva típica de cinética de extração supercrítica (baseado no gráfico apresentado por da Silva, Rocha-Santos e Duarte (2016)).

1) Período de taxa de extração constante (*Constant Extraction Rate* – CER): Essa é a primeira etapa da extração. Nela o mecanismo dominante de transferência de massa é convecção e há soluto de fácil acesso disponível.

2) Período de queda de taxa de extração (*Falling Extraction Rate* – FER): No segundo período de extração surge o mecanismo de difusão que opera juntamente com o de convecção.

3) Período controlado pela difusão (*Diffusion-Controller* – DC): No último período extrativo, o soluto de difícil acesso é extraído e o mecanismo difusivo se torna dominante.

Uma das formas de se representar as curvas globais de extração é através de *splines*, que são famílias de retas. Se três retas forem ajustadas, pode-se associar o modelo gerado pelas *splines* com as três regiões de transferência de massa de acordo com o modelo clássico de Sovová (1994). O modelo das *splines* foi originalmente proposto por Meireles (2008) e, posteriormente, foi adaptado por Santana et al. (2018). O mesmo é um modelo empírico e se trata de uma abordagem simplificada para a delimitação das regiões CER, FER e DC.

2.4 Análise Econômica

A viabilidade técnica e econômica de um processo deve ser assegurada antes de sua implementação industrial (ZABOT et al., 2015). Usualmente, os processos são primeiramente testados em escala de bancada devido ao menor custo de montagem do sistema e de execução dos testes. O menor custo de execução permite que um maior número de experimentos seja realizado,

podendo-se estudar mais parâmetros ou uma maior variação de determinado parâmetro de processo.

Após os testes em escala de bancada ou em escala piloto, é necessária a realização do *scale-up*, ou seja, a adaptação dos testes realizados em bancada para uma escala maior. É comum o uso de *softwares* de simulação para a representação do processo em larga escala antes de sua implementação física. Nesses *softwares*, os dados sobre as matérias-primas e equipamentos necessários para a execução do processo são inseridos. A partir desses dados, o *software* faz o cálculo de consumo de utilidades e, muitas vezes, dos custos de equipamentos, operação e implementação do processo.

Para que o *scale-up* seja eficaz é preciso entender quais parâmetros devem ser respeitados a fim de que o processo em escala industrial tenha o mesmo desempenho observado em menor escala. Na extração supercrítica, é necessário que as variáveis de processo temperatura, pressão, tamanho de partícula, densidade do leito e razão S/F (definido como razão entre a massa de solvente utilizada durante o processo extrativo e a massa de matriz alimentada no extrator) sejam mantidos constantes para que ocorra a reprodução do processo em diferentes escalas (ROSA; MEIRELES, 2005; ROSTAGNO; PRADO, 2013).

O parâmetro S/F é dado pela Equação 1 e é obtido através de testes em escala de bancada. Esse parâmetro é dependente da duração da extração, pois quanto mais longa é a extração, maior será o gasto de solvente, mas a massa alimentada permanece a mesma.

$$\frac{S}{F} = \frac{\text{massa de solvente [kg]}}{\text{massa de resíduo [kg]}} \quad \text{Equação 1}$$

Em escala industrial não é usual a realização da extração supercrítica até o fim do último período de extração, visto que a taxa de extração diminui no segundo e terceiro períodos de extração (FER e DC) fazendo com que longos tempos de extração sejam necessários para pequenos ganhos de extrato. Muitos autores mostraram que o ponto em que ocorre o menor custo de manufatura encontra-se no fim do período CER ou entre o fim dos períodos CER e FER (PRADO et al., 2009; GALVÃO et al., 2013; ZABOT et al., 2015). A Figura 5 apresenta um gráfico que mostra essa tendência de minimização do custo de manufatura (COM – *Cost of manufacturing*) no intervalo entre o fim do primeiro e do segundo período de extração.

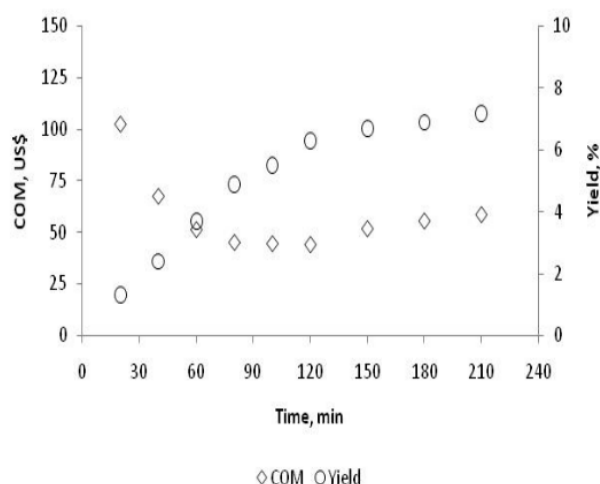


Figura 5 – Relação entre os períodos de extração e o custo de manufatura de extratos de buriti.

Fonte: PRADO et al. (2009)

Uma prática utilizada industrialmente que geralmente não é empregada em laboratório é o reciclo do solvente após a separação do soluto. Tal prática garante um menor consumo de solvente e menor geração de resíduos. Apesar de reciclado, parte do CO₂ é perdida a cada extração, devido às quantidades que saem na corrente de extrato e que ficam dispersas na matriz não extraída. Geralmente, estima-se que 2% do CO₂ utilizado no processo seja perdido (ROSA; MEIRELES, 2005). Essa perda de CO₂ deve ser contabilizada na análise econômica.

Turton e colaboradores (2018) listam os fatores que influenciam o custo de manufatura. Eles dividiram esses custos em três categorias: custos diretos de manufatura; custos fixos de manufatura e despesas gerais. Nos custos diretos de manufatura estão inclusas despesas referentes à operação do processo como o custo de matéria-prima, mão de obra, utilidades, tratamento de resíduos, manutenção, reparos e custos relacionados ao controle de qualidade do produto. Os custos fixos de manufatura contabilizam valores de implementação do processo, depreciação dos equipamentos e impostos. As despesas gerais levam em conta os demais custos necessários para se operar uma linha produtiva, como a gestão, as vendas, o setor financeiro e verbas de pesquisa. Tendo isso, os autores propuseram a Equação 2 para o cálculo do custo preliminar da manufatura de processos.

$$COM = 0,280FCI + 2,73C_{OL} + 1,23(C_{UT} + C_{WT} + C_{RM})$$

Equação 2

Na Equação 2:

- COM (*Cost of manufacturing*) – é o custo de se produzir determinado material durante um período de tempo, geralmente um ano.
- FCI (*Fixed capital investment*) – é o custo de investimento inicial. Nele são contabilizados o valor dos equipamentos e da implementação do processo. Nesse item também é contabilizado o custo de se encher o reservatório de CO₂ inicialmente. No entanto, Rosa e Meireles (2005) sugerem que o valor do CO₂, com relação ao custo de equipamentos, é tão pequeno que pode ser desprezado. Como o processo extrativo é uma operação semi-batelada, geralmente considera-se que dois ou mais extratores operam em paralelo, para que sempre haja um extrator em operação e o processo possa ser considerado semi-contínuo (DE AGUIAR et al., 2018; DE MELO et al., 2014; GALVÃO et al., 2013; ZABOT et al., 2015).
- COL (*Cost of operating labor*) – é o custo da mão de obra. Geralmente em extrações supercríticas são sugeridos 2 ou 3 operadores por turno, a depender do tamanho do vaso extrator (ALBUQUERQUE; MEIRELES, 2012; DE AGUIAR et al., 2018; ROSA; MEIRELES, 2005).
- CUT (*Cost of utilities*) – é o custo das utilidades consumidas pelo processo, tais como fluido de resfriamento, vapor saturado e energia elétrica. Essas utilidades estão associadas principalmente ao ciclo do solvente (ALBUQUERQUE; MEIRELES, 2012; GALVÃO et al., 2013; ROSA; MEIRELES, 2005)
- CWT (*Cost of waste treatment*) – é o custo do tratamento de resíduos e rejeitos do processo. Na extração supercrítica de matrizes vegetais, muitas vezes esse custo é considerado nulo porque o resíduo desse processo ainda possui características que podem ser aproveitadas em outros processos ou ainda como adubação ou alimentação animal (ALBUQUERQUE; MEIRELES, 2012; DE AGUIAR et al., 2018; ROSA; MEIRELES, 2005).
- CRM (*Cost of raw material*) – é o custo da matéria-prima. Na extração supercrítica são contabilizados o valor de se obter a matriz, seu transporte até a indústria e o custo de pré-tratamento da mesma. Também é contabilizada a reposição de CO₂ perdido a cada extração.

Para a formulação da Equação 2, somou-se todos termos referentes aos custos diretos de manufatura; custos fixos de manufatura e despesas gerais sendo que cada parâmetro das três categorias foi escrito em função dos valores de FCI, COL, CUT, CWT e CRM.

A extração supercrítica geralmente é associada a altos custos de investimento inicial. Entretanto, diversos trabalhos apresentaram essa tecnologia como economicamente viável e com vantagens com relação às técnicas tradicionais de extração (ALBUQUERQUE; MEIRELES, 2012; GALVÃO et al., 2013; DE MELO; SILVESTRE; SILVA, 2014; ZABOT et al., 2015; SANTANA et al., 2018).

Vários autores utilizaram a metodologia de Turton e colaboradores (2018) para o cálculo do custo de manufatura de extrações supercríticas. Galvão e colaboradores (2013) utilizaram tal metodologia para o cálculo do custo de manufatura da extração supercrítica de óleo de linhaça. Os autores utilizaram o *software* TECANALYSIS para estimar o custo do processo de extração supercrítica considerando um sistema composto de dois extratores de 0,5 m³, nas condições de 50 °C e 250 bar. O processo se mostrou economicamente viável sendo que o custo de matéria-prima foi o mais relevante (65,9%) no COM. Os autores justificam esse maior peso devido ao alto custo da linhaça no Brasil.

De Melo e coautores (2014) utilizaram o *software* AspenPlus® para a obtenção dos dados de custo de utilidades e a metodologia de Turton para o cálculo do custo de manufatura da extração supercrítica de resíduo de grãos de café obtidos após a produção de café expresso. O processo extrativo foi simulado em condições de extração distintas, obtendo o melhor resultado em 2 horas de extração ocorrendo a 50 °C e 300 bar, utilizando 3 extratores de 1 m³. O custo de utilidades foi o que apresentou maior peso nesse trabalho, devido à alta pressão utilizada.

O custo de manufatura de extratos de pimenta malagueta extraído por tecnologia supercrítica foi estudado por de Aguiar e colaboradores (2018). Os autores utilizaram o *software* SuperPro Design para as simulações que foram realizadas a 40 °C e 150 bar utilizando 240 minutos de extração. Três tamanhos de extratores (0,05; 0,3 e 0,5 m³) foram considerados e utilizou-se 2 extratores para que o processo fosse considerado semi-contínuo. O extrator de 0,5 m³ foi o que apresentou melhor custo benefício. Tal processo também se mostrou economicamente viável e o custo da compra da pimenta foi o maior contribuinte do custo de manufatura.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Resíduo de Pimenta

O resíduo de pimenta utilizado nesse trabalho foi gentilmente doado pela empresa Sakura Nakaya Alimentos Ltda. (Ouvidor, GO), sendo composto basicamente de cascas e sementes. Esse resíduo foi gerado após pasteurização e despolpamento para produção de molho de pimenta. A pimenta é da espécie *Capsicum annuum* variedade jalapenho.

3.1.2 Reagentes

Para as extrações supercríticas foram utilizados dióxido de carbono (White Martins, 99% de pureza) e etanol (Neon, 95%). Para as extrações Soxhlet foram utilizados etanol (Neon, 95%), acetona (Qhemis, 99,5%) e hexano (Qhemis, 98,5%).

Na análise de ácidos graxos foram utilizados heptano (Synth, 99,0%) e solução de hidróxido de potássio (Dinâmica, 85%) em metanol (Isofar, 99,8%). Os gases utilizados no cromatógrafo foram hidrogênio (White Martins, 99,95%), ar comprimido, hélio (White Martins, 99%) e argônio (White Martins, 99,998%).

Para analisar fenólicos foram utilizados o reagente de Folin-Ciocalteu (Dinâmica) e carbonato de sódio anidro (Êxodo, 99,5%). Nitrito de sódio (Dinâmica, 97%), hidróxido de sódio (Êxodo, 99%) e cloreto de alumínio (Dinâmica, 99%) foram utilizados na análise de flavonoides.

Na análise de carotenoides, hexano (Qhemis, 98,5%) e acetona (Qhemis, 99,5%) foram utilizados e na análise de atividade antioxidante utilizou-se radical DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil) da Sigma-Aldrich e etanol (Neon, 95%).

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Caracterização do resíduo

3.2.1.1 Umidade

A qualidade e a estabilidade de alimentos que passaram por processos de secagem dependem dos fatores umidade e atividade de água. A umidade é a medida da quantidade de água presente em um material (ACHATA et al., 2015). Ela é geralmente determinada através de processos de secagem que podem ser realizados por estufas, pelo sol, através de microondas (ARSLAN; ÖZCAN, 2011), entre outras.

A umidade do resíduo foi determinada baseada no trabalho de Chen e Martynenko (2018). Uma quantidade de resíduo de pimenta foi pesada em cadinho de porcelana em balança Shimadzu ATX224 (precisão 0,0001 g) e o conjunto foi colocado em estufa (Marconi, MA033) à 105 °C. Após decorridas 24 horas, o conjunto foi transferido para um dessecador até atingir a temperatura ambiente e foi pesado novamente. A umidade foi calculada através da diferença entre a massa inicial e final de pimenta.

3.2.1.2 Teor de cinzas

O método de determinação do teor de cinzas foi baseado na ASTM E1755-01, em triplicata. Uma massa de aproximadamente 0,85 g de resíduo seco a 105 °C por 24 horas foi pesada em cadinho de porcelana. O conjunto foi colocado na mufla (Fornitec) a qual foi aquecida a partir da temperatura ambiente até 250 °C a uma taxa de 10 °C.min⁻¹. A temperatura foi mantida em 250 °C por 30 minutos e seguiu-se o aquecimento a 10 °C.min⁻¹ até 575 °C. A mufla foi mantida a 575 °C durante 4 horas. Após decorridas as 4 horas, o conjunto foi colocado em dessecador até atingir temperatura ambiente e foi pesado novamente. O teor de cinzas foi obtido através da comparação entre a massa de matéria presente no cadinho antes e após o procedimento.

3.2.1.3 Densidade real

A densidade real é a razão entre a massa e o volume ocupado por essa massa. No entanto, no cálculo da densidade real, o volume gerado por poros e espaços vazios devem ser subtraídos do volume total. Os picnômetros à gás, em especial os que utilizam gás hélio, são bastante usados

para esse tipo de medida, uma vez que o gás hélio é inerte e consegue penetrar até em poros estreitos, devido ao seu tamanho pequeno (LOWELL et al., 2004). É de interesse medir a densidade real em processos de extração supercrítica, pois, de posse da densidade real do sólido, é possível calcular os espaços vazios em um leito.

A densidade real da amostra foi determinada utilizando um picnômetro a hélio (Micromeritics, modelo AccuPyc 1330). Primeiramente o resíduo foi seco à 105 °C durante 24 horas para a completa eliminação da água e foi mantido em dessecador até atingir temperatura ambiente e ser analisado. Posteriormente, um cadinho de metal de 3,5 cm³, próprio do equipamento, foi tarado na balança e a amostra foi adicionada até completar aproximadamente três quartos (3/4) do volume do cadinho. Pesou-se então o conjunto cadinho e amostra e obteve-se a massa de amostra. O conjunto foi colocado no picnômetro a hélio e os dados de volume do cadinho e massa da amostra foram informados ao equipamento. O equipamento então acrescenta o gás hélio de forma a preencher todo o espaço vazio do cadinho e calcula a densidade através da comparação da variação da pressão de hélio na câmara da amostra e a de uma câmara de volume calibrado. Esse equipamento faz 5 leituras consecutivas de densidade e no final da análise informa a densidade e o desvio padrão.

3.2.1.4 Secagem

A secagem do resíduo para as extrações foi realizada à 70 °C baseado no procedimento apresentado por Arslan e Özcan (2011). Os autores mostraram que para a preservação dos compostos bioativos é preferível o emprego de maiores temperaturas do que maiores tempos de secagem. Assim, a curva de secagem do resíduo foi realizada a 70 °C e definiu-se um tempo de secagem de 3 horas.

3.2.1.5 Densidade *bulk*

A densidade *bulk* é importante na especificação do tamanho de equipamentos de processo (AKSELI et al., 2019; MARTINEZ, 2007) e na logística e armazenamento de materiais (EISENBIES et al., 2019). Além disso, a densidade bulk pode ser um parâmetro importante de modelos matemáticos da cinética de extração como o modelo de Sovová (SANTOS et al., 2015).

Eisenbies e colaboradores (2019) fizeram um estudo sobre diferentes métodos para a determinação da densidade *bulk*. Segundo os autores, todas as técnicas de medida utilizam

basicamente um recipiente de volume conhecido que é preenchido com o material de interesse. Esse conjunto é batido em uma superfície por um número pré-estabelecido de vezes para realizar o empacotamento e a massa do material de interesse é medida. A densidade *bulk* é então calculada pela razão entre a massa do material e o volume do recipiente. Outra forma de se determinar a densidade *bulk* foi descrita por Askeli e colaboradores (2019). Nesse caso, são utilizados equipamentos para fazer as batidas de uma proveta contra uma superfície plana, as quais são realizadas até que a diferença entre os volumes medidos seja inferior a 2%.

A determinação da densidade *bulk* foi adaptada dos métodos descritos anteriormente. Uma proveta graduada de 50 mL, de massa conhecida, teve parte de seu volume preenchido com resíduo. Bateu-se a proveta contra uma superfície plana até que o volume de pimenta dentro da proveta se tornasse constante. O volume ocupado pela pimenta foi anotado, assim como a massa da proveta com a pimenta. A pimenta foi retirada e água destilada foi adicionada de forma que ela ocupasse o mesmo volume ocupado pela pimenta. A proveta com a água foi pesada e a temperatura da água foi medida. Tendo a temperatura da água foi possível consultar sua densidade e dividindo a massa de água pela sua densidade obteve-se o volume real ocupado. Com a massa de pimenta e o volume ocupado por ela, foi possível calcular a densidade *bulk* através da divisão entre essas duas grandezas.

3.2.1.6 Atividade de água

A atividade de água (a_w) é um parâmetro importante no controle do crescimento microbiano em alimentos, sendo definida como a relação entre a pressão de vapor da água contida no alimento e a pressão de vapor da água saturada na mesma temperatura (JIN; TANG; SABLANI, 2019). Esse parâmetro indica a quantidade de água disponível para reagir com outras moléculas, ou seja, a água que pode ser utilizada em reações de deterioração e crescimento microbiano (ACHATA et al., 2015). Uma das formas de se medir a_w é através de equipamentos baseados em células eletrolíticas nos quais a umidade gera uma variação na resistência elétrica do eletrodo, como o equipamento Novasina LabSwift- a_w (precisão de $\pm 0,01a_w$) utilizado neste trabalho. As amostras, em triplicata, antes e após a secagem, foram colocadas em recipientes adequados para a leitura e posicionadas (uma de cada vez) no equipamento, o qual fez a determinação de atividade de água.

3.2.1.7 Análise granulométrica

Em testes iniciais, a extração supercrítica foi realizada com o resíduo de pimenta seco não triturado e após passar por processo de trituração em liquidificador de uso doméstico (Walita). Com esse procedimento buscou-se identificar a influência do processo de trituração no rendimento da extração. Posteriormente, tanto o resíduo não triturado quanto o triturado passaram por classificação granulométrica utilizando peneiras de 7, 9, 10, 16, 32 e 65 mesh da marca Bertel. A mesma granulometria (triturada) utilizada para esses testes foi utilizada para a extração Soxhlet.

A fim de avaliar a influência do tamanho de partícula na extração supercrítica, as partículas foram trituradas e classificadas em intervalos de 10 a 16 (1,7 a 1,0 mm), 16 a 32 (1 a 0,5 mm) e 32 a 65 mesh (0,5 a 0,212 mm). Após os testes com esses tamanhos de partículas e devido à dificuldade de se triturar as cascas foi definido o intervalo entre 25 e 65 mesh (0,710 e 0,212 mm) para os demais experimentos.

O diâmetro médio de partícula foi calculado através da Equação 3, conforme citado por de Aguiar e colaboradores (2013). Na Equação 3, d_s é o diâmetro médio, i é um contador, m_i é a massa retida na peneira i , d_i é o diâmetro da peneira i , d_{i+1} é o diâmetro da peneira acima da peneira i .

$$d_s = \log_{10}^{-1} \left[\frac{\sum_{i=1}^n (m_i (\log_{10}(d_i \cdot d_{i+1}))^{0,5})}{\sum_{i=1}^n m_i} \right] \quad \text{Equação 3}$$

3.2.1.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras secas antes e após a extração supercrítica foram analisadas através de MEV, a fim de verificar mudanças na estrutura das partículas. As amostras passaram por processo de metalização com ouro no equipamento LEICA EM SCD050 e, posteriormente, foram analisadas através do equipamento Zeiss EVO MA10 operando em alto vácuo (menor que $1,3 \cdot 10^{-4}$ mbar), utilizando 5,0 kV de energia (EHT) e magnificação de 900x. Tal equipamento conta com detectores de elétrons secundários (SE), elétrons retroespalhados (BSD) e um detector de espectroscopia de energia dispersiva por Raios-X (EDS) (Oxford modelo 51-ADD0048).

