

● CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA APLICADA A FRUTAS – REVISÃO

Juliana Dias Maia¹, Tatiana Valesca Rodriguez Alicieo²

RESUMO: A extração supercrítica (ESC) é um processo baseado no contato entre uma amostra desidratada de origem vegetal ou animal e um solvente pressurizado para obtenção de extratos com características particulares ou potencializar suas propriedades. A ESC tem sido utilizada como alternativa aos métodos convencionais porque o extrato é livre de solventes orgânicos e por preservar mais as suas características. A ESC também é uma técnica seletiva, em que ao avaliar parâmetros como: tipo de fluido supercrítico, vazão, pressão, temperatura, quantidade de amostra, tempo de extração, umidade e diâmetro da partícula da amostra é possível promover uma maior seletividade de compostos de interesse extraíveis. Inúmeras matérias-primas podem ser extraídas a alta pressão, entretanto este artigo tem como objetivo apresentar uma revisão bibliográfica sobre ESC e os principais resultados encontrados na literatura referentes à ESC de frutas, sejam estas inteiras, polpa, semente ou o seu resíduo agroindustrial. Os principais resultados apontam que as ESC de frutas são realizadas com dióxido de carbono como fluido supercrítico, com período estático seguido por período dinâmico, com 1-44 g de amostra, entre 100-500 bar, a 20-100 °C, com diâmetro médio da amostra entre 210-13000 µm, com utilização de etanol como cossolvente e com rendimento mássico entre 0-60 %. Além disso, é notória a superioridade da qualidade dos extratos obtidos por ESC ao comparar com métodos convencionais, principalmente em relação à pureza e atividades biológicas.

Palavras-chave: *Dióxido de carbono supercrítico. Tecnologia verde. Extrato natural. Atividade antioxidante.*

SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION APPLIED TO FRUITS – A REVIEW

ABSTRACT: The supercritical extraction (SFE) is a process based on the contact between a dried sample of vegetable or animal origin and a pressurized solvent to obtain extracts with particular characteristics or leverage their properties. The SFE has been used as an alternative to conventional methods because the extract is free of organic solvents and for preserving more characteristics of the extract. The SFE is too a selective technique, in which evaluating parameters such as: type of supercritical fluid, flow, pressure, temperature, amount of sample, extraction time, moisture and particle diameter of the sample can promote greater selectivity of compounds of interest extractible. Numerous raw materials can be extracted at high pressure, however this article has the objective to present a literature review about SFE and the main results found in the literature regarding the fruits submitted to SFE, whole fruit, only pulp, seed or its agro-industrial residue. The main results show that the SFE of fruit are performed with the static period followed by dynamic period, with 1-44 g of the sample, between 100-500 bar, 20-100 °C, with diameter between 200-13000 µm, using co-solvent and yield from 0-60 %. Moreover, it is evident the superiority of the quality of the extracts obtained by SFE when compared to conventional methods, particularly with regard to purity and biological activities.

Keywords: *Supercritical carbon dioxide. Green technology. Natural extract. Antioxidant activity.*

¹Doutoranda em Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, SP, Brasil. juliana_dias_maia@hotmail.com

²Dra. em Engenharia Química, Professora da Universidade Federal de Pelotas (UFPel), Pelotas, RS, Brasil. tatianavra@hotmail.com

INTRODUÇÃO

As frutas destacam-se por compor uma grande variedade de produtos com elevada importância na dieta e na produção de industrializados como suco, polpa, gelados, doces, desidratados. Do latim *fructus*, significa “proveito”, os frutos são bastante utilizados pelo homem e quando carnosos e adocicados, são denominadas frutas, sendo extremamente apreciados, por serem suculentos, coloridos e terem sabor e aroma agradáveis e característicos (CHITARRA, 2005).

