



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA  
MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAYELLE MENDONÇA MORAIS

**SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA  
DO ÓLEO DE TUCUMÃ-DO-PARÁ (*Astrocaryum vulgare*)  
USANDO ASPENHYSYS**

**BELÉM-PA  
2023**

RAYELLE MENDONÇA MORAIS

**SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA  
DO ÓLEO DE TUCUMÃ-DO-PARÁ (*Astrocaryum vulgare*)  
USANDO ASPENHYSYS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, do Instituto de Tecnologia – ITEC, da Universidade Federal do Pará – UFPA, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Dr. Raul Nunes de Carvalho Júnior

**BELÉM-PA  
2023**

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

---

M827s   Morais, Rayelle Mendonça.  
    Simulação do processo de extração supercrítica do óleo  
    de tucumã-do-Pará (*Astrocaryum vulgare*) usando  
    AspenHYSYS / Rayelle Mendonça Moraes. — 2023.  
    66 f. : il. color.

    Orientador(a): Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Júnior  
    Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,  
    Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
    Engenharia Química, Belém, 2023.

    1. Óleo de tucumã-do-Pará. 2. Extração  
    Supercrítica. 3. Simulação. 4. AspenHYSYS. I. Título.

CDD 660.2

---



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
POS-GRADUACAO EM ENGENHARIA QUIMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 4/2023 - PPEQ (11.41.20)

Nº do Protocolo: 23073.070548/2023-63

Belém-PA, 25 de setembro de 2023.

RAYELLE MENDONÇA MORAIS  
“SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRTICA DO ÓLEO DE TUCUMÃ-  
DO-PARÁ (*Astrocaryum vulgare*) USANDO ASPENHYSYS”,

Defesa de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, na área de concentração de Desenvolvimento de Processos.

Data da Aprovação: 25/09/2023

**BANCA EXAMINADORA:**

Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Júnior  
(PPGEQ/ITEC/UFPA - Orientador)

Prof. Dr. Antônio Maia de Jesus Chaves Neto  
(PPGEQ/ITEC/UFPA - Membro Interno)

Prof. Dr. Eduardo Gama Ortiz Menezes  
(IFRO - Membro Externo)

*(Assinado digitalmente em 27/09/2023 10:44)*  
ANTONIO MAIA DE JESUS CHAVES NETO  
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR  
ICEN (11.34)  
Matricula: ###529#2

*(Assinado digitalmente em 28/09/2023 20:01)*  
RAUL NUNES DE CARVALHO JUNIOR  
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR  
ITEC (11.41)  
Matricula: ###496#7

*(Assinado digitalmente em 27/09/2023 11:49)*  
EDUARDO GAMA ORTIZ MENEZES  
ASSINANTE EXTERNO  
CPF: ###.###.722-##

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufpa.br/public/documentos/index.jsp> informando seu número: 4, ano: 2023, tipo: FOLHA DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO, data de emissão: 25/09/2023 e o código de verificação: c5544fd964

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus por me guiar e me conceder tantas bênçãos. Dedico e deixo imensa gratidão aos meus pais, Raimundo e Ruth, mesmo sendo de origem simples desde pequenina em Santo Antônio do Tauá, me incentivarem a sonhar e batalharam para que eu tivesse a oportunidade de realizar esses sonhos. Aos meus irmãos, Rayanne e Rennan, meus fiéis companheiros que junto aos meus pais jamais duvidaram que eu pudesse conseguir qualquer realização almejada e ao meu irmãozinho Paulo Victor por transformar o cansaço em alegria apenas com seu sorriso. Todo e qualquer conquista sempre será nossa.

Ao meu namorado e melhor amigo Higor agradeço toda a paciência, cuidado e incentivo em todas as minhas escolhas, você certamente foi o melhor presente que a universidade me deu. Agradeço ao meu amigo e cunhado Adilson que me acompanhou e incentivou desde a entrada na universidade e ao Lukas, Rayne e Daniel, amigos para a vida que a UFPA me proporcionou conhecer.

Agradeço a minha família, madrinha, padrinho, tios, tias, primos e em especial minhas avós pelo incentivo e apoio desde que sonhei em entrar na universidade.

Aos meus amigos do LABEX por tornarem os dias de trabalho mais leves.

Agradeço profundamente ao Prof. Raul Nunes de Carvalho Junior por me orientar e me receber em seu grupo de pesquisa, por toda orientação, ensinamento e conselhos em busca de nos ajudar a tornarmos profissionais melhores.

O meu muito obrigada ao Eduardo Menezes por sempre estar disposto a me ajudar, aconselhar, corrigir, saiba que você foi fundamental para o desenvolvimento dessa pesquisa.

Agradeço ao professor Davi Brasil por ter aceitado o convite de participação da banca de qualificação e por todas as contribuições feitas para essa pesquisa.

Agradeço imensamente ao professor Antônio Maia pela disponibilidade e atenção em aceitar o convite de participação da banca de defesa e ser tão solícito nesse processo.

Agradeço a Fundação Amazônia de Amparo a Estudos e Pesquisas (FAPESPA) pelo apoio financeiro a este trabalho

Agradeço o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES).

## RESUMO

### **SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DO ÓLEO DE TUCUMÃ-DO-PARÁ (*Astrocaryum vulgare*) USANDO ASPENHYSYS**

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos

Linha de pesquisa: Engenharia de Processos Orgânicos

A adaptação da industrialização no formato da economia sustentável, o avanço tecnológico e os benefícios computacionais têm motivado o uso de simuladores de processo para avaliar o potencial de espécies oleaginosas nativas da região Amazônica através de simulações rápidas e automatizadas. Portanto, o objetivo deste trabalho foi aplicar o simulador AspenHYSYS para descrever o processo de extração do óleo de tucumã-do-Pará usando dióxido de carbono supercrítico como solvente. A viabilidade das simulações do processo de extração do óleo de tucumã usando os modelos matemático de Menezes *et al.* (2023) e Tan e Liou (1989) foram avaliadas comparativamente com dados experimentais previamente selecionados da literatura. As simulações da extração supercrítica do óleo de tucumã-do-Pará constataram que o modelo de Menezes *et al.* (2023) foi adequado para descrever os dados cinéticos experimentais para todos os sistemas avaliados, os quais apresentaram RSD com menor valor de 0,57. O custo energético e material foi calculado e o valor obtido (2,82 R\$/g de óleo) aliado a alta concentração de bioativos no produto demonstram que o processo estudado apresenta um custo-benefício positivo. Foi realizado o aumento de escala para leitos 1, 5, 10 e 50L. Para leitos de até 10L obteve-se uma projeção adequada do processo considerando que os desvios obtidos foram menores que, porém, para 50L, o ajuste apresentou desvio de 58, podendo inferir que o modelo utilizado apresenta um limite de escalabilidade. As simulações da extração supercrítica do óleo de tucumã-do-Pará, utilizando o AspenHYSYS, conduziram a valores coerentes com os dados experimentais, podendo afirmar que a planta estudada se mostrou uma ferramenta eficaz para o estudo processo.

**Palavras-chave:** Óleo de tucumã-do-Pará, Extração Supercrítica, Simulação, AspenHYSYS.

## ABSTRACT

### **SIMULATION OF THE SUPERCRITICAL EXTRACTION PROCESS OF TUCUMÃ-DO-PARÁ OIL (*Astrocaryum vulgare*) USING ASPENHYSYS**

Area of Concentration: Process Development

Research Line: Engineering of Organic

The adaptation of industrialization in the form of a sustainable economy, technological advances and computational benefits have motivated the use of process simulators to evaluate the potential of oleaginous species native to the Amazon region through fast and automated simulations. Therefore, the objective of this work was to apply the AspenHYSYS simulator to describe the tucumã-do-Pará oil extraction process using supercritical carbon dioxide as solvent. The feasibility of simulations of the tucumã oil extraction process using the mathematical models of Menezes *et al.* (2023) and Tan and Liou (1989) were comparatively evaluated with experimental data previously selected from the literature. Simulations of the supercritical extraction of tucumã-do-Pará oil found that the model by Menezes *et al.* (2023) was adequate to describe the experimental kinetic data for all evaluated systems, which presented an RSD with a lower value of 0.57. The energy and material cost were calculated, and the value obtained (2.82 R\$/g of oil) together with the high concentration of bioactives in the product demonstrate that the studied process presents a positive cost-benefit ratio. An increase in scale was carried out for beds 1, 5, 10 and 50L. For beds of up to 10L, an adequate projection of the process was obtained, considering that the deviations obtained were less than 1, however, for 50L, the adjustment presented a deviation of 58, which may infer that the model used has a scalability limit. Simulations of the supercritical extraction of tucumã-do-Pará oil, using AspenHYSYS, led to values consistent with the experimental data, thus confirming that the studied plant proved to be an effective tool for the study of the process.

**Keywords:** *Tucumã-do-Pará oil, Supercritical Extraction, Simulation, AspenHYSYS.*

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b> Tucumanzeiro ( <i>Astrocaryum vulgare Mart.</i> ) .....	15
<b>Figura 2-</b> Tucumã-do-Pará.....	16
<b>Figura 3 -</b> Diagrama de fases .....	23
<b>Figura 4 -</b> Diagrama esquemático de um processo de extração supercrítica .....	26
<b>Figura 5 -</b> Cadastro das substâncias hipotéticas no simulador.....	33
<b>Figura 6 -</b> Cadastro de substância hipotética no AspenHYSYS: Óleo de tucumã-do-Pará.....	35
<b>Figura 7 -</b> Cadastro de substância hipotética no AspenHYSYS: óleo de buriti .....	36
<b>Figura 8 -</b> Cadastro de substância hipotética no AspenHYSYS:Inertes. ....	36
<b>Figura 9 -</b> Fluxograma do processo de extração supercrítica.....	37
<b>Figura 10 -</b> Fluxograma da planta de extração supercrítica .....	38
<b>Figura 11 -</b> “Model Palette” no AspenHYSY.....	39
<b>Figura 12 -</b> Conexões do sub-fluxograma do extrator supercrítico .....	40
<b>Figura 13 -</b> Planilhas de cálculo no AspenHYSYS.....	41
<b>Figura 14 -</b> Planilha de cálculo com o modelo de Menezes et al implementado .....	41
<b>Figura 15 -</b> Fluxograma do algoritmo utilizado para ajusta o coeficiente de transferência de massa para o modelo Menezes et al (2023).....	42
<b>Figura 16 -</b> Extrator Supercrítico.....	43
<b>Figura 17 -</b> Fluxograma geral da simulação .....	44
<b>Figura 18 -</b> Simulações das curvas de rendimentos das cinéticas de extração calculadas pelo ASPENHYSYS para os dados experimentais de Menezes (2022) ..	47
<b>Figura 19 -</b> Simulações das curvas de rendimentos das cinéticas de extração calculadas pelo ASPENHYSYS para os dados experimentais de Cunha (2012).....	48
<b>Figura 20 -</b> Curva de simulação da ampliação de escala para 1L .....	51
<b>Figura 21 -</b> Curva de simulação da ampliação de escala para 5L .....	52
<b>Figura 22 -</b> Curva de simulação da ampliação de escala para 10L .....	52
<b>Figura 23 -</b> Curva de simulação da ampliação de escala para 50L .....	53

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Composição do tucumã-do-Pará por 100g de polpa.....	17
<b>Tabela 2</b> - Composição de ácidos graxos do óleo da polpa do tucumã-do-Pará. ....	18
<b>Tabela 3</b> - Métodos de extração do óleo da polpa do tucumã-do-Pará.....	21
<b>Tabela 4</b> - Propriedades críticas de solventes .....	23
<b>Tabela 5</b> - Propriedades termofísicas do óleo de tucumã-do-Pará .....	34
<b>Tabela 6</b> - Propriedades termofísicas do óleo de buriti .....	35
<b>Tabela 7</b> - Condições operacionais utilizadas na simulação do processo supercrítico .....	38
<b>Tabela 8</b> - Condições operacionais dos dados experimentais .....	42
<b>Tabela 9</b> - Parâmetros dos modelos de Menezes et al e Tan e Liou para a extração supercrítica de tucumã-do-Pará+CO <sub>2</sub> .....	46
<b>Tabela 10</b> - Comparação do ajuste entre simulador e literatura para o modelo de Menezes et al.....	46
<b>Tabela 11</b> - Parâmetros do modelo Tan e Liou para a extração supercrítica do óleo de buriti+CO <sub>2</sub> .....	47
<b>Tabela 12</b> - Comparação do ajuste entre simulador e literatura para o modelo de Tan e Liou .....	47
<b>Tabela 13</b> - Condições operacionais das correntes de saída do extrator supercrítico .....	48
<b>Tabela 14</b> - Custo energético de equipamentos.....	49
<b>Tabela 15</b> - Custo material do processo.....	49
<b>Tabela 16</b> - Custo total de produção de óleo de tucumã-do-Pará.....	50
<b>Tabela 17</b> - Configurações dos leitos de extração para aumento de escala .....	50
<b>Tabela 18</b> - Desvios médios para o aumento de escala.....	51
<b>Tabela 19</b> – Correntes envolvidas na simulação de ampliação de escala (V=1L) ....	54
<b>Tabela 20</b> - Correntes envolvidas na simulação de ampliação de escala (V=5L) .....	54
<b>Tabela 21</b> - Correntes envolvidas na simulação de ampliação de escala (V=10L) ...	55
<b>Tabela 22</b> - Correntes envolvidas na simulação de ampliação de escala (V=50L). ..	55

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

D	Diâmetro do leito de extração (L)
F	Massa de alimentação (F)
H	Altura do leito de extração (L)
h	Coordenada axial (L)
ky	Coefficiente de transferência de massa na fase fluida (T <sup>-1</sup> )
kx	Coefficiente de transferência de massa na fase sólida (T <sup>-1</sup> )
kd	Coefficiente de desorção [T <sup>-1</sup> ].
m <sub>ext</sub>	Massa extraída [M].
P	Pressão de extração.
P <sub>c</sub>	Pressão crítica.
S/F	Massa de CO <sub>2</sub> /Massa de alimentação (M/M)
Q <sub>CO2</sub>	Vazão mássica de solvente (M/T)
t	Tempo (T)
T	Temperatura de extração.
T <sub>b</sub>	Temperatura de ebulição.
T <sub>c</sub>	Temperatura crítica.
U	Velocidade superficial do solvente no leito de extração [L/T].
V	Volume do extrator [L <sup>3</sup> ].
V <sub>c</sub>	Volume crítico.
X	Razão mássica de soluto/massa de sólido livre de soluto (M/M)
Y	Razão mássica de soluto/massa de solvente (M/M)
ε	Porosidade do leito de extração.
ρ	Densidade do solvente [M/L <sup>3</sup> ].
ρ <sub>s</sub>	Densidade da matriz sólida [M/L <sup>3</sup> ].
ω	Fator acêntrico.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>14</b>
2.1. OBJETIVO GERAL .....	14
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	14
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>15</b>
3.1. TUCUMÃ-DO-PARÁ.....	15
<b>3.1.1. Aspectos Nutricionais</b> .....	<b>17</b>
<b>3.1.2. Composição Química</b> .....	<b>17</b>
3.1.2.1. Ácidos Graxos.....	17
3.1.2.2. Fenólicos Totais .....	18
<b>3.1.3. Atividade Biológica</b> .....	<b>18</b>
3.1.3.1. Atividade Citoprotetora.....	19
3.1.3.2. Atividade Anti-inflamatória.....	19
3.1.3.3. Atividade Antidiabética .....	20
3.1.3.4. Atividade Antimicrobiana .....	21
<b>3.1.4. Métodos de Extração</b> .....	<b>21</b>
3.2. TECNOLOGIA DE EXTRAÇÃO COM FLUÍDO SUPERCRÍTICO.....	22
<b>3.2.1. Tipos de Fluidos Supercríticos</b> .....	<b>23</b>
<b>3.2.2. Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>)</b> .....	<b>24</b>
<b>3.2.3. Aplicações Industriais</b> .....	<b>24</b>
<b>3.2.4. Extração com CO<sub>2</sub> Supercrítico</b> .....	<b>25</b>
3.3. MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE PROCESSO .....	27
<b>3.3.1. Modelagem Matemática</b> .....	<b>27</b>
3.3.1.1. Menezes <i>et al.</i> (2023) .....	28
3.3.1.2. Tan e Liou.....	29
3.3.1.3. Procedimento de Ampliação de Escala .....	30
<b>3.3.2. Simulação de Processo</b> .....	<b>31</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>32</b>
4.1. IMPLANTAÇÃO DA UNIDADE SUPERCRÍTICA NO ASPENHYSYS .....	33
<b>4.1.1. Cadastro das Substâncias Hipotéticas</b> .....	<b>33</b>
4.1.1.1. Cadastro do Óleo de Tucumã-do-Pará .....	33
4.1.1.2. Cadastro do Óleo de Buriti .....	35
4.1.1.3. Cadastro dos Inertes.....	36
4.1.1.4. Escolha da Equação Termodinâmica .....	37

<b>4.1.2. Planta de Extração Supercrítica</b> .....	<b>37</b>
4.1.2.1. Extrator Supercrítico .....	38
<b>Cadastro das Substâncias Hipotéticas</b> .....	<b>44</b>
4.2. CUSTO ENERGÉTICO E MATERIAL .....	44
4.3. CRITÉRIOS FÍSICOS PARA AMPLIAÇÃO DE ESCALA .....	45
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>46</b>
5.1. SIMULAÇÃO DA PLANTA DE EXTRAÇÃO SUPERCRTICA.....	46
5.2. CUSTO ENERGÉTICO E MATERIAL .....	48
5.3. PROCEDIMENTO DE AMPLIAÇÃO DE ESCALA .....	50
<b>6. CONCLUSÃO</b> .....	<b>56</b>
<b>7. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>57</b>
<b>8. LISTA DE PRODUÇÕES CIENTÍFICAS</b> .....	<b>58</b>
8.1. ARTIGO DE REVISÃO.....	58
8.2. CAPÍTULO DE LIVRO.....	58
8.3. ARTIGO COMPLETO PUBLICADO EM PERIÓDICO COMO CO-AUTORA	
58	

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## **APÊNDICE A – CUSTO ENERGÉTICO E MATERIAL DA EXTRAÇÃO POR SOXHLET**

## 1. INTRODUÇÃO

*Astrocaryum vulgare* Mart., pertencente à família *Arecaceae*, é uma espécie de palmeira nativa da região Amazônica, que gera frutos globulosos e alaranjados, popularmente conhecidos como “tucumã-do-Pará”. O tucumã-do-Pará se destaca devido a enorme quantidade de substâncias bioativas presentes no mesocarpo do fruto conferindo uma excelente fonte natural de óleo vegetal rico em ácidos graxos poliinsaturados e outros componente minoritários com alta atividade antioxidante, como o  $\beta$ -caroteno, cujos efeitos medicinais são comprovadamente benéficos para a saúde humana (DIDONET *et al.*, 2014; OLIVEIRA *et al.*, 2018; SANTOS *et al.*; 2015).