3.2.2 Processos extrativos

3.2.2.1 Extração Soxhlet

A extração Soxhlet foi executada utilizando os solventes hexano, acetona e etanol devido à diferença das polaridades desses solventes. O etanol é um solvente polar prótico com constante dielétrica 30, a acetona é polar afótica (19,5 de constante dielétrica) e o hexano apolar (1,88 de constante dielétrica).

Uma amostra de 10 g com granulometria entre 10 e 65 mesh foi acondicionada em papel filtro o qual foi dobrado e costurado a fim de evitar perdas. O papel filtro com a amostra foi colocado no aparato Soxhlet. Um balão de vidro de 250 mL foi preenchido com o solvente de interesse, após ter sido previamente seco em estufa a 105 °C por 1 hora, resfriado em dessecador e pesado. A temperatura da manta de aquecimento (Fisatom) foi ajustada para as temperaturas de ebulição do solvente de interesse (hexano – 68 °C, etanol – 80 °C, acetona – 56 °C) o qual foi mantido em refluxo por aproximadamente 3 horas, sendo que o tempo necessário para o esgotamento no extrator supercrítico é de aproximadamente 2 horas e 40 min (quando 10 g de resíduo com granulometria entre 16 e 65 mesh são utilizados). O banho de resfriamento do condensador foi ajustado para 15 °C para garantir o retorno do solvente a fase líquida.

Ao fim do processo de extração o solvente foi evaporado através de rotoevaporador (IKA, RV10) na rotação de 140 rpm e o material remanescente foi colocado em estufa a 50 °C até peso constante.

3.2.2.2 Extração Supercrítica

A extração supercrítica foi realizada na unidade esquematizada Figura 6. A unidade é composta de um cilindro de dióxido de carbono; uma bomba do tipo seringa (Teledyne Isco 500D); dois banhos termostatizados, um (Tecnal, TE-184) para resfriamento do CO₂ na bomba e outro (Ethik, 521/D) para controle da temperatura do extrator; um extrator encamisado de 53 mL (1,98 cm x 20,5 cm) e um controlador de temperatura para evitar congelamento devido a expansão do CO₂ na saída.

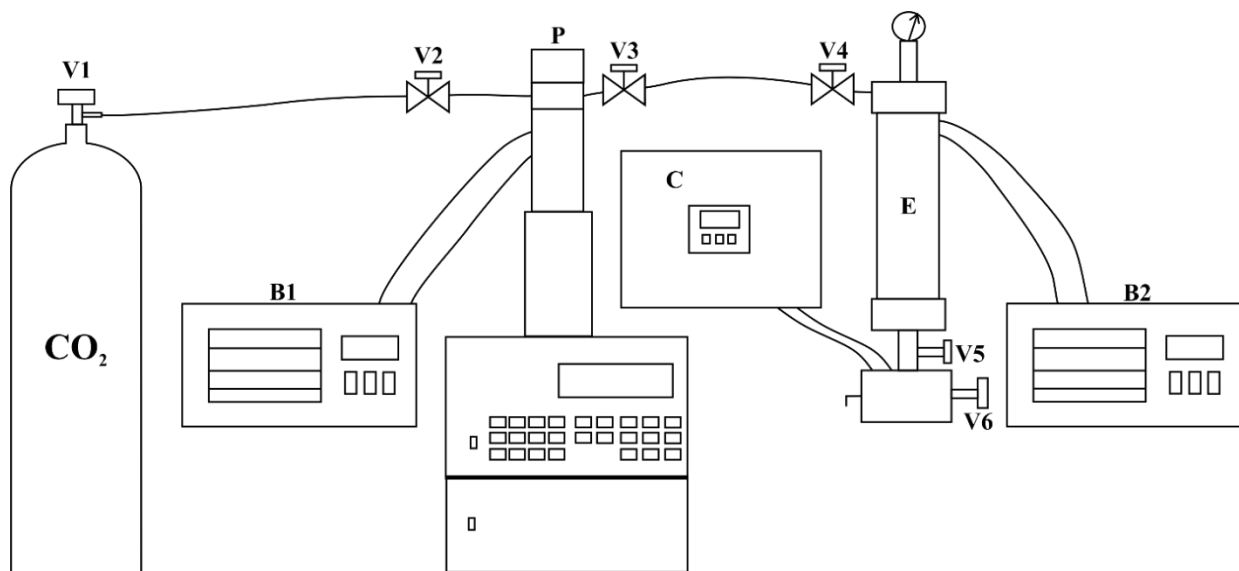


Figura 6 – Unidade de extração supercrítica em que está apresentado o cilindro de CO₂, os banhos termostatzados (B1 – resfriamento da bomba, B2 – controle de temperatura do extrator), a bomba (P), o controlador de temperatura da saída do extrator (C), o extrator (E) e as válvulas (V1 a V6) (Autoria própria, 2020).

O leito do extrator foi preenchido por 20 g de resíduo de pimenta e, aproximadamente, 28 g de esferas de vidro (3 mm de diâmetro), conforme esquematizado na Figura 7. Tal montagem foi escolhida para melhorar a distribuição do CO₂ pelo leito (ALVAREZ, 2019; ROSTAGNO; PRADO, 2013).

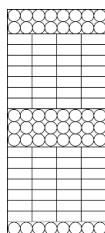


Figura 7 – Esquema do leito do extrator em que as circunferências e os retângulos simbolizam as esferas de vidro e o resíduo, respectivamente.

A extração supercrítica foi realizada seguindo os seguintes passos:

- 1) O banho de resfriamento da bomba (B1) era ligado e o tempo necessário para que ele atingisse 5 °C era aguardado a fim de evitar que o CO₂ se tornasse gasoso.

- 2) As válvulas V1 e V2 eram abertas e a bomba (P) era então preenchida com CO₂.
- 3) Um tempo de 20 minutos após o preenchimento da bomba era contabilizado a fim de garantir a acomodação do CO₂ dentro da bomba.
- 4) O banho de controle de temperatura do extrator (B2) era ligado de acordo com a temperatura de interesse de cada experimento.
- 5) O leito do extrator (E) era preenchido conforme Figura 7, o extrator era fechado e a tubulação do CO₂ era conectada.
- 6) O controlador de temperatura na saída do extrator (C) era configurado para 90 °C a fim de evitar congelamento devido ao efeito Joule-Thompson.
- 7) Após decorridos 20 minutos, as válvulas V1 e V2 eram fechadas e as válvulas V3 e V4 eram abertas e o CO₂ era alimentado no extrator.
- 8) A bomba e o extrator eram pressurizados ao mesmo tempo até o valor pressão desejado e então um tempo de 30 minutos (tempo de extração estática) era contabilizado a fim de evitar gradientes de pressão e temperatura dentro do extrator.
- 9) Decorridos os 30 minutos, as válvulas V5 e V6 eram então abertas de forma a atingir a vazão de solvente de 3 g.min⁻¹ a qual foi mantida constante em todas as extrações.
- 10) A cada 5 minutos as válvulas V5 e V6 eram fechadas e eram anotadas a massa de extrato acumulada e a quantidade de CO₂ gasta.

Todas as extrações foram realizadas até que a massa de extrato acumulada se tornasse constante (dentro do erro da medida da balança). Os extratos foram acondicionados em frascos de vidro âmbar em congelador de geladeira doméstica (Consul).

As variáveis de operação das extrações supercríticas estão descritas na Tabela 1. A princípio foi determinado um planejamento 2^K a fim de avaliar a influência dos parâmetros temperatura e pressão no rendimento dos extratos. Posteriormente, utilizou-se etanol como cossolvente a fim de identificar as mudanças nos rendimentos e na composição dos extratos. Todas as extrações foram realizadas em duplicata. Escolheu-se as temperaturas de 40 e 60 °C para prevenir a degradação de compostos termossensíveis. A escolha da pressão foi baseada no trabalho de Kwon et al. (2011). Esses autores estudaram a solubilidade do óleo de pimenta vermelha (*Capsicum annuum*) no dióxido de carbono supercrítico em pressões entre 100 e 350 bar. Eles observaram que a solubilidade aumentava com o aumento da pressão. Como a bomba utilizada atinge no máximo a pressão de 258,6 bar, a máxima pressão utilizada foi de 250 bar. Ainda no

trabalho de Kwon e colaboradores (2011), é possível ver que pressões abaixo de 200 bar apresentam solubilidades bem pequenas se comparadas com as solubilidades de 200 bar ou mais, e, por isso, essa pressão foi escolhida como menor pressão de operação. O etanol foi escolhido como cossolvente por ser polar, não tóxico e renovável.

Tabela 1 – Parâmetros dos ensaios de extração supercrítica

Experimento	Temperatura	Pressão	Densidade CO ₂ ²	Cossolvente
1	40 °C	200 bar	839,81 kg.m ⁻³	-
2	40 °C	250 bar	879,49 kg.m ⁻³	-
3	60 °C	200 bar	723,68 kg.m ⁻³	-
4	60 °C	250 bar	786,55 kg.m ⁻³	-
5	40 °C	250 bar	879,49 kg.m ⁻³	Etanol

Para os testes empregando cossolvente, misturou-se 0,5 mL de cossolvente para cada 1 g de resíduo e a mistura foi transferida para o extrator. Tal proporção foi definida em teste preliminar baseado no método da umidade incipiente, ou seja, acrescentava-se cossolvente de tal forma que fosse suficiente apenas para molhar a amostra, sem excessos. O mesmo procedimento foi realizado por Alvarez e colaboradores (2019) para a extração supercrítica de resíduo de soja. As extrações com cossolvente foram realizadas até o tempo de esgotamento necessário para a condição de 40 °C e 250 bar sem cossolvente.

3.2.3 Caracterização dos extratos

3.2.3.1 Ácidos graxos

Primeiramente, foi realizada a derivatização da amostra conforme apresentado por Marinho e colaboradores (2019). Adicionou-se 2 mL de solução KOH/metanol (2 mol.L⁻¹) em 60 mg de extrato e agitou-se essa mistura em agitador vórtex (EduTec) por 5 minutos. Acrescentou-se 5 mL de heptano ocasionando a formação de duas fases. A fase superior foi injetada (1 µL) em cromatógrafo a gás (Shimadzu, modelo 2014) com detector FID e coluna RTX-Wax (Restek, 0.32

² Os dados de densidade do CO₂ foram consultados em <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>

mm i.d. x 30 m, espessura do filme de 0.25 μm). O *split* usado foi 1:80. A temperatura inicial do forno foi de 120 °C e aumentada para 180 °C a uma taxa de aquecimento de 15 °C.min⁻¹ e então aumentada para 210 °C a uma taxa de 5 °C/min. A vazão de Hélio foi de 3 mL.min⁻¹ (gás de arraste) e as temperatura do forno e do detector foram mantidas em 250 °C. Os picos obtidos foram comparados aos reagentes padrões quanto ao tempo de retenção. Foi utilizado heptadecanoato de metila como padrão para quantificação dos ácidos graxos. Essa quantificação foi feita através da comparação da área do heptadecanoato de metila injetado na concentração de 10,321 mg.mL⁻¹ e a área dos picos de ácidos graxos.

3.2.3.2 Fenólicos totais

A análise de fenólicos totais foi realizada em triplicata baseada na metodologia de Singleton e Rossi (1965) com algumas modificações. Soluções de 4 mg.mL⁻¹ de extrato foram preparadas em etanol para as análises. As soluções dos reagentes foram preparadas em água destilada. Uma quantia de 0,2 mL de solução do extrato foi pipetada, 2,5 mL de solução do reagente Folin-Ciocalteau (1:10) foi adicionada e essa mistura foi mantida a 50 °C por 5 minutos. Acrescentou-se então 2 mL de solução de Na₂CO₃ (75 g/L) e aguardou-se mais 5 minutos a 50 °C. A mistura foi então resfriada em água gelada e a leitura foi realizada em espectrofotômetro UV/VIS (Pró-análise, modelo V100). Ácido gálico foi utilizado como padrão e a curva de calibração foi determinada medindo a absorbância de soluções com diferentes concentrações do padrão no comprimento de onda de 622 nm. Os resultados são expressos em mg de ácido gálico equivalente/g de extrato.

3.2.3.3 Flavonoides totais

Para a análise de flavonoides, a mesma diluição do extrato utilizada na análise de fenólicos foi utilizada. O método foi adaptado de Zhishen, Mengcheng e Jianming (1999) e rotina foi utilizada como padrão. Pipetou-se 0,1 mL da solução do extrato, acrescentou-se 0,3 mL de NaNO₂ (5% em água destilada), após 5 minutos adicionou-se 0,6 mL de AlCl₃ (10% em água destilada) e no décimo primeiro minuto colocou-se 2 mL de NaOH (1M). As leituras foram realizadas no comprimento de onda de 450 nm em espectrofotômetro UV/VIS (Pró-análise, modelo V100), em triplicata e os resultados expressos em mg de rutina/g de extrato.

3.2.3.4 Carotenoides

A análise de β -caroteno e licopeno foi feita baseada no procedimento de Nagata e Yamashita (1992). Uma quantia de 10 mL de solução acetona:hexano (4:6) foi adicionada a 20 mg de extrato. A solução gerada após agitação manual foi lida em espectrofotômetro UV/VIS (Pró-análise, modelo V100) nos comprimentos de onda 453, 505, 645 e 663 nm e os valores de absorbâncias foram substituídos nas Equações 4 e 5. Os resultados obtidos pelas equações é expresso em mg/100 mL, os quais foram posteriormente convertidos para mg.g^{-1} de extrato e, a fim de comparar com a literatura, foram convertidos em mg.kg^{-1} de resíduo seco.

$$\beta - \text{caroteno} = 0,216A_{663} - 1,22A_{645} - 0,304A_{505} + 0,452A_{453} \quad \text{Equação 4}$$

$$\text{Licopeno} = -0,0458A_{663} + 0,204A_{645} + 0,372A_{505} - 0,0806A_{453} \quad \text{Equação 5}$$

3.2.3.5 Atividade antioxidante

A atividade antioxidante dos extratos foi medida baseada na técnica descrita pelo Comunicado Técnico 127 da Embrapa³. A mesma diluição utilizada em fenólicos e flavonoides foi utilizada para essa análise. Primeiramente, uma solução do radical DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil) foi preparada diluindo-se 2,4 mg de reagente DPPH em etanol gerando uma concentração de 0,06 mM. Posteriormente, preparou-se diferentes diluições do extrato e misturou-se 0,1 mL da solução do extrato e 3,9 mL da solução de DPPH 60 μM . Essa mistura foi deixada em repouso por 1 hora e absorbância foi lida à 518 nm (MENSOR et al., 2001) em espectrofotômetro UV/VIS (Pró-análise, model V100) utilizando etanol como branco.

O cálculo da concentração de extrato necessária para inibir em 50% o radical livre DPPH (IC_{50}) foi apresentado no trabalho de Duzzioni e colaboradores (2013). Primeiro calcula-se a porcentagem de DPPH remanescente nas misturas após decorrida uma hora (Equação 6). Em seguida, faz-se uma regressão linear entre a porcentagem de DPPH remanescente e a concentração dos extratos. Ressalta-se que o valor de concentração utilizado para gerar a curva é aquele correspondente a concentração final, após a adição da solução de DPPH. Substituindo o valor de

³ Disponível em http://www.cnpat.embrapa.br/cd/jss/acervo/Ct_127.pdf

50% na equação obtida por essa regressão, encontra-se o IC_{50} . Na Equação 6, $\%DPPH_{REM}$ é a porcentagem de DPPH remanescente, $[DPPH]_{t=1}$ é a absorbância das soluções de DPPH com as diluições dos extratos após decorrida uma hora e $[DPPH]_{t=0}$ é a absorbância da solução de DPPH sem adição de extratos.

$$\%DPPH_{REM} = \frac{[DPPH]_{t=1}}{[DPPH]_{t=0}} \quad \text{Equação 6}$$

Amostras com IC_{50} inferiores a $50 \mu\text{g.mL}^{-1}$ são consideradas “muito ativas”, já as com valores entre 50 e $100 \mu\text{g.mL}^{-1}$ são “moderadamente ativas”, entre 100 e $200 \mu\text{g.mL}^{-1}$ são “ligeiramente ativas” e acima de $200 \mu\text{g.mL}^{-1}$ são consideradas “inativas” (REYNERTSON; BASILE; KENNELLY, 2005).

3.2.4 Modelagem matemática da cinética de extração

A modelagem matemática das curvas globais de extração foi realizada utilizando-se quatro diferentes modelos: o modelo empírico de Esquível, Bernardo-Gil e King (1999), o modelo da difusão de Crank (1975), o modelo logístico de Martinez et al. (2003) e o modelo das *Splines* de Meireles (2008), adaptado por Santana et al. (2018).

O ajuste dos modelos empírico, difusivo e logístico às curvas foi realizado no *software* STATISTICA 7.0 através da estimação não linear de parâmetros utilizando o método de Levenberg-Marquardt para a minimização dos erros. O modelo de *splines* foi ajustado através do *software* Excel utilizando o algoritmo fornecido por Santana e colaboradores (2018).

3.2.4.1 Modelo empírico

Um modelo bastante simples e utilizado na literatura (GALVÃO et al., 2013; PAVLIĆ et al., 2017) é o modelo apresentado no trabalho de Esquível, Bernardo-Gil e King (1999). Trata-se de um modelo empírico representado pela Equação 7, em que $m(t)$ é a massa de extrato acumulada no tempo, m_0 é a massa total de soluto que pode ser extraída, t é o tempo e b é o parâmetro ajustável do modelo.

$$m(t) = m_0 \left(\frac{t}{t + b} \right) \quad \text{Equação 7}$$

Para o ajuste do modelo de Esquível et al. (1999), assim como foi apresentado pelos autores, m_0 foi considerado um parâmetro de ajuste do modelo já que não foi medido. Primeiramente, o m_0 foi ajustado para as diferentes condições de extração e posteriormente um valor médio foi assumido e os ajustes foram refeitos.

3.2.4.2 Modelo difusivo

O modelo de difusivo de Crank (1975) é apresentado na Equação 8. Nele considera-se que as partículas são esféricas e que apresentam uma concentração uniforme de soluto. Considera-se também que as partículas estão imersas em um fluido livre de soluto e que apenas o mecanismo de difusão ocorre durante o processo extrativo.

$$m(t) = m_0 \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(- \frac{n^2 \pi^2 D t}{r^2} \right) \quad \text{Equação 8}$$

Na Equação 8, $m(t)$ é massa de extrato acumulada com o passar do tempo; m_0 é a massa total de soluto que pode ser extraída; n é o contador do somatório; D é o coeficiente de difusividade; t é o tempo e r é o raio da esfera. Para o ajuste de tal modelo foram considerados como parâmetros de ajuste m_0 e D . O valor de r foi considerado como sendo o diâmetro médio da distribuição granulométrica (calculado pela Equação 3) dividido por 2.

3.2.4.3 Logístico

No modelo logístico proposto por Martínez e colaboradores (2003) supõe-se que a extração supercrítica é realizada em um leito cilíndrico e que o volume do extrator é completamente ocupado pelas fases sólida e a fluida, sendo que o solvente passa axialmente pelo leito. O balanço de massa da fase fluida é desconsiderado, por ser menos relevante no processo extrativo que a transferência de massa que ocorre na fase sólida. No balanço de massa da fase sólida, o modelo logístico é incorporado ao termo de transferência de massa interfacial. Após a integração do

balanço de massa, o rearranjo dos termos e a simplificação para pseudocomponente chega-se a Equação 9.

$$m(t) = \frac{m_0}{\exp(Ct_m)} \left[\frac{1 + \exp(Ct_m)}{1 + \exp[C(t_m - t)]} - 1 \right] \quad \text{Equação 9}$$

Na Equação 9, $m(t)$ é massa de extrato acumulada com o passar do tempo; m_0 é a massa total de soluto que pode ser extraída; C não tem significado físico, sendo apenas um parâmetro de ajuste; t_m é o tempo no qual ocorre a máxima taxa de extração e t é o tempo decorrido. Segundo os autores, o valor de m_0 pode ser obtido experimentalmente através de extrapolação da curva global de extração, pois o valor da massa extraída tende a um valor constante, ou então m_0 pode ser considerado um parâmetro de ajuste do modelo.

Para o ajuste do modelo logístico foi considerado C , t_m e m_0 como parâmetros de ajuste, ou seja, considerou-se que uma quantidade específica de extrato pode ser obtida para cada condição de extração.