As frutas são fontes de compostos que, quando isolados, podem ser aplicados em fármacos ou em alimentos como aditivos (antioxidantes, antimicrobianos, corantes, etc.). Recentemente, tem havido uma limitação do uso de antioxidantes sintéticos pelos possíveis malefícios à saúde do homem, fazendo com que haja uma maior busca pela incorporação de aditivos naturais aos alimentos (SILVA et al., 2016). Andreo e Jorge (2006) salientam que compostos bioativos podem ser extraídos de vegetais por métodos convencionais com solventes orgânicos e pela extração supercrítica (ESC), tecnologia verde que não necessita obrigatoriamente de solvente orgânico, preservando mais as características do extrato. Destacam-se dentre os métodos convencionais: hidrodestilação, Soxhlet, extração assistida por ultrassom, fracionamento, maceração e agitação.

Desta forma, a grande motivação para estudar a extração supercrítica aplicada a frutas é que esta técnica permite preservar mais as qualidades biológicas do extrato e, conseqüentemente, aprimorar a sua aplicação industrial como aditivos alimentares, principalmente no Brasil, onde a produção de frutas possui grande variabilidade e representatividade no cenário mundial. Este trabalho tem como objetivos apresentar uma revisão bibliográfica sobre extração supercrítica (ESC) e sintetizar as principais condições de obtenção dos extratos obtidos por ESC de frutas, sejam estas inteiras, apenas polpa, semente ou o seu resíduo agroindustrial.

EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

A extração supercrítica (ESC) é um processo baseado no contato entre uma amostra seca e um solvente pressurizado, o qual remove os compostos de interesse da fase sólida. Esta técnica tem sido utilizada como uma alternativa aos métodos convencionais, principalmente porque o extrato é livre de solventes orgânicos (MARTÍNEZ et al., 2003). O primeiro e mais famoso exemplo de utilização de fluido supercrítico na indústria de alimentos é a descafeinação de grãos de café na Alemanha nos anos de 1970. Algumas outras aplicações da ESC são a extração de compostos amargos do lúpulo para produção de cerveja e extração

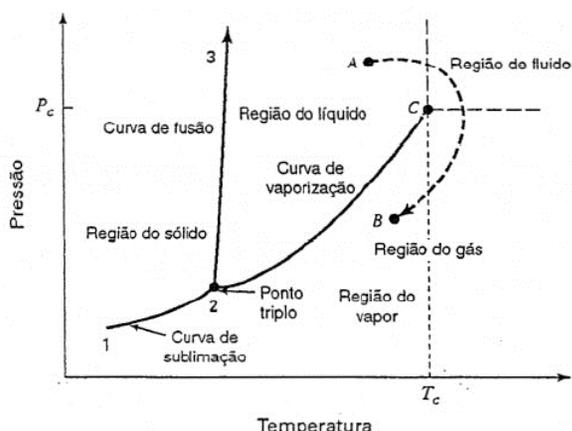
de carotenoides de cenoura (MAUL, 1999). Isto mostra que a ESC não é uma técnica recente, mas no Brasil ainda é pouco explorada atualmente, principalmente por causa dos perigos e alto custo para implantação da linha de processamento com equipamentos que suportem altas pressões.

A extração com fluidos supercríticos apresenta inúmeras vantagens, tais como: ser um processo flexível devido à possibilidade de modular a seletividade do solvente pelas condições operacionais aplicadas (temperatura, pressão, etc.), não afetar as características do extrato, proporcionar extrato livre de solvente residual e, conseqüentemente, dispensar a etapa dispendiosa de eliminação do solvente (REVERCHON; MARCO, 2006), não expor a matéria-prima à luz e ao oxigênio durante a extração, contudo, a exposição pode ocorrer durante o preparo prévio da matéria-prima e de permitir fácil recuperação do extrato (CZAIKOISK et al., 2015), evitar reações de caramelização (MAUL et al., 1996). Estas vantagens são importantíssimas no caso de produtos como as frutas, cujos nutrientes podem ser mais preservados durante seu isolamento ao não entrar em contato com luz, oxigênio atmosférico e elevadas temperaturas. As principais desvantagens da ESC é seu elevado custo devido aos materiais e estruturas resistentes a altas pressões para iniciar e manter o processo (BRUNNER, 1994), baixo rendimento mássico a depender do tipo de matéria-prima e pouca eficiência na extração de compostos polares.