Além dos efeitos medicinais, o óleo de tucumã-do-Pará tem mostrado enorme potencial para ser explorado industrialmente como insumo na produção de biodiesel e alimentos funcionais de interesse para a indústria química tornando importante o consumo e geração de novas alternativas para o uso do tucumã-do-Pará com potencial para ser explorado como um produto de alto valor agregado. Tradicionalmente, a extração do óleo vegetal de tucumã-do-Pará tem sido feita por técnicas que demandam altos tempos de extração, altas temperaturas e uso excessivo de solventes orgânicos, cuja remoção posterior do extrato vegetal é necessária para obtenção final do produto (KNEZ *et al.*, 2019; FERREIRA *et al.*, 2018).

Dentro desse contexto, atualmente tem sido promovida pesquisas de novas tecnologias, que apresentem mais respeito ao meio ambiente, nenhum risco a saúde e garanta qualidade superior do produto. Entre elas surge a chamado tecnologia de fluido supercrítico, baseada no uso de um fluido em estado supercrítico, como solvente alternativo sustentável com produtos de alto valor agregado. A tecnologia com fluido supercrítico, especialmente com dióxido de carbono supercrítico, traz vantagens de processo que superam as limitações das técnicas convencionais e ainda possibilitam, em apenas um estágio de separação para a obtenção de um extrato vegetal de alta qualidade funcional e totalmente livre da contaminação de solvente (CRAMPON *et al.*, 2011; VALDERRAMA, 2008).

Atualmente, é crescente os números de pesquisas relacionadas a aplicação da tecnologia supercrítica para a obtenção de produtos naturais em escala laboratorial, porém, informações quanto ao aumento de escala de unidades de extração supercrítica, principalmente para matrizes sólidas em geral, ainda são escassas. A relações operacionais para ampliação da escala laboratorial precisam ser estudadas

para que sejam estabelecidos critérios capazes de prever o processo de forma eficiente (PRADO, 2010).

Nesse sentido, a simulação do processo torna-se fundamental para um projeto de extração, pois permite a modelagem relacionando os conhecimentos das propriedades termofísicas, cinética de extração e operações unitárias. Com os avanços tecnológicos, os simuladores de processo tornam-se mais necessários e eficientes na indústria pois permitem a aplicação de metodologias para o estudo do processo em ambientes virtuais, sem que haja a necessidade de interromper a linha de produção (SANTOS, 2007; BASTOS 2014).

Os simuladores de processos objetivam simular fenômenos e processos através de equações e modelos matemáticos, sendo de grande importância para engenharia por possibilitarem a avaliação da produção, análise de custo, além da validação de novos projetos. Entre os principais simuladores de processos comerciais está o AspenHYSYS, que apresenta uma linguagem de simulação avançada, porém, com uma interface de manipulação simples permitindo a implantação de unidades de processos em tecnologia supercrítica, sendo importante tanto para fase de projeto, quanto para o estudo da operação (SANTOS JUNIOR, 2022).

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

Aplicar o simulador AspenHYSYS V12.1 (39.0.0116) para estudar o processo de extração do óleo de tucumã-do-Pará usando dióxido de carbono supercrítico.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Implantar os acessórios necessários para a planta de extração supercrítica;
- Reproduzir o comportamento cinético do processo de extração através das curvas cinéticas descritas pelo modelo matemático de Menezes *et al.* (2023) e de Tan e Liou (1989);
- Avaliar o custo energético e material do processo de extração;
- Estudar a ampliação de escala do processo de extração supercrítica em diferentes leitos de extração com volumes de 1, 5, 10 e 50 litros, através do simulador AspenHYSYS.

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1. TUCUMÃ-DO-PARÁ

O tucumã é um fruto nativo da Amazônia que apresenta diversas variações de espécimes, sendo uma das principais o tucumã-do-Pará (*Astrocaryum vulgare Mart.*) que pertence à família da *Arecaceae*, uma palmeira conhecida popularmente como tucumanzeiro, com ampla distribuição no norte da América do Sul, principalmente no leste da Amazônia. Apresenta-se entre as principais palmeiras nativas da Amazônia sendo um recurso cultural com diversas aplicações que utilizam praticamente todas as partes da planta (SANTOS *et al.*, 2015, ABREU *et al.*, 2020).

O tucumanzeiro é uma palmeira de terra firme alta e baixa cobertura vegetal. É uma planta resistente a pragas e doenças e ao fogo, tem capacidade de regenerar após queimadas, exige pouca fertilidade do solo e cresce principalmente em capoeiras e pastagens. Seu crescimento se dá em touceira com média de quatro estipes espinhosos. Os frutos têm potencial no mercado de alimentos, cosméticos, artesanato e óleos, sendo considerado uma espécie promissora para a produção de biodiesel na Amazônia, visto que os custos para uma produção ordenada são menores que o plantio de dendê. (MENEZES; OLIVEIRA, 2014).

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



Fonte: OLIVEIRA *et al.* (2011).

Sua palmeira pode alcançar de 4 a 15 m de altura e 15 a 20 cm de diâmetro. Tem como característica frutificar na época chuvosa, de janeiro a abril, porém em bons manejos pode frutificar o ano inteiro. Produz de 2 a 3 cachos anualmente em média, podendo chegar a mais de 5. Cada cacho pesa entre 10 e 30 quilos e contém de 200 a 400 frutos. Os frutos apresentam formato elipsóides, verdes e de cor amarelo alaranjada quando maduros com diâmetro de 2,5 a 3,5 cm, comprimento de 3,5 a 4,5 cm (SHANLEY, 2005).

**Figura 2-** Tucumã-do-Pará



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os povos indígenas foram os primeiros a darem aproveitamento ao tucumanzeiro, estendendo seu uso aos povos amazônicos. Na região amazônica central desenvolveu-se um grande mercado em torno desse fruto, gerando emprego e renda para a população, principalmente a população rural. Sua polpa é muito valorizada localmente e é utilizada na fabricação de sorvetes, pastas e inúmeros outros produtos, além do consumo in natura e produz em média em média 37,5% de óleo amarelo e a amêndoa de 30% a 50% de óleo branco, ambos comestíveis (DIDONET; FERRAZ, 2014; CAVALCANTE, 2010).

Esta palmeira é utilizada em praticamente toda a sua totalidade, com o estipe aplicado na construção de cercas e produção de arcos e flechas; as folhas em confecções de cestos, chapéus, abanadores, entre outros, além da extração do “tucum”, fibra de alta qualidade empregada na confecção de redes, sacos e bolsas; O endocarpo é amplamente utilizado em artesanatos e bijóias, e a semente serve para complemento da alimentação animal, podendo ainda extrair-se óleo para aplicação na produção de biodiesel, nas indústrias alimentar e cosmética (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

### 3.1.1. Aspectos Nutricionais

A polpa é altamente nutritiva, rica em caroteno (provitamina A), ácidos graxos saturados e insaturados, carboidratos, proteínas e fibras, com concentrações de “betacaroteno” três vezes maior que a da cenoura, sendo só igualável à polpa de buriti. O alto teor em provitamina A, confere-lhe uma elevada capacidade antioxidante. O valor do betacaroteno no óleo é mais concentrado do que na polpa, com o valor de 180 a 330 mg/100g de óleo. O tucumã também possui boas quantidades de vitamina B1, vitamina C, proteínas e devido a sua uma grande quantidade de óleo é uma excelente fonte de calorias (MORAIS; GUTJAHR, 2012; HOMMA, 2014). Na Tabela 1 é mostrada a Composição do Tucumã por 100 g de polpa.

**Tabela 1** - Composição do tucumã-do-Pará por 100g de polpa.

<b>Tucumã-do-Pará</b>	
Umidade	51,3%
Proteína	2,1 %
Lipídios	19,1 %
Carboidrato	26,5 %
Fibra alimentar	12,7 %

Fonte: TACO, 2011.

Os óleos são a principal fonte de energia nos três componentes básicos dos alimentos (carboidratos, proteínas e gorduras), e a maioria contém ácidos graxos essenciais para a saúde que o corpo humano não consegue produzir. Por isso, são quase universalmente utilizados como forma de armazenamento de energia nos organismos vivos (O'BRIEN, 2003).

### 3.1.2. Composição Química

#### 3.1.2.1. Ácidos Graxos

O óleo de tucumã extraído da polpa é composto principalmente por ácidos graxos insaturados, com maior concentração de ácido oleico, porém, destaca-se a presença de ácidos graxos saturados, com o ácido palmítico sendo a segunda maior concentração na composição do óleo, como mostrado na Tabela 2.

**Tabela 2** - Composição de ácidos graxos do óleo da polpa do tucumã-do-Pará.

Tucumã-do-Pará		
Ácidos Graxos (%)	Ferreira, et al, 2009	Morais, & Gutjahr, 2012
Saturados	29,28	25,6
Monoinsaturados	67,62	74,4
Poliinsaturados	1,15	-
Palmítico (16:0)	22,90	25,7
Esteárico (18:0)	2,95	-
Oléico (18:1)	67,62	65,67
Linoléico (18:2)	1,15	3,65

### 3.1.2.2. Fenólicos Totais

Dentre os antioxidantes presentes nos vegetais, os mais ativos e comumente encontrados são os compostos fenólicos. Estes compostos representam a principal classe de metabólitos secundários presentes nas plantas e encontram-se amplamente distribuídos no reino vegetal e estão divididos em flavonoides, ácidos fenólicos e cumarinas. Suas propriedades benéficas podem ser atribuídas à sua capacidade de sequestrar espécies reativas de oxigênio, como os radicais livres (DECKER, 1997; SOARES, 2002).

Os fenólicos podem influenciar no valor nutricional e nas propriedades sensoriais dos alimentos, conferindo atributos como cor, textura, amargor e adstringência. Estudos de Santos *et al.* (2015) constataram que o óleo extraído da polpa do tucumã-do-Pará é uma fonte relevante de fenólicos totais e apresenta alta capacidade antioxidante.

### 3.1.3. Atividade Biológica

Embora não existam muitos estudos sobre o potencial biológico e atividades farmacológicas do tucumã-do-Pará, estudos recentes têm demonstrado que compostos biologicamente ativos, como pigmentos e compostos fenólicos, são responsáveis por diversas atividades biológicas. Pesquisas na literatura mostram potenciais como redução de efeitos citotóxicos, atividade anti-inflamatória, melhora do equilíbrio redox, atividade antioxidante, atividade antidiabética e antimicrobiana.

### 3.1.3.1. Atividade Citoprotetora

Citotoxicidade é um termo geral usado em análises laboratoriais farmacológicas, usado para descrever os efeitos de substâncias químicas em modelos celulares. Os testes de citotoxicidade são importantes para entender se uma determinada substância ou conjunto de substâncias em um extrato possui propriedades tolerantes em nível celular (STAVROU *et al.*, 2018).

Diversas técnicas utilizam os princípios da citotoxicidade para avaliar o potencial biológico de extratos vegetais. Dentre esses modelos, é comum o uso de radicais, assim como o uso de peróxido de hidrogênio. O peróxido de hidrogênio é altamente reativo e tóxico para as células, uma pequena quantidade é suficiente para degradar a parede celular, causar danos ao DNA e levar à morte celular. Assim, extratos ou mesmo substâncias isoladas que reduzam os danos causados por esses radicais são especialmente desejáveis (ROLEIRA *et al.*, 2015).

A presença de compostos como rutina, ácido gálico, ácido caféico, ácido clorogênico e carotenoides na casca do tucumã, parece ser responsável por inibir a ação dos radicais livres. De acordo com o estudo de Sagrillo *et al.* (2015), a presença de altos níveis de  $\beta$ -caroteno e quercetina na polpa e casca do tucumã inibem os efeitos degenerativos causados pelo  $H_2O_2$ , mesmo em altas concentrações deste radical. Segundo esses autores, o extrato de tucumã ativa a via das caspases nos linfócitos humanos, levando a célula a respostas que envolvem a modulação da apoptose. Este estudo é o primeiro na literatura a demonstrar os efeitos citoprotetores dos extratos da casca e da polpa do tucumã, indicando o potencial biológico e possíveis aplicações, como na produção de medicamentos anticancerígenos.

### 3.1.3.2. Atividade Anti-inflamatória

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

Naproxeno e outros, há uma busca incessante por novos compostos naturais com potencial semelhante ou mais eficiente (MIAO *et al.*, 2019; ACOSTA-ESTRADA *et al.*, 2014).

As plantas são fonte de compostos biologicamente ativos com potencial anti-inflamatório, conforme demonstrado em diversos relatos recentes (FIDELIS *et al.*, 2020; HOU *et al.*, 2020; WU *et al.*, 2020). De acordo com Bony *et al.* (2012), os frutos de *Astrocaryum vulgare* possuem importante atividade anti-inflamatória. Os autores mostram que a presença de ácidos graxos, tocoferol, carotenóide e fitoesterol no óleo influenciam na redução de fatores pró-inflamatórios. O estudo realizado em camundongos mostrou que a administração do óleo poderia atenuar o processo inflamatório, principalmente pela redução de citocinas pró-inflamatórias. Com a inibição dos mecanismos de produção de citocinas pró-inflamatórias, foi evidenciado um aumento na produção de citocinas anti-inflamatórias, o que reduziu os efeitos causados pelo choque endotóxico.

#### 3.1.3.3. Atividade Antidiabética

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

O tratamento com óleo de tucumã-do-Pará mostrou efeitos promissores na redução dos níveis de glicose no sangue em camundongos diabéticos. O óleo reduziu a produção de enzimas como NTPDase (adenosina trifosfato (substrato ATP) e adenosina desaminase (ADA; substrato adenosina). Portanto, o óleo de tucumã pode modular as alterações causadas pela doença, provavelmente pela presença de pigmentos como os carotenóides. Níveis normais de ATP, ADP, AMP e adenosina

ajudam a ativar respostas anti-inflamatórias, auxiliando o sistema imunológico a lidar com os efeitos colaterais do aumento da glicemia (BALDISSERA *et al.*, 2017).

#### 3.1.3.4. Atividade Antimicrobiana

A atividade antimicrobiana associada a compostos biologicamente ativos de plantas e frutas é muito comum. Estudos recentes (FIDELIS *et al.*, 2020; BOEIRA *et al.*, 2020; JESUS *et al.*, 2020; MARTILLANES *et al.*, 2020) mostraram que embora as plantas sejam diferentes, o potencial biológico é comum, principalmente associado a metabólitos secundários como compostos fenólicos. Não existem muitos estudos relevantes sobre o potencial antimicrobiano de *Astrocaryum vulgare*, porém, em estudo de Jobim *et al.* (2014), a presença de metabólitos como quercetina, rutina,  $\beta$ -caroteno, ácido gálico, cafeína e agentes clorogênicos podem inibir a atividade de bactérias e fungos. Foi demonstrado que extratos ricos em quercetina apresentam maior potencial antibacteriano. Enquanto os extratos ricos em rutina apresentam atividade antifúngica, principalmente contra *C. albicans*. Os autores concluem que a atividade antimicrobiana pode estar associada principalmente ao desequilíbrio REDOX.

#### 3.1.4. Métodos de Extração

Alguns métodos de extração do óleo da polpa do tucumã-do-Pará encontrados na literatura estão presentes na Tabela 3.