3.2.4.4 Splines

Para o ajuste da *spline* descrita pela Equação 10, Santana e colaboradores (2018) propuseram um algoritmo alternativo utilizando o *software* MS Excel. Tal algoritmo busca o melhor ajuste de forma a encontrar o tempo em que o primeiro e o segundo períodos da extração terminam.

$$\frac{m_{EXT}}{m_{ALIM}} = b_0 + \left(b_1 * \frac{Q_{CO_2}}{m_{ALIM}} * t \right) + \left(b_2 * \frac{Q_{CO_2}}{m_{ALIM}} * AL_1 \right) + \left(b_3 * \frac{Q_{CO_2}}{m_{ALIM}} * AL_2 \right) \quad \text{Equação 10}$$

São necessários dados experimentais de massa de extrato acumulada com o tempo (m_{EXT}), massa de matriz alimentada no extrator (m_{ALIM}), vazão de CO_2 (Q_{CO_2}) e tempo (t). Os demais parâmetros são de ajuste, no entanto, alguns podem ter significado físico. b_0 e b_1 são, respectivamente, os coeficientes linear e angular do primeiro período de extração, sendo que b_1 está fisicamente relacionado à taxa de extração desse período (M_{CER}). b_2 e b_3 são os coeficientes angulares do segundo e terceiro período de extração (FER e DC). O $AL_1 = (t - t_{CER})$ e o $AL_2 = (t - t_{FER})$ são parâmetros de tempo associados ao algoritmo de busca fornecido pelos autores, os quais representam os tempos em que o primeiro e o segundo períodos de extração

terminam. Com os dados calculados por esse modelo também é possível a obtenção de Y_{CER} que corresponde à razão mássica de extrato na saída do extrator (g extrato/g de CO_2).

3.2.5 Análise Estatística

Para a análise estatística foram utilizados quadros de ANOVA baseados em planejamentos 2^k , fatorial 2x2 com 2 réplicas e *one-way*, a depender da necessidade. As análises estatísticas foram realizadas em *software* STATISTICA 7.1.

3.2.6 Análise Econômica

Para a realização do *scale-up* e da análise econômica, uma planta de extração supercrítica semelhante às encontradas na literatura (DE AGUIAR et al., 2018; ZABOT et al., 2015) foi proposta, conforme ilustrado pela Figura 8. O sistema é composto de:

- Alimentação de CO_2 ;
- Resfriador, para garantir que o dióxido de carbono esteja em estado líquido antes de entrar na bomba;
- Bomba, para pressurização do solvente;
- Aquecedor, para aquecimento do solvente até a temperatura de operação;
- Vaso extrator, onde o processo extrativo ocorre;
- *Flash*, para a separação do CO_2 e do extrato.

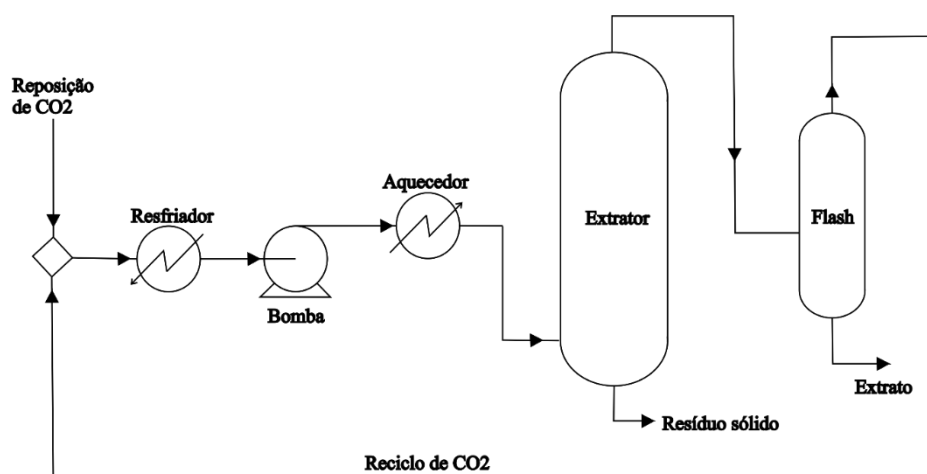


Figura 8 – Unidade de extração supercrítica proposta para as simulações de análise econômica (Autoria própria, 2020).

Para o cálculo do custo de manufatura (COM), faz-se necessária a estimativa do gasto com utilidades (fluidos de aquecimento e resfriamento e energia elétrica). Então, foram realizadas simulações do processo descrito na Figura 8 com o *software* UniSim Design®. Para os cálculos de parâmetros pelo UniSim Design® foram escolhidos os modelos de Peng e Robinson (1976) para fases gasosas e de UNIFAC para fases líquidas (FREDENSLUND; JONES; PRAUSNITZ, 1975). O modelo de Peng e Robinson foi escolhido por ser um modelo conhecido por combinar simplicidade e precisão para correlação e previsão de propriedades volumétricas de misturas supercríticas (DEL VALLE; DE LA FUENTE, 2006). A escolha do modelo UNIFAC se deu por este ser um modelo preditivo, suprimindo a falta de dados disponíveis para a modelagem (LEI et al., 2009).

Nas simulações realizadas, o CO₂ é alimentado à 50 bar e 25 °C. Ao passar pelo resfriador sua temperatura é reduzida para 5 °C. Posteriormente, ao passar pela bomba, o CO₂ tem sua pressão fixada nas pressões de interesse de cada operação (200 e 250 bar). Na sequência, o aquecedor aumenta a temperatura do dióxido carbono até a temperatura de operação do extrator (40 e 60 °C). As eficiências da bomba e dos trocadores de calor foram assumidas em 75%. A bomba simulada foi do tipo centrífuga. O resfriador e o aquecedor foram do tipo casco-tubo (*one-sided*).

Para que o software reconhecesse a entrada de resíduo dentro do sistema, uma corrente de alimentação de biomassa também foi criada. A demanda energética para seu aquecimento da condição ambiente até a temperatura de operação foi obtida pelo próprio vaso extrator.

O extrator foi simulado como sendo um *component splitter* visto que o *software* não apresenta um equipamento específico para esse tipo de operação. Através deste vaso, uma corrente de entrada pode ser separada em uma corrente de topo e uma corrente de fundo, tendo por base um coeficiente de partição selecionado. Então, no caso de um processo extrativo, o *splitter* funciona como um estágio ideal de separação na temperatura e pressão da corrente de entrada. Em um estágio ideal assume-se que as fases em contato atingem o equilíbrio prático (TADINI et al., 2016). Nas simulações realizadas, adotou-se valores experimentais de rendimento de extrato para definir a quantidade de extrato que saia na corrente de topo.

Os valores de rendimento de cada batelada dependem dos tempos de extração. A análise econômica foi feita para todas as condições de operação sem cossolvente. Foram estudados tempos de batelada até o fim do primeiro período de extração (t_{CER}), até o fim do segundo período de

extração (t_{FER}) e até um tempo correspondente à intersecção das retas que passam pelo primeiro e pelo último período de extração ($t_{CER.FER}$), conforme apresentado pela Figura 9. Como no último período extrativo longos tempos são necessários para a extração de pequenas quantidades de extrato, normalmente, não é considerado que a extração ocorra até o fim desse período. Segundo Albuquerque e Meireles (2012), entre 50 e 90% do extrato total é extraído no primeiro período de extração, sendo conhecido pela literatura que os tempos entre o primeiro e o segundo períodos extrativos são aqueles que apresentam melhor custo benefício (PRADO et al., 2009; ROSA; MEIRELES, 2005). Os valores de t_{CER} e t_{FER} foram arredondados do modelo de *splines* e o $t_{CER.FER}$ foi estimado através das curvas globais de extração.

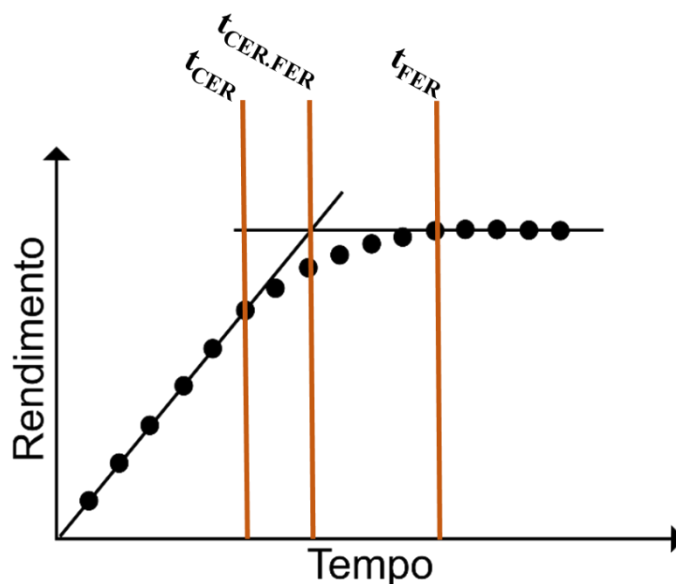


Figura 9 – Representação dos tempos de extração utilizados para a análise de viabilidade econômica do processo de extração supercrítica

O *flash* foi simulado como um *separator vessel* operando a pressão de 50 bar. Esse valor é o mesmo considerado para a corrente de reposição e de entrada de CO_2 para que os gastos de recompressão do dióxido de carbono sejam menores (ALBUQUERQUE; MEIRELES, 2012). O valor de 50 bar foi escolhido por ser próximo ao da pressão do cilindro de CO_2 (TAKEUCHI et al. 2008).

Devido à complexidade da biomassa, utilizou-se pseudocomponentes para sua representação. A parte da matriz não extraível foi considerada sólida durante todo o processo e foi modelada como sendo celulose. Segundo Salgado-Roman e colaboradores (2008), as células de

pimentas estão cercadas por uma matriz composta majoritariamente por celulose. Os parâmetros necessários para a modelagem da celulose foram consultados no trabalho de Wooley e Putsche (1996).

O ácido linoleico foi encontrado nos extratos como sendo predominante (análise de ácidos graxos) e, portanto, escolheu-se a trilinoleína (triglicerídeo do ácido linoleico) para modelar o extrato. Os dados para a trilinoleína foram consultados no trabalho de Petcu; Pleșu; Berbente (2016), sendo que seus parâmetros críticos e fator acêntrico foram estimados pelo modelo de Constantinou-Gani.

A matriz foi considerada como sendo composta por 15% de trilinoleína (baseado nos valores de rendimento das extrações), 5% de umidade e 80% de celulose. Portanto, em cada extração obtém-se no máximo a massa de extrato referente a 15% da massa de resíduo usada.

Para a análise econômica considerou-se que o tamanho de partícula e a densidade do leite eram as mesmas da escala laboratorial. Também foram mantidos os parâmetros de pressão, temperatura e a relação S/F (Equação 1) nas duas escalas, pois assume-se que o desempenho será o mesmo se esses dados forem mantidos (ROSA; MEIRELES, 2005; ROSTAGNO; PRADO, 2013). Os valores de temperatura e pressão estão relacionados ao gasto energético, consumo de utilidades (fluido de resfriamento, vapor de aquecimento e energia elétrica) e rendimento da extração.

No processo real, a extração supercrítica é um processo semi-batelada. Primeiramente, o extrator é preenchido com a matriz, o sistema é então aquecido e pressurizado e, posteriormente, o CO₂ passa pelo extrator de forma contínua levando consigo o soluto extraído. Ao fim do processo, o sistema deve ser despressurizado e a matriz não extraída deve ser retirada. O ciclo do CO₂, ou seja, os processos de refrigeração, pressurização, aquecimento, *flash* e reciclo, pode ser considerado contínuo se o número de extratores for suficiente para que sempre haja um extrator em operação.

Na análise realizada, adotou-se que o tempo de preparação do extrator (despressurizar, esvaziar, encher, aquecer e pressurizar) é de 60 minutos. De posse dos tempos de duração de cada extração, foi possível definir o número mínimo de extratores necessários para manter o ciclo de CO₂ contínuo e o número de bateladas realizadas anualmente, considerando 7920 horas de operação por ano. Na Tabela 2 estão apresentados os tempos de duração de cada batelada para as diferentes condições de pressão e temperatura, operando até t_{CER} , $t_{CER.FER}$ e t_{FER} . Também está

expresso a quantidade de extratores necessários para que sempre haja um em operação e o número de bateladas anuais.

Tabela 2 – Tempos de cada batelada, número de extratores necessários para que o ciclo de CO₂ seja contínuo e número de bateladas por ano.

		40 °C e 200 bar	40 °C e 250 bar	60 °C e 200 bar	60 °C e 250 bar
CER	Tempo [min]	40	30	70	30
	Extratores	3	3	2	3
	Bateladas/ano	11880	15840	6788	15840
CER.FER	Tempo [min]	80	60	125	70
	Extratores	2	2	2	2
	Bateladas/ano	5940	7920	3801	6788
FER	Tempo [min]	110	70	230	95
	Extratores	2	2	2	2
	Bateladas/ano	4320	6788	2066	5002

Para análise econômica, utilizou-se a Equação 2 (COM). Para o FCI foram consideradas unidades de extração supercrítica compostas por dois ou três extratores de 0,5 m³ a depender da necessidade (Tabela 2). O tamanho do extrator foi baseado no trabalho de de Aguiar e colaboradores (2018) que avaliaram o COM para diferentes tamanhos de extrator e mostraram que extratores maiores apresentam melhor custo benefício. O sistema completo com 3 extratores foi cotado no mercado chinês⁴ e o com 2 extratores teve seu valor consultado no trabalho de Albuquerque e Meireles (2012). O valor do segundo sistema foi atualizado pela Equação 11 através do índice de atualização de custos das instalações de engenharia química (CEPCIs – *Chemical Engineering Plant Cost Index*) de 2012 e 2016. Na Equação 11, C₂ é o custo dos equipamentos no ano de interesse; C₁ é o custo conhecido, CEPCI₂ é o valor do índice no ano de interesse e o CEPCI₁ é o valor do índice no ano de cotação do custo conhecido. A mão de obra foi contabilizada

⁴https://www.alibaba.com/product-detail/Wholesale-factory-price-supercritical-co2-extraction_60843471831.html?spm=a2700.7724857.normalList.7.11cc222ePo1iVX&s=p consultado em 28 de novembro de 2019

como sendo US\$6,00/hora para cada operador e a necessidade de três operadores por turno (ALBUQUERQUE; MEIRELES, 2012; ZABOT et al., 2015).

$$C_2 = C_1 \left(\frac{CEPCI_2}{CEPCI_1} \right) \quad \text{Equação 11}$$

Sabendo o valor da densidade *bulk* e o tamanho do extrator, foi possível encontrar a quantidade de resíduo a ser processado em cada extrator em cada batelada (AKSELI et al., 2019; ALBUQUERQUE; MEIRELES, 2012). Com o valor de S/F calculado através dos experimentos de bancada e o valor da quantidade de resíduo processada, calculou-se a quantidade de CO₂ gasta em cada processo. A quantidade de extrato produzida foi calculada utilizando a massa de resíduo processada e o rendimento de cada extração. Na simulação, foi admitido que o CO₂ é reciclado, mas que há uma perda de 2% (ALBUQUERQUE; MEIRELES, 2012; GALVÃO et al., 2013; ROSA; MEIRELES, 2005) a cada extração. A reposição desse CO₂ tem um custo de US\$ 2,5/kg (DE AGUIAR et al., 2018) e foi contabilizado no C_{RM} da Equação 2.

Através da simulação no UniSim Design® foi obtido o consumo de utilidades e de energia elétrica em kJ/h. Tais valores foram convertidos para GJ e kW, respectivamente, a fim de se calcular o custo de tais parâmetros. Tanto o custo do vapor saturado quanto o do fluido de refrigeração foram consultados no livro de Turton e colaboradores (2018), sendo contabilizados como US\$4,77/GJ e US\$8,49/GJ, respectivamente. A energia elétrica em indústrias brasileiras geralmente é fornecida pelo Mercado Livre⁵ e o valor utilizado foi de US\$0,075/kW.

O custo com o tratamento de resíduos foi considerado nulo, pois, além de não deixar resíduos de solventes, a matriz que resta não é tóxica e ainda pode ser usada em outros processos ou ainda ser compostada. Partindo do pressuposto de que a unidade de extração supercrítica será instalada juntamente com a empresa geradora do resíduo, o custo de compra e transporte do resíduo de pimenta foram considerados nulos. Por outro lado, esse resíduo passa por pré-tratamentos de secagem e trituração que possuem um custo de US\$30,00/ton (DE AGUIAR et al., 2018).

⁵ <https://www.mercadolivredeenergia.com.br/>

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização do resíduo

Através dos procedimentos descritos no Capítulo 3 foi possível determinar algumas das características do resíduo de pimenta. A umidade encontrada foi de $42,37 \pm 0,18\%$. Segundo Galvão et al. (2013), extrações supercríticas podem ser realizadas com matrizes contendo até 12% de umidade. A alta umidade faz com que seja necessário a secagem do resíduo antes do processo de extração supercrítica a fim de impedir uma competição entre a água e o solvente (CO_2) (DE MELO; SILVESTRE; SILVA, 2014; MARTINEZ, 2007).

O teor de cinzas encontrado foi de $18,24 \pm 0,00\%$. Esse valor é bastante superior ao apresentado por Emmanuel-Ikpeme, Henry e Okiri (2014) ($9,78 \pm 0,04\%$) para pimenta do gênero *Capsicum annuum*. No entanto, a variedade utilizada por eles não foi especificada (pode ser que uma variedade diferente da jalapenho tenha sido escolhida) e utilizou-se a pimenta inteira, o que pode justificar a diferença entre os teores de cinza. Nesse mesmo trabalho, Emmanuel-Ikpeme, Henry e Okiri (2014) estudaram o teor de cinzas para pimentas dos gêneros *Capsicum genus* e *Capsicum frutescens* obtendo valores de $10,78 \pm 0,04\%$ e $16,77 \pm 0,04\%$, respectivamente, o que mostra uma variação considerável entre o teor de cinzas de diferentes tipos de pimenta.

A densidade real da amostra foi determinada pelo picnômetro a hélio como sendo 1327 kg.m^{-3} , com desvio padrão de 0,0042. Tal valor é próximo ao obtido por de Aguiar e colaboradores (2013) que apresentaram 1250 kg.m^{-3} para a densidade real de pimenta malagueta seca em estufa (a pimenta inteira foi utilizada). Para a densidade *bulk* foi encontrado o valor de $431 \pm 2 \text{ kg.m}^{-3}$ para partículas de 0,48 mm. Azabou e colaboradores (2017) reportaram uma densidade *bulk* de 260 kg.m^{-3} para sementes de *Capsicum annuum* trituradas de forma a apresentarem tamanhos inferiores a 0,8 mm. O fato de o resíduo utilizado por este trabalho ser composto de cascas e sementes e o resíduo utilizado por Azabou e colaboradores (2017) ser composto apenas de sementes e a diferença entre os tamanhos de partículas utilizados justificam a grande diferença nos valores de densidade *bulk*. A obtenção de um valor de densidade real maior que a *bulk* é esperado pois, para um mesmo valor de massa, o volume contabilizado na densidade *bulk* é maior que na densidade real por considerar os espaços vazios entre as partículas e porosidade

do material, conseqüentemente a razão entre as grandezas massa e volume fica menor (EISENBIES et al., 2019; LOWELL et al., 2004).

A atividade de água foi de $0,833 \pm 0,003$ para a amostra antes do processo de secagem e $0,482 \pm 0,007$ para a amostra seca a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3 horas. Segundo Achata e colaboradores (2015), o desenvolvimento microbiano é prevenido quando a atividade de água apresenta valores inferiores a 0,6. Assim, pode-se dizer que as amostras secas apresentaram um teor de umidade suficientemente baixo para prevenir o desenvolvimento de microrganismos.

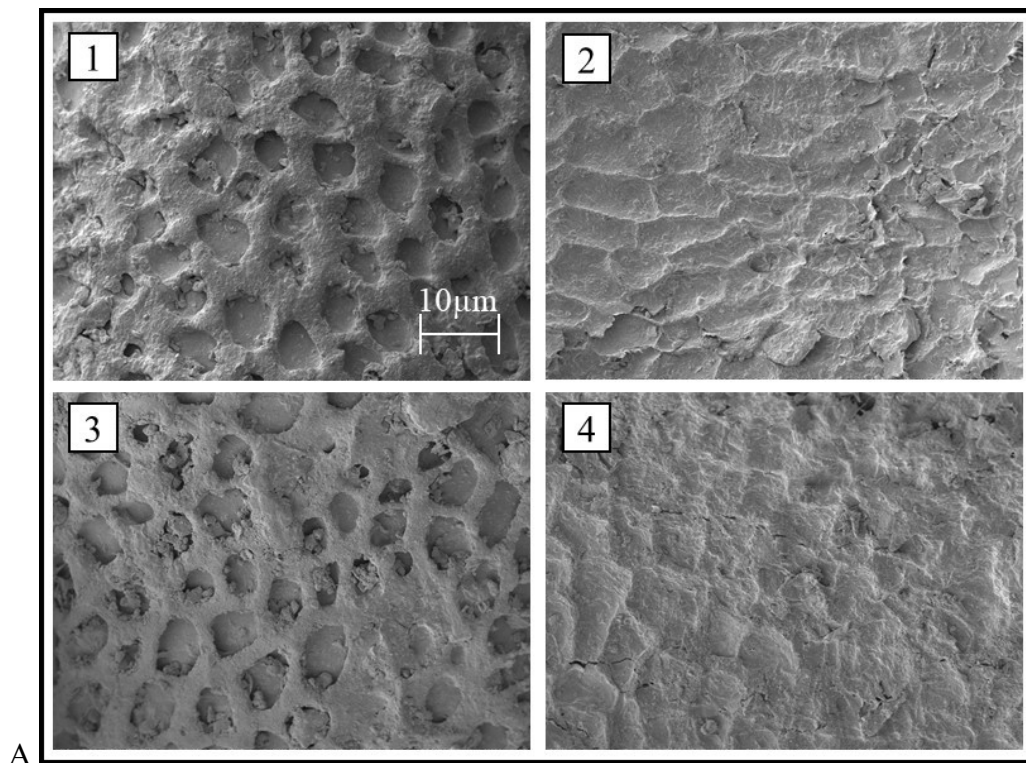


Figura 10 apresenta as imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em que 1 e 2 são a casca e a semente antes da extração e 3 e 4 são a casca e a semente, respectivamente, após o processo extrativo. Comparando as imagens, não foram identificadas mudanças superficiais visíveis antes e após o procedimento de extração.