Além de desenvolver uma pesquisa sobre a qualidade biológica e do rendimento mássico dos extratos obtidos por ESC, muitos trabalhos visam fazer uma prospecção do custo necessário para sua produção, como pode ser observado na pesquisa realizada por Mezzomo et al. (2009) para amêndoa de pêssego, por Comim et al. (2010) para casca de banana e por Viganó et al. (2017) para resíduo de maracujá. Estes trabalhos mostram a relevância de avaliar o custo e comparar a produtividade por ESC com extrações convencionais, a fim de instigar as indústrias a operar a altas pressões, especialmente no Brasil, um dos líderes em produção de frutas no cenário mundial.

FLUIDO SUPERCRÍTICO

“O estado de fluido supercrítico” é a condição termodinâmica denominada quando uma substância é elevada acima de sua temperatura e pressão críticas. O fluido supercrítico possui propriedades intermediárias entre o líquido e o gás (MAUL, 1999). Na Figura 1, o ponto C é conhecido como ponto crítico, cujas coordenadas P_c e T_c são a maior pressão e a maior temperatura nas quais se observa uma espécie de química pura em equilíbrio vapor/líquido (SMITH et al., 2005).

Figura 1. Diagrama Pressão-Temperatura para substância pura

Fonte: SMITH et al. (2005)

As propriedades físico-químicas de um fluido supercrítico são intermediárias àquelas dos gases ou dos líquidos, como pode ser observado na Tabela 1, sendo que o alto poder de solvatação se assemelha a do líquido e a baixa viscosidade a do gás. Na Tabela 1 salienta-se que a massa específica do fluido supercrítico é maior do que a dos gases e muito próxima a dos líquidos. Além disso, Carrilho et al. (2001) alertam para a relação direta existente entre a massa específica, o poder de solvatação e a compressibilidade do fluido supercrítico, a qual é extremamente dependente da pressão e por isso, a programação da pressão como variável do processo é uma ferramenta importantíssima.

Tabela 1. Propriedades físicas de gases, líquidos e fluidos supercríticos em ordem de grandeza geral

Propriedade	Gás	Fluido supercrítico	Líquido
Massa específica (g mL^{-3})	10^{-4} a 10^{-3}	0,2 a 0,9	1
Difusividade ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	10^{-2} a 1	10^{-4} a 10^{-3}	$<10^{-5}$
Viscosidade (poise)	10^{-4}	10^{-4} a 10^{-3}	10^{-2}

Fonte: CARRILHO et al. (2001)

Inúmeros compostos têm sido avaliados como fluidos supercríticos, tais como hidrocarbonetos (pentano, butano, propano), substâncias polares (água, etanol, acetona), mas o dióxido de carbono (CO_2) é o mais utilizado. Isto se deve ao fato de o CO_2 ser seguro, facilmente disponível, não-carcinogênico, inerte, atóxico, não inflamável, ter baixo custo e permitir operações em menores pressões e temperaturas ($P_c=73,8$ bar, $T_c=31^\circ \text{C}$) com necessidades energéticas inferiores para atingir o estado de fluido supercrítico (REVERCHON; MARCO, 2006). O CO_2 também permite a obtenção de um extrato GRAS (*Generally Recognized as Safe*) de

acordo com Czaikoski et al. (2015), ou seja, seguro para ser aplicado em alimentos. Além do mais, o CO_2 volta ao estado gasoso após a descompressão, garantindo a obtenção de um extrato puro, livre de solvente residual. As maiores inconveniências do uso do CO_2 são a sua grande colaboração para o efeito estufa e solubilizar compostos apolares, pois apresenta baixa constante dielétrica e, por isso, em determinados casos, utiliza-se cossolvente.