**Tabela 3** - Métodos de extração do óleo da polpa do tucumã-do-Pará

Método de extração	Solvente	Rendimento (%)	Autores
Prensagem	-	-	FERREIRA <i>et al.</i> (2018)
Prensagem	-	7,31	VASCONCELOS (2011)
Prensagem	-	-	EMMI (2013)
Soxhlet	Hexano	26,6	SANTOS <i>et al.</i> (2015)
Soxhlet	Hexano	29,6	MAMBRIM; BARRERA-ARELLANO (1997)
Soxhlet	Éter de petróleo	-	ABREU; VILLAR (2010)
Soxhlet	Hexano	-	RIBEIRO <i>et al.</i> (2011)
Maceração a frio	Clorofórmio	31,0 – 41,8	RODRIGUES <i>et al.</i> (2010)
Tecnologia supercrítica	CO <sub>2</sub>	31,8- 30	MENEZES <i>et al.</i> (2022)

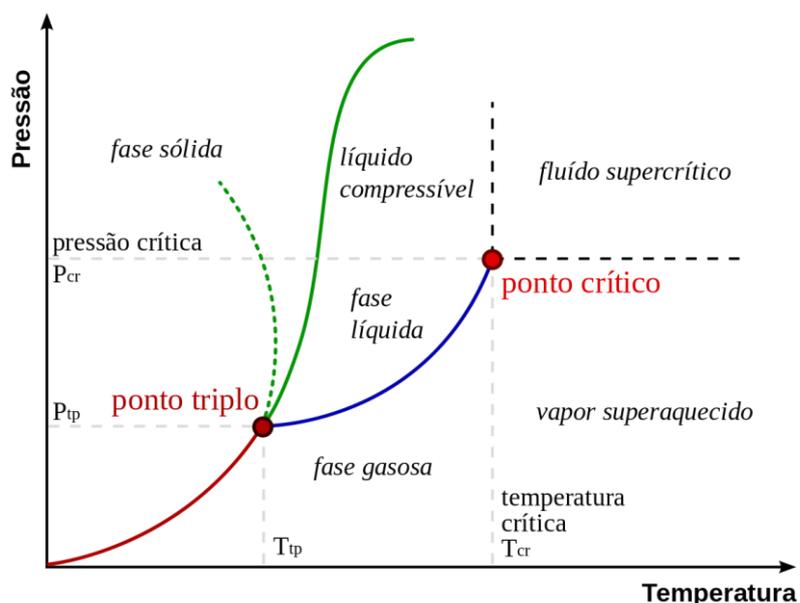
As extrações de óleo por prensagem, apesar de não gerarem resíduos tóxicos, não permitem a remoção total da matriz, obtendo uma torta ainda com alto teor de fração lipídica. Já as extrações por soxhlet e maceração a frio normalmente demanda elevado tempo de extração, além de necessitarem de uma etapa posterior de purificação. Caso a remoção do solvente não seja feita de modo adequada, os processos geram resíduos que podem causar malefícios a saúde humana e contaminação ambiental. Dentro desse contexto, atualmente tem sido promovida pesquisas de novas tecnologias, que apresentem mais respeito ao meio ambiente, nenhum risco a saúde e garanta qualidade superior do produto. Entre elas surge a chamada tecnologia de fluido supercrítico, baseada no uso de um fluido em estado supercrítico, como solvente alternativo sustentável com produtos de alto valor agregado (VALDERRAMA, 2008; VASCONCELOS, 2011).

### 3.2. TECNOLOGIA DE EXTRAÇÃO COM FLUÍDO SUPERCRÍTICO

A indústria química consome milhões de toneladas de solventes orgânicos todos os anos, muitos são prejudiciais ao meio ambiente e à saúde. No entanto, em alguns processos, esses solventes estão sendo substituídos por substâncias no estado supercrítico, sendo o mais utilizado o dióxido de carbono, pois é inerte, não-inflamável e ainda tem temperatura crítica de aproximadamente 32°C, a qual é baixa em relação a outros solventes (BUENDIA, 2013).

Um fluido supercrítico é qualquer substância que está acima de sua pressão e temperatura críticas. No estado supercrítico, os fluidos apresentam propriedades características intermediárias entre a de um gás e um líquido, e se aproximam às melhores características de cada. Possuem coeficientes de difusão próximos as de um gás, proporcionando uma rápida e eficiente transferência de massa. Outras características dos fluidos supercríticos semelhantes aos gases incluem sua baixa viscosidade, o que facilita a penetração de fluidos supercríticos em matrizes sólidas. Possuem também valores de densidade próximos aos líquidos, que proporcionam alto poder de solvatação em matrizes vegetais (CARRILHO *et al.*, 2001; MILLER *et al.*, 2019; CASTRO *et al.*, 2004).

Figura 3 - Diagrama de fases



Fonte: BARRETO (2017).

### 3.2.1. Tipos de Fluidos Supercríticos

Para a aplicação da tecnologia supercrítica, diversos compostos podem ser usados como fluidos supercríticos. A Tabela 4 apresenta a temperaturas crítica (T<sub>c</sub>) e pressão crítica (P<sub>c</sub>) do dióxido de carbono e de outras substâncias que podem ser usadas como solventes supercríticos.

Tabela 4 - Propriedades críticas de solventes

Composto	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (bar)
Água	647	220,55
Dimetil éter	400	52,40
Dióxido de Carbono	304,2	73,83
Etano	305,3	48,72
Etanol	513,9	61,48
Etil acetato	523,3	38,80
Etileno	282,3	50,40
n-Hexano	507,5	30,1
Propano	369,8	42,48

Fonte: ESPINOSA (2001)

O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é o fluido mais utilizado como solvente, seja como fluido supercrítico ou líquido subcrítico, pois suas propriedades se assemelham às de um solvente ideal. O dióxido de carbono supercrítico é essencialmente um solvente

não polar e sua solubilidade é influenciada pela densidade do solvente, a qual pode sofrer altas variações, em regiões próximas ao ponto crítico do solvente. Portanto, permite a extração de uma grande variedade de substâncias, dependendo da pressão aplicada (ARAÚJO, 1999).

### **3.2.2. Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>)**

O gás carbônico (CO<sub>2</sub>) supercrítico tem o potencial de ser um solvente adequado para o processamento de matrizes vegetais. O ponto crítico encontra-se na temperatura de 31 °C e pressão de 73,83 bar. A utilização do CO<sub>2</sub> supercrítico apresenta vantagens como baixa temperatura crítica, próxima a temperatura ambiente, possibilitando a obtenção de extratos com suas propriedades químicas e organolépticas preservadas, sua pressão crítica é fácil de obter e trabalhar em processos industriais. Além disso, por ser inerte, não oferece riscos de reações secundárias, como oxidações, reduções, hidrólises e degradações químicas, sua polaridade é próxima a do hexano e pentano, solventes comumente utilizados em extrações (MAUL *et al.*, 1996).

Um número crescente de aplicações envolvendo CO<sub>2</sub> fluido supercrítico foram demonstrados em uma diversidade de estudos científicos. Revisões recentes incluem aplicações farmacêuticas, cromatografia, extrações de produtos naturais, entre outras (WEIBEL, 2013). Nas extrações com dióxido de carbono supercrítico, devido às características do solvente, as condições de extração podem ser ajustadas de forma flexível para atender às necessidades específicas do produto a ser extraído.

### **3.2.3. Aplicações Industriais**

As tecnologias utilizando fluidos supercríticos apresentam diversas aplicações industriais que apresentam significativos progressos nos últimos anos, incluindo setores industriais como alimentícios, farmacêutico, cosméticos, energético e têxteis. Os processos incluem extração, tratamento de resíduos, produção de energia, impregnação, entre outros. Entre os exemplos de aplicações industriais baseadas na utilização de fluidos supercríticos encontra-se a descafeinação de café realizada pela fábrica Maxwell House (EUA), que produz um café aromático a baixas temperaturas e livre de solventes orgânicos, além disso, a cafeína extraída é vendida para indústrias farmacêuticas e alimentícias (MCHUGH; KRUKONIS, 2013).

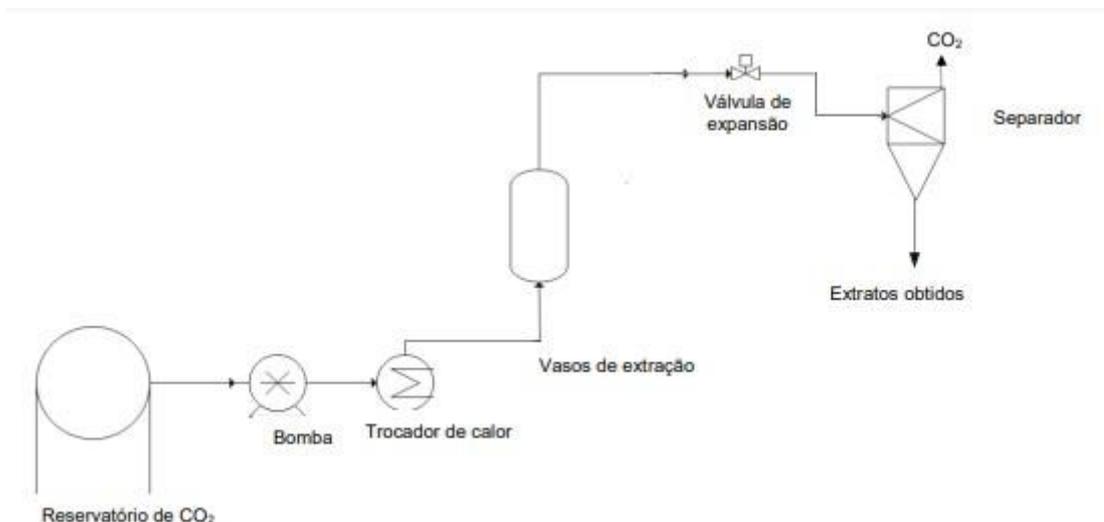
Na indústria farmacêutica, há um grande interesse em extratos que sejam ricos em antioxidantes, carotenoides, entre outras substâncias. Nesse sentido, os laboratórios Pierre Fabre (França), desenvolveram a produção de pós finos por CO<sub>2</sub> supercrítico, para a aumentar a biodisponibilidade de princípios ativos de interesse. No setor têxtil, o tingimento convencional apresenta-se como um dos mais contaminantes das indústrias. Para suprir as questões ecológicas, a FeyeCon (Holanda) realiza o tingimento têxtil com dióxido de carbono (processo DyeCoo), o que permite um processo que minimiza a utilização de produtos químicos e água em comparação com os métodos convencionais (ASIRI, 2020).

No Brasil, apesar de sua imensa biodiversidade e disponibilidade de matéria-prima para os diversos setores industriais, a participação desta tecnologia na indústria brasileira ainda é modesta. Entretanto, nas últimas décadas, tornaram-se crescente o número de pesquisas voltadas a utilização do processo supercrítico no país e a necessidade do conhecimento de aplicação em escalas maiores. Um exemplo de aplicação nacional está na empresa Rubian Extratos que trabalha com extração supercrítica de bioativos de matrizes vegetais, fornecendo insumos para as indústrias de suplementos nutraceuticos, cosméticos e alimentos.

#### **3.2.4. Extração com CO<sub>2</sub> Supercrítico**

A extração com CO<sub>2</sub> supercrítico é uma técnica que utiliza o poder solvente do dióxido de carbono em temperatura e pressões acima do ponto crítico. Esse processo apresenta consideráveis vantagens comparadas aos métodos de extrações convencionais, o CO<sub>2</sub> pode ser reciclado ou incorporado ao meio ambiente, além de permitir manter o extrato isento de traços residuais de solvente, resultando assim em um produto mais puro (CAVALCANTI *et al.*, 2011).

**Figura 4** - Diagrama esquemático de um processo de extração supercrítica



Fonte: PEREIRA e MEIRELES (2010).

A extração supercrítica é uma operação de transferência de massa que consiste basicamente em quatro etapas: a etapa de pressurização, em que a pressão do gás carbônico é aumentada para um valor acima de sua pressão crítica, sendo realizada através de um compressor ou bomba; A etapa de ajuste de temperatura, onde a energia térmica é removida ou adicionada, seja com trocador de calor, banhos térmicos ou resistências elétricas, para levar o solvente comprimido à temperatura de extração necessária, acima de sua temperatura crítica; Etapa de extração em que o CO<sub>2</sub> é conduzido ao extrator onde o está amostra contendo o soluto de interesse; Por fim, a etapa de separação em que o gás é descomprimido a uma pressão abaixo da pressão crítica, liberando o soluto em um vaso separador (VALDERRAMA, 2008).

Além do tipo de solvente utilizado no processo, fatores como como a solubilidade do soluto, interações da matriz soluto-sólido e porosidade do leito extrator, são importantes. Portanto, o processo depende da seleção de condições que promovam a extração de compostos desejáveis, evitando ou reduzindo as influências indesejáveis da matriz celulósica e minimizando a co-extração de impurezas (PEREIRA; MEIRELES, 2010).

Uma das principais aplicações da extração supercrítica é a extração de produtos naturais. Na literatura, encontra-se trabalhos como o de Menezes *et al* (2022) que avaliou o processo de extração supercrítica do óleo de tucumã-do-Pará, determinando as melhores condições operacionais e propondo uma nova equação de ampliação de escala. O maior rendimento foi encontrado em 40°C/400 bar (31,8g de

óleo em 100g de polpa liofilizada) e a equação se apresentou eficaz para avaliar o aumento de escala.

Carvalho Jr (2004) estudou o processo para obtenção de extrato de alecrim (*Rosmarinus officinalis*) por extração supercrítica avaliando as isotermas globais de rendimento e o aumento de escala em duas unidades de extração e obteve melhor rendimento para as condições de 40°C/300 bar (5 g de extrato em 100g de matriz seca). Portanto, fica evidente que parâmetros como temperatura, pressão, fluxo de solvente, entre outros, devem ser controlados de modo a maximizar a eficiência do processo (LIRA *et al.*, 2021).

### 3.3. MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE PROCESSO

#### 3.3.1. Modelagem Matemática

A otimização do processo de extração supercrítica requer o conhecimento de propriedades termodinâmicas e cinéticas com o intuito de prever a viabilidade do processo em escala industrial. A modelagem matemática permite generalizar os resultados experimentais, descrever os principais fenômenos do processo por meio de equações ou sistemas de equações, que posteriormente podem ser aplicados a condições de trabalho diferentes das originalmente estudadas, de modo que se obtenham as informações necessárias para dimensionar uma unidade de extração supercrítica (COSTA; TAVARES, 2019).

Inúmeros modelos matemáticos para cálculo de curvas de extração têm sido propostos na literatura, baseados em equações empíricas ou balanço de massa diferencial aplicado a colunas de extração. Normalmente, esses modelos assumem que quando um soluto é extraído de uma matriz sólida, o extrato é formado principalmente por uma única substância, independentemente de sua composição química (GESSINGER, 2013).

Alguns dos modelos citados na literatura são: Menezes *et al.* (2023) e Tan e Liou (1989). O modelo de Menezes *et al.* (2023) é um modelo publicado com aplicação na extração supercrítica do óleo de tucumã-do-Pará, matéria prima foco deste trabalho. Enquanto o modelo de Tan e Liou (1989) é um modelo matemático de simples ajuste comumente aplicado na literatura para descrever curvas cinéticas de extração de óleos vegetais, como no trabalho de Costa (2013) que estudou a extração supercrítica dos óleos de babaçu, pupunha e açai e encontrou que o modelo foi capaz

de descrever as curvas cinéticas de extração para os três óleos estudados. Outras aplicações para esse modelo de Tan e Liou (1989) também foram encontradas nos trabalhos de Araújo *et al.* (2000), Amaral (2013), Araújo *et al.* (2006) nas extrações supercríticas dos óleos de pupunha, andiroba e palma, respectivamente, em todos os casos as curvas cinéticas de extração foram ajustadas para o modelo de forma satisfatória.

### 3.3.1.1. Menezes *et al.* (2023)

Menezes *et al.* (2023) propuseram um novo modelo para ampliação de escala que se baseia em manter constante a porosidade e a razão entre altura e diâmetro do leito para diferentes geometrias de leito extrator. Foi considerada a hipótese do modelo de partícula única, ao invés de um aglomerado de partículas, e no princípio de constância do ângulo de inclinação das curvas cinéticas, cuja curvas globais de extração devem ter o mesmo comportamento cinético, portanto, deve apresentar o mesmo ângulo de inclinação em qualquer escala de extração. Os balanços de massa estão representados abaixo, sendo a equação (1) para a fase a fase fluida e a equação (2) para a fase sólida:

$$\rho U \frac{\partial Y}{\partial h} = J(X, Y) \quad (1)$$

$$(1 - \varepsilon)\rho_s \frac{\partial X}{\partial t} = J(X, Y) \quad (2)$$

Para a resolução do balanço material, são utilizadas as seguintes condições de contorno:

$$Y(h = 0, t > 0) = 0 \quad (3)$$

$$X(h > 0, t = 0) = X_0 \quad (4)$$

As equações (1) e (2) foram integradas e sua solução analítica descreve as curvas globais de extração de fluido supercrítico considerando a massa de soluto extraído em função do tempo de processo conforme a seguinte equação:

$$m = Q \int_0^t Y(H, t) dt \quad (5)$$

A vazão do solvente (Q) pode ser determinada de acordo com a equação (6) de ampliação de escala proposta por Menezes *et al.* (2022), que mantém os critérios utilizado no modelo.

$$\frac{Q_{CO_{21}}}{Q_{CO_{22}}} = \frac{F_2}{F_1} \left(\frac{D_1}{D_2}\right)^{\frac{8}{3}} \left(\frac{H_1}{H_2}\right)^{\frac{4}{3}} \frac{\mu_2}{\mu_1} \quad (6)$$

Combinando as equações (1), (2), (5) e (6), encontra-se as seguintes equações que calculam a massa de extrato na saída da unidade de extração, em que a equação (7) representa a transferência de massa primeira etapa de extração, na fase fluida, enquanto a equação (8) representa a etapa difusiva. Por meio do modelo proposto é possível reproduzir as curvas globais de extração em função do tempo em qualquer escala de extração a partir dos dados de extração obtidos em pequena escala.

$$m_{ext2} = Y_{CER1} \left\{ 1 - \exp \left[ \frac{m_{ext1} - F_1}{(1 - \varepsilon) Q_{CO_{21}}} \left( \frac{\rho_{CO_2}}{\rho_s} \right) k y_1 \right] \right\} \left( \frac{F_1}{F_2} \right) \left[ \left( \frac{D_2}{D_1} \right)^2 \left( \frac{H_2}{H_1} \right) \right]^{\frac{4}{3}} Q_{CO_{21}} t, \quad \theta_1 \geq \theta_2 \quad (7)$$

$$m_{ext2} = \frac{F_1}{F_2} Q_{CO_{21}} \frac{(1 - \varepsilon)}{k x_1} + Q_{CO_{21}} \left( \frac{F_1}{F_2} \right) \left[ \left( \frac{D_2}{D_1} \right)^2 \left( \frac{H_2}{H_1} \right) \right]^{\frac{4}{3}} \left\{ k x_1 \left[ \frac{F_1 - m_{ext1}}{(1 - \varepsilon) Q_{CO_{21}}} \right] t - C_1 \right\}, \quad \beta_1 \geq \beta_2 \quad (8)$$

$$C_1 = \left( \frac{F_1}{F_2} \right)^2 \left\{ \frac{F_1 - m_{ext1}}{\left[ \left( \frac{D_2}{D_1} \right)^2 \left( \frac{H_2}{H_1} \right) \right]^{\frac{4}{3}}} \right\} \frac{1}{Q_{CO_{21}}} \quad (9)$$