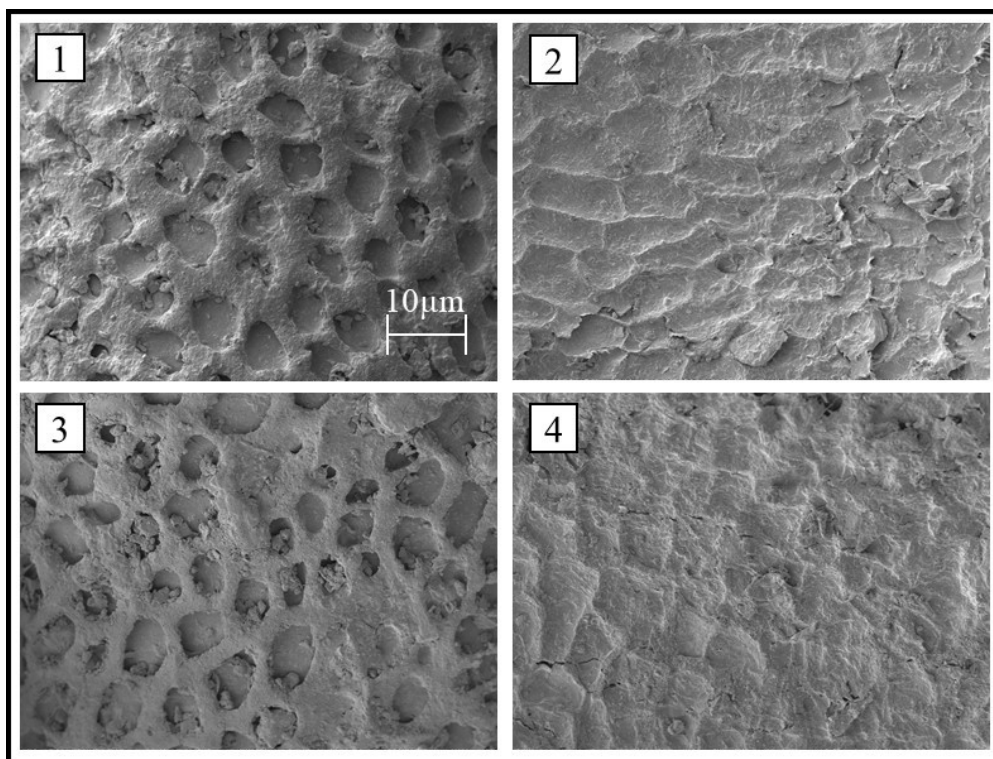


Figura 10 – MEV do resíduo de pimenta antes e depois da extração

4.2 Análise granulométrica

O resíduo de pimenta classificado antes do processo de trituração apresentou granulometria entre 7 (2,8 mm) e 65 mesh (0,212 mm), sendo que 57% das partículas ficaram retidas pela peneira de 10 mesh (1,7 mm). As partículas utilizadas nos testes para identificar a influência do processo de trituração no rendimento da extração e nos experimentos de Soxhlet apresentaram granulometria entre 10 e 65 mesh sendo que 46,95% das partículas ficaram retidas na peneira de 16 mesh (1 mm), 40,45% na peneira de 32 mesh (0,5 mm) e 12,60% na de 65 mesh (0,212 mm). O rendimento da extração supercrítica utilizando a pimenta sem triturar e após trituração teve um aumento de 2% no rendimento. Isso ocorre porque células intactas apresentam maiores resistências à transferência de massa (REVERCHON; KAZIUNAS; MARRONE, 2000).

Nos experimentos seguintes foram testados os intervalos de partículas de 10 a 16, 16 a 32 e 32 a 65 mesh separadamente. Os experimentos foram realizados a 40 °C e 250 bar. O rendimento obtido para cada tamanho de partícula é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Rendimento dos experimentos de extração supercrítica para diferentes tamanhos de partículas

Tamanho de partícula (mesh)	Rendimento (%)
10 a 16	3,87
16 a 32	7,48
32 a 65	10,98

Analisando a Tabela 3, percebe-se que a diminuição do tamanho de partícula aumentou o rendimento da extração. Esse era um resultado esperado pois partículas mais trituradas apresentam paredes celulares mais degradadas. Assim, uma maior quantidade de soluto se torna de fácil acesso ao solvente, favorecendo o mecanismo de convecção. Em partículas de maior tamanho, a extração tende a ser controlada pelo mecanismo de difusão, que é mais lento que o de convecção (DEL VALLE; UQUICHE, 2002). Além disso, o contato entre soluto e solvente também é favorecido pelas maiores superfícies apresentadas por menores tamanhos de partículas. Na extração supercrítica de *Capsicum frutescens* realizada por Silva e Martínez (2014), foi observado o mesmo comportamento.

A variação no rendimento também pode ser explicada pela diferença na composição das partes retidas nas peneiras. Del Valle e Uquiche (2002) observaram que partículas de sementes de rosa mosqueta retidas em peneiras de maior abertura eram geralmente mais rígidas e desprovidas de óleo, ao contrário de partículas menores que se apresentaram mais frágeis e com maior concentração de óleo.

4.3 Extração Soxhlet

A Tabela 4 apresenta os rendimentos obtidos na extração Soxhlet para os diferentes solventes utilizados. O maior rendimento obtido pelo uso do etanol pode significar uma maior presença de compostos polares no resíduo. Por outro lado, o fato da temperatura de ebulição do etanol ser superior às dos demais solventes pode ter contribuído com a transferência de massa do soluto melhorando o rendimento da extração. A influência do tipo de solvente no rendimento da extração foi estatisticamente significativa quando analisado através um quadro de ANOVA (Apêndice A) seguindo um planejamento *one-way* ($p < 0,05$). Ressalta-se que a mudança do

solvente está relacionada com diferentes propriedades físicas e químicas do solvente e com a temperatura de operação do processo.

Tabela 4 – Rendimentos das extrações Soxhlet

Solvente	Temperatura (°C)	Rendimento total (%)	Desvio padrão
Etanol	78	15,5	0,5
Acetona	56	9,2	0,1
Hexano	68	8,45	0,35

Os rendimentos obtidos pela extração supercrítica para o mesmo tamanho de partícula foram de 4,55% para a condição de 40 °C e 150 bar e 7,40% para a condição de 60 °C e 250 bar. A extração supercrítica obteve rendimentos mais próximos daqueles obtidos pelo hexano, provavelmente devido a apolaridade tanto o CO₂ quanto o hexano. Tal fato é de interesse, visto que os extratos obtidos por extração supercrítica não apresentam resíduo de solvente e se mostram de melhor qualidade. Outra vantagem de extratos de pimenta obtidos por tecnologia supercrítica é que, segundo Chouaibi e colaboradores (2019), eles são menos suscetíveis à oxidação que os extratos obtidos por tecnologia Soxhlet.

Sandoval-Castro e colaboradores (2017) fizeram a extração de resíduo desengordurado de pimenta jalapenho pasteurizada utilizando etanol e tecnologia sônica. Apesar das condições operacionais da extração e de pré-tratamento das amostras terem sido diferentes, os autores obtiveram um rendimento (12,48%) da mesma ordem de grandeza do encontrado neste trabalho para a extração utilizando etanol e aparato Soxhlet.

4.4 Extração Supercrítica

Na Tabela 5 são apresentados a média e o desvio percentual dos rendimentos obtidos pelas duplicatas para as extrações supercríticas. Observa-se que os rendimentos das extrações sem cossolvente foram bastante próximos dentro da faixa de condições utilizadas. Através do *software* STATISTICA 7.0 a influência dos parâmetros temperatura e pressão no rendimento final da extração foi avaliada. Foi realizado um planejamento 2^k, utilizando a média do rendimento das duplicatas (sem cossolvente) e verificou-se que nenhum dos parâmetros foi estatisticamente

significante para $p < 0,05$ (Quadro de ANOVA no Apêndice A). As duplicatas das extrações sem cossolvente também foram analisadas separadamente por um planejamento fatorial 2x2 com 2 réplicas e, nesse caso, a temperatura se mostrou estatisticamente significativa no rendimento da extração para $p < 0,05$ (Apêndice A).

Tabela 5 – Rendimento dos experimentos de extração supercrítica

Experimento	Temperatura	Pressão	Cossolvente	Rendimento (%)	Desvio (%)
1	40 °C	200 bar	-	9,38	0,17
2	40 °C	250 bar	-	9,41	0,32
3	60 °C	200 bar	-	9,60	1,17
4	60 °C	250 bar	-	9,68	0,88
5	40 °C	250 bar	Etanol	10,08	0,97

A adição de etanol como cossolvente foi estatisticamente significativo ($p < 0,05$) no aumento do rendimento das extrações (Apêndice A). Como o etanol é um solvente polar, ao contrário do CO₂ que é apolar, ele provavelmente fez a solubilização de compostos que não haviam sido solubilizados pelo CO₂. O mesmo comportamento foi observado por Marinho e colaboradores (2019) na extração de óleo de gérmen de milho.

Os rendimentos das extrações supercríticas sem cossolvente foram inferiores aos obtidos por de Aguiar e colaboradores (2013) que obtiveram rendimento de 13,6 e 12,5% para a extração de pimenta malagueta à 250 bar e 40 e 60 °C, respectivamente. A diferença entre as pimentas e o fato de de Aguiar e colabores (2013) terem utilizado a pimenta inteira podem justificar essa diferença.

Observando a Figura 11, que mostra as duplicatas da extração com condições operacionais de 40 °C e 250 bar, percebe-se que a extração supercrítica de resíduo de pimenta realizada na unidade descrita pela Figura 6 é reprodutível.

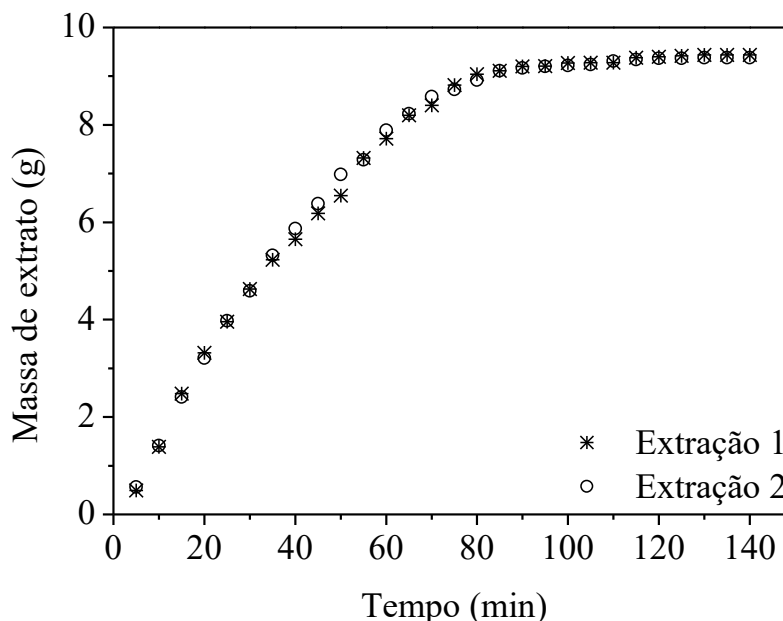


Figura 11 – Reprodutibilidade da extração.

A Figura 12 apresenta as curvas globais de extração (média das duplicatas) para as diferentes condições de temperatura e pressão, sem cossolvente. É possível observar que, por mais que o rendimento final seja muito próximo, a cinética de extração não é a mesma para diferentes condições operacionais estudadas. A extração mais longa foi a de 60 °C e 200 bar, essa é a condição em que o CO₂ apresenta a menor densidade e consequentemente o menor poder de solvatação. Na condição de 40 °C e 250 bar, na qual o CO₂ apresenta maior densidade, a curva de extração é mais vertical com relação as demais, ou seja, considerando-se um mesmo tempo, uma maior quantidade de extrato é obtida nessa condição. Por outro lado, mesmo a densidade do CO₂ a 40 °C e 200 bar sendo maior que a 60 °C e 250 bar, o rendimento é um pouco maior nesse segundo caso. É possível que a temperatura mais elevada tenha favorecido um aumento da pressão de vapor do soluto, facilitando sua extração.

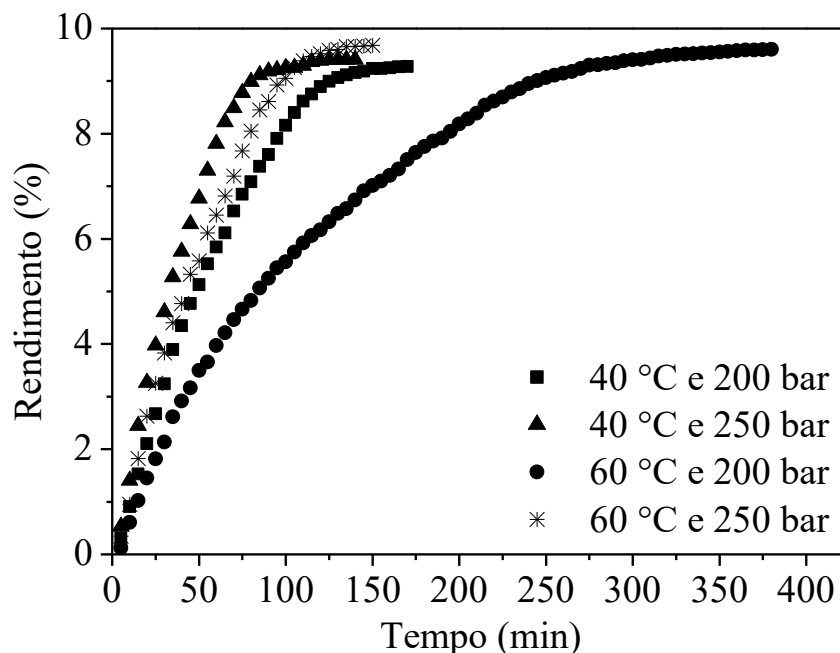


Figura 12 – Média das duplicatas das curvas globais de extração

4.5 Caracterização dos extratos

Os extratos foram caracterizados conforme os métodos descritos em 3.2.

4.5.1 Fenólicos totais

A Tabela 6 apresenta a quantidade de fenólicos totais em cada condição de extração (valores médios e desvios percentual das duplicatas). Os valores estão em mg de ácido gálico equivalente por g de extrato. Observa-se que tanto o aumento de temperatura quanto o de pressão na extração supercrítica sem cossolvente parecem favorecer a obtenção de compostos fenólicos. No entanto, quando esses rendimentos são analisados por um planejamento fatorial 2x2 com 2 réplicas, apenas a temperatura é estatisticamente significativa ($p < 0,05$) (Apêndice A). Quanto à extração Soxhlet, percebe-se que o uso de solventes mais polares favoreceu a extração de compostos fenólicos. Nota-se também que a extração com hexano teve rendimento próximo aos obtidos pelas extrações supercríticas, provavelmente pelo fato de tanto o hexano quanto o dióxido de carbono serem solventes apolares. A adição de etanol à extração supercrítica na condição de 40 °C e 250 bar parece ter favorecido o rendimento da extração de fenólicos. Entretanto, quando

analisado pelo quadro de ANOVA (Apêndice A), seguindo um planejamento *one-way*, a adição de cossolvente não foi estatisticamente significativa ($p < 0,05$).

Tabela 6 – Fenólicos totais nos extratos para as diferentes condições de extração

Condição	Fenólicos	
	Média (mg.g ⁻¹ de extrato)	Desvio (%)
40 °C e 200 bar	12,30	7,74
40 °C e 250 bar	14,28	0,13
60 °C e 200 bar	15,89	6,15
60 °C e 250 bar	16,73	1,71
40 °C, 250 bar e etanol	15,66	5,90
Soxhlet etanol	23,62	2,80
Soxhlet acetona	23,94	3,18
Soxhlet hexano	17,18	7,27

Com relação à quantidade de fenólicos no resíduo, obteve-se 383 mg de ácido gálico equivalente/100 g de resíduo seco na extração Soxhlet usando acetona (máximo rendimento) e 114,05 de ácido gálico equivalente/100 g de resíduo seco na extração supercrítica a 40 °C e 200 bar (menor rendimento). Ambos valores foram superiores ao encontrado por Medina-Juárez e colaboradores (2012) (59,34 mg de ácido gálico equivalente/100 g de pimenta seca) para o fruto de pimenta jalapenho extraído com metanol. Entretanto, os valores obtidos no presente trabalho foram inferiores aos encontrados por Alvarez-Parrilla e colaboradores (2011) que reportaram valores entre 745 e 1028 mg de ácido gálico equivalente/100 g de amostra seca para jalapenho extraído com metanol colhidos em diversos lugares e tendo passado por diferentes tratamentos. Dessa maneira, pode-se dizer que o método extrativo não é o único fator que influencia o rendimento da extração: diferentes maturações, climas e propriedades do solo no qual a pimenta se desenvolveu também são alguns dos fatores que influenciam na composição da pimenta (DA SILVA; ROCHA-SANTOS; DUARTE, 2016).

4.5.2 Flavonoides totais

A Tabela 7 apresenta as quantidades de flavonoides presentes nos extratos obtidos em diferentes condições de extração (valores médios e desvios percentual das duplicatas). A variação dos parâmetros de extração supercrítica utilizados não pareceu influenciar na obtenção desses compostos. Assim como para os fenólicos, na extração Soxhlet, o uso de solventes polares pareceu mais vantajoso. Analisando a obtenção de flavonoides por meio das extrações supercríticas sem cossolvente através de um quadro de ANOVA (Apêndice A), seguindo um planejamento fatorial 2x2 com 2 réplicas, encontra-se que nem a temperatura, nem a pressão e nem a interação desses dois parâmetros são estatisticamente significativas. A adição de cossolvente também não pareceu favorecer a extração desses compostos.

Tabela 7 – Flavonoides totais nos extratos para as diferentes condições de extração

Condição	Flavonoides	
	Média (mg.g ⁻¹ de extrato)	Desvio (%)
40 °C e 200 bar	0,65	1,21
40 °C e 250 bar	0,63	7,28
60 °C e 200 bar	0,64	4,47
60 °C e 250 bar	0,67	0,76
40 °C, 250 bar e etanol	0,60	3,84
Soxhlet etanol	1,33	1,52
Soxhlet acetona	1,52	1,09
Soxhlet hexano	0,63	6,09

Os valores obtidos aqui foram superiores aos encontrados no trabalho de Chouaibi e colaboradores (2019) que apresentaram uma concentração de flavonoides totais de 0,0175 e 0,0211 mg.g⁻¹ de extrato de semente de pimenta *Capsicum annuum*, respectivamente para extração Soxhlet utilizando hexano como solvente (6 horas de extração) e extração supercrítica realizada a 40 °C, 1000 bar. Como o resíduo utilizado aqui é composto de cascas e sementes, pode ser que a diferença indique que as cascas apresentem boa parte dos flavonoides totais do resíduo. No entanto, Chouaibi e colaboradores não especificam a variedade da pimenta estudada por eles e

utilizam condições de secagem e de extração diferentes, que também podem ser a justificativa da diferença.

4.5.3 Ácidos graxos

Utilizando como padrão o heptadecanoato de metila foi possível encontrar a concentração de ácidos graxos no extrato através da comparação entre as áreas do pico do padrão e dos demais compostos. No presente trabalho, observou-se que cerca de 74% do extrato é composto de ácidos graxos. Em todos os extratos, o ácido linoleico foi identificado como majoritário com relação aos demais ácidos graxos, sendo aproximadamente 76% do total. Também foram identificados cerca de 10% de ácido oleico e 14% de ácido palmítico. Azabou e colaboradores (2017) obtiveram um teor próximo de ácido linoleico (70,93%) para óleo de sementes de pimenta *Capsicum annuum* (resíduo industrial) extraído por hexano. Esses autores também relataram 12,18% de ácido oleico e 11,9% de ácido palmítico nos extratos obtidos. Por sua vez, Li et al. (2011) obtiveram 14,38% de ácido oleico e 17,9% de ácido palmítico em extratos de semente de pimenta vermelha *Capsicum annum* extraída em tecnologia supercrítica (47,67 °C e 271,7 bar). Os mesmos autores (Li et al.) também observaram que não houve mudança de composição do extrato com relação a ácidos graxos quando etanol foi adicionado como co-solvente.