UTILIZAÇÃO DE COSSOLVENTE

Dependendo do composto alvo que se deseja extrair, é possível adicionar um cossolvente para atuar junto ao fluido supercrítico, promovendo uma modificação da polaridade, mesmo em pequenas quantidades, ampliando a quantidade de compostos extraíveis em virtude do aumento da solubilidade. Os principais cossolventes são em sua maioria polares, como uma forma de compensar a baixa polaridade do CO_2 . Conforme Melo et al. (2014), etanol, seguido de metanol, água e suas misturas são os cossolventes mais avaliados na ESC de vegetais, com destaque para o etanol que, assim como o sc-CO_2 (dióxido de carbono supercrítico), é inócuo à saúde do homem ao comparar com metanol, por exemplo. Assim sendo, o processo tecnológico passa a ser menos verde com a utilização de cossolvente, entretanto a presença de um modificador de polaridade pode promover na extração à alta pressão um aumento significativo do rendimento mássico e/ou da atividade antioxidante conforme verificado por Benelli et al. (2010), Liu et al. (2010) e Paes et al. (2014). A adição do cossolvente exige uma posterior etapa de sua eliminação, não sendo o extrato livre de solvente como ocorre quando apenas o fluido supercrítico é utilizado.

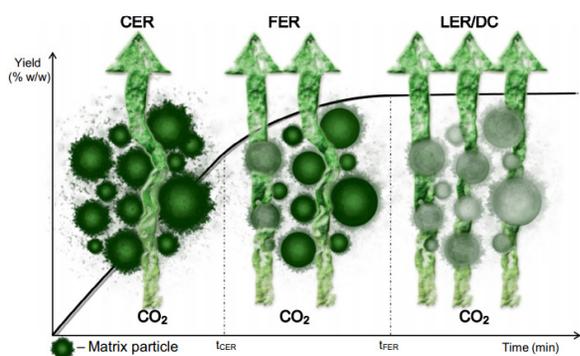
Existem diversos trabalhos que utilizam óleo vegetal como cossolvente na ESC com intuito de obter um óleo enriquecido em determinada classe de compostos lipofílicos, os quais podem conferir maior vida útil ao produto (proteção à oxidação). Um exemplo de pesquisa envolvendo fruta submetida a ESC com óleo é a extração de óleo da polpa de abacate e enriquecimento com carotenoide de pimentão vermelho (BARROS et al., 2016) que será detalhado em item posterior.

ETAPAS DA EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

A otimização da ESC requer conhecimentos fundamentais sobre dados termodinâmicos e cinéticos e pode ser dividida em três etapas como ilustra a Figura 2. A primeira etapa é a CER (*Constant Extraction Rate*), isto

é, a etapa de velocidade constante e nela a superfície externa da amostra sólida está coberta por um soluto de fácil acesso e a resistência à transferência de massa é na fase do solvente (convecção entre a superfície do sólido e o solvente). A etapa seguinte corresponde à FER (*Falling Extraction Rate*), isto é, etapa de velocidade decrescente, na qual ocorre a exaustão da camada superficial do soluto e o processo difusional na matriz sólida começa a exercer maior influência sobre a convecção na parte fluida, já que o solvente encontra espaços livres para penetrar no sólido, solubilizar o soluto e difundir a mistura soluto-solvente para a superfície. A última e terceira etapa é a DCP (*Diffusion Controlled Period*), na qual a extração é nula, isto é, todo o extrato já foi solubilizado nas etapas anteriores (FERREIRA; MEIRELES, 2002). O ideal é que a cinética da ESC para a determinação do rendimento atinja a etapa DCP e o tempo de extração determinado deve assegurar que todo o soluto foi removido da matriz sólida, indicando que o rendimento obtido é máximo.

Figura 2. Curva geral da cinética de extração supercrítica (rendimento mássico de extrato versus tempo de extração), a caracterização da curva em três etapas (CER, FER e DCP) e o arraste do soluto na partícula da matriz sólida pelo dióxido de carbono supercrítico.