### 3.3.1.2. Tan e Liou

O modelo proposto por Tan e Liou (1989) é um modelo cinético de primeira ordem que possui como parâmetro ajustável o coeficiente de dessorção. Os termos referentes a difusão são desprezados, pois se considera que este fenômeno não influencia significativamente na cinética. O balanço de massa para este modelo é descrito pela seguinte forma, em que a equação (10) representa a fase fluida e a equação (11) a fase sólida.

$$\varepsilon \rho \frac{\partial Y}{\partial t} + u \rho \frac{\partial Y}{\partial h} = -(1 - \varepsilon) \rho_s \frac{\partial X}{\partial t} \quad (10)$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = -k_d X \quad (11)$$

Para resolução destas equações são atribuídas as seguintes condições iniciais e de contorno, representadas pelo conjunto de equações abaixo:

$$Y(h, t = 0) = 0 \quad (12)$$

$$Y(h = 0, t) = 0 \quad (13)$$

$$X(h, t = 0) = X_0 \quad (14)$$

A resolução das equações (10) e (11) com as condições indicadas permitem a obtenção da equação (15) que representa a razão mássica de extrato no solvente na saída do extrator, em função do tempo de processo.

$$Y(h = H, t) = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} X_0 \frac{\rho_s}{\rho} \left[ \exp\left(\frac{k_d \varepsilon H}{u}\right) - 1 \right] \exp(-k_d t) \quad (15)$$

A massa de extrato na saída do extrator é dada por:

$$m_{ext} = \int_0^t Y Q_{CO_2} dt \quad (16)$$

Substituindo a equação (15) na equação (16) e resolvendo a integral, obtém-se a equação (17) que representa a massa de extrato na saída da unidade de extração em função do tempo.

$$m_{ext} = \frac{A}{k_d} [1 - \exp(k_d B) - 1] [\exp(-k_d t) - 1] \quad (17)$$

Onde,

$$A = Q_{CO_2} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} X_0 \frac{\rho_s}{\rho} \quad (18)$$

$$B = \frac{\varepsilon H}{u} = \frac{\varepsilon H \rho_s}{Q_{CO_2}} \quad (19)$$

### 3.3.1.3. Procedimento de Ampliação de Escala

Os procedimentos de extração supercrítica em escalas laboratoriais normalmente são utilizados para avaliar o processo, visando o aumento de escala para processos industriais. O estudo de aumento de escala pode ser feito por meio de curvas cinéticas e modelos matemáticos que representam essas curvas, com o intuito de estimar em escala maiores cinética igual à obtida em escala de laboratório. Ao prever o desempenho em escala industrial, pode-se avaliar a viabilidade técnica e econômica do processo (COSTA; TAVARES, 2019).

O projeto de uma unidade supercrítica necessita da otimização das variáveis que afetam a viabilidade econômica do processo, como tempo de extração e rendimento. As propriedades do substrato e as características do leito são condições operacionais que se relacionam diretamente a seletividade e eficiência do processo.

Portanto, é necessário encontrar condições que maximizem rendimento do extrato sem comprometer a qualidade do produto (PRADO, 2010).

Apesar de a pesquisa em escala laboratorial ter como objetivo facilitar o projeto de uma planta piloto ou industrial, através da determinação de suas condições ótimas de operação, a literatura apresenta poucos dados publicados relacionada ao cálculo de aumento de escala de unidades de extração supercríticas, demonstrando a importância de estudos que permitam prever o comportamento do processo.

### **3.3.2. Simulação de Processo**

A simulação de processo é uma ferramenta que permite o projeto, modelagem, controle e otimização dos processos nas indústrias, relacionando o conhecimento sobre propriedades termodinâmicas, equilíbrio de fase, equilíbrio de reação, cinética de reação e operações unitárias. As ferramentas de simulação executam funções como criar diagramas de fluxo de processos, gerar balanços de massa e energia, dimensionar equipamentos e estimar custos operacionais e de capital, podendo ser utilizadas para diminuir o tempo de desenvolvimento do processo (SANTOS JUNIOR, 2022; PRADO, 2010).

Entre os softwares mais utilizados para a simulação de processo estão Aspen Plus e AspenHYSYS, outros simuladores bastante utilizados também são o UniSim Design, ProSimPlus, Chem-CAD e ProSim. O Aspen ASPENHYSYS é um software produzido pela AspenTech utilizado para simulação e otimização de processos, desde operações unitárias até plantas químicas completas e refinarias, cujo recursos integrados de estado estacionário e modelagem dinâmica representam um avanço significativo para os softwares de engenharia (ABDHAMID, 2007; ORTIZ; KRUSE, 2020).

O AspenHYSYS oferece um grande banco de dados de propriedades de substâncias puras, pacotes termodinâmicos e métodos de estimação de propriedades que podem ser utilizados para a simulação. Para compostos que não constam no banco de dados, são utilizadas técnicas de estimação de propriedades químicas e termodinâmicas para que estes possam ser inseridos. A técnica mais comumente utilizada são os métodos de contribuição de grupos que apresentam elevada precisão e aplicabilidade (BRITO, 2013).

O ambiente de simulação de processo do AspenHYSYS apresenta uma grande variedade de equipamentos que representam operações unitárias distintas com

correlações para cálculo com alto nível de complexidade. Porém, não existe um equipamento que represente o extrator supercrítico, logo, a implementação de um novo equipamento no simulador pode ser realizada de duas maneiras: elaborar uma rotina de programação visual basic para aplicação (VBA); ou por meio de recursos avançados de sub-fluxograma e planilhas de cálculo (spreadsheet) disponíveis no programa, sendo está a utilizada neste trabalho (SANTOS, 2007).

A operação de sub-fluxograma permite a criação de um objeto de fluxograma, semelhante aos objetos já disponíveis para simulação, que contém todos os fluxos ou operações unitárias solucionadas baseadas em equações. As planilhas de cálculo podem ser utilizadas para realizar os cálculos personalizados nas variáveis do fluxograma, os cálculos são realizados automaticamente e as células da planilha são atualizadas quando as variáveis mudam (OPERATION GUIDE ASPENHYSYS 2004.2, 2005).

Cabezas *et al.* (2020) estudaram a extração de vanilina, composto natural obtido a partir da orquídea de baunilha, de matrizes aquosas por extração com fluido supercrítico à base de membrana. Foi utilizado o AspenHYSYS para simular o equilíbrio líquido-vapor mostrando-se eficaz para estimar os parâmetros do sistema. O mesmo programa foi usado por Moraes *et al.* (2006) para simular e otimizar um processo de extração supercrítica para recuperação de provitamina A, a unidade de extração foi adaptada para o uso de ambiente de simulação do AspenHYSYS com a utilização de coluna absorvedora como extrator supercrítico. Os resultados teóricos da simulação indicaram a recuperação de cerca de 100% de carotenos.

#### **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

Foi utilizado o programa AspenHYSYS V12.1 (39.0.0.116) para simular a planta de extração supercrítica Spe-ed™ SFE (model 7071 da Applied Separations, Allentown, EUA) e avaliar o aumento de escala do processo de extração do óleo de tucumã-do-Pará. Foram utilizados os dados experimentais da cinética de extração óleo de tucumã-do-Pará com CO<sub>2</sub> supercrítico obtidos por Menezes *et al.* (2022).

Na literatura, não há aplicação do modelo de Tan e Liou (1989) para extração de óleo de tucumã-do-Pará, não permitindo a comparação com dados da literatura para esse sistema. Todavia, para que seja feita a validação das simulações para esse modelo matemático, foi utilizado os dados da cinética de extração supercrítica do óleo

buriti, que apresenta composição semelhante à do óleo de tucumã, obtidos por Cunha (2012).

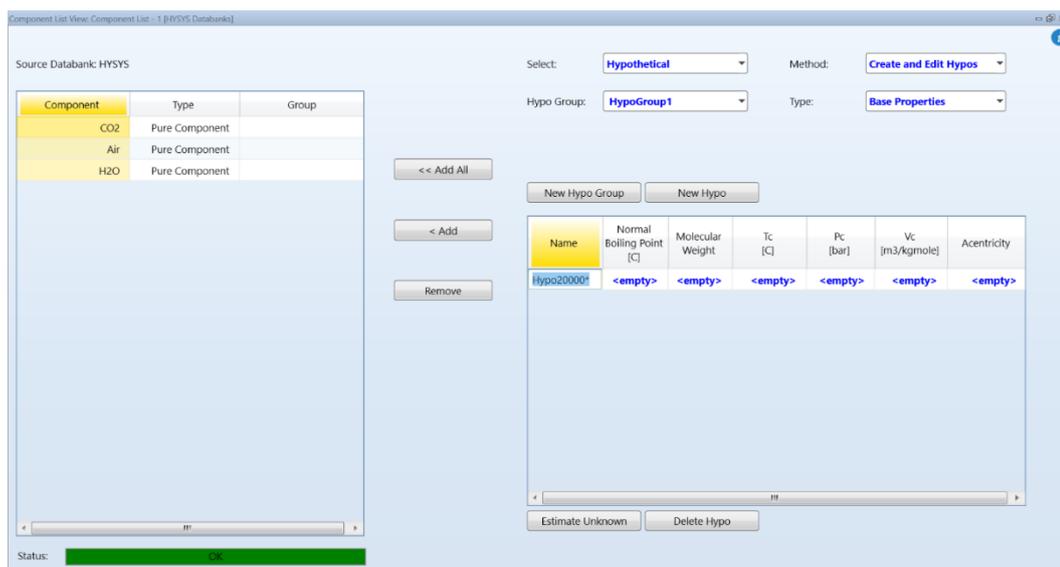
#### 4.1. IMPLANTAÇÃO DA UNIDADE SUPERCRÍTICA NO ASPENHYSYS

##### 4.1.1. Cadastro das Substâncias Hipotéticas

A primeira etapa para o processo de simulação é a seleção das substâncias na base de dados do simulador. O cadastro de substâncias não existentes na base de dados do simulador, chamadas de substâncias hipotéticas, pode ser feito com o conhecimento de suas propriedades termofísicas. Para caracterizar essas substâncias são utilizadas as seguintes propriedades termofísicas: temperatura de ebulição ( $T_b$ ), massa molecular ( $P_M$ ), temperatura crítica ( $T_C$ ), pressão crítica ( $P_C$ ), densidade ( $\rho$ ), volume crítico ( $V_C$ ) e fator acêntrico ( $\omega$ ).

O cadastro é feito da seguinte forma: abre-se um novo caso no AspenHYSYS e seleciona-se o item “Component Lists”. Após abrir a aba de escolha de componentes, é escolhida a seção “Hypotheticals” e a opção “New Hypo” para a criação de um novo componente hipotético e inserção das propriedades da substância a ser adicionada. Em seguida, aperta-se “Add” e a substância é cadastrada na lista de componentes. A Figura 5 apresenta a interface de cadastro do simulador.

**Figura 5** - Cadastro das substâncias hipotéticas no simulador



Fonte: Elaborada pelo autor.

##### 4.1.1.1. Cadastro do Óleo de Tucumã-do-Pará

O óleo de tucumã-do-Pará foi considerado uma mistura multicomponente de ácidos graxos majoritários, conforme metodologia descrita por Cunha *et al.* (2016). Seu cadastro no simulador foi realizado com base na composição de ácidos graxos obtidas por Menezes *et al.* (2022), considerando os componentes majoritários. Foi utilizada a regra de Kay (1936) ( $Z = \sum y_i Z_i$ ) para o cálculo das propriedades termofísicas do óleo, segundo metodologia proposta por Santos (2007). A Tabela 5 apresenta a composição do óleo de tucumã-do-Pará e suas propriedades.

**Tabela 5** - Propriedades termofísicas do óleo de tucumã-do-Pará

<b>Componentes</b>	<b>Fração Mássica</b>	<b>Massa Molecular</b>	<b>T<sub>b</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>	<b>P<sub>c</sub> (bar)</b>	<b>V<sub>c</sub> (m<sup>3</sup>/Kgmole)</b>	<b>ω</b>
Ácido Palmítico	0,2659	351	256,4	501,9	15	0,917	1,083
Ácido Esteárico	0,0172	375,2	284,5	525,9	13,5	1,02	1,084
Ácido Oleico	0,6544	358,9	282,5	496,9	13,9	1	1,178
Ácido Linoleico	0,0212	353,9	280,5	501,9	13	0,99	1,176
Ácido Linolênico	0,0379	358,9	278,4	506,9	14,4	1,07	1,185
<b>Óleo de tucumã-do-Pará</b>		<b>355,75</b>	<b>274,44</b>	<b>497,52</b>	<b>14,14</b>	<b>0,98</b>	<b>1,15</b>

Base de dados do AspenHysys.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 6 é apresentada a interface do simulador para o cadastro do óleo de tucumã-do-Pará.

**Figura 6** - Cadastro de substância hipotética no AspenHYSYS: Óleo de tucumã-do-Pará

Select: **Hypothetical** Method: **Create and Edit Hypos**

Hypo Group: **HypoGroup1** Type: **Base Properties**

New Hypo Group New Hypo

Name	Normal Boiling Point [C]	Molecular Weight	Tc [C]	Pc [bar]	Vc [m3/kgmole]	Acentricity
óleo de tucu...	355,75	274,44	497,52	14,14	0,9800	1,1500

Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.1.1.2. Cadastro do Óleo de Buriti

Para validação das simulações usando a planilha do modelo de Tan e Liou (1989) foram utilizados os dados da extração do óleo de buriti. O óleo de buriti foi inserido seguindo a metodologia do item 4.1.1.1, com base na composição majoritária de seus ácidos graxos obtidas por Cunha (2012). A Tabela 6 apresenta a composição do óleo de buriti e suas propriedades.

**Tabela 6** - Propriedades termofísicas do óleo de buriti

Componentes	Fração Mássica	Massa Molecular	T <sub>b</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	P <sub>c</sub> (bar)	V <sub>c</sub> (m <sup>3</sup> /Kgmole)	ω
Ácido Palmítico	0,1599	351	256,4	501,9	15	0,917	1,083
Ácido Esteárico	0,0139	375,2	284,5	525,9	13,5	1,02	1,084
Ácido Oleico	0,7706	358,9	282,5	496,9	13,9	1	1,178
Ácido Linoleico	0,0158	353,9	280,5	501,9	13	0,99	1,176
Ácido Linolênico	0,0112	358,9	278,4	506,9	14,4	1,07	1,185
Ácido Aracnidico	0,0109	397	304,46	547,9	12,4	1,13	1,086
<b>Óleo de buriti</b>		<b>351,85</b>	<b>273,52</b>	<b>490,05</b>	<b>13,80</b>	<b>0,97</b>	<b>1,14</b>

Base de dados do AspenHysys.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 7 é apresentada a interface do simulador para o cadastro do óleo de buriti.

**Figura 7** - Cadastro de substância hipotética no AspenHYSYS: óleo de buriti

Name	Normal Boiling Point [C]	Molecular Weight	Tc [C]	Pc [bar]	Vc [m3/kgmole]	Acentricity
óleo de buriti*	351,85	273,52	490,05	13,80	0,97...	1,1400

Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.1.1.3. Cadastro dos Inertes

A matriz desengordurada após a extração foi chamada de inertes. Para fazer o seu cadastro no simulador, seguiu-se o descrito no item 4.1.1, porém foi selecionada a opção “Hypothetical Solid”, sendo necessário utilizar as propriedades da matriz sólida, como demonstrado na Figura 8.

**Figura 8** - Cadastro de substância hipotética no AspenHYSYS:Inertes.

Name	Molecular Weight	Density [kg/m3]
inertes*	0,02	724,00

Fonte: Elaborada pelo autor.

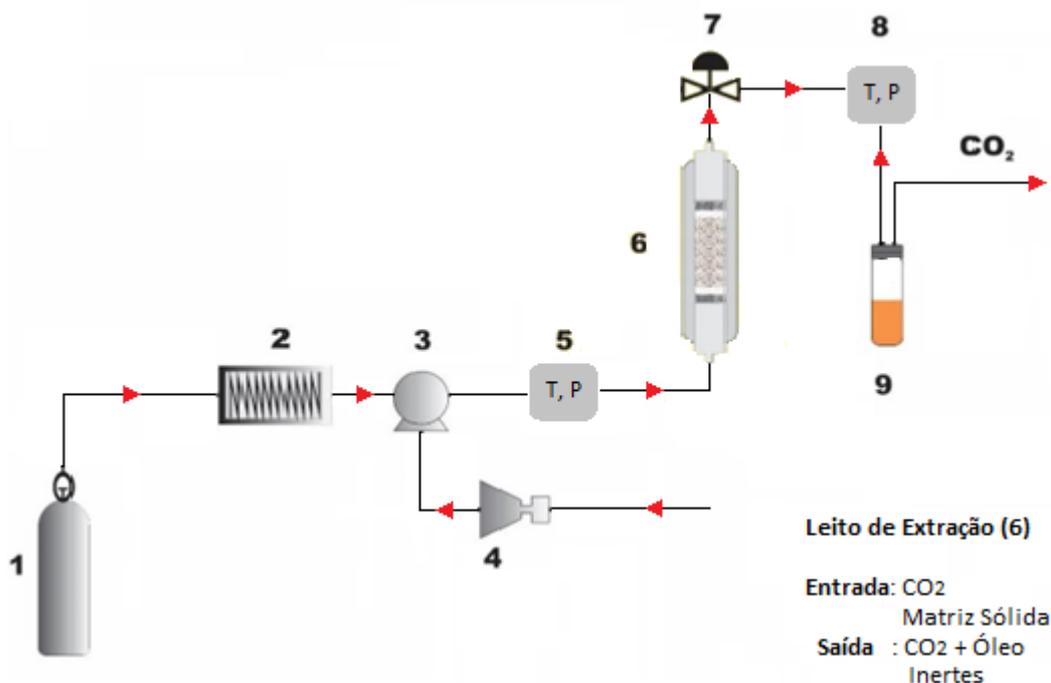
#### 4.1.1.4. Escolha da Equação Termodinâmica

Após a determinação das substâncias, é feita a escolha da equação termodinâmica que será usada para o cálculo das propriedades do solvente. Foi utilizada a equação Peng-Robinson (1976) com zero parâmetros de interação binária, conforme o trabalho de Leal (2012) que estudou os modelos termodinâmicos para descrever de propriedades do CO<sub>2</sub> e determinou que a equação de Peng-Robinson se apresenta como a mais adequada para o cálculo das propriedades do CO<sub>2</sub> em condições supercríticas.