4.5.4 Carotenoides

Baseado no método de Nagata e Yamashita (1992) foi possível obter a quantidade de β -caroteno e licopeno nos extratos, os quais estão apresentados na Tabela 8 (média das duplicatas \pm desvio percentual). Nas extrações supercríticas sem co-solvente, tanto a temperatura, quanto a pressão, quanto a interação entre essas duas variáveis foi estatisticamente significativa ($p < 0,05$) (Apêndice A) na obtenção de β -caroteno e licopeno. Esse comportamento está de acordo com dados de solubilidade desses compostos encontrados na literatura. O trabalho de Uquiche e colaboradores (2004) apresenta o aumento da solubilidade desses compostos em CO₂ supercrítico com o aumento da pressão e o trabalho de Sovová e Stateva (2019) apresenta o aumento da solubilidade devido à temperatura. Estudos de solubilidade de equilíbrio como os de Cygnarowicz et al. (1990) e Shi et al. (2007) mostram que a solubilidade de carotenoides em CO₂ supercrítico podem ser melhoradas com a adição de pequenas quantidades de etanol. Tal fato foi observado no

presente trabalho, em que a adição de etanol como cossolvente se mostrou estatisticamente significativa ($p < 0,05$) na extração de β -caroteno e licopeno.

Tabela 8 – β -caroteno e licopenos totais nos extratos

Condição	β -caroteno	Licopeno
	(mg.g ⁻¹ de extrato)	(mg.g ⁻¹ de extrato)
40 °C e 200 bar	0,27 ± 9,95	0,05 ± 9,85
40 °C e 250 bar	0,35 ± 10,00	0,14 ± 7,37
60 °C e 200 bar	0,25 ± 6,92	0,05 ± 9,80
60 °C e 250 bar	0,70 ± 9,46	0,25 ± 7,63
40 °C, 250 bar e etanol	1,26 ± 0,51	0,49 ± 3,85
Soxhlet etanol	1,20 ± 4,71	0,51 ± 1,25
Soxhlet acetona	2,01 ± 0,88	0,87 ± 2,47
Soxhlet hexano	1,92 ± 5,18	0,78 ± 0,81

Quanto às extrações Soxhlet, a extração com acetona foi a que apresentou maior rendimento, seguida de hexano e etanol. Esses resultados também estão de acordo com dados de solubilidade encontrados na literatura. A literatura mostra que a solubilidade em etanol menor que em hexano e acetona e solubilidade em hexano pode ser maior que a da acetona dependendo do tipo de isômero da molécula (Craft e Soares, 1992; Honda et al., 2018; Murakami et al., 2017).

Escrevendo os valores da Tabela 8 em relação ao resíduo, tem-se que os valores de β -caroteno ficaram entre 23,24 e 188,3 mg.kg⁻¹ de resíduo seco. Dentro desses valores, o Soxhlet com acetona apresentou um rendimento de 186,97 mg de β -caroteno/kg⁻¹ de resíduo seco. Tal valor é comparável com o de Topuz e colaboradores que utilizaram a pimenta inteira, e não apenas cascas e sementes, e utilizaram condições de secagem diferentes. Topuz e colaboradores (2011) obtiveram concentração de β -caroteno de 161,6 ± 8,7 mg.kg⁻¹ de páprica de pimenta jalapenho seca em estufa à 60 °C por 7 ± 0,5 horas e extraída com acetona.

Quanto ao licopeno, o maior valor encontrado foi de 88,1 mg.kg⁻¹ de resíduo seco na extração Soxhlet utilizando acetona. Esse valor é inferior ao reportado no trabalho de Navarro e colaboradores (2006) que foi de 322 mg.kg⁻¹ de pimenta *Capsicum annuum* seca por liofilização e

extraída através da solução de Nagata e Yamashita (1992) (acetona-hexano, 4:6). A pimenta utilizada por Navarro e colaboradores, apesar de ser *Capsicum annuum* não é de variedade jalapenho e sim Califórnia, o que pode ser uma das justificativas dessa diferença. Outro fato que pode justificar a diferença é a possível degradação do licopeno durante o processamento industrial da pimenta jalapenho.

4.5.5 Atividade Antioxidante (DPPH)

Tanto as amostras obtidas por extração supercrítica quanto as obtidas pela extração Soxhlet apresentaram valores de IC_{50} bastante próximos ou superiores $200 \mu\text{g.mL}^{-1}$. Como amostras com valores de IC_{50} superiores a $200 \mu\text{g.mL}^{-1}$ são consideradas inativas quanto ao poder antioxidante (REYNERTSON; BASILE; KENNELLY, 2005), tem-se que os extratos obtidos no presente trabalho apresentaram pouco ou nenhum poder antioxidante.

Os valores de IC_{50} obtidos neste trabalho são inferiores em comparação com o reportado por Sandoval-Castro e colaboradores (2017), que também avaliaram resíduo de pimenta jalapenho. Enquanto Sandoval-Castro et al. (2017) obtiveram valores de IC_{50} de 9390 e $7830 \mu\text{g.mL}^{-1}$ para o extrato etanólico do resíduo de pimenta das regiões de Chihuahua e Sinaloa (México), respectivamente, os valores obtidos por este trabalho variaram entre 151,36 e $300 \mu\text{g.mL}^{-1}$. Pequenos valores de IC_{50} ($< 200 \mu\text{g.mL}^{-1}$) são de interesse, pois significa que menos amostra foi necessária para inibir em 50% o radical utilizado na análise. Portanto, os extratos obtidos por este trabalho apresentaram mais compostos antioxidantes que os extratos obtidos por Sandoval-Castro et al., (2017). Chouaibi e colaboradores (2019) também obtiveram valores de IC_{50} superiores aos obtidos no presente trabalho, sendo $5360 \mu\text{g.mL}^{-1}$ para extração Soxhlet com hexano e $4830 \mu\text{g.mL}^{-1}$ para extração supercrítica (40 °C, 1000 bar). Esses autores extraíram resíduo industrial composto por sementes de *Capsicum annuum*.

4.6 Modelagem matemática da cinética de extração

A Figura 13 mostra o ajuste do modelo empírico proposto por Esquível, Bernardo-Gil e King (1999) às curvas globais de extração nas diferentes condições de pressão e temperatura. Nessa figura estão representadas as curvas nas quais dois parâmetros foram considerados para o ajuste (m_0 e b).

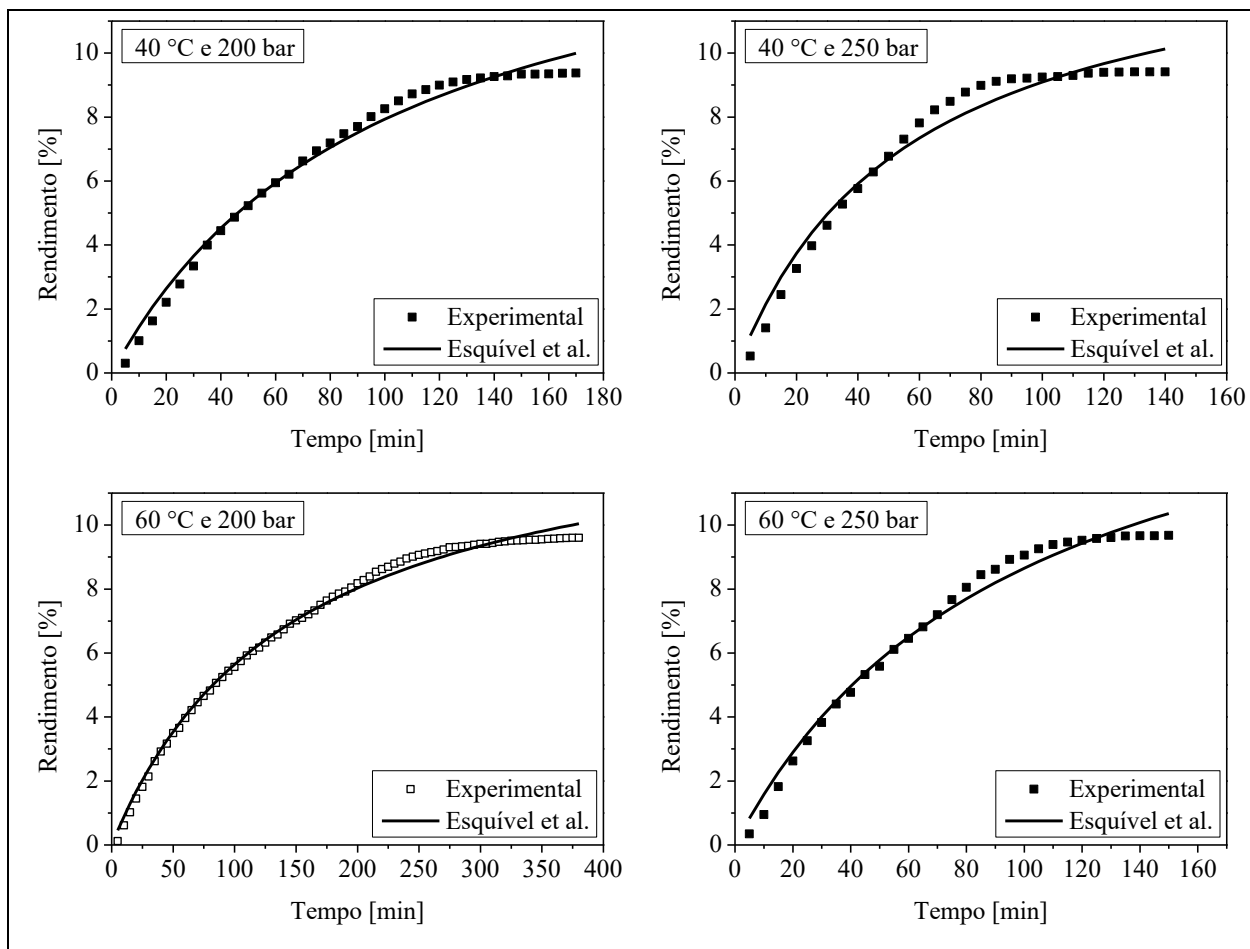


Figura 13 – Ajuste do modelo de Esquivel et al. às curvas globais de extração considerando m_0 e b como parâmetros de ajuste

Na Tabela 9 estão apresentados a equação e os parâmetros m_0 e b do modelo empírico, assim como o coeficiente de determinação (R^2). Através dessa tabela é possível ver que os valores calculados para m_0 são relativamente próximos, apresentando uma diferença inferior à 10% com relação à média. Os autores do modelo sugerem que o ajuste seja refeito utilizando a média dos valores obtidos para m_0 . A Tabela 10 e a Figura 14 referem-se ao ajuste utilizando o valor médio de m_0 .

Tabela 9 – Equação e parâmetros m_0 e b do modelo empírico e valores do coeficiente de determinação (R^2)

$$m(t) = m_0 \left(\frac{t}{t + b} \right)$$

	40 °C e 200 bar	40 °C e 250 bar	60 °C e 200 bar	60 °C e 250 bar
m₀	3,1818	2,8307	2,7829	3,4337
b	100,5988	55,6858	166,9999	98,4947
R²	0,9941	0,9857	0,9990	0,9929

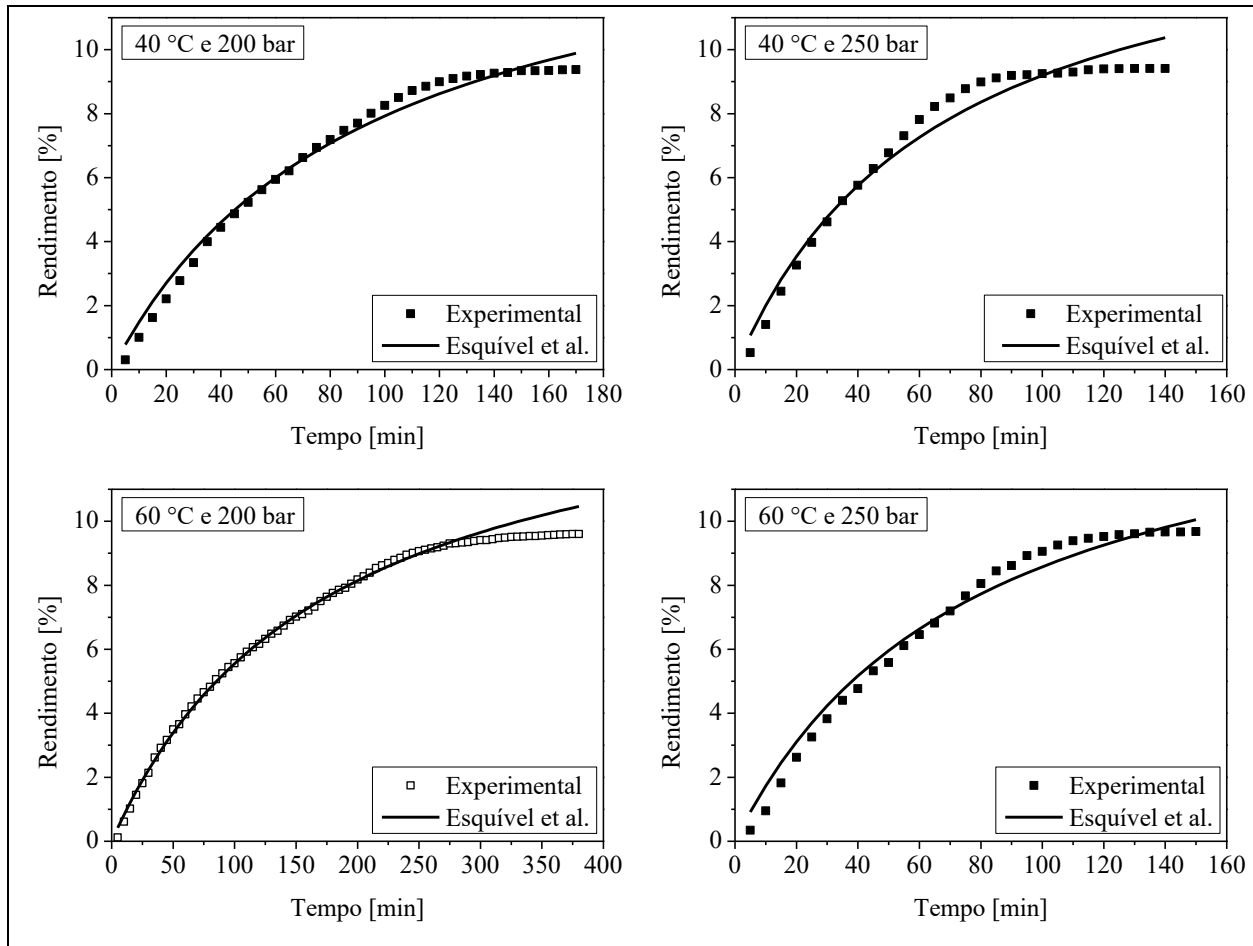


Figura 14 – Ajuste do modelo empírico às curvas globais de extração considerando $m_0 = 3,6g$

Comparando as Figuras 13 e 14, observa-se que a consideração de um m_0 médio pouco interferiu no ajuste das curvas. Comparando as Tabelas 9 e 10 é possível ver que a utilização de um valor fixo para m_0 fez com que o parâmetro b tivesse variações consideráveis, mas pouco

interferiu nos valores de R^2 . Por ser um modelo empírico o parâmetro de ajuste b não tem significado físico.

Tabela 10 – Equação e parâmetro b do modelo empírico considerando $m_0 = 3,06$ g para as diferentes condições de extração supercrítica sem cossolvente e valores do coeficiente de determinação (R^2)

$m(t) = m_0 \left(\frac{t}{t+b} \right)$				
	40 °C e 200 bar	40 °C e 250 bar	60 °C e 200 bar	60 °C e 250 bar
b	92,9967	66,4164	175,6719	78,3844
R²	0,9938	0,9839	0,9990	0,9908

Para o ajuste do modelo difusivo de Crank utilizou-se o valor de 0,24 mm para o raio. Esse valor foi calculado através do diâmetro médio obtido na classificação granulométrica. Na Tabela 11 estão a equação de Crank, os valores de massa de extrato extraível (m_0) e do coeficiente de difusividade (D) obtidos através do ajuste desse modelo às curvas globais de extração e o coeficiente de determinação (R^2).

Tabela 11 – Equação e parâmetros do modelo de difusivo e valores do coeficiente de determinação (R^2)

$m(t) = m_0 \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{r^2} \right)$				
	40 °C e 200 bar	40 °C e 250 bar	60 °C e 200 bar	60 °C e 250 bar
m_0 [g]	3,8267	3,4493	3,4227	4,0201
$D \cdot 10^{17}$ [m².min⁻¹]	1,06	1,90	0,71	1,14
R²	0,9586	0,9550	0,9776	0,9537

Os valores de difusividade (D) são inferiores aos apresentados por Galvão e colaboradores (2013), que obtiveram valor de $3,55 \cdot 10^{-9}$ m².min⁻¹ para a extração supercrítica de óleo de linhaça

à 50 °C e 250 bar. Os valores de difusividade também foram menores que os obtidos por Nasir e colaboradores (2017), os quais apresentaram ordem de grandeza na faixa de 10^{-11} para noz-de-galha.

Na Figura 15 estão apresentados os ajustes do modelo difusivo de Crank às curvas globais de extração. Verifica-se que o modelo difusivo não descreveu bem o processo em nenhuma das condições estudadas. Isso faz com que os valores preditos para os parâmetros não sejam confiáveis. É esperado que modelos difusivos não descrevam bem a cinética de extrações supercríticas, pois a difusão não é o único mecanismo de transferência de massa do processo (CAVALCANTI; ALBUQUERQUE; MEIRELES, 2016).

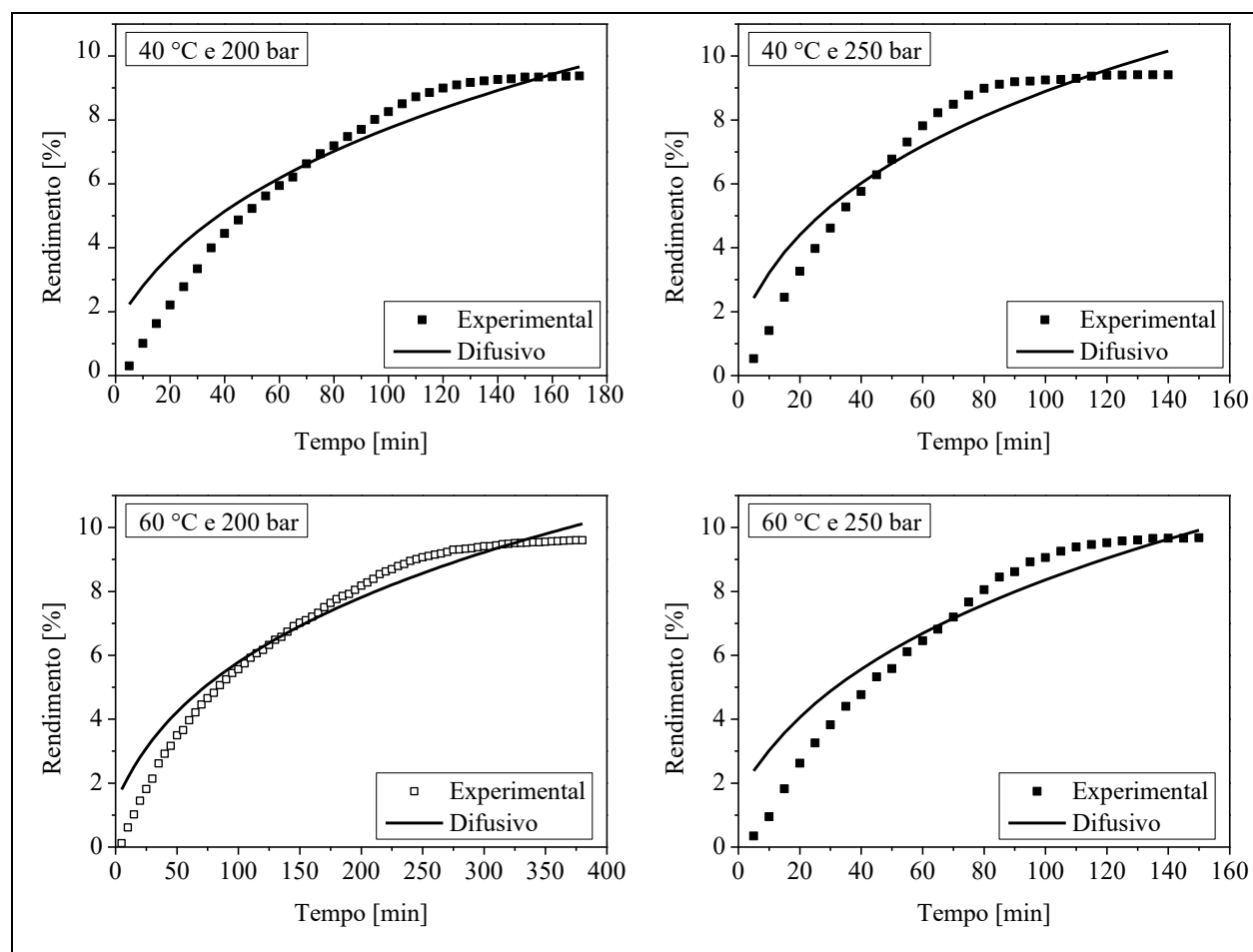


Figura 15 – Ajuste do modelo difusivo às curvas globais de extração

A Figura 16 apresenta os ajustes do modelo logístico proposto por Martínez e colaboradores (2003) às curvas globais de extração. É possível ver que dentre os modelos

apresentados até aqui, esse foi o que melhor descreveu a cinética de extração supercrítica de oleoresina de pimenta jalapenho nas condições estudadas. Esse melhor ajuste pode ser explicado pela quantidade de parâmetros. Até então os modelos tinham sido ajustados utilizando-se dois parâmetros e no modelo logístico foram utilizados três parâmetros de ajuste (m_0 , C e t_m).