Fonte: SILVA et al. (2016)

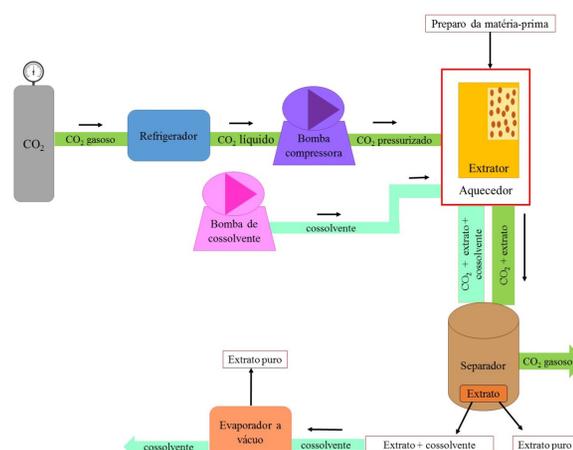
PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM A EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

Na Figura 3 é possível verificar um esquema geral do funcionamento da ESC e quais as principais etapas envolvidas no processo. Com relação ao preparo da matéria-prima, a amostra geralmente é desidratada e o modo de secagem (estufa, liofilizador, solar) pode afetar os resultados, visto que os compostos de interesse podem ser termicamente degradados dependendo das condições de tempo (dependente da cinética de extração) e temperatura (dependente do equipamento) aplicados. A desidratação é benéfica para a extração, pois uma elevada quantidade de água pode interferir negativamente na interação entre solvente e soluto. Além disso, um tratamento térmico prévio é interessante, principalmente no caso de frutas, para inativar enzimas naturalmente presentes.

Após a redução da umidade, a etapa de trituração da matéria-prima também beneficia o processo de

extração, visto que um menor diâmetro da partícula (D_p) aumenta a área superficial de contato entre sólido e solvente, aumentando a transferência de massa. O tempo estático é aplicado em algumas pesquisas como um tempo inicial de contato entre a amostra e o fluido supercrítico para aumentar a velocidade de extração e ocorre na coluna de extração sem que haja fluxo de solvente no separador (Figura 3). A utilização de ondas ultrassônicas no extrator durante a ESC vem sendo estudada recentemente e é um dos avanços tecnológicos na área de ESC, com o intuito de tentar romper as células da matéria-prima, propiciando uma melhor extração do soluto e, conseqüentemente, um aumento do rendimento mássico (REÁTEGUI et al., 2014).

Figura 3. Esquema de funcionamento geral da extração supercrítica com dióxido de carbono puro e com adição de cossolvente



Fonte: As autoras

Outra variável que influencia bastante é a vazão do fluido supercrítico, visto que quanto maior, maior é o arraste de soluto e, conseqüentemente, o rendimento da extração é superior. A verificação dos efeitos da pressão e da temperatura são os parâmetros mais avaliados. Dependendo das condições máximas de operação do equipamento, as extrações podem ocorrer a até 500 bar (MARAN; PRIYA, 2015) e, independentemente de alguns compostos serem termolábeis, temperaturas próximas a 100° C estão sendo avaliadas na ESC de frutas (LAMEIRA et al., 1997; CZAİKOSKI et al., 2015; RAI et al., 2015). Outro parâmetro importante do processo é a quantidade de matéria-prima, que está relacionada com a dimensão da coluna de extração.

A Figura 3 também apresenta a possibilidade de utilizar um cossolvente durante a ESC, sendo necessária mais uma bomba para impulsionar o solvente orgânico até o extrator, onde encontrará o CO₂ e a matriz sólida. O extrato obtido deve passar por mais uma etapa para separar o cossolvente do extrato (evaporação sob baixa temperatura), o que pode ocasionar um maior custo ao processo e dano à qualidade do extrato, mas o modificador também pode trazer vantagens como discutido anteriormente.

Todas essas variáveis são utilizadas para verificação da qualidade e da quantidade de extrato obtido.

Observa-se uma discussão corriqueira referente a qualidade *versus* quantidade, uma vez que a obtenção de extrato por um método dispendioso, como utilização da alta pressão, é válida apenas se a qualidade for superior e isto é relatado na maioria das pesquisas ao comparar os extratos obtidos por ESC com aqueles obtidos por métodos convencionais, principalmente devido à tecnologia supercrítica preservar mais as características do extrato. As principais atividades biológicas avaliadas são a atividade antioxidante (PAES et al., 2014; REÁTEGUI et al., 2014; CZAİKOSKI et al., 2015; BATISTA et al., 2016; REIS et al., 2016) e a atividade antimicrobiana (BENELLI et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2013).