#### 4.1.2. Planta de Extração Supercrítica

A planta de extração foi simulada no AspenHYSYS conforme o fluxograma da Figura 9. O processo de extração é composto pelas seguintes etapas: Cilindro de CO<sub>2</sub> (1); Condensador (2); Bomba pneumática (3); Compressor (4); Controle para ajuste operacional de entrada (5); Leito de extração (6); Válvula de expansão (7); Controle para ajuste operacional de saída (5); Separação do óleo e CO<sub>2</sub> (9).

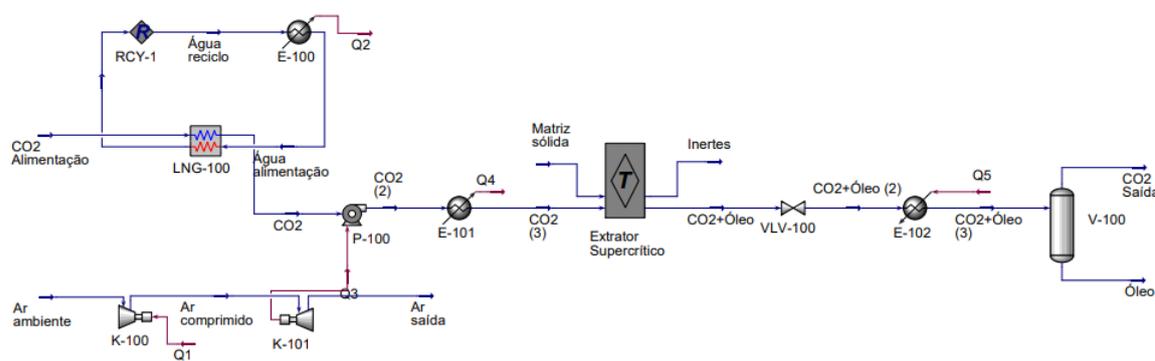
**Figura 9** - Fluxograma do processo de extração supercrítica



Fonte: Adaptado de MENEZES *et al.* (2022).

O projeto para planta do processo de extração no AspenHYSY está representado na Figura 10.

**Figura 10** - Fluxograma da planta de extração supercrítica



Fonte: Elaborada pelo autor.

Inicialmente, o CO<sub>2</sub> de alimentação passa pelo sistema de refrigeração (LNG-100/ E-100) com o objetivo de manter o CO<sub>2</sub> na fase líquida para que ele possa ser bombeado pela bomba pneumática (K-101 e P-100) que é acionada pelo sistema de compressão do ar (K-100). O CO<sub>2</sub> é aquecido pelo sistema de trocador de calor (E-101) para que possa atingir a temperatura de trabalho no extrator supercrítico. A extração só inicia quando a pressão e temperatura estão ajustadas para as condições operacionais de extração desejadas. Em seguida, a válvula de expansão (V-100) é aberta e o processo de extração se inicia. Na válvula de expansão a pressão cai para pressão atmosférica e o trocador de calor (E-102) faz o ajuste para a saída em temperatura ambiente. Por fim, o separador flash (V-100) faz a separação das correntes de óleo de tucumã-do-Pará e do CO<sub>2</sub>. As condições operacionais das correntes de CO<sub>2</sub> até a entrada no extrator estão representadas na Tabela 7.

**Tabela 7** - Condições operacionais utilizadas na simulação do processo supercrítico

Propriedade	CO <sub>2</sub> Alimentação	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> (3)
Temperatura (°C)	25	18,32	40
Pressão (Bar)	70	70	400
Vazão Mássica (kg/h)	0,6558	0,6558	0,6558

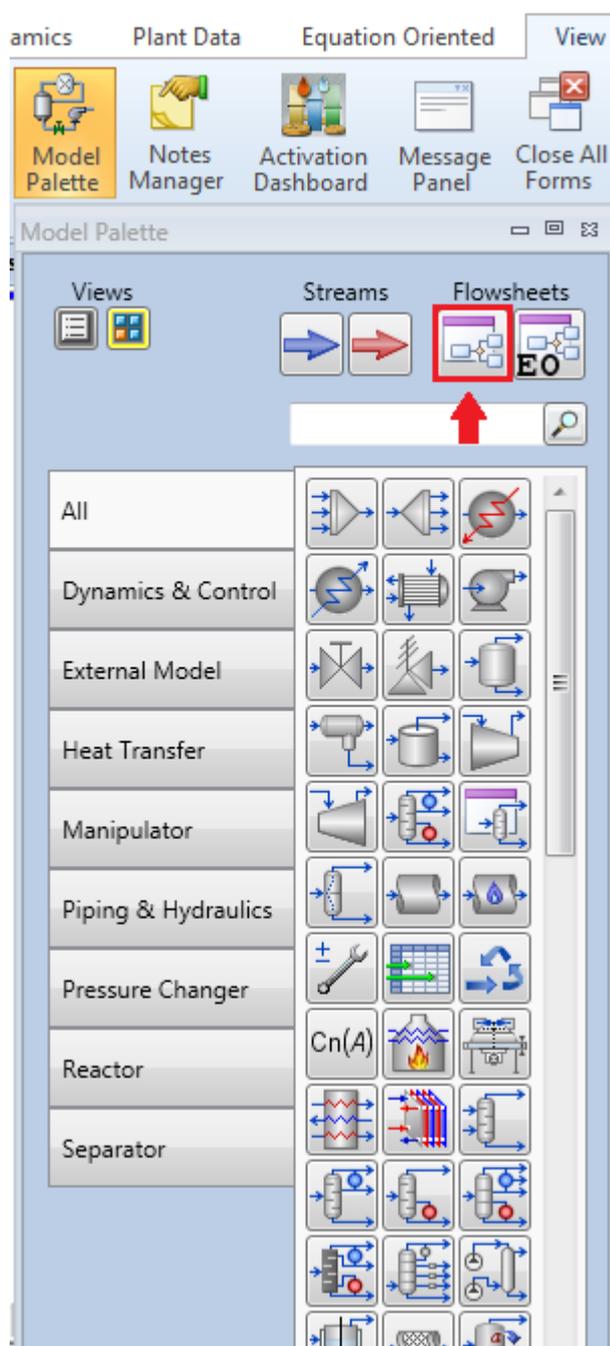
Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.1.2.1. Extrator Supercrítico

A inserção de um novo equipamento no ambiente de simulação foi realizada utilizando as ferramentas de sub-fluxograma (sub-flowsheet) e planilhas de cálculo (Spreadsheet) presentes no simulador. Para a inserção do extrator supercrítico seguiu-se as seguintes etapas: no ambiente de simulação, abre-se a seção “View” e

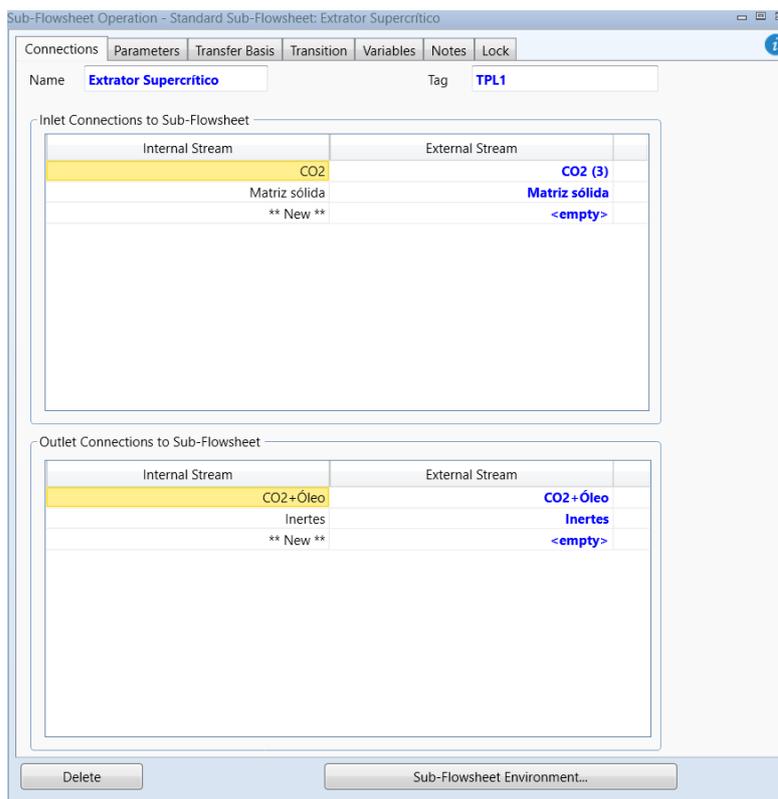
clica-se em “Model Palette”, onde ficam os equipamentos disponíveis para a escolha, e escolhe-se a opção “Sub-Flowsheet”. Uma aba de operação do sub-fluxograma será aberta para que sejam inseridas as correntes de entrada e saída do equipamento. A Figura 11 representa o “Model Palette” com destaque para a escolha da função sub-flowsheet e a Figura 12 a interface com as conexões de fluxos de entrada e saída do sub-fluxograma no simulador.

**Figura 11** - “Model Palette” no AspenHYSYS



Fonte: Elaborada pelo autor.

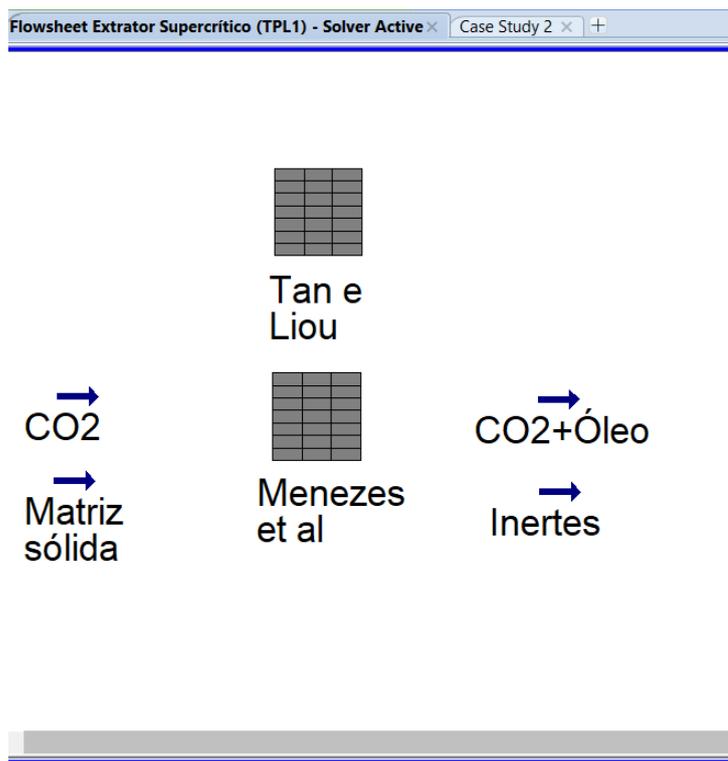
**Figura 12** - Conexões do sub-fluxograma do extrator supercrítico



Fonte: Elaborada pelo autor.

Após a inserção das correntes no simulador, seleciona-se a opção “Sub-Flowsheet” para entrar no ambiente de simulação do equipamento. Novamente em “Model Palette” encontra-se a opção “Spreadsheet” e as planilhas para o cálculo das correntes de saída do equipamento são inseridas. Neste trabalho, foram utilizados os modelos de transferência de massa de Menezes *et al.* (2023) e Tan e Liou (1989) nas planilhas de cálculo para simular o cálculo das correntes de saída do extrator e as curvas cinéticas de extração. A Figura 13 apresenta a as planilhas dentro do sub-fluxograma e a Figura 14 a interface das planilhas de cálculo.

Figura 13 - Planilhas de cálculo no AspenHYSYS



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 14 - Planilha de cálculo com o modelo de Menezes *et al* implementado

Spreadsheet: Menezes et al

Connections Parameters Formulas Spreadsheet Calculation Order User Variables Notes

Current Cell: Variable Type: Exportable    
 I3 Variable: Angles in: Rad Edit Rows/Columns

=@if(I2 < C9, ((f15\*f9\*I2\*(1-@exp(((f11-f3)/((1-f8)\*f3))\*(f10/f7)\*(f3/f9)\*f13))\*((f3/g3)\*((g5/f5)...

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	Dados de entrada	Unidade 1	Unidade 2		Parâmetros			Equação Menezes...		
2	Massa (kg)	3,100e-003	2,700e-002 kg/h			Unidade 1	Unidade 2	Tempo (min)	95,00	
3	Altura (m)	5,600e-002	0,1150		Massa (Kg)	3,100e-003	2,700e-002 kg/h	Rendimento	30,58	
4	Diâmetro (m)	1,540e-002	3,170e-002		Altura (m)	5,600e-002	0,1150	Massa extraível	8,257e-003	
5	Densidade do sólido	724,0			Diâmetro (m)	1,540e-002	3,170e-002			
6	QCO2 (kg/h)	0,3186 kg/h			Densidade aparente	297,0	297,0		CO2 + Extrato	Inertes
7	Densidade do CO2	990,9 kg/m <sup>3</sup>			Densidade do sólido	724,0	724,0	Massa total	0,1707 kg/h	1,874e-002 kgmole/h
8	tCER Spline (min)	24,00	30,00		Porosidade	0,5898	0,5898	Fração Mássica		
9	tFER Spline (min)	38,00	60,00		QCO2	5,310		Extrato	0,0484	0,0004
10					Densidade de CO2	990,9 kg/m <sup>3</sup>		Inertes	0,0000	0,9996
11	Valores calculados	Unidade 1	Unidade 2		Massa extraível	0,0010		CO2	0,9516	0,0000
12	Altura/Diâmetro (...)	3,636	3,628		x0	0,3188		Ar	0,0000	0,0000
13	Densidade aparente	297,0	297,0		ky (min-1)	1,911		Água	0,0000	0,0000
14	Porosidade	0,5898	0,5898		kx (min-1)	6,501e-003				
15					Solubilidade (g ex...)	5,100e-003		eq1	49,58	
16	Valores ajustados...	Unidade 1	Unidade 2					eq2	30,58	
17	ky (min-1)	1,911	0,4500							
18	kx (min-1)	6,501e-003	1,500e-003							
19	Solubilidade (g ex...)	5,100e-003	5,100e-003							

Delete Function Help... Spreadsheet Only... Ignored

Fonte: Elaborada pelo autor.

As condições operacionais dos sistemas de extrações para os dados experimentais utilizados estão representadas na Tabela 8.

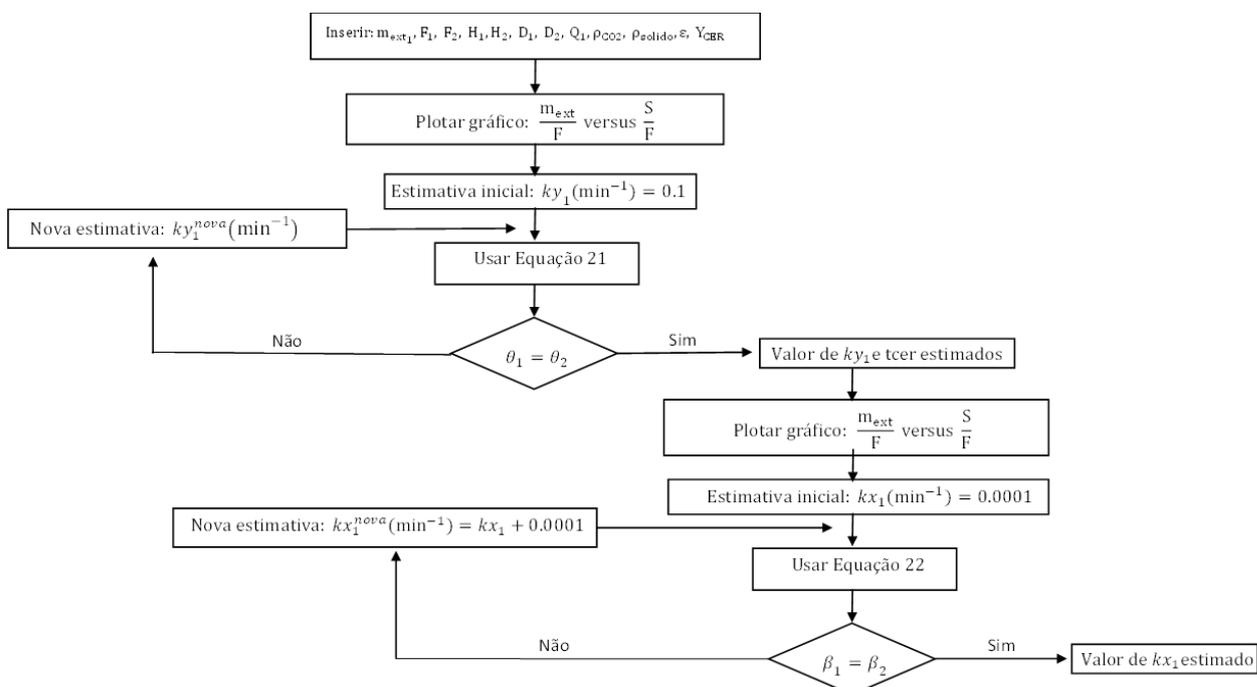
**Tabela 8** - Condições operacionais dos dados experimentais

Propriedades	Menezes <i>et al</i> (2022)	Cunha (2012)
Temperatura (°C)	40	60
Pressão (Bar)	400	200
Massa (kg)	0,027	0,020
Diâmetro (m)	0,0317	0,0265
Altura do leito/Diâmetro do leito	3,66	5,58
Vazão de CO <sub>2</sub> (kg/h)	0,6558	0,636

Fonte: Elaborada pelo autor.