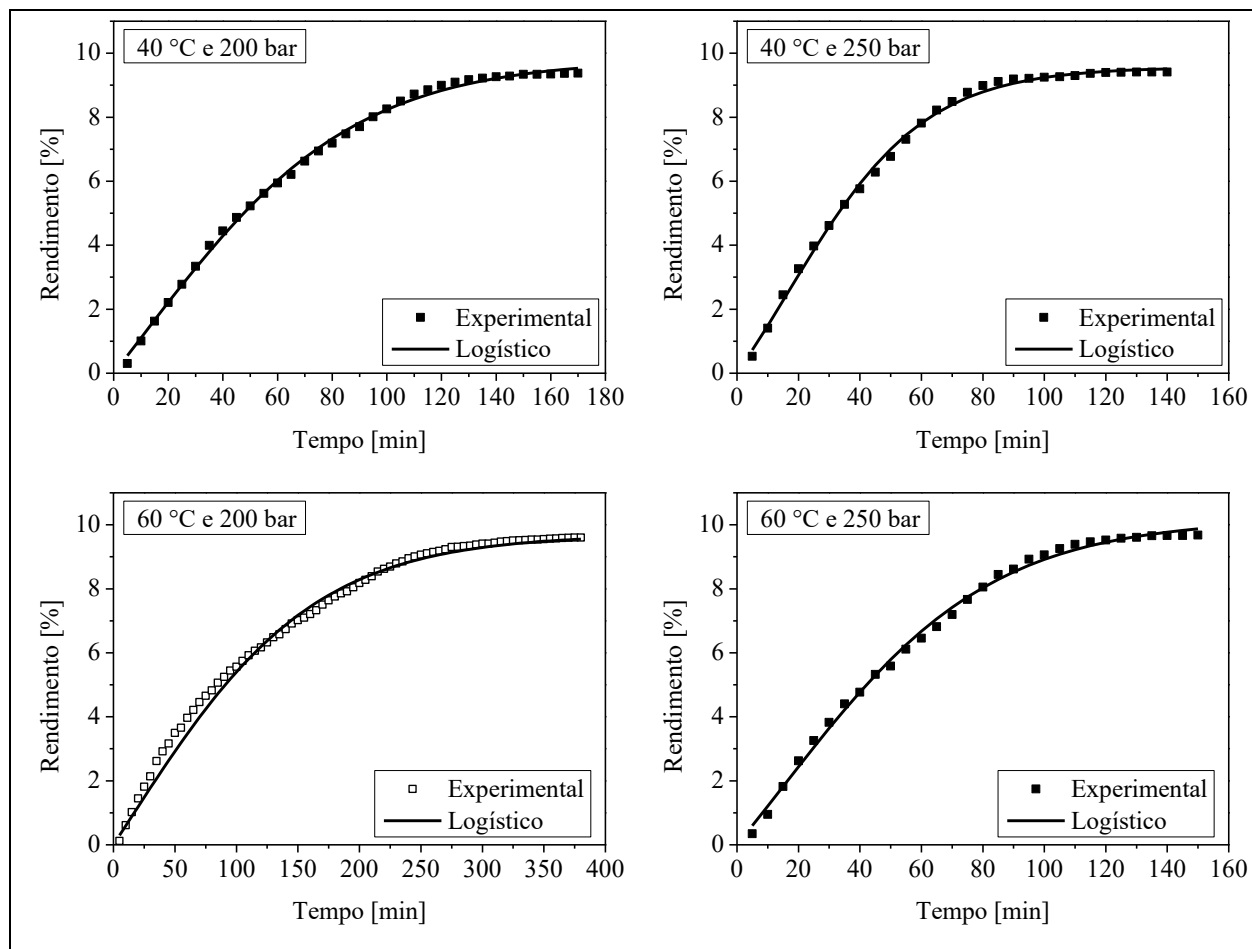


Figura 16 – Ajuste do modelo logístico às curvas globais de extração

Os parâmetros do modelo logístico estão apresentados na Tabela 12, juntamente com a equação do modelo e o R^2 . Observa-se que os valores preditos para m_0 foram próximos para todas as condições, o que significa que a quantidade máxima de extrato a ser obtida é independente de temperatura e pressão nas condições estudadas. No entanto, ressalta-se que o tempo necessário para se obter todo o extrato varia sob influência desses parâmetros (Figura 12). O parâmetro C não tem significado físico. O parâmetro t_m , correspondente ao tempo em que ocorre a máxima taxa de extração, apresentou valores relativamente próximos. É esperado que a máxima taxa ocorra no

primeiro período de extração, pois há soluto de fácil acesso e o mecanismo de transferência de massa dominante é a convecção, mais rápida que a difusão. Logo, os valores de t_m foram próximos porque as inclinações do primeiro período de extração, ou seja, as taxas de transferência de massa desse período, não mudaram muito para as condições estudadas.

Tabela 12 – Equação e parâmetros do modelo logístico e os valores de R^2

$m(t) = \frac{m_0}{\exp(Ct_m)} \left[\frac{1 + \exp(Ct_m)}{1 + \exp[C(t_m - t)]} - 1 \right]$				
	40 °C e 200 bar	40 °C e 250 bar	60 °C e 200 bar	60 °C e 250 bar
m_0 [g]	1,96	1,91	1,94	2,04
C [min⁻¹]	0,025	0,045	0,013	0,029
t_m [min]	10,14	16,31	9,17	14,74
R^2	0,9992	0,9989	0,9966	0,9985

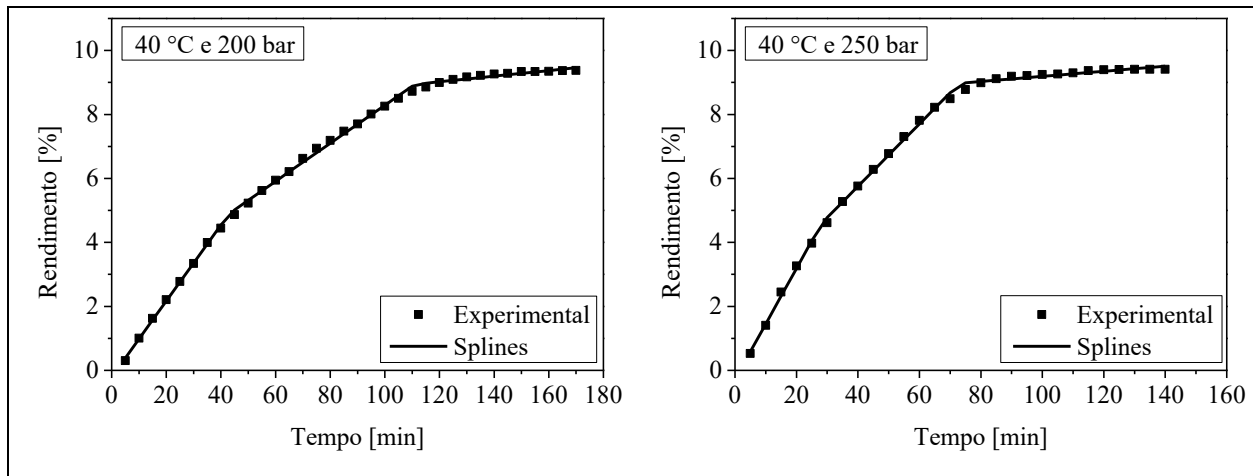
A Tabela 13 e a Figura 17 apresentam os parâmetros e os ajustes do modelo de *splines*. Como três retas foram ajustadas, foi possível associar o modelo gerado pelas *splines* com as três regiões de transferência de massa (CER, FER e DC) de acordo com o modelo clássico de Sovová (1994).

Os dados da Tabela 13 mostram uma diminuição nos tempos de t_{CER} e t_{FER} com o aumento da pressão e com a diminuição de temperatura. Verificando esses dados estatisticamente através de um quadro de ANOVA (Apêndice A) seguindo um planejamento fatorial 2x2 com 2 réplicas obtém-se que a temperatura, a pressão e a interação entre essas duas variáveis são estatisticamente significativas ($p < 0,05$) nos parâmetros de t_{CER} e t_{FER} . Logo, conclui-se que temperatura, pressão e a interação delas influenciam na cinética da extração supercrítica.

Tabela 13 – Equação e parâmetros do modelo de *splines* e valores do coeficiente de determinação (R^2)

$\frac{m_{EXT}}{m_{ALIM}} = b_0 + \left(b_1 * \frac{Q_{CO_2}}{m_{ALIM}} * t\right) + \left(b_2 * \frac{Q_{CO_2}}{m_{ALIM}} * AL_1\right) + \left(b_3 * \frac{Q_{CO_2}}{m_{ALIM}} * AL_2\right)$				
	40 °C e	40 °C e	60 °C e	60 °C e
	200 bar	250 bar	200 bar	250 bar
t_{CER} [min]	43	28	73	32
t_{FER} [min]	111	73	232	94
b₀ [10³]	-2,05	-2,88	0,78	-3,76
b₁ [10³]	7,91	11,35	4,39	9,39
b₂ [10³]	-3,95	-4,97	-2,65	-4,26
b₃ [10³]	-3,38	-5,86	-1,43	-4,30
R²	0,9993	0,9990	0,9984	0,9991

O parâmetro b_1 é relacionado à taxa de transferência de massa (M_{CER}) conforme citado por Santana et al. (2018). Tais valores aumentaram com o aumento de pressão e diminuíram com o aumento de temperatura. Isso pode ser explicado pela densidade do CO₂. Em uma mesma temperatura, o aumento da pressão aumenta a densidade do CO₂ juntamente com seu poder de solvatação (IFTIKHAR; TAN; ZHAO, 2018). Por outro lado, em uma mesma pressão, o aumento da temperatura não é favorável ao poder de solvatação do CO₂.



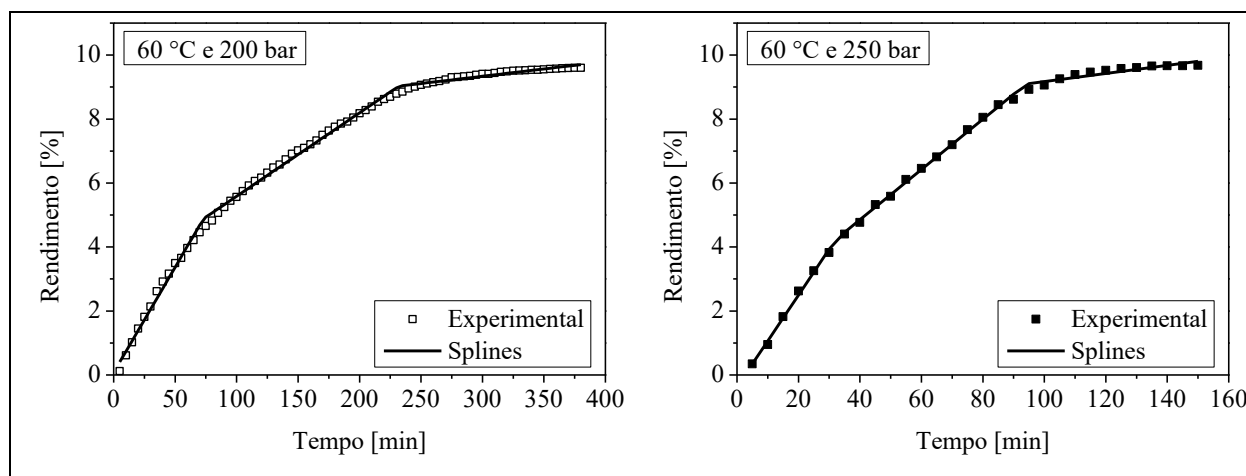


Figura 17 – Ajuste do modelo de *splines* às curvas globais de extração

4.7 Análise econômica

O valor cotado no mercado chinês para o sistema com 3 extratores foi de US\$ 1.200.000,00. O CEPCI de 2012 é de 584,6, o CEPCI de 2018 é de 603,1 e o valor do sistema de extração reportado por Albuquerque e Meireles (2012) foi de US\$1.150.000,00. Portanto, a unidade de 2 extratores foi considerada tendo um custo US\$1.186.392,41.

O custo de mão de obra de todos os processos foi de US\$142.560,00 devido às considerações de 7920 horas de operação, US\$6,00/h por operador e a necessidade de 3 operadores. Conforme explicado anteriormente, o custo de tratamento de resíduos do processo foi considerado nulo.

Tendo que a densidade *bulk* do resíduo é de 431 kg.m⁻³ e que o extrator escolhido possui 0,5 m³, 215,5 kg de resíduo são processados em cada batelada. Sabendo os valores de S/F para cada condição, o número de bateladas anuais e que a cada batelada perde-se 2% de CO₂ calculou-se a quantidade de CO₂ que precisa ser reposta. Na Tabela 14 são expressos os dados do custo de reposição de CO₂ considerando um custo de US\$ 2,65/kg de CO₂. Analisando a Tabela 14, percebe-se que a escolha de S/F para o projeto pouco influencia no custo de reposição de CO₂ anual.

Tabela 14 – Razão S/F [kg de CO₂/kg de extrato] e custo de reposição de CO₂ [US\$/ano]

40 °C e 200 bar	40 °C e 250 bar	60 °C e 200 bar	60 °C e 250 bar

S/F _{CER}	6,1218	4,5914	10,7132	4,5914
CO ₂ reposição	830.407,01	832.216,17	829.561,82	832.216,18
S/F _{CER,FER}	12,2436	9,1827	19,1306	10,7132
CO ₂ reposição	827.693,26	830.407,01	829.190,62	829.561,82
S/F _{FER}	16,7132	10,8350	35,2004	14,5393
CO ₂ reposição	828.926,78	829.561,82	830.608,03	828.389,97

A vazão de dióxido de carbono foi considerada como sendo de 1979 kg.h⁻¹ baseada no S/F e nos tempos de extração. Por exemplo, em 40 °C e 200 bar o S/F é de 6,1218 no fim do período CER (t_{CER} = 40 min), então se 215,5 kg de resíduo estão sendo processados, é necessário que 1.319,25 kg de CO₂ passem pelo extrator durante 40 minutos, dando uma vazão de aproximadamente 1979 kg.h⁻¹. A Tabela 14 apresenta o custo de utilidades do processo simulado. O gasto energético para manter o extrator na temperatura de operação foi bastante inferior aos demais gastos de utilidades, provavelmente porque as temperaturas utilizadas não são altas. Optou-se por desconsiderar esse custo visto que o erro obtido no valor final é inferior à 1%. Através da Tabela 15, nota-se que a variação do custo é pequena com as variações de pressão e temperatura. Em todas as situações, o custo de se refrigerar o CO₂ foi o que apresentou maior influência no custo de utilidades, representando pelo menos 81% do custo total. Isso sugere que a implementação de um sistema de integração energética com demais fontes de troca térmica da indústria pode ser benéfica para a redução do custo do processo.

Tabela 15 – Custo anual das utilidades consumidas no processo proposto

40 °C e	40 °C e	60 °C e	60 °C e
200 bar	250 bar	200 bar	250 bar
US\$ 79.477,15	US\$ 81.074,64	US\$ 77.997,24	US\$ 79.624,54

Utilizando Equação 2 e os valores para cada parâmetro descrito anteriormente, foi possível obter os valores de custo de manufatura (COM) dos processos (Apêndice B). Sabendo o rendimento de cada extração, a massa de matriz processada por batelada e a quantidade de

bateladas anuais, foi possível calcular a quantidade de extrato produzida anualmente para cada condição de extração (Apêndice B). Na Tabela 16, estão expressos dados de custo de manufatura do extrato em US\$/kg de extrato produzido.

Tabela 16 – Custo de manufatura por massa de extrato produzido para os diferentes tempos e condições de operação estudados

Tempos de batelada considerados	40 °C e 200 bar		40 °C e 250 bar		60 °C e 200 bar		60 °C e 250 bar	
	Tempo [min]	COM [US\$/kg]	Tempo [min]	COM [US\$/kg]	Tempo [min]	COM [US\$/kg]	Tempo [min]	COM [US\$/kg]
CER	40	16,83	30	12,57	70	28,74	30	15,21
CER.FER	80	20,73	60	14,31	125	36,19	70	17,98
FER	110	23,40	70	15,24	230	47,36	95	19,58

De todas as condições, a de 40 °C e 250 bar apresentou menor custo, o que era esperado visto que sua taxa de extração foi a maior. O custo na condição de 60 °C e 200 bar se mostrou bastante discrepante das demais, tal fato é explicado pelos maiores tempos de extração requeridos para atingir os mesmos rendimentos das demais condições.

O custo de venda de um extrato obtido por tecnologia supercrítica é difícil de ser encontrado por esta ser uma tecnologia pouco empregada industrialmente. Todavia, de Aguiar e colaboradores (2018) reportaram um valor de venda de US\$ 104,00/kg de oleorresina de pimenta da espécie *Capsicum* com 6% de capsaicina e o mercado indiano indica um valor de US\$ 37,00/kg⁶ para oleorresina de *Capsicum* com pouca ardência. A porcentagem de capsaicina não foi medida nos extratos desse trabalho, mas esses podem ser considerados valores para comparação.

Comparando os preços de venda apresentados com o valor de produção percebe-se que se a capsaicina estiver presente nos extratos em proporção igual ou maior que 6%, o processo é economicamente viável em qualquer condição de operação estudada. Por outro lado, se o custo de US\$37,00/kg for considerado, o processo à 60 °C e 200 bar é inviável se realizado até o fim do segundo período de extração.

A

⁶ <https://www.indiamart.com/proddetail/capsicum-oleoresin-scfe-17851105691.html> consultado em 28 de novembro de 2019.

apresenta a influência dos parâmetros FCI , C_{OL} , C_{UT} , C_{WT} e C_{RM} no custo de manufatura (COM) para a condição de 40 °C e 250 bar operando até o t_{CER} . A maior influência foi a do custo de matéria-prima, isso provavelmente ocorre devido à grande quantidade de bateladas anuais nessa condição de extração, o que exige uma grande reposição de CO_2 e a renovação da matriz dentro do extrator (custo de pré-tratamento).