APLICAÇÃO DA EXTRAÇÃO SUPERCÍTRICA A FRUTAS

Melo et al. (2014) afirmam que pela tendência das obras publicadas no período de 2000 a 2013, as frutas correspondem a apenas 10 % das matrizes vegetais avaliadas por ESC. Existem muitos trabalhos de ESC com frutas, inteiras ou com partes específicas como polpa ou sementes, mas principalmente de seus resíduos agroindustriais, especialmente porque é crescente a preocupação com o aproveitamento dos resíduos e valorização de subprodutos. Atenta-se para o fato de os resultados desses trabalhos serem relevantes, pois indicam a presença de compostos de interesse presentes nos resíduos.

Inicialmente, a ESC era difundida como um método a alta pressão para obter óleos, principalmente devido à polaridade do dióxido de carbono supercrítico (*sc*-CO₂), o que faz com que mais compostos apolares sejam extraídos. Com o passar dos anos, observa-se uma alteração para a denominação do produto resultante da ESC, variando desde óleos resina, extrato a até o nome da classe de compostos específicos de interesse que podem ser isolados pela técnica (pigmentos, antioxidantes), isto porque a tecnologia supercrítica permite uma seleção dos compostos de interesse, de modo que a solubilidade pode ser moldada pelos parâmetros operacionais como anteriormente citado. Além disso, quando a extração é realizada a temperaturas amenas e sem etapa posterior que necessite de aquecimento do extrato, a ESC é muito importante para obtenção de compostos termossensíveis e que se oxidam facilmente na presença de oxigênio e durante a ESC não são expostos, o que promove maior preservação dos compostos bioativos presentes na matéria-prima.

Atualmente tem sido dada importância à utilização do resíduo da ESC em outros tipos de extrações subsequentes, com propósito de concentrar compostos polares que não são solubilizados pelo fluido supercrítico como será discutido nos casos de ESC de manga (GARCIA-MENDOZA et al., 2015), mangaba (MAIA, 2016) e de açaí (BATISTA et al., 2016). Isto valoriza o subproduto da ESC para obtenção de mais compostos bioativos.

Nas próximas seções, para cada parte da fruta avaliada na extração, são apresentadas tabelas com

o resumo sobre a ESC aplicada a cada parte específica da fruta, as quais estão organizadas em ordem cronológica das publicações, os principais parâmetros que influenciam na ESC (tempo, pressão, temperatura, massa, vazão, utilização de cossolvente e sua concentração, diâmetro da partícula e rendimento mássico) e o método de preparo da matéria-prima que pode influenciar nos resultados da extração.

FRUTAS INTEIRAS (POLPA, CASCA E SEMENTE)

Na Tabela 2 é possível observar um resumo de ESC de frutas inteiras (com casca, polpa e semente).

A pupunha é um fruto de uma palmeira da região Norte do Brasil com cerca de 65 % de polpa, 30 % de sementes e 5 % de casca e após secar em estufa (60° C durante 36 h) separadamente, o teor de lipídeos encontrado por Soxhlet-hexano foi de 12,25% na polpa e de 8,84% nas sementes. A ESC com CO₂ foi realizada com polpa e sementes juntas a 50° C e 250 bar, rendendo 13 % (m m⁻¹). Na sequência da pesquisa, foi realizada uma nova ESC a 45° C e 300 bar, obtendo rendimento de 9 %. Foi verificado que a composição de ácidos graxos dos extratos variou bastante em relação à mudança das condições de pressão, temperatura e tempo da ESC, bem como quando comparada ao extrato obtido pelo método convencional sem ter sido realizada análise estatística das médias, destacando-se Soxhlet-hexano da casca e a ESC a 300 bar como os métodos que conseguiram extrair ácido oleico (ARAÚJO et al., 2000).