As planilhas de cálculo não permitem o ajuste dos parâmetros dos modelos de transferência de massa utilizados, portanto, esses parâmetros precisam ser conhecidos e inseridos na planilha. Para este trabalho, os parâmetros foram ajustados com o auxílio do Excel. Para o modelo de Menezes *et al.* (2023) o ajuste foi realizado utilizando um algoritmo proposto pelo autor que segue o fluxograma de ajuste conforme a Figura 15.

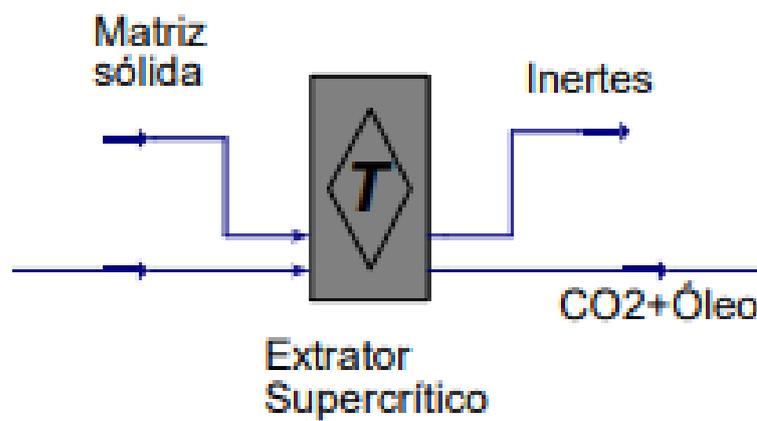
**Figura 15** - Fluxograma do algoritmo utilizado para ajusta o coeficiente de transferência de massa para o modelo Menezes *et al.* (2023)



Fonte: MENEZES *et al.* (2023).

A Figura 16 apresenta o extrator supercrítico implementado.

**Figura 16** - Extrator Supercrítico

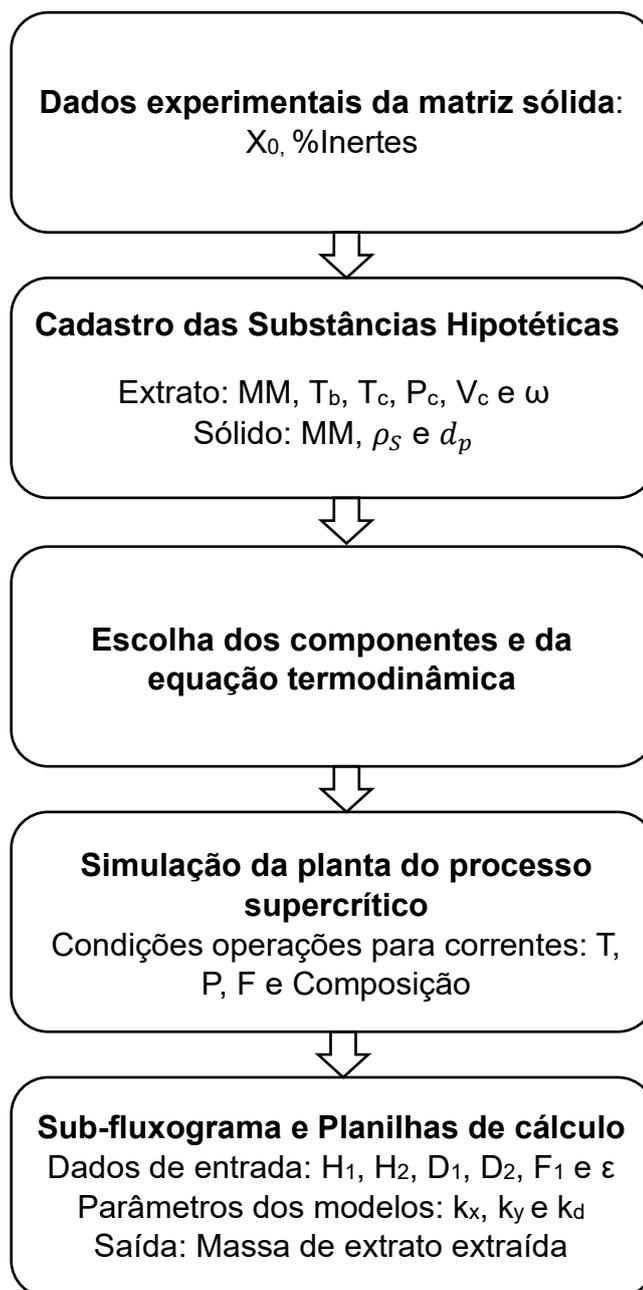


Fonte: Elaborada pelo autor.

O fluxograma geral para o processo de simulação está representado na Figura

17.

**Figura 17** - Fluxograma geral da simulação



Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.2. CUSTO ENERGÉTICO E MATERIAL

O custo energético e material foi calculado utilizando a potência dos equipamentos, o tempo de operação para a extração e custo de matéria-prima usada no processo de extração. Foi considerado o tempo de processo (95 minutos), massa de tucumã-do-Pará desidratada (0,027 kg) e vazão volumétrica de CO<sub>2</sub> (0,6558 kg/h) para obter um rendimento de aproximadamente 30%. Foi utilizado a tarifa atual estabelecida pela ANEEL de R\$ 0,8789/KW.

O processo de liofilização foi aplicado para a desidratação da polpa na etapa de pré-tratamento da matéria prima, o custo deste processo será adicionado ao cálculo. A liofilização gera produtos com alta qualidade comparada aos demais métodos de secagem, pois preserva a estrutura da matéria prima e minimiza a perda dos nutrientes (RAMÍREZ-NAVAS, 2006).

#### 4.3. CRITÉRIOS FÍSICOS PARA AMPLIAÇÃO DE ESCALA

O projeto de ampliação de escala no AspenHYSYS foi realizado com base nos critérios propostos por Menezes *et al.* (2022) mantendo-se constante a porosidade (19) e a razão entre a altura e diâmetro do leito (20).

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 \quad (19)$$

$$\frac{H_1}{D_1} = \frac{H_2}{D_2} \quad (20)$$

A vazão foi calculada usando a equação (6), tendo como referência a escala apresentada na Tabela 8. Os parâmetros da ampliação foram implementados nas planilhas de cálculo do AspenHYSYS e o procedimento de simulação seguiu conforme o fluxograma da Figura 18. Os leitos foram dimensionados para volumes de 1, 5, 10 e 50 L.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. SIMULAÇÃO DA PLANTA DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

O processo de extração do óleo de tucumã-do-Pará no extrator supercrítico foi simulado através dos modelos de Menezes *et al.* (2023) e Tan e Liou (1989). Na Tabela 9 estão presentes os valores dos parâmetros cinéticos ajustados para os modelos e seus respectivos desvios padrão relativos (RSD).

**Tabela 9** - Parâmetros dos modelos de Menezes *et al.* e Tan e Liou para a extração supercrítica de tucumã-do-Pará+CO<sub>2</sub>

Modelos de transferência de massa		Parâmetros dos modelos
Menezes et al	$k_{y2}$	1,911
	$k_{x2}$	0,0065
	RSD	0,61
Tan e liou	$k_d (10^{-4} s^{-1})$	3,58
	RSD	1,6

Fonte: Elaborada pelo autor.

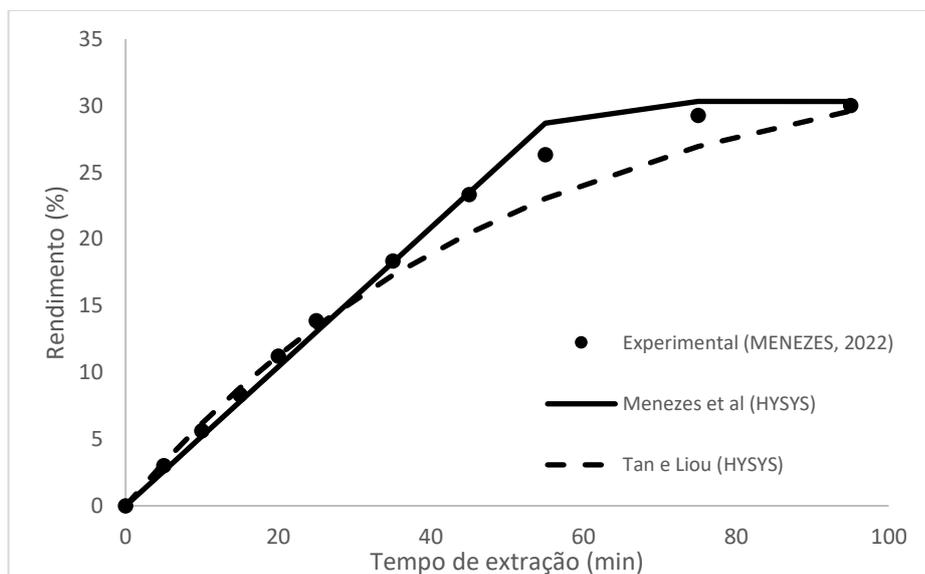
Os modelos de Menezes *et al.* (2023) e Tan e Liou (1989) descreveram satisfatoriamente os dados experimentais. O melhor ajuste foi encontrado para o modelo de Menezes *et al.* com menor valor de desvio médio relativo (Tabela 10), valor coerente com o obtido por Menezes *et al.* que apresentou desvios menores que 1%. Na literatura não a aplicação do modelo de Tan e Liou para extração de óleo de tucumã não permitindo a comparação dos resultados obtidos. A Figura 18 apresenta simulações das curvas de rendimentos das cinéticas de extração calculadas pelo AspenHYSYS e comparadas aos dados experimentais de Menezes *et al.* (2022).

**Tabela 10** - Comparação do ajuste entre simulador e literatura para o modelo de Menezes *et al.* (2023)

Modelos de transferência de massa	Ajuste	RSD
Menezes <i>et al.</i>	Literatura	0,58
	Simulador	0,61

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Figura 18** - Simulações das curvas de rendimentos das cinéticas de extração calculadas pelo ASPENHYSYS para os dados experimentais de Menezes *et al* (2022)



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para validação e comparação do ajuste no simulador para o modelo de Tan e Liou (1989), foi avaliado o sistema buriti+CO<sub>2</sub> com os dados experimentais de Cunha (2012). A Tabela 11 apresenta os parâmetros do modelo e o valor do desvio quadrado médio (SSD).

**Tabela 11**- Parâmetros do modelo Tan e Liou para a extração supercrítica do óleo de buriti+CO<sub>2</sub>

Modelos de transferência de massa		Parâmetros dos modelos
Tan e liou	$k_d$ ( $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ )	0,48
	Erro Médio	0,043

Fonte: Elaborada pelo autor.

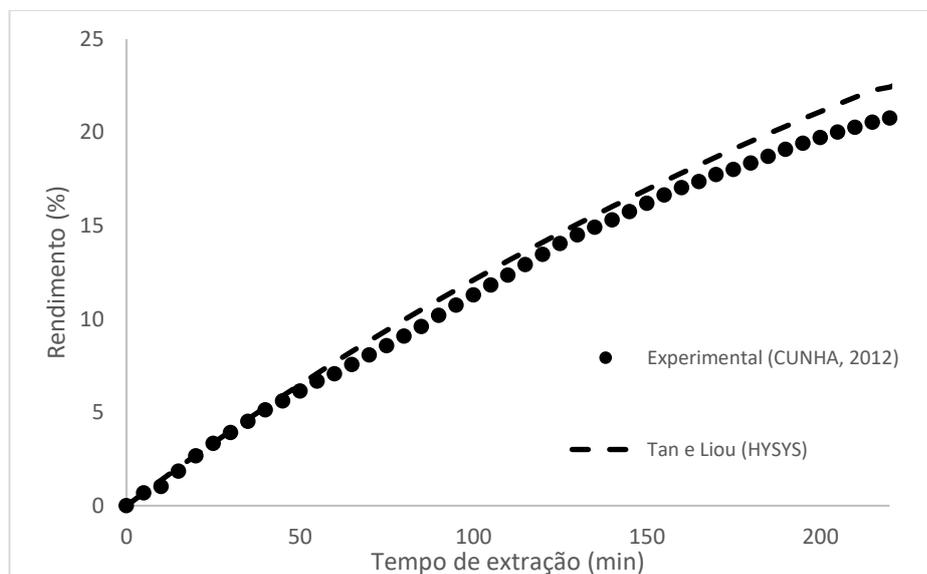
O modelo de Tan e Liou (1989) apresentou ajuste adequado ao sistema aplicado, sendo o valor de erro médio encontrado para a o simulador semelhante ao encontrado na literatura conforme demonstra a Tabela 12, demonstrando que as simulações para o modelo são realizadas de modo eficiente. As simulações das curvas de rendimentos das cinéticas de extração para os dados de Cunha (2012) estão apresentadas na Figura 19.

**Tabela 12** - Comparação do ajuste entre simulador e literatura para o modelo de Tan e Liou (1989)

Modelos de transferência de massa	Ajuste	Erro Médio
Tan e liou	Literatura	0,043
	Simulador	0,040

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Figura 19** - Simulações das curvas de rendimentos das cinéticas de extração calculadas pelo ASPENHYSYS para os dados experimentais de Cunha (2012)



Fonte: Elaborada pelo autor.

Diante dos resultados obtidos, as planilhas de simulação com os modelos inseridos mostram-se eficazes para serem aplicadas na planta de simulação e utilizadas para o cálculo da massa de saída do óleo de tucumã-do-Pará. A composição de saída foi calculada através do modelo de Menezes *et al.* (2023) que representou o melhor ajuste, a Tabela 13 mostra as correntes de saída do extrator após a simulação.

**Tabela 13** - Condições operacionais das correntes de saída do extrator supercrítico

Propriedade	CO <sub>2</sub> +Óleo	CO <sub>2</sub> +Óleo (3)	CO <sub>2</sub> Saída	Óleo
Temperatura (°C)	40	25	25	25
Pressão (Bar)	400	1	1	1
Vazão Mássica (kg/h)	0,6639	0,6639	0,6558	0,00877
Fração Mássica CO <sub>2</sub>	0,9876	0,9876	1	0,0164
Fração Mássica óleo de tucumã-do-Pará	0,0121	0,0121	0	0,9836

Fonte: Elaborada pelo autor.

## 5.2. CUSTO ENERGÉTICO E MATERIAL

O consumo energético foi calculado por meio da potência dos equipamentos e do tempo de operação de 95 minutos (1,58 horas). A Tabela 14 apresenta o valor do custo energético do processo de extração.

**Tabela 14** - Custo energético de equipamentos

Variáveis	Liofilizador	Banho de Refrigeração	Compressor	Bomba	Forno de extração
Potência Entrada(kW)	0,65	0,77	1,12	0,06	1,87
Tempo de Operação (h)	6,00	1,58	1,58	1,58	1,58
Consumo (KWh)	3,90	1,22	1,77	0,09	2,96
<b>Preço de energia (R\$)</b>	<b>3,43</b>	<b>1,07</b>	<b>1,56</b>	<b>0,08</b>	<b>2,60</b>

Fonte: Elaborada pelo autor.

De acordo com Kieling *et al.* (2019) o valor da polpa de tucumã varia entre 40 e 50 R\$/kg. Neste trabalho, foi utilizado o valor de 50 R\$ como referência para o cálculo do custo material de matéria-prima. Para o custo do solvente, foi utilizado o valor com base em pesquisa de mercado. A Tabela 15 mostra o custo material da extração.

**Tabela 15** - Custo material do processo

Variáveis	CO <sub>2</sub>	Tucumã-do-Pará
Preço R\$	300,00	50
Massa Total (Kg)	25,00	1,00
Vazão Mássica (kg/min)	0,01093	-
Tempo (min)	95,00	-
Massa Utilizada (Kg)	1,04	0,027
<b>Preço consumido (R\$)</b>	<b>12,46</b>	<b>1,35</b>

Fonte: Elaborada pelo autor.

O custo total energético e material foi de 22,54 R\$ (Tabela 15) para obtenção de 8g de óleo, gerando um valor de 2,82 R\$/ g de óleo. Em comparação a outro método de extração, Santos *et al.* (2015) realizou a extração do óleo de tucumã-do-Pará via soxhlet, utilizando hexano como solvente, através de seus dados o custo energético e material calculado foi de 25,72 R\$ para obtenção de 4g de óleo, gerando um custo de 6,43 R\$/ g de óleo (Apêndice A). Desse modo, o processo de extração supercrítica apresentou custo energético e material menor que a extração por soxhlet para a mesma matéria prima.

Além disso, o óleo de tucumã-do-Pará extraído via processo supercrítico, nessas condições de processo, apresentou concentração de  $\beta$ -caroteno de 1351,75  $\mu\text{g/g}$ , sendo muito superior aos valores encontrados na literatura de 567,08  $\mu\text{g/g}$  (SANTOS *et al.*, 2015), 528,3  $\mu\text{g/g}$  (SAGRILLO *et al.*, 2015) e 47,36  $\mu\text{g/g}$  (ROSSO:MERCADANTE, 2007) obtidos via técnicas de extração por soxhlet e maceração a frio. Portanto, a elevada concentração de bioativos no produto e o menor custo energético e material, comparada a extração por soxhlet, demonstram que o processo de extração supercrítica apresenta um custo-benefício positivo.