Tabela 17 – Influência dos parâmetros do custo de manufatura na condição de 40 °C e 250 bar operando até o t_{CER}

	Custo	Porcentagem
	[US\$/ano]	[%]
FCI	336.000,00	17,33
C_{OL}	389.188,80	20,07
C_{UT}	99.721,80	5,14
C_{WT}	0	0,00
C_{RM}	1.149.584,78	59,29

Conforme apresentado no item 2.4, a metodologia de Turton e colaboradores (2018) é um cálculo preliminar do custo de manufatura de processos. Estudos mais aprofundados devem ser realizados antes da implementação industrial. Outros fatores a serem investigados nesse estudo mais aprofundado são a demanda desse produto pelo mercado, os custos de embalagem e transporte e as taxas relacionadas à importação dos equipamentos.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5.1 Conclusões gerais

Através dos resultados obtidos nesse trabalho é possível observar que:

- Menores tamanhos de partículas foram favoráveis ao rendimento das extrações supercríticas, uma vez que o uso de partículas no intervalo entre 10 e 16 mesh apresentaram rendimento de 3,87% enquanto que o rendimento foi de 10,98% quando partículas entre 32 e 65 mesh foram utilizadas;
- A extração Soxhlet apresentou valores de rendimento próximos aos da extração supercrítica, principalmente quando hexano foi usado como solvente. O etanol foi solvente mais vantajoso quanto ao rendimento total (15,5%) dentre os solventes utilizados;
- Os rendimentos das extrações supercríticas variaram entre 9,38 e 10,08%. No intervalo estudado, a variação de temperatura e a adição de cossolvente foram estatisticamente significantes no rendimento dos extratos e a pressão não teve influência;
- As quantidades de compostos fenólicos extraídos do resíduo tiveram valores comparáveis com os da literatura. A extração desses compostos foi favorecida pelo aumento de temperatura nas extrações supercríticas e por solventes mais polares na extração Soxhlet;
- Dos parâmetros estudados, apenas a mudança de polaridade do solvente interferiu no rendimento da extração de flavonoides;
- O composto majoritário apresentado pelos extratos foi o ácido linoleico conforme era esperado em comparação com a literatura;
- A quantidade de β -caroteno obtida pelas extrações foi semelhante à encontrada na literatura para a páprica do mesmo tipo de pimenta. Por outro lado, o licopeno apresentou valores menores que os encontrados na literatura para pimenta *Capsicum annuum*;
- A análise de antioxidante através do radical DPPH evidenciou que as amostras não apresentaram atividade antioxidante;
- Entre os modelos matemáticos utilizados, o de *splines* foi o que apresentou melhor ajuste às curvas globais de extração e os parâmetros calculados por ele foram importantes na realização do *scale-up* e da análise econômica preliminar;

- A temperatura, a pressão e a interação entre essas variáveis foi estatisticamente significativa no comportamento cinético das extrações;
- A análise econômica preliminar mostrou que o processo de extração supercrítica de resíduo de pimenta jalapenho é economicamente viável na maioria dos cenários estudados.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Para dar continuidade aos estudos de extração de oleorresina de pimenta utilizando tecnologia supercrítica, sugere-se:

- Fazer uso de outros cossolventes, como a acetona, por exemplo;
- Testar resíduos de diferentes pimentas;
- Ajustar outros modelos na busca de melhor descrição da cinética de extração ou mesmo a complementação de dados físicos, já que cada modelo aborda diferentes parâmetros de ajuste;
- Fazer estudos de demanda e pay-back da análise econômica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHATA, E. et al. A Study on the Application of Near Infrared Hyperspectral Chemical Imaging for Monitoring Moisture Content and Water Activity in Low Moisture Systems. **Molecules**, v. 20, n. 2, p. 2611-2621, 2015. <https://doi.org/10.3390/molecules20022611>

ADOMAKO-BONSU, A. G. et al. Antioxidant activity of rosmarinic acid and its principal metabolites in chemical and cellular systems: Importance of physico-chemical characteristics. **Toxicology in Vitro**, v. 40, p. 248-255, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2017.01.016>

AKSELI, I. et al. Reproducibility of the Measurement of Bulk/Tapped Density of Pharmaceutical Powders Between Pharmaceutical Laboratories. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 108, n. 3, p. 1081-1084, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.xphs.2018.10.009>

ALBUQUERQUE, C. L. C.; MEIRELES, M. A. A. Defatting of annatto seeds using supercritical carbon dioxide as a pretreatment for the production of bixin: Experimental, modeling and economic evaluation of the process. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 66, p. 86-95, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.01.004>

ALVAREZ-PARRILLA, E. et al. Antioxidant activity of fresh and processed Jalapeño and Serrano peppers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 1, p. 163-173, 2011. <https://doi.org/10.1021/jf103434u>

ALVAREZ, M. V et al. Valorization of an agroindustrial soybean residue by supercritical fluid extraction of phytochemical compounds. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 143, p. 90-96, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.07.012>

ARIMBOOR, R. et al. Red pepper (*Capsicum annuum*) carotenoids as a source of natural food colors: analysis and stability-a review. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 3, p. 1258-1271, 2015. <https://doi.org/10.1007/s13197-014-1260-7>

ARSLAN, D.; ÖZCAN, M. M. Dehydration of red bell-pepper (*Capsicum annuum* L.): Change in drying behavior, colour and antioxidant content. **Food and Bioproducts Processing**, v. 89, n. 4, p. 504-513, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2010.09.009>

ASIF, M. Health effects of omega-3,6,9 fatty acids: *Perilla frutescens* is a good example of plant oils. **Oriental Pharmacy & Experimental Medicine**, v. 11, n. 1, p. 51-59, 2011. <https://doi.org/10.1007/s13596-011-0002-x>

ASTM E1755-01, Standard Test Method for Ash in Biomass, **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2015

AZABOU, S. et al. Discarded seeds from red pepper (*Capsicum annum*) processing industry as a sustainable source of high added-value compounds and edible oil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 28, p. 22196-22203, 2017.
<https://doi.org/10.1007/s11356-017-9857-9>

BACON, K. et al. Evaluation of different solvents to extract antibacterial compounds from jalapeño peppers. **Food Science & Nutrition**, v. 5, n. 3, p. 497-503, 2017.
<https://doi.org/10.1002/fsn3.423>

BAE, H. et al. Variation of antioxidant activity and the levels of bioactive compounds in lipophilic and hydrophilic extracts from hot pepper (*Capsicum* spp.) cultivars. **Food Chemistry**, v. 134, n. 4, p. 1912-1918, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.03.108>

BAENAS, N. et al. Industrial use of pepper (*Capsicum annum* L.) derived products: Technological benefits and biological advantages. **Food Chemistry**, v. 274, p. 872-885, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.09.047>

BARROS, L.; CARVALHO, A. M.; FERREIRA, I. C. F. R. Leaves, flowers, immature fruits and leafy flowered stems of *Malva sylvestris*: A comparative study of the nutraceutical potential and composition. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, n. 6, p. 1466-1472, 2010.
<https://doi.org/10.1016/j.fct.2010.03.012>

BARTLE, K. D. et al. A model for dynamic extraction using a supercritical fluid. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 3, n. 3, p. 143-149, 1990.
[https://doi.org/10.1016/0896-8446\(90\)90039-O](https://doi.org/10.1016/0896-8446(90)90039-O)

BAÜMLER, E. R.; CARRÍN, M. E.; CARELLI, A. A. Extraction of sunflower oil using ethanol as solvent. **Journal of Food Engineering**, v. 178, p. 190-197, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.01.020>

CABEZA, A. et al. Simulation of the supercritical CO₂ extraction from natural matrices in packed bed columns: User-friendly simulator tool using Excel. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 116, p. 198-208, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.05.020>

CAVALCANTI, R. N.; ALBUQUERQUE, C. L. C.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical CO₂ extraction of cupuassu butter from defatted seed residue: Experimental data, mathematical modeling and cost of manufacturing. **Food and bioproducts processing**, v. 97, p. 48-62, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.fbp.2015.10.004>

CARSLAW, H. S.; JAEGER, J. C. **Conduction of heat in solids**. Oxford: Clarendon Press, 1959, 2nd ed., 1959. <https://doi.org/10.2307/3610347>

CHARPE, T. W.; RATHOD, V. K. Kinetics of ultrasound assisted extraction of Wedelolactone from *Eclipta alba*. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 4, p. 1003-1010, 2016. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20160334s20140234>

CHEMAT, F. et al. Review of Green Food Processing techniques. Preservation, transformation, and extraction. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 41, p. 357-377, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2017.04.016>

CHEN, Y.; MARTYNENKO, A. Combination of hydrothermodynamic (HTD) processing and different drying methods for natural blueberry leather. **LWT**, v. 87, p. 470-477, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.09.030>

CHEW, B. P. Importance of antioxidant vitamins in immunity and health in animals. **Animal Feed Science and Technology**, v. 59, n. 1-3, p. 103-114, 1996. [https://doi.org/10.1016/0377-8401\(95\)00891-8](https://doi.org/10.1016/0377-8401(95)00891-8)

CHOUAIBI, M. et al. Chemical characteristics and compositions of red pepper seed oils extracted by different methods. **Industrial Crops and Products**, v. 128, p. 363-370, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.11.030>

CIVAN, M.; KUMCUOGLU, S. Green ultrasound-assisted extraction of carotenoid and capsaicinoid from the pulp of hot pepper paste based on the bio-refinery concept. **LWT**, v. 113, p. 108320, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108320>

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**, 2ª edição, Oxford University Press, 1975.

CYGNAROWICZ, M.L., MAXWELL, R.J., SEIDER, W.D. Equilibrium solubilities of β -carotene in supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, v. 59, p. 57-71, 1990. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(90\)85146-2](https://doi.org/10.1016/0378-3812(90)85146-2)

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

DANESHVAND, B.; ARA, K. M.; RAOFIE, F. Comparison of supercritical fluid extraction and ultrasound-assisted extraction of fatty acids from quince (*Cydonia oblonga* Miller) seed using response surface methodology and central composite design. **Journal of Chromatography A**, v. 1252, p. 1-7, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.06.063>

DE AGUIAR, A. C. et al. Supercritical carbon dioxide extraction of *Capsicum* peppers: Global yield and capsaicinoid content. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 81, p. 210-216, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.05.008>

DE AGUIAR, A. C. et al. Comparative Study of Capsaicinoid Composition in Capsicum Peppers Grown in Brazil Comparative Study of Capsaicinoid Composition in Capsicum Peppers Grown in Brazil. **International Journal of Food Properties**, v. 19, n. 6, p. 1292-1302, 2016. <https://doi.org/10.1080/10942912.2015.1072210>

DE AGUIAR, A. C. et al. Economic analysis of oleoresin production from malagueta peppers (*Capsicum frutescens*) by supercritical fluid extraction. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 133, p. 86-93, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.09.031>

DE ANDRADE LIMA, M. et al. Supercritical Fluid Extraction of Carotenoids from Vegetable Waste Matrices. **Molecules**, v. 24, n. 3, p. 466, 2019. <https://doi.org/10.3390/molecules24030466>

DE ANDRADE LIMA, M.; CHARALAMPOPOULOS, D.; CHATZIFRAGKOU, A. Optimisation and modelling of supercritical CO₂ extraction process of carotenoids from carrot peels. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 133, p. 94-102, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.09.028>

DE MELO, M. M. R. et al. Supercritical fluid extraction of spent coffee grounds: Measurement of extraction curves, oil characterization and economic analysis. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 86, p. 150-159, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.12.016>

DE MELO, M. M. R. et al. Valorization of water hyacinth through supercritical CO₂ extraction of stigmasterol. **Industrial Crops and Products**, v. 80, p. 177-185, 2016a. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.11.036>

DE MELO, M. M. R. et al. Measurement and modeling of supercritical fluid extraction curves of *Eichhornia crassipes* for enhanced stigmasterol production: Mechanistic insights of the process. **Separation and Purification Technology**, v. 163, p. 189-198, 2016b. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.02.038>

DE MELO, M. M. R.; SILVESTRE, A. J. D.; SILVA, C. M. Supercritical fluid extraction of vegetable matrices: Applications, trends and future perspectives of a convincing green technology. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 92, p. 115-176, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.04.007>

DEL VALLE, J. M.; DE LA FUENTE, J. C. Supercritical CO₂ extraction of oilseeds: review of kinetic and equilibrium models. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 46, n. 2, p. 131-160, 2006. <https://doi.org/10.1080/10408390500526514>

DEL VALLE, J. M.; UQUICHE, E. L. Particle size effects on supercritical CO₂ extraction of oil-containing seeds. **JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 12, p. 1261-1266, 2002. <https://doi.org/10.1007/s11746-002-0637-9>

DOMINGUES, R. M. A. et al. Measurement and modeling of supercritical fluid extraction curves of Eucalyptus globulus bark: Influence of the operating conditions upon yields and extract composition. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 72, p. 176-185, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.08.010>

DUBA, K. S.; FIORI, L. Supercritical CO₂ extraction of grape seed oil: Effect of process parameters on the extraction kinetics. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 98, p. 33-43, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.12.021>

DUZZIONI, A. G. et al. Effect of drying kinetics on main bioactive compounds and antioxidant activity of acerola (Malpighia emarginata D.C.) residue. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 48, n. 5, p. 1041-1047, 2013. <https://doi.org/10.1111/ijfs.12060>

EISENBIES, M. H. et al. Three bulk density measurement methods provide different results for commercial scale harvests of willow biomass chips. **Biomass and Bioenergy**, v. 124, n. March, p. 64-73, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.03.015>

EMMANUEL-IKPEME, C.; HENRY, P.; OKIRI, O. A. Comparative evaluation of the nutritional, phytochemical and microbiological quality of three pepper varieties. **Journal of food and nutrition sciences**, v. 2, n. 3, p. 74-80, 2014. <https://doi.org/10.11648/j.jfns.20140203.15>

ESQUÍVEL, M. M.; BERNARDO-GIL, M. G.; KING, M. B. Mathematical models for supercritical extraction of olive husk oil. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 16, n. 1, p. 43-58, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(99\)00014-5](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(99)00014-5)

FERNÁNDEZ-RONCO, M. P. et al. New considerations in the economic evaluation of supercritical processes: Separation of bioactive compounds from multicomponent mixtures. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 79, n. 2013, p. 345-355, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.01.018>

FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 21, n. 6, p. 1086-1099, 1975. <https://doi.org/10.1002/aic.690210607>

GALVÃO, E. L. et al. Supercritical Extraction of Linseed Oil: Economical Viability and Modeling Extraction Curves. **Chemical Engineering Communications**, v. 200, n. 2, p. 205-221, 2013. <https://doi.org/10.1080/00986445.2012.699482>

GIUFFRIDA, D. et al. Characterization of 12 Capsicum varieties by evaluation of their carotenoid profile and pungency determination. **Food Chemistry**, v. 140, n. 4, p. 794-802, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.09.060>

HAZAFÁ, A. et al. The Role of Polyphenol (Flavonoids) Compounds in the Treatment of Cancer Cells. **Nutrition and Cancer**, v. 72, n. 3, p. 386-397, 2019. <https://doi.org/10.1080/01635581.2019.1637006>

HELENO, S. A. et al. Optimization of ultrasound-assisted extraction to obtain mycosterols from *Agaricus bisporus* L. by response surface methodology and comparison with conventional Soxhlet extraction. **Food Chemistry**, v. 197, p. 1054-1063, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.11.108>

HERNÁNDEZ-ORTEGA, M. et al. Antioxidant, Antinociceptive, and Anti-Inflammatory Effects of Carotenoids Extracted from Dried Pepper (*Capsicum annuum* L.). **Journal of Biomedicine and Biotechnology**, v. 2012, p. 1-10, 2012. <https://doi.org/10.1155/2012/524019>

HERRERO, M. et al. Plants, seaweeds, microalgae and food by-products as natural sources of functional ingredients obtained using pressurized liquid extraction and supercritical fluid extraction. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 71, p. 26-38, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.01.018>

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

IFTIKHAR; TAN, H.; ZHAO, Y. Enriching β -carotene from fatty acid esters mixture of palm oil using supercritical CO₂ in the silica-packed column. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 26, p. 93-97, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.04.028>

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. 1ª Edição Digital. Métodos físicos-químicos para análise de alimentos, 2008.

JARRET, R. L. et al. Seed oil and fatty acid composition in *Capsicum* spp. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 30, n. 2, p. 102-108, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2013.02.005>

JARRET, R. L. et al. *Capsicum*-an abbreviated compendium. **Journal of the American Society for Horticultural Science**, v. 144, n. 1, p. 3-22, 2019. <https://doi.org/10.21273/JASHS04446-18>

JENSEN, W. B. The Origin of the Soxhlet Extractor. **Journal of Chemical Education**, v. 84, n. 12, p. 1913, 2007. <https://doi.org/10.1021/ed084p1913>

JIN, Y.; TANG, J.; SABLANI, S. S. Food component influence on water activity of low-moisture powders at elevated temperatures in connection with pathogen control. **LWT - Food Science and Technology**, v. 112, n. June, p. 108257, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108257>

JUCHEN, P. et al. Extraction of parboiled rice bran oil with supercritical CO₂ and ethanol as co-solvent: Kinetics and characterization. **Industrial Crops and Products**, v. 139, n. June, p. 111506, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111506>

KIRKHUS, B. et al. Increased release of carotenoids and delayed in vitro lipid digestion of high pressure homogenized tomato and pepper emulsions. **Food Chemistry**, v. 285, n. 1433, p. 282-289, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.01.124>

KITANOVIĆ, S.; MILENOVIĆ, D.; VELJKOVIĆ, V. B. Empirical kinetic models for the resinoid extraction from aerial parts of St. John's wort (*Hypericum perforatum* L.). **Biochemical Engineering Journal**, v. 41, n. 1, p. 1-11, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2008.02.010>

KWON, K. et al. Solubility of red pepper (*Capsicum annum*) oil in near- and supercritical carbon dioxide and quantification of capsaicin. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 6, p. 1433-1438, 2011. <https://doi.org/10.1007/s11814-010-0515-x>

LEI, Zhigang et al. UNIFAC model for ionic liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 5, p. 2697-2704, 2009. <https://doi.org/10.1021/ie801496e>

LI, G. et al. Optimisation of red pepper seed oil extraction using supercritical CO₂ and analysis of the composition by reversed-phase HPLC-FLD-MS/MS. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 46, n. 1, p. 44-51, 2011. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2010.02441.x>

LIN, D. et al. An Overview of Plant Phenolic Compounds and Their Importance in Human Nutrition and Management of Type 2 Diabetes. **Molecules**, v. 21, p. 1374-1393, 2016. <https://doi.org/10.3390/molecules21101374>

LÓPEZ-BASCÓN, M. A.; DE CASTRO, MD Luque. Soxhlet Extraction. In: **Liquid-Phase Extraction**. Elsevier, 2020. p. 327-354. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816911-7.00011-6>

LOWELL, S. et al. Density Measurement. In: **Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density**. Springer Science & Business Media. v. 66, p. 326-338, 2012. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2303-3_19

LUQUE-GARCÍA, J. L.; LUQUE DE CASTRO, M. D. Focused microwave-assisted Soxhlet extraction: Devices and applications. **Talanta**, v. 64, n. 3, p. 571-577, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.03.054>

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

MARINHO, C. M. et al. Extraction of corn germ oil with supercritical CO₂ and cosolvents. **Journal of Food Science and Technology**, v. 56, n. 10, p. 4448-4456, 2019. <https://doi.org/10.1007/s13197-019-03923-2>

MARTÍNEZ, J. et al. Multicomponent model to describe extraction of ginger oleoresin with supercritical carbon dioxide. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 5, p. 1057-1063, 2003. <https://doi.org/10.1021/ie020694f>

MARTÍNEZ, J. L. **Supercritical Fluid Extraction of Nutraceuticals and Bioactive Compounds**. [s.l.] CRC Press, 2007. <https://doi.org/10.1201/9781420006513>

MEDINA-JUÁREZ, L. Á. et al. Antioxidant activity of peppers (*Capsicum annuum* L.) extracts and characterization of their phenolic constituents. **Interciencia**, v. 37, n. 8, p. 588-593, 2012.

MEIRELES, M.A.A., Extraction of bioactive compounds from Latin American plants. In: **Martínez, J.L. (Ed.), Supercritical Fluid Extraction of Nutraceuticals and Bioactive Compounds**. CRC Press - Taylor & Francis Group, Boca Raton, p. 243-274, 2008. <https://doi.org/10.1201/9781420006513.ch8>

MENSOR, L. L. et al. Screening of Brazilian plant extracts for antioxidant activity by the use of DPPH free radical method. **Phytotherapy Research**, v. 15, n. 2, p. 127-130, 2001. <https://doi.org/10.1002/ptr.687>

MONCADA, J.; TAMAYO, J. A.; CARDONA, C. A. Techno-economic and environmental assessment of essential oil extraction from Oregano (*Origanum Vulgare*) and Rosemary (*Rosmarinus officinalis*) in Colombia. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 172-181, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.09.067>

MORENO-ESCAMILLA, J. O. et al. Effect of the smoking process and firewood type in the phytochemical content and antioxidant capacity of red Jalapeño pepper during its transformation to chipotle pepper. **Food Research International**, v. 76, p. 654-660, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.07.031>

NAGATA, M.; YAMASHITA, I. Simple Method for Simultaneous Determination of Chlorophyll and Carotenoids in Tomato Fruit. **Forestry**, v. 39, p. 925-928, 1992. <https://doi.org/10.3136/nskkk1962.39.925>

NAIK, S. N.; LENTZ, H.; MAHESHWARI, R. C. Extraction of perfumes and flavours from plant materials with liquid carbon dioxide under liquid-vapor equilibrium conditions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 49, p. 115-126, 1989. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(89\)80009-3](https://doi.org/10.1016/0378-3812(89)80009-3)

NASIR, Hasmda Mohd et al. Single sphere model fitting of supercritical carbon dioxide extraction from *Quercus infectoria* galls. **Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences**, v. 13, n. 4, p. 821-824, 2017. <https://doi.org/10.11113/mjfas.v13n4.920>

NAVARRO, J. et al. Changes in the contents of antioxidant compounds in pepper fruits at different ripening stages, as affected by salinity. **Food Chemistry**, v. 96, n. 1, p. 66-73, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.01.057>

OLIVEIRA, E. L. G.; SILVESTRE, A. J. D.; SILVA, C. M. Review of kinetic models for supercritical fluid extraction. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n. 7, p. 1104-1117, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.10.025>

PAVLIĆ, B. et al. Extraction kinetics and ANN simulation of supercritical fluid extraction of sage herbal dust. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 130, p. 327-336, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.06.015>

PELEG, Micha. An empirical model for the description of moisture sorption curves. **Journal of Food Science**, v. 53, n. 4, p. 1216-1217, 1988. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1988.tb13565.x>

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

PETCU, A. C.; PLEȘU, V.; BERBENTE, C. Estimation methods for thermophysical properties of Camelina sativa crude oil. **University Politehnica of Bucharest Scientific Bulletin, Series B**, v. 78, p. 59-70, 2016.