Liu et al. (2010) estudaram o fruto *Wu Zhu Yu* proveniente da China, que é utilizado na medicina popular pela presença de alcaloides. Os frutos inteiros foram moídos e a ESC foi realizada com 5 min de tempo estático, sendo avaliados os efeitos de pressão (200-400 bar), temperatura (50-70° C), tempo de extração (30-90 min) e soluções aquosas de metanol (100, 50 e 70 %) e de etanol (95 %) como cossolventes. Os resultados apontaram que o rendimento mássico do extrato obtido na ESC com CO₂ puro foi quatro vezes menor do que o rendimento obtido com cossolvente e o rendimento dos alcaloides variaram entre: 0,8 - 1,2 e 0,6 - 0,9 mg g⁻¹ de evodiamina e rutaecarpina, respectivamente. O rendimento de alcaloides na extração por Soxhlet-metanol foi semelhante ao da ESC, mas a pureza dos alcaloides extraídos pelo método convencional foi muito inferior.

Czaiikoski et al. (2015) pesquisaram o fruto da gabiroba, planta encontrada no Sul do Brasil. A fruta madura foi cortada ao meio e desidratada em estufa a 40° C até atingir 12 % de umidade. Após triturar a fruta com todas as partes, a ESC foi realizada com 44 g de amostra, vazão de dióxido de carbono (Q_{CO₂}) de 2 cm³ min⁻¹, durante 180 min, com variação da pressão (150-250 bar) e da temperatura (40-80° C). O rendimento dos extratos de ESC variou entre 0,88-3,90 %, enquanto que na extração por Soxhlet-éter de petróleo foi de quase o dobro (6,79 %). Ressalta-se que o maior rendimento ocorreu na condição de menores pressão e

temperatura (250 bar e 40° C), que proporcionaram menor massa específica do solvente. Foi verificado que o aumento da temperatura não aumentou o rendimento e a etapa DCP (Figura 2) não foi alcançada em nenhuma cinética realizada. Na análise cromatográfica dos extratos, os compostos majoritários em todos os

ensaios foram o α - e β -eudesmol. O extrato obtido a 150 bar e 80° C resultou em maior teor de compostos fenólicos totais [CFT] (14,86 mg EAG por g de extrato), mas menor atividade antioxidante pela captura do radical DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazila) (4,86 % referente à concentração de 250 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de extrato).

Tabela 2. Resumo da aplicação da extração supercrítica aplicada a frutas

Parte da fruta	Nome	P (bar)	T (°C)	t (min)	m _{amostra} (g)	Q _{CO2}	D _p (μm)	Cossolvente	X ₀ (%)	Referência
	Pupunha	250 e 300	45 e 50	-	20	-	596 - 210	-	9 - 13	Araújo et al. (2000)
Polpa, casca e semente	Wu Zhu Yu	200 - 400	50 - 70	Estático 5 Dinâmico 30 - 90	1	2 L min ⁻¹	-	Soluções aquosas de metanol (50- 70 %) e de etanol (95 %)	-	Liu et al. (2010)
	Gabiroba	150 - 250	40 - 80	Dinâmico 180	44	2 cm ³ min ⁻¹	455	-	0,9- 3,9	Czaikoski et al. (2015)
	Mangaba	300	40 - 60	Dinâmico 240	15	8,33 g min ⁻¹	990	Etanol (5e10%)	1 - 3	Maia (2016)
Polpa	Pitanga	140 - 400	40 e 60	Estático 10 Dinâmico 120	5	68,10 ⁵ kg s ⁻¹	376	-	0,4 - 1,0	Genival-Filho et al. (2008)
	Pitanga	150 - 250	40 - 60	Estático 30 Dinâmico 180	12	0,0024 kg min ⁻¹	13720	-	0,4 - 0,6	Oliveira et al. (2009)
	Açaí	150 - 490	50 - 70	Estático 30 Dinâmico 180	10	8,85,10 ⁵ kg s ⁻¹	866	-	10 - 45	Batista et al. (2016)
	Abacate	400	50	Dinâmico 210	0 - 5	2,5 g min ⁻¹	1220	-	60	Barros et al. (2016)
Semente	Castanha de caju	100 - 170	40 - 80	Dinâmico 180	-	-	-	-	4,5 - 32,0	Lameira et al. (1997)
	Melão	300 - 500	40 - 60	Estático 30 Dinâmico 60 - 100	25	0,3 - 0,9 kg min ⁻¹	500	-	11 - 48	Marayan & Priya (2015)
	Tamarindo doce	100 - 240	20 - 50	Dinâmico 240	25	2 mL min ⁻¹	397,6	Etanol (10 - 75%)	0 - 2,6	Reis et al. (2016)
Resíduo	Laranja	100 - 300	40 e 50	Dinâmico 300	15	17 g min ⁻¹	597	Etanol (2,5 e 8 %)	0,6 - 1,4	Benelli et al. (2010)
	Mirtilo	150 - 250	40	-	-	1,05 - 1,4.10 ⁴ kg s ⁻¹	-	Água, Água acidificada, Etanol, Solução aquosa de etanol	15 - 25	Paes et al. (2014)
	Amora	150 - 250	40 - 60	Dinâmico 120	5	2,8 kg s ⁻¹	340	Solução aquosa de etanol (5 e 10 %)	7 - 9	Reátegui et al. (2014)
	Maracujá	160 - 210	38 - 53	Estático 20 Dinâmico 100	5	1,8kg s ⁻¹	740	2 - 20	2,6 - 20,9	Barrales et al. (2015)
	Manga	300	40	450	5	1,1L min ⁻¹	290	-	3	Garcia-Mendoza et al. (2015)
	Uva	150 - 300	50 - 60	Dinâmico 240	25	13 g min ⁻¹	-	Etanol (12,5-17,5 %)	4 - 6	Oliveira et al. (2013)

P: pressão; T: temperatura; t: tempo; m: massa; D_p: diâmetro médio das partículas; X₀: rendimento mássico considerando os resultados com extração com apenas sc-CO₂.

Fonte: Autoras

Maia (2016) estudou a mangaba (casca, polpa e semente), a qual foi inicialmente cortada, desidratada em estufa com circulação de ar (55° C durante 21h) até

obter 9,3% de umidade e trituração (D_p = 990 μm). A ESC foi realizada com 15g de amostra, a 300 bar, entre 50-60° C, com Q_{CO2} de 8,33g min⁻¹, durante 240 min e etanol foi

avaliado como cossolvente (5 e 10 %). Diversos métodos convencionais (ultrassom, Soxhlet, maceração, extração com óleo) foram testados com diferentes solventes (água, etanol, hexano, óleos de soja e de oliva). O rendimento da ESC com CO₂ puro variou entre 1–3 %, ao passo que a adição do modificador de polaridade o aumentou para 11–16 %. As atividades antioxidantes CFT, ABTS e DPPH apontaram o método convencional maceração-etanol como o melhor, mas para o teste lipofílico de descoloração do sistema β-caroteno/ácido linoleico os extratos obtidos por alta pressão foram superiores, sendo iguais estatisticamente ao antioxidante sintético BHT. Nesta mesma pesquisa o resíduo da ESC foi submetido a uma nova extração por maceração-etanol e os resultados revelaram este subproduto como sendo fonte de compostos polares com excelente atividade antioxidante, de modo que durante a ESC houve solubilização dos compostos mais apolares (e por isso a atividade antioxidante pelo método do β-caroteno foi melhor) e também concentrou os compostos polares, os quais foram solubilizados pelo etanol na extração subsequente pela maceração.

POLPA DA FRUTA

Na Tabela 3 é possível observar um resumo de ESC de polpa de frutas. Da polpa de pitanga liofilizada foi realizada a ESC com sc-CO₂. Genival Filho et al. (2008) concentraram carotenoides (licopeno, rubixantina e β-criptoxantina) em diferentes condições de temperatura (40 e 60° C) e de pressão (150–400 bar), sendo a condição a 250 bar e 60° C considerada