**Tabela 16** - Custo total de produção de óleo de tucumã-do-Pará

<b>Custo Material (R\$)</b>	<b>Custo Energético (R\$)</b>	<b>Custo Total (R\$)</b>
13,81	8,73	22,54

Fonte: Elaborada pelo autor.

### 5.3. PROCEDIMENTO DE AMPLIAÇÃO DE ESCALA

A simulações para ampliação de escala foram realizadas em leitos extração dimensionados mantendo-se a relação de  $\frac{H}{D} = 3,66$  e  $\varepsilon = 0,59$ . A razão constante entre diâmetro e altura permitiu o cálculo das novas dimensões dos leitos, enquanto através da porosidade constante foi possível estimar a massa de alimentação para os extratores com 1, 5, 10 e 50L. As configurações para os leitos estão presentes na Tabela 17.

**Tabela 17** - Configurações dos leitos de extração para aumento de escala

<b>Propriedade</b>	<b>V=1L</b>	<b>V=5L</b>	<b>V=10L</b>	<b>V=50L</b>
Massa (kg)	0,303	1,464	2,976	14,897
Diâmetro (m)	0,071	0,120	0,152	0,260
Altura (m)	0,260	0,439	0,556	0,952
Vazão de CO <sub>2</sub> (kg/h)	1,468	2,482	3,144	5,378

Fonte: Elaborada pelo autor.

O modelo de Menezes *et al.* (2023) teve o melhor ajuste na simulação das cinéticas de extração com menores valores de desvio (Tabela 18). Para aumento de até 10L, o valor do desvio médio foi muito semelhante ao de 0,61 encontrado para a extração de referência, demonstrando um ajuste adequado e que os critérios adotados foram bem-sucedidos para a simulação. Em comparação, Tan e Liou (1989) apresentou distanciamento significativo desde a ampliação pra 1L. Na ampliação de

50 L os modelos de Menezes *et al.* (2023) e Tan e Liou apresentaram desvios de 58 e 490, respectivamente, podendo inferir que os modelos apresentam um limite de escalabilidade.

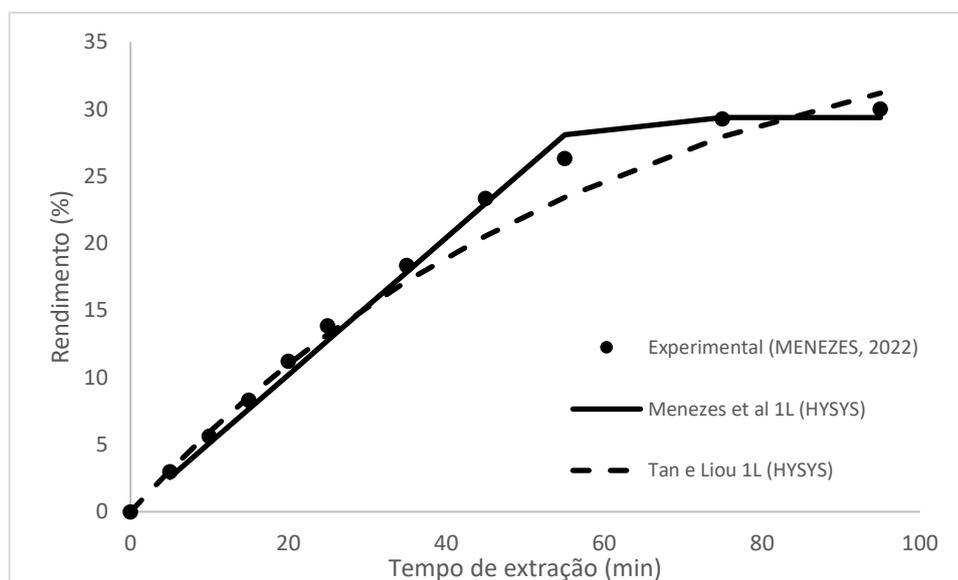
**Tabela 18** - Desvios médios para o aumento de escala

Modelos de transferência de massa	Extrator			
	V=1L	V=5L	10=L	V=50L
RSD (Menezes et al)	0,61	0,59	0,57	58
RSD (Tan e liou)	4,57	8,72	24,21	490

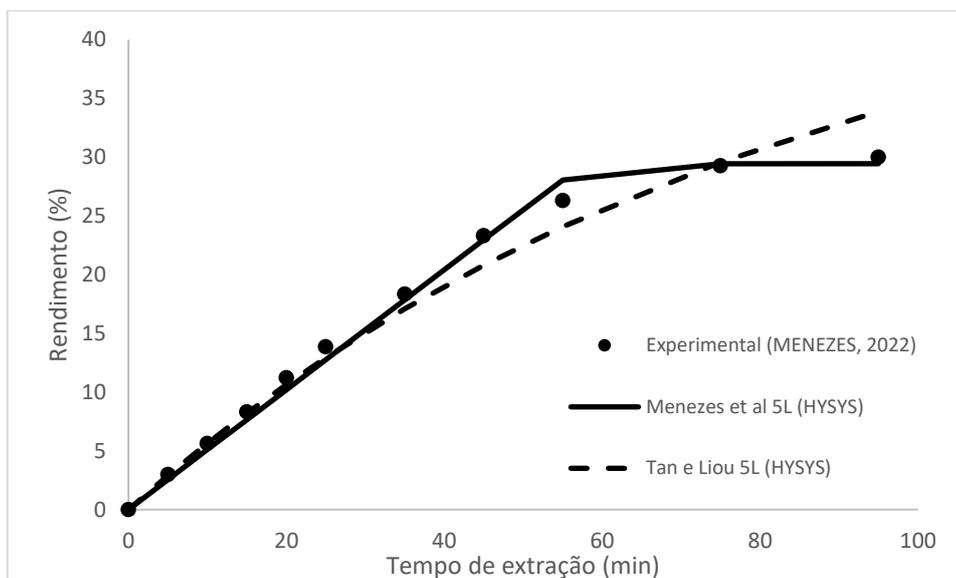
Fonte: Elaborada pelo autor.

As simulações de aumento de escala demonstraram que existe uma relação entre a ampliação e desvio médio, em que grandes ampliações como a de 50L, resultaram em maior valor de desvio. Este comportamento também foi encontrado por Santos (2007) que ao simular leitos de extração supercrítica utilizando o AspenHYSYS observou que existe um fator limite de confiança para os modelos utilizados nas ampliações de escala, dependendo das condições e configurações do leito. As simulações das curvas de rendimento para a ampliação de escala estão presentes nos 20, 21, 22 e 23 para 1, 5, 10 e 50L, respectivamente.

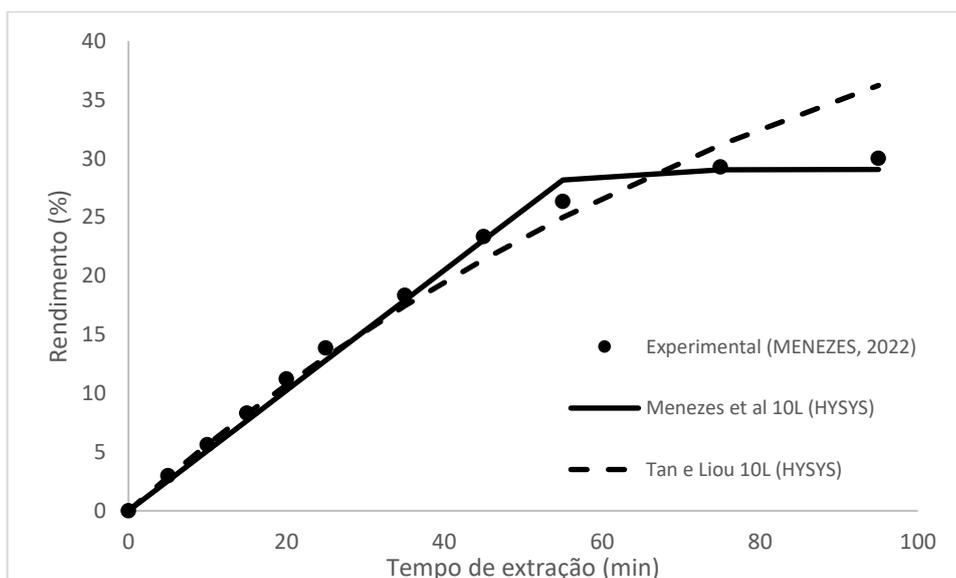
**Figura 20** - Curva de simulação da ampliação de escala para 1L



Fonte: Elaborada pelo autor.

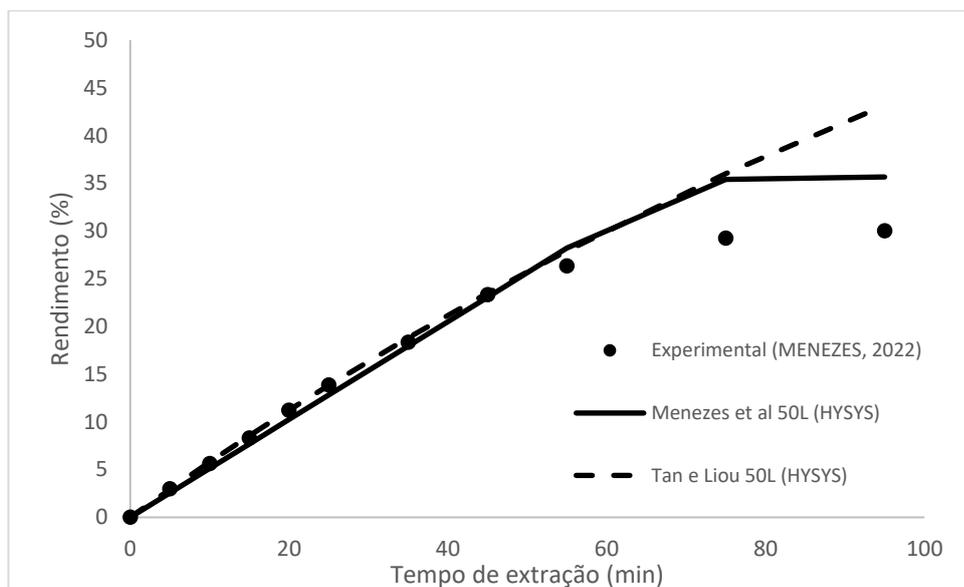
**Figura 21** - Curva de simulação da ampliação de escala para 5L

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Figura 24** - Curva de simulação da ampliação de escala para 10L

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Figura 4** - Curva de simulação da ampliação de escala para 50L



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os rendimentos globais simulados para o melhor ajuste foram de 29,28%, 29,21%, 29,18% e 35,66% para os volumes de 1, 5, 10 e 50L, respectivamente. Até 10 L, percebe-se que os rendimentos simulados apresentaram diminuição com o aumento das dimensões geométricas do leito, em comparação com escala de referência que apresentou rendimento de 30%. Segundo Zabet *et al.* (2014), o aumento das dimensões do leito e da velocidade do solvente tendem a aumentar a intensidade da dispersão axial, podendo ocasionar mudanças na taxa de extração. Resultados semelhantes foram encontrados por Del Valle *et al.* (2004) e Hall *et al.* (2018), que simularam a extração supercrítica de óleos vegetais e obtiveram menor rendimento para simulações em escala piloto quando comparadas a laboratorial. Para 50 L, o aumento no rendimento se deve ao ajuste não satisfatório do modelo utilizado.

De modo geral, as simulações de ampliação de escala utilizando o AspenHYSYS mostram-se eficazes para ampliação do processo de extração supercrítica do óleo de tucumã-do-Pará em leitos de até 10L, com rendimentos similares a extração de referência (30%), porém, para capacidades maiores de leito, existe um limite de confiança para as equações utilizadas. As composições simuladas das correntes de saída do extrator estão presentes nas tabelas abaixo.

**Tabela 19** – Correntes envolvidas na simulação de ampliação de escala (V=1L)

<b>Propriedade</b>	<b>CO<sub>2</sub>+Óleo</b>	<b>CO<sub>2</sub>+Óleo (3)</b>	<b>CO<sub>2</sub> Saída</b>	<b>Óleo</b>
Temperatura (°C)	40	25	25	25
Pressão (Bar)	400	1	1	1
Vazão Mássica (kg/h)	1,631	1,631	1,53	0,11
Fração Mássica CO <sub>2</sub>	0,9383	0,9383	1	0,0028
Fração Mássica óleo de tucumã- do-Pará	0,0617	0,0617	0	0,9972

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Tabela 20** - Correntes envolvidas na simulação de ampliação de escala (V=5L)

<b>Propriedade</b>	<b>CO<sub>2</sub>+Óleo</b>	<b>CO<sub>2</sub>+Óleo (3)</b>	<b>CO<sub>2</sub> Saída</b>	<b>Óleo</b>
Temperatura (°C)	40	25	25	25
Pressão (Bar)	400	1	1	1
Vazão Mássica (kg/h)	2,91	2,91	2,4812	0,4288
Fração Mássica CO <sub>2</sub>	0,8531	0,8531	1	0,0028
Fração Mássica óleo de tucumã- do-Pará	0,1469	0,1469	0	0,9972

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Tabela 21** - Correntes envolvidas na simulação de ampliação de escala (V=10L)

<b>Propriedade</b>	<b>CO<sub>2</sub>+Óleo</b>	<b>CO<sub>2</sub>+Óleo (3)</b>	<b>CO<sub>2</sub> Saída</b>	<b>Óleo</b>
Temperatura (°C)	40	25	25	25
Pressão (Bar)	400	1	1	1
Vazão Mássica (kg/h)	3,997	3,997	3,142	0,855
Fração Mássica CO <sub>2</sub>	0,7868	0,7868	1	0,0028
Fração Mássica óleo de tucumã- do-Pará	0,2132	0,2132	0	0,9972

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Tabela 22** - Correntes envolvidas na simulação de ampliação de escala (V=50L).

<b>Propriedade</b>	<b>CO<sub>2</sub>+Óleo</b>	<b>CO<sub>2</sub>+Óleo (3)</b>	<b>CO<sub>2</sub> Saída</b>	<b>Óleo</b>
Temperatura (°C)	40	25	25	25
Pressão (Bar)	400	1	1	1
Vazão Mássica (kg/h)	10,69	10,69	5,364	5,326
Fração Mássica CO <sub>2</sub>	0,5031	0,5031	1	0,0028
Fração Mássica óleo de tucumã- do-Pará	0,4969	0,4969	0	0,9972

Fonte: Elaborada pelo autor.

## 6. CONCLUSÃO

A simulação do processo de extração supercrítica do óleo de tucumã-do-Pará foi realizada utilizando o AspenHYSYS. Uma planta do processo de extração supercrítica foi simulada, utilizando como referência os dados experimentais de Menezes *et al.* (2022) para descrever a extração do sistema óleo de tucumã-do-Pará+CO<sub>2</sub>.

Os desvios médios encontrados pelo simulador foram muito semelhantes a literatura, demonstrando que o extrator supercrítico implantado se mostra eficaz para realizar a simulação do processo. As simulações da extração supercrítica do óleo de tucumã-do-Pará constataram que o modelo de Menezes *et al.* (2023) foi adequado para descrever os dados cinéticos experimentais para todos os sistemas avaliados, os quais apresentaram RSD com menor valor de 0,57 representando de modo satisfatório as correntes de saída do extrator na planta simulada.

O custo energético e material foi calculado (2,82 R\$/g de óleo) apresentando menor valor que a extração via soxhlet (6,43 R\$/g de óleo) para a mesma matéria prima, além disso, a concentração muito superior de bioativos no produto, comparado com outros métodos de extração, demonstram que o processo estudado apresenta um custo-benefício positivo.

Os critérios utilizados para o aumento de escala mostraram-se consistentes para a simulação. Para leitos extratores de até 10L, obteve-se uma projeção adequada do processo nas condições estabelecidas de acordo com a escala de referência. Para a condição de 50 L, o ajuste apresentou desvio de 58, demonstrando o modelo utilizado apresenta um limite de escalabilidade.

Portanto, diante dos resultados obtidos, a simulação da extração supercrítica do óleo de tucumã-do-Pará, utilizando o AspenHYSYS, conduziram a valores coerentes com os dados experimentais, podendo afirmar que as simulações no programa se mostraram uma ferramenta eficaz para o estudo processo. A simulação da extração supercrítica do óleo de tucumã-do-Pará apresenta grande importância no cenário atual de desenvolvimento sustentável, por permitir avaliar o potencial de uma espécie oleaginosa nativa da região Amazônica através de simulações rápidas e automatizadas, utilizando tecnologia verde para extração.

## **7. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS**

- Avaliar a viabilidade econômica do processo de extração utilizando ferramentas disponíveis no AspenHYSYS.

## 8. LISTA DE PRODUÇÕES CIENTÍFICAS

### 8.1. ARTIGO DE REVISÃO

**MORAIS, R. M.**; PANTOJA, K. R. P.; MENEZES, E. G. O.; PIRES, F. C. S., de AGUIAR, I. Q. D. S.; AIRES, G. C. M.; AZEVEDO, F. F. M.; CARVALHO JR, R. N. Tucumã of Pará oil: Chemical profile, biological activities, and methods of extraction. **Peer Review**, v. 5, p. 369-392, 2023.

### 8.2. CAPÍTULO DE LIVRO

PANTOJA, K. R. P.; HENRIQUES, D. G. O.; BEZERRA, V. M. S; **MORAIS, R. M**; SILVA, N. J. N; MENEZES, E. G. O; CARVALHO JR, R. N. Tecnologia supercrítica aplicada a extração de produtos naturais. **Engenharia: Desenvolvimento de processos e produtos**. v. 2, p. 176-188, 2023.

### 8.3. ARTIGO COMPLETO PUBLICADO EM PERIÓDICO COMO CO-AUTORA

MENEZES, E.G.O; SILVA, A. P.S; PANTOJA, K. R. P; AZEVEDO, F. F. M; **MORAIS, R. M**; CARVALHO JR, R. N. Development of an innovative strategy capable of describing the large-scale extraction of tucumã-of-Pará oil (*Astrocaryum vulgare* Mart.) using supercritical CO<sub>2</sub> as solvent. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 193, p. 105825, 2023.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDHAMID, M. K. AspenHYSYS: an introduction to chemical engineering simulation for utm degree++ program. Universiti Teknologi Malaysia, 2007.

ABREU, L. F. et al. Prospecção e quantificação de carotenoides em frutos de tucumã-do-pará. **Embrapa Amazônia Oriental**, Belém- PA, 2020.

ABREU, L. F.; VILAR, S. B. Avaliação do tempo de extração no teor de lipídios de polpa de tucumã (*Astrocaryum vulgare* Mart). **Embrapa Amazônia Oriental**, Belém-PA, 2010.

ADEODATO, Sérgio. **Retratos setoriais – Bioeconomia Uma Concertação pela Amazônia**. 2021.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de alimentos: teoria e prática**. 2.ed., Viçosa, ed. UFV cap.18, p.554-581, 1999.

ASIRI, Abdullah M. et al. (Ed.). Advanced nanotechnology and application of supercritical fluids. **Springer**, 2020.

BARBOSA, O. M, et al. Bioeconomia: Um novo caminho para a sustentabilidade na Amazônia?. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 10 , 2021.

BARRETO, R.C.; Fluidos supercríticos: introdução e questionamento geral. **Universidade de São Paulo**, 2007.

BECKER, B. K. Geopolítica da Amazônia. **Estudos Avançados**. v. 19, n. 53, p. 71-86, 2005.

BRITO, F. D. O.; Desenvolvimento de Usina de Produção de Biodiesel a partir de óleo de Fritura Usando Simuladores de Processo: Aspectos Operacionais. Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação em Engenharia Civil. Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, 2013.

BUENDIA, Gustavo. Fluidos supercríticos são alternativas a solventes tóxicos. **Meio Ambiente**. v.46, n.35, 2013

CABEZAS, René et al. Extraction of vanillin from aqueous matrices by membrane-based supercritical fluid extraction: Effect of operational conditions on its performance. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 31, p. 14064-14074, 2020

CASTENMILLER, Jacqueline .J.M; WEST, Clive E. Bioavailability and bioconversion of carotenoids. **Annual review of nutrition**, v. 18, n. 1, p. 19-38, 1998.

CASTRO, M.D.L.; JURADO-LÓPEZ, A.; LUQUE-GARCIA, J. L. Drug extraction. In: **Supercritical Fluid Technology for Drug Product Development**. **New York: Marcel Dekker**, p. 498-531, 2004.

CARRILHO, E.; TAVARES, M. C. H.; LANÇAS, F. M. “Fluidos supercríticos em química analítica. I. Cromatografia com fluido supercrítico: conceitos termodinâmicos”. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 24, n. 4, jul/ago, 2001.

CNI – CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA. Bioeconomia e a Indústria Brasileira. Brasília, 2020.

CNI – CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA. Bioeconomia: uma agenda para o Brasil. Brasília, 2013.

COSTA, Alessandra; TAVARES, Lorena Benathar Ballod. **Processos Industriais: Unidade de Extração Supercrítica**. Editora Appris, 2019.

CUNHA, M. A. E. Adsorção e dessorção supercrítica de carotenos e antioxidantes do óleo de buriti (*Mauritia flexuosa*, Mart) em leito de  $\gamma$ -Alumina. 97 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2012.

CUNHA, V. M.B et al. Lauric acid rich oil supercritical extraction and methodology to predict solubility. **Food Public Health**, v. 6, n. 1, p. 26-32, 2016.

DEL VALLE, J.M. *et al.* Supercritical CO<sub>2</sub> processing of pretreated rosehip seeds: effect of process scale on oil extraction kinetics. **The Journal of supercritical fluids**, v. 31, n. 2, p. 159-174, 2004

DECKER, E. A. Phenolics: prooxidants or antioxidants?, **Nutrition Reviews**, v. 55, n. 11, p. 396-407, 1997.

DIDONET, Adriano Amir; FERRAZ, Isolde Dorothea Kossmann. O comércio de frutos de tucumã (*Astrocaryum aculeatum* G. Mey-Arecaceae) nas feiras de Manaus (Amazonas, Brasil). **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 36, p. 353-362, 2014.

DOE – DEPARTAMENTO DE ENERGIA DOS ESTADOS UNIDOS et al. Federal Activities Report on the Bioeconomy, 2016.

ESPINOSA, S. Proceamiento supercrítico de productos naturales: modelado, análisis y optimización. Bahia Blanca, Argentina: Universidad Nacional del Sur, 2001.

FERREIRA, E. de S. et al. Caracterização físico-química do fruto e do óleo extraído de tucumã (*Astrocaryum vulgare* Mart). **Alimentos e Nutrição Araraquara**, v. 19, n. 4, p. 427-433, 2009.

FERREIRA, S. O; Pereira De Moura Neto, J.; Ramos Da Silva, K. E. A review on the morphology and pharmacological properties of the species *Astrocaryum aculeatum* Meyer and *Astrocaryum vulgare* Mart., **Scientia Amazonia**, 7(3), 18–28, 2018.

GUALBERTO, Larissa da Silva. Obtenção e caracterização dos óleos obtidos dos frutos Tucumã (*astrocaryum vulgare*), Pupunha (*Bactris gasipaes*) e Bacupari (*Garcinia gardneriana*). 2022. 61f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de

Alimentos) – Universidade Federal do Tocantins, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Palmas, 2022.

GESSINGER, Marina Mondadori. Modelagem matemática do processo de extração supercrítica do óleo essencial da pimpinella anisum L. E estudo da sua atividade antimicrobiana. **Revista da Graduação**, v. 6, n. 2, 2013.

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

HALL, R. M; MAYER, D. A; MAZZUTTI, S; FERREIRA, S. R. S. Simulating large scale SFE applied to recover bioactive compounds from papaya seeds. **The Journal of Supercritical Fluids**, 140, 302-309, 2018.

HOMMA, Alfredo Kingo Oyama. Extrativismo vegetal na Amazônia: história, ecologia, economia e domesticação. **Embrapa Amazônia Oriental-Livro científico (ALICE)**, 2014.

KAY, W. Gases and vapors at high temperature and pressure-density of hydrocarbon. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 28, n. 9, p. 1014-1019, 1936.

KIELING, Antonio Claudio et al. Cadeia do Tucumã comercializado em AM. **Sci. Amaz**, v. 8, p. b1-b9, 2019.

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

LIRA, Gilso Blanco et al. Processos de extração e usos industriais de óleos de andiroba e açaí: uma revisão. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 12, 2021.

MAMBRIN, M. C.; ARELLANO, D. Barrera. Characterization of palm tree fruit oils from brazilian Amazonia region. **Grasas y Aceites**, v. 48, n. 3, p. 154-158, 1997.

MAUL, A.A.; WASICKY, R.; BACCHI, E.M. Extração por fluido supercrítico. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 5, p. 185-200, 1996.

McCORMICK, K.; KAUTTO, N. The Bioeconomy in Europe: an overview. **Sustainability**, v. 5, n. 6, p. 2.589-2.608, 2013.

MCHUGH, Mark; KRUKONIS, Val. Supercritical fluid extraction: principles and practice. **Elsevier**, 2013

MEJIAS, Rafael Gouveia et al. Bioeconomia e suas aplicações. **ÂNDÉ: Ciências e Humanidades**, v. 2, n. 3, p. 105-121, 2019.

MENEZES, A. J. E. A.; OLIVEIRA, MEC. Extração de polpa e óleo da larva do fruto de tucumã-do-pará (*Astrocaryum vulgare* Mart.) no município de Soure, Pará. **Embrapa Amazônia Oriental-Capítulo em livro científico (ALICE)**, 2014.

MENEZES, Eduardo Gama Ortiz et al. Development of a new scale-up equation to obtain Tucumã-of-Pará (*Astrocaryum vulgare* Mart.) oil rich in carotenoids using supercritical CO<sub>2</sub> as solvent. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 181, p. 105481, 2022.

MENEZES, Eduardo Gama Ortiz *et al.* Development of an innovative strategy capable of describing the large-scale extraction of tucumã-of-Pará oil (*Astrocaryum vulgare* Mart.) using supercritical CO<sub>2</sub> as solvent. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 193, 2023

MILLER, Larry M.; PINKSTON, J. David; TAYLOR, Larry T. Modern Supercritical Fluid Chromatography: Carbon Dioxide Containing Mobile Phases. **John Wiley & Sons**, 2019.

MILOVANOVIC, Stoja et al. The effect of equipment design and process scale-up on supercritical CO<sub>2</sub> extraction: Case study for *Silybum marianum* seeds. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 188, p. 105676, 2022.

MORAES, Elenise Bannwart et al. Simulation and optimization of a supercritical extraction process for recovering provitamin A. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 132, p. 1041-1050, 2006.

MORAIS, Luiz Roberto Barbosa; GUTJAHR, Ekkehard . Química de oleaginosas: valorização da biodiversidade amazônica. **GTZ**, Belém, v.1, p. 70-72, 2012.

MOURÃO, Hamilton. Amazônia: a Nova Fronteira da Bioeconomia, **interesse nacional**, p.9-14, São Paulo, 2020.

MUSHRIF, S. H. Determining equation of state binary interaction parameters using K- and L-points. 2004.

NOBRE, Ismael; NOBRE, Carlos. Projeto 'Amazônia 4.0': Definindo uma Terceira Via para a Amazônia. **Futuribles**, São Paulo, n. 2, p. 7-20, 2019.

O'BRIEN, R.D. **Fats and Oils – Formulating and processing for applications**. 2 Ed. CRC – Press LLC. – Florida, U.S.A.: 2003.

OLIVEIRA, M.; DE OLIVEIRA, N. P.; ABREU, L. F. Estabelecimento de área de coleta de sementes de tucumã-do-pará. 2011.

OLIVEIRA, S. F.; NETO, J. P. M.; SILVA, K. E. R. Uma revisão sobre a morfoanatomia e as propriedades farmacológicas das espécies *Astrocaryum aculeatum* Meyer e *Astrocaryum vulgare* Mart. **Scientia Amazonia**, v. 7, n. 3, p. 18-28, 2018.

OPERATION GUIDE ASPENHYSYS 2004.2., [s.l.]: AspenTech. AspenOne 2004.2., Cap. 5: Logical Operations, 2005.

ORTIZ, Francisco Javier Gutiérrez; KRUSE, Andrea. The use of process simulation in supercritical fluids applications. **Reaction Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 3, p. 424-451, 2020.

PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state, **Industrial engineering chemistry fundamentals**, v. 15, p. 59-64, 1976.

PEREIRA, C.G.; MEIRELES, M.A.A. Supercritical fluid extraction of bioactive compounds: fundamentals, applications and economic perspectives. **Food and Bioprocess Technology**, v. 3, p. 340-372, 2010.

PRADO, Juliana Martin, et al. Estudo do aumento de escala do processo de extração supercrítica em leito fixo. PhD Thesis. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Faculdade de Engenharia de Alimentos, 2010.

RAMÍREZ-NAVAS, Juan Sebastián. Liofilización de alimentos. **Revista ReCiTeIA**, 2006

RIBEIRO, Camila Carolina Dias et al. Comparação de métodos de cálculo do teor de lipídeos em frutos de tucumã (*Astrocaryum vulgare*). Embrapa Amazônia Oriental, Belém-PA, 2011.

RODRIGUES, Meghie. Bioeconomia é a nova fronteira para o futuro da América Latina. **Ciência e Cultura**, v. 70, n. 4, p. 21-22, 2018.

RODRIGUES, Antonio M.; DARNET, Sylvain; SILVA, Luiza H. Fatty acid profiles and tocopherol contents of buriti (*Mauritia flexuosa*), patawa (*Oenocarpus bataua*), tucuma (*Astrocaryum vulgare*), mari (*Poraqueiba paraensis*) and inaja (*Maximiliana maripa*) fruits. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, p. 2000-2004, 2010.

ROSSO, Veridiana V.; MERCADANTE, Adriana Z. Identification and quantification of carotenoids, by HPLC-PDA-MS/MS, from Amazonian fruits. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 55, n. 13, p. 5062-5072, 2007.

SAGRILLO, Michele Rorato et al. Tucuma fruit extracts (*Astrocaryum aculeatum* Meyer) decrease cytotoxic effects of hydrogen peroxide on human lymphocytes. **Food Chemistry**, v. 173, p. 741-748, 2015.

SANTOS, J.L. Projeto de uma Unidade de Extração Supercrítica Empregando Simulador de Processos. Dissertação - Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2007

SANTOS JUNIOR, Manoel Raimundo dos. Simulação do processo de desacidificação de misturas de hidrocarbonetos, em colunas de absorção em contracorrente, usando co<sub>2</sub> supercrítico como solvente no simulador aspen AspenHYSYS, PRODERNA (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia), Belém, Pará, 2022.

SANTOS, M.; MAMEDE, R.; RUFINO, M.; BRITO, E.; ALVES, R. Amazonian native palm fruits as sources of antioxidant bioactive compounds. **Antioxidants**, v. 4, n. 3, p. 591-602, 2015.

SILVA, Antonio Jorge Barbosa da; SEVALHO, Elison de Souza; MIRANDA, Ires Paula de Andrade. Potencial das palmeiras nativas da Amazônia Brasileira para a bioeconomia: análise em rede da produção científica e tecnológica. **Ciência Florestal**, v. 31, p. 1020-1046, 2021.

SILVA, M. F. de O. e; PEREIRA, F. dos S.; MARTINS, J. V. B. A bioeconomia Brasileira em Números 2018. **BNDES Setorial**, v. 47, p. 277-332. 2018.

SILVA, M. F.O; PEREIRA, Felipe dos Santos; MARTINS, José Vitor Bomtempo. A Bioeconomia brasileira em números. 2018. **NDES Setorial**, v. 47, p. 277-332, mar/2018.

SOARES, S.E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição**, v.15, n.1, p. 71-81, 2002.

STAŠA, Pavel et al. Research of CO<sub>2</sub> storage possibilities to the underground. **Procedia Earth and Planetary Science**, v. 6, p. 14-23, 2013.

TABELA BRASILEIRA DE COMPOSIÇÃO DE ALIMENTOS (TACO). NEPA – UNICAMP, São Paulo, v.4, p.42, 2011.

TAN, C.; LIOU, D. Modeling of Desorption at Supercritical Conditions, **AIChE J**, v. 35, n. 6, p. 1029 - 1031, 1989.

VALDERRAMA, Ángela María Velásquez. La tecnología de fluidos supercríticos, un proceso limpio para el sector industrial. **Producción Más Limpia**, v. 3, n. 2, 2008.

WEIBEL, Gina L.; OBER, Christopher K. An overview of supercritical CO<sub>2</sub> applications in microelectronics processing. **Microelectronic Engineering**, v. 65, n. 1-2, p. 145-152, 2003.

ZHANG H.; TSAO R. Dietary polyphenols, oxidative stress and antioxidant and antiinflammatory effects. **Current Opinion in Food Science**, v.8, p.33–42, 2016.

ZABOT, G.L; MORAES, M.N; MEIRELES, M.A.A. Influence of the bed geometry on the kinetics of rosemary compounds extraction with supercritical CO<sub>2</sub>. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 94, p. 234-244, 2014.

## APÊNDICE A – CUSTO ENERGÉTICO E MATERIAL DA EXTRAÇÃO POR SOXHLET

O cálculo do custo energético e material para a extração do óleo de tucumã-do-Pará obtido via soxhlet foi realizado com base no trabalho de Santos *et al.* (2015) que aplicou as seguintes condições operacionais: tempo de processo (6 horas), massa de tucumã-do-Pará desidratada (0,015 kg) e volume de hexano (0,2 L) para obter um rendimento de aproximadamente 26,6%. Foi utilizado a tarifa atual estabelecida pela ANEEL de R\$ 0,8789/KW. A Tabela A.1 apresenta o valor do custo energético dos equipamentos utilizados no processo.

**Tabela A.1** - Custo energético de equipamentos

<b>Variáveis</b>	<b>Liofilizador</b>	<b>Manta Aquecedora</b>	<b>Rotaevaporador</b>
Potência Entrada(kW)	0,65	0,20	1,5
Tempo de Operação (h)	6	6	0,5
Consumo (KWh)	3,90	1,2	0,55
<b>Preço de energia (R\$)</b>	<b>3,43</b>	<b>1,05</b>	<b>0,484</b>

Fonte: Elaborada pelo autor.

Neste trabalho, foi utilizado o valor de 50 R\$ como referência para o cálculo do custo material de matéria-prima. Para o custo do solvente foi utilizado o valor com base em pesquisa de mercado, para o Hexano com 99% de pureza foi encontrado valores que variaram de 100 a 254 R\$ para as marcas Dinâmica, Êxodo, ACS e Merck. Foi utilizado como referência o menor valor encontrado de 100 R\$. As Tabelas A.2 e A.3 apresentam o custo material e o custo total energético e material do processo, respectivamente.

**Tabela A.2** - Custo material do processo

<b>Variáveis</b>	<b>Hexano</b>	<b>Tucumã-do-Pará</b>
Preço R\$	100/L	50/kg
Quantidade utilizada	0,2 L	0,015 kg
<b>Preço consumido (R\$)</b>	<b>20</b>	<b>0,75</b>

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Tabela A.3** - Custo total de produção de óleo de tucumã-do-Pará

<b>Custo Material (R\$)</b>	<b>Custo Energético (R\$)</b>	<b>Custo Total (R\$)</b>
20,75	4,97	25,72

Fonte: Elaborada pelo autor.

O custo energético e material encontrado para o processo foi de 25,72 R\$ para obtenção de 4g de óleo. Portanto, a extração do óleo de tucumã-do-Pará via soxhlet, obtida por Santos (2015), gerou um custo de 6,43 R\$/g de óleo.