PRADO, I. M. et al. Use of a Commercial Process Simulator to Estimate the Cost of Manufacturing (COM) of Carotenoids Obtained Via Supercritical Technology from Palm and Buriti Trees. 9th International Symposium on Supercritical Fluids. Anais...2009

PRIYANKA; KHANAM, S. Influence of operating parameters on supercritical fluid extraction of essential oil from turmeric root. **Journal of Cleaner Production**, v. 188, p. 816-824, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.052>

RAGHAVENDRA, N.; ISHWARA BHAT, J. An Environmentally Friendly Approach Towards Mitigation of Al Corrosion in Hydrochloric Acid by Yellow Colour Ripe Arecanut Husk Extract: Introducing Potential and Sustainable Inhibitor for Material Protection. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, v. 4, n. 1, p. 2-9, 2018. <https://doi.org/10.1007/s40735-017-0112-1>

REIFSCHNEIDER, F. J.; LOPES, C. A.; RIBEIRO, C. S. Continuity, focus and impact: a commented historical perspective on Embrapa Vegetables' extended Capsicum breeding program. **Horticultura Brasileira**, v. 34, n. 2, p. 155-160, 2016. <https://doi.org/10.1590/S0102-053620160000200002>

REVERCHON, E.; KAZIUNAS, A.; MARRONE, C. Supercritical CO₂ extraction of hiprose seed oil: Experiments and mathematical modelling. **Chemical Engineering Science**, v. 55, n. 12, p. 2195-2201, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(99\)00519-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00519-9)

REYNERTSON, K. A.; BASILE, M. J.; KENNELLY, E. J. Antioxidant Potential of Seven Myrtaceous Fruits. **Ethnobotany Research and Applications**, v. 3, p. 025, 2005. <https://doi.org/10.17348/era.3.0.25-36>

ROSA, P. T. V; MEIRELES, M. A. A. Rapid estimation of the manufacturing cost of extracts obtained by supercritical fluid extraction. **Journal of Food Engineering**, v. 67, p. 235-240, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.05.064>

ROSTAGNO, M. A.; PRADO, J. M. **Natural Product Extraction: Principles and Applications**. Royal Society of Chemistry, 2013. v. 1. <https://doi.org/10.1039/9781849737579>

SALGADO-ROMAN, M. et al. Enzymatic treatment to improve extraction of capsaicinoids and carotenoids from chili (*Capsicum annuum*) fruits. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 56, n. 21, p. 10012-10018, 2008. <https://doi.org/10.1021/jf801823m>

SANDOVAL-CASTRO, C. J. et al. Bioactive compounds and antioxidant activity in scalded Jalapeño pepper industrial byproduct (*Capsicum annuum*). **Journal of Food Science and Technology**, v. 54, n. 7, p. 1999-2010, 2017. <https://doi.org/10.1007/s13197-017-2636-2>

SANTANA, Á. L. et al. Kinetic behavior, mathematical modeling, and economic evaluation of extracts obtained by supercritical fluid extraction from defatted assaí waste. **Food and Bioproducts Processing**, v. 107, p. 25-35, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2017.10.006>

SANTOS, P. et al. Supercritical carbon dioxide extraction of capsaicinoids from malagueta pepper (*Capsicum frutescens* L.) assisted by ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 22, p. 78-88, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.05.001>

SETH, S. et al. Oil extraction rates of soya bean using isopropyl alcohol as solvent. **Biosystems Engineering**, v. 97, n. 2, p. 209-217, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2007.03.008>

SHI, J., MITTAL, G., KIM, E., XUE, S.J. Solubility of Carotenoids in Supercritical CO₂. **Food Reviews International**, v. 23, p. 341-371, 2007. <https://doi.org/10.1080/87559120701593806>

SILVA, L. P. S.; MARTÍNEZ, J. Mathematical modeling of mass transfer in supercritical fluid extraction of oleoresin from red pepper. **Journal of Food Engineering**, v. 133, p. 30-39, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2014.02.013>

SILVA, L. R. et al. Chemical assessment and antioxidant capacity of pepper (*Capsicum annuum* L.) seeds. *Food and Chemical Toxicology*, v. 53, p. 240-248, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2012.11.036>

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American journal of Enology and Viticulture*, v. 16, n. 3, p. 144-158, 1965. <https://doi.org/10.12691/ijebbb-2-1-5>

SMITH, J. M.; NESS, H. C. VAN; ABBOTT, M. M. **Introdução a termodinâmica da engenharia química**. 7. ed. Boston: McGraw-Hill, 2007.

SONG, Y.; ZHENG, L.; ZHANG, X. Kinetics model for supercritical fluid extraction with variable mass transport. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 112, p. 876-881, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jheatmasstransfer.2017.05.002>

SOTO-ARMENTA, L. C. et al. Extraction yield and kinetic study of *Lippia graveolens* with supercritical CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 145, p. 205-210, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.12.018>

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

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

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

SPENCER, L. E. et al. Dwarf Tomato and Pepper Cultivars for Space Crops. 49th International Conference on Environmental Systems. Anais...2019 Disponível em: <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20190027725>

STATSOFT. STATISTICA 7.0 Software. 2004.

SUBRAMANIAN, R. et al. Double bypasses soxhlet apparatus for extraction of piperine from *Piper nigrum*. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 9, p. S537-S540, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.06.022>

TADINI, C. C. et al., **Operações Unitárias na Indústria de Alimentos**. Vol. 2, LTC, 2016.

TAKEUCHI, T.M. et al. Study of the phase equilibrium formed inside the flash tank used at the separation step of a supercritical fluid extraction unit. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 43, p. 447-459, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2007.08.002>

TOPUZ, A. et al. Influence of different drying methods on carotenoids and capsaicinoids of paprika (Cv., Jalapeno). **Food Chemistry**, v. 129, n. 3, p. 860-865, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.05.035>

TURTON, R. et al. **Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes**. Fifth Edit ed. [s.l.] Prentice Hall, 2018.

TYŚKIEWICZ, K. et al. Determination of fat- and water-soluble vitamins by supercritical fluid chromatography: A review. **Journal of Separation Science**, v. 41, n. 1, p. 336-350, 2018. <https://doi.org/10.1002/jssc.201700598>

UNISIM DESIGN. R360 Build 12073. Honeywell International Inc, 2005.

UQUICHE, E., DEL VALLE, J.M., ORTIZ, J., 2004. Supercritical carbon dioxide extraction of red pepper (*Capsicum annuum* L.) oleoresin. **Journal of Food Engineering**, v. 65, p. 55-66, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2003.12.003>

VAN HUNG, P. Phenolic Compounds of Cereals and Their Antioxidant Capacity. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 56, n. 1, p. 25-35, 2016. <https://doi.org/10.1080/10408398.2012.708909>

WOOLEY, R. J.; PUTSCHE, V. Development of an ASPEN PLUS physical property database for biofuels components. Golden, CO: [s.n.]. Disponível em: <http://www.osti.gov/servlets/purl/257362-pAvx4c/webviewable/>.

ZABOT, G. L. et al. New proposal for extracting rosemary compounds: Process intensification and economic evaluation. **Industrial Crops and Products**, v. 77, p. 758-771, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.09.053>

ZHISHEN, J.; MENGCHENG, T.; JIANMING, W. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. **Food Chemistry**, v. 64, n. 4, p. 555-559, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(98\)00102-2](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(98)00102-2)

APÊNDICE A – Quadros de ANOVA

Nos quadros de ANOVA a seguir:

SQ – Soma dos quadrados dos desvios da média do tratamento

GL – Graus de liberdade

QM – Quadrados Médios

Tabela A.1– Quadro de ANOVA de planejamento *one-way* para a avaliação da influência do solvente no rendimento da extração Soxhlet.

	SQ	GL	QM	F	p
Média	245,7600	1	245,7600	2730,667	0,000015
Solvente	71,1300	2	35,5650	395,167	0,000233
Erro	0,2700	3	0,0900		

Tabela A.2 – Quadro de ANOVA de estudo da influência de temperatura e pressão no rendimento da extração supercrítica utilizando planejamento 2^K

	SQ	GL	QM	F	p
Pressão	0,000127	1	0,000127	6,6417	0,235640
Temperatura	0,002428	1	0,002428	126,8520	0,056376
Erro	0,000019	1	0,000019		
Total SQ	0,002574	3			

Tabela A.3 – Quadro de ANOVA de estudo da influência de temperatura e pressão no rendimento da extração supercrítica utilizando planejamento fatorial 2x2 com duas réplicas

	SQ	GL	QM	F	p
Média	28,98041	1	28,98041	68250,62	0,000000
Temperatura	0,00485	1	0,00485	11,42	0,027784
Pressão	0,00025	1	0,00025	0,60	0,483144
Temperatura*Pressão	0,00004	1	0,00004	0,09	0,777722
Erro	0,00170	4	0,00042		

Tabela A.4 – Quadro de ANOVA de estudo da influência de cossolvente no rendimento da extração supercrítica a 40 °C e 250 bar utilizando planejamento *one-way*

	SQ	GL	QM	F	p
Média	10,22911	1	10,22911	137451,2	0,001717
Cossolvente	0,01559	1	0,01559	209,4	0,043921
Erro	0,00007	1	0,00007		

Tabela A.5 – Quadro de ANOVA de estudo da influência de temperatura e pressão na extração supercrítica de fenólicos utilizando planejamento fatorial 2x2 com duas réplicas

	SQ	GL	QM	F	P
Média	1751,965	1	1751,965	1803,231	0,000002
Pressão	3,971	1	3,971	4,088	0,113264
Temperatura	18,236	1	18,236	18,770	0,012326
Pressão*Temperatura	0,653	1	0,653	0,672	0,458486
Erro	3,886	4	0,972		

Tabela A.6 – Quadro de ANOVA utilizando planejamento *one-way* para análise da influência da adição de cossolvente para a extração de fenólicos

	SQ	GL	QM	F	p
Média	896,1042	1	896,1042	1046,820	0,000954
Cossolvente	1,8906	1	1,8906	2,209	0,275580
Erro	1,7121	2	0,8560		

Tabela A.7 – Quadro de ANOVA de estudo da influência de temperatura e pressão na extração supercrítica de flavonoides utilizando planejamento fatorial 2x2 com duas réplicas

	SQ	GL	QM	F	P
Média	3,361622	1	3,361622	2244,214	0,000001
Pressão	0,000049	1	0,000049	0,033	0,865376
Temperatura	0,000756	1	0,000756	0,505	0,516598
Pressão*Temperatura	0,001575	1	0,001575	1,052	0,363115
Erro	0,005992	4	0,001498		

Tabela A.8 – Quadro de ANOVA de estudo da influência de temperatura e pressão na extração supercrítica de β -caroteno utilizando planejamento fatorial 2x2 com duas réplicas

	SQ	GL	QS	F	p
Média	1,213682	1	1,213682	371,2985	0,000043
Temperatura	0,052488	1	0,052488	16,0575	0,016034
Pressão	0,138865	1	0,138865	42,4824	0,002861
Pressão*Temperatura	0,070313	1	0,070313	21,5105	0,009749
Erro	0,013075	4	0,003269		

Tabela A.9 – Quadro de ANOVA de estudo da influência de temperatura e pressão na extração supercrítica de licopeno utilizando planejamento fatorial 2x2 com duas réplicas

	SQ	GL	QS	F	p
Média	0,122513	1	0,122513	469,0551	0,000027
Temperatura	0,005263	1	0,005263	20,1515	0,010914
Pressão	0,040328	1	0,040328	154,4010	0,000241
Pressão*Temperatura	0,005660	1	0,005660	21,6719	0,009623
Erro	0,001045	4	0,000261		

Tabela A.10 – Quadro de ANOVA de estudo da influência de temperatura e pressão no valor de t_{CER} utilizando planejamento fatorial 2x2 com duas réplicas

	SQ	GL	QM	F	p
Média	15931,13	1	15931,13	587,3226	0,000017
Pressão	1653,13	1	1653,13	60,9447	0,001453
Temperatura	528,13	1	528,13	19,4700	0,011578
Pressão*Temperatura	276,13	1	276,13	10,1797	0,033198
Erro	108,50	4	27,12		

Tabela A.11 – Quadro de ANOVA de estudo da influência de temperatura e pressão no valor t_{FER} utilizando planejamento fatorial 2x2 com duas réplicas

	SQ	GL	QM	F	p
Média	130305,1	1	130305,1	26729,26	0,000000
Pressão	15051,1	1	15051,1	3087,41	0,000001
Temperatura	10011,1	1	10011,1	2053,56	0,000001
Pressão*Temperatura	4656,1	1	4656,1	955,10	0,000007
Erro	19,5	4	4,9		

APÊNDICE B – Ajuste dos modelos de cinética de extração

Empírico - Esquivel et al.

Tabela B.1 – Parâmetros do modelo empírico para a condição de 40 °C e 200 bar com m_0 e b como parâmetros

	Estimado	Padrão	t-valor	p-level	Min	Max
m_0	3,1818	0,112682	28,23711	0,000000	2,95230	3,4113
b	100,5988	7,261207	13,85428	0,000000	85,80816	115,3893

$R^2=0,9941$

Tabela B.2 – Parâmetros do modelo empírico para a condição de 40 °C e 250 bar com m_0 e b como parâmetros

	Estimado	Padrão	t-valor	p-level	Min	Max
m_0	2,83069	0,124652	22,70867	0,000000	2,57446	3,08692
b	55,68675	5,988805	9,29848	0,000000	43,37659	67,99692

$R^2=0,9857$

Tabela B.3 – Parâmetros do modelo empírico para a condição de 60 °C e 200 bar com m_0 e b como parâmetros

	Estimado	Padrão	t-valor	p-level	Min	Max
m_0	2,7829	0,030138	92,33777	0,00	2,7228	2,8430
b	146,5585	3,912669	37,45742	0,00	138,7623	154,3547

$R^2=0,9990$

Tabela B.4 – Parâmetros do modelo empírico para a condição de 60 °C e 250 bar com m_0 e b como parâmetros

	Estimado	Padrão	t-valor	p-level	Min	Max
m_0	3,43365	0,155137	22,13305	0,000000	3,11586	3,7514
b	98,49472	8,688526	11,33618	0,000000	80,69708	116,2924

$R^2=0,9929$

Tabela B.5 – Parâmetros do modelo empírico para a condição de 40 °C e 200 bar considerando

$$m_0=3,06g$$

	Estimado	Padrão	t-valor	p-level	Min	Max
b	92,99670	1,437334	64,70083	0,00	90,07243	95,92098

$$R^2=0,9938$$

Tabela B.6 – Parâmetros do modelo empírico para a condição de 40 °C e 250 bar considerando

$$m_0=3,06g$$

	Estimado	Padrão	t-valor	p-level	Min	Max
b	66,41641	1,791701	37,06892	0,00	62,74014	70,09267

$$R^2=0,9839$$

Tabela B.7 – Parâmetros do modelo empírico para a condição de 60 °C e 200 bar considerando

$$m_0=3,06g$$

	Estimado	Padrão	t-valor	p-level	Min	Max
b	175,6719	0,927660	189,3710	0,00	173,7845	177,5592

$$R^2=0,9990$$

Tabela B.8 – Parâmetros do modelo empírico para a condição de 60 °C e 250 bar considerando

$$m_0=3,06g$$

	Estimado	Padrão	t-valor	p-level	Min	Max
b	78,38437	1,646291	47,61272	0,00	75,01733	81,75142

$$R^2 = 0,9908$$

Difusivo - Crank

Tabela B.9 – Parâmetros do modelo difusivo para a condição de 40 °C e 200 bar

	Estimado	Padrão	t-valor	p-level	Min	Max
m₀	3,826702	1,853735	2,064319	0,047173	0,050767	7,602637
D	0,010615	0,012051	0,880881	0,384951	-0,013931	0,035162

$$R^2=0,9586$$

Tabela B.10 – Parâmetros do modelo difusivo para a condição de 40 °C e 250 bar

	Estimado	Padrão	t-valor	p-level	Min	Max
m₀	3,449292	1,395790	2,471211	0,020337	0,580204	6,318379
D	0,018988	0,018749	1,012770	0,320503	-0,019551	0,057527
R ² =0,9550						

Tabela B.11 – Parâmetros do modelo difusivo para a condição de 60 °C e 200 bar

	Estimado	Padrão	t-valor	p-level	Min	Max
m₀	3,422737	0,555501	6,161535	0,000000	2,315878	4,529597
D	0,007065	0,002798	2,524886	0,013716	0,001490	0,012641
R ² =0,9776						

Tabela B.12 – Parâmetros do modelo difusivo para a condição de 60 °C e 250 bar

	Estimado	Padrão	t-valor	p-level	Min	Max
m₀	4,020067	2,323424	1,730234	0,094598	-0,739250	8,779384
D	0,011353	0,015316	0,741218	0,464733	-0,020021	0,042726
R ² =0,9537						

Logístico

Tabela B.13 – Parâmetros do modelo de logístico para a condição de 40 °C e 200 bar

	Estimado	Padrão	t-valor	p-level	Min	Max
m₀	1,96384	0,016931	115,9876	0,000000	1,929305	1,99837
C	0,02560	0,001239	20,6686	0,000000	0,023074	0,02813
t_m	10,14166	4,571685	2,2184	0,033987	0,817645	19,46567
R ² =0,9992						

Tabela B.14 – Parâmetros do modelo de logístico para a condição de 40 °C e 250 bar

	Estimado	Padrão	t-valor	p-level	Min	Max
m₀	1,91280	0,011459	166,9311	0,000000	1,88920	1,93640
C	0,04483	0,001987	22,5594	0,000000	0,04073	0,04892
t_m	16,31282	2,050760	7,9545	0,000000	12,08920	20,53644
R ² =0,9989						

Tabela B.15 – Parâmetros do modelo de logístico para a condição de 60 °C e 250 bar

	Estimado	Padrão	t-valor	p-level	Min	Max
m₀	2,03645	0,025510	79,82896	0,000000	1,984106	2,08879
C	0,02939	0,001971	14,90943	0,000000	0,025345	0,03343
t_m	14,73859	4,840220	3,04502	0,005144	4,807279	24,66990
R ² =0,9985						

APÊNDICE C – Análise Econômica

Aqui estão apresentadas tabelas com informações que não foram detalhadas ao longo do texto. A Tabela C.1 apresenta a quantidade de matriz consumida anualmente por cada condição e o custo de pré-tratamento anual.

Tabela C.1 – Quantidade de matriz consumida anualmente e o custo de pré-tratamento anual da matriz

	CER		CER.FER		FER	
	Matriz consumida (kg)	Pré-tratamento (US\$)	Matriz consumida (kg)	Pré-tratamento (US\$)	Matriz consumida (kg)	Pré-tratamento (US\$)
40 °C e 200 bar	2.560.140	76.804,20	1.280.070	38.402,1	930.960	27.928,8
40 °C e 250 bar	3.413.520	102.405,6	1.706.760	51.202,8	1.462.814	43.884,42
60 °C e 200 bar	1.462.814	43.884,42	819.115,5	24.573,47	445.223	13.356,69
60 °C e 250 bar	3.413.520	10.2405,6	1.462.814	43.884,42	1.077.931	32.337,93

As tabelas de C2 a C4 mostram os valores de cada parâmetro utilizado no cálculo do COM para as diferentes condições de pressão e temperatura e tempos de extração e a Tabela C.5 apresenta a quantidade de extrato obtida anualmente por cada condição de extração.

Tabela C.2 – Valores dos parâmetros FCI, COL, CUT, CRM, CWT e COM para as diferentes condições de pressão e temperatura para a extração ocorrendo até t_{CER}

CER				
	40 °C e 200 bar	40 °C e 250 bar	60 °C e 200 bar	60 °C e 250 bar
FCI	\$ 1.200.000,00	\$ 1.200.000,00	\$ 1.065.608,96	\$ 1.200.000,00
COL	\$ 142.560,00	\$ 142.560,00	\$ 142.560,00	\$ 142.560,00
CUT	\$ 79.477,15	\$ 81.074,64	\$ 77.997,24	\$ 79.624,54
CWT	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
CRM	\$ 907.211,21	\$ 934.621,78	\$ 873.446,24	\$ 934.621,78
COM	\$ 1.938.815,49	\$ 1.974.495,39	\$ 1.857.834,78	\$ 1.972.711,77

Tabela C.3 – Valores dos parâmetros FCI, COL, CUT, CRM, CWT e COM para as diferentes condições de pressão e temperatura para a extração ocorrendo até o t_{CER.FER}

CER.FER				
	40 °C e 200 bar	40 °C e 250 bar	60 °C e 200 bar	60 °C e 250 bar
FCI	\$ 1.065.608,96	\$ 1.065.608,96	\$ 1.065.608,96	\$ 1.065.608,96
COL	\$ 142.560,00	\$ 142.560,00	\$ 142.560,00	\$ 142.560,00
CUT	\$ 79.477,15	\$ 81.074,64	\$ 77.997,24	\$ 79.624,54
CWT	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
CRM	\$ 866.095,36	\$ 881.609,81	\$ 853.764,09	\$ 873.446,24
COM	\$ 1.850.613,50	\$ 1.871.661,18	\$ 1.833.625,74	\$ 1.859.836,37

Tabela C.4 – Valores dos parâmetros FCI, COL, CUT, CRM, CWT e COM para as diferentes condições de pressão e temperatura para a extração ocorrendo até o t_{FER}

FER				
	40 °C e 200 bar	40 °C e 250 bar	60 °C e 200 bar	60 °C e 250 bar
FCI	\$ 1.065.608,96	\$ 1.065.608,96	\$ 1.065.608,96	\$ 1.065.608,96
COL	\$ 142.560,00	\$ 142.560,00	\$ 142.560,00	\$ 142.560,00
CUT	\$ 79.477,15	\$ 81.074,64	\$ 77.997,24	\$ 79.624,54
CWT	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
CRM	\$ 856.855,58	\$ 873.446,24	\$ 843.964,72	\$ 860.727,90
COM	\$ 1.839.248,57	\$ 1.861.619,99	\$ 1.821.572,51	\$ 1.844.192,82

Tabela C.5 – Quantidade de extrato produzido anualmente

	CER		CER.FER		FER	
	Rendimento (%)	Extrato produzido (kg)	Rendimento (%)	Extrato produzido (kg)	Rendimento (%)	Extrato produzido (kg)
40 °C e 200 bar	4,5	115206,3	7,1	90884,97	8,6	80062,56
40 °C e 250 bar	4,6	157021,92	7,8	133127,3	8,5	124339,2
60 °C e 200 bar	4,5	65826,63	6,3	51604,28	8,8	39179,62
60 °C e 250 bar	3,8	129713,76	7,2	105322,6	8,9	95935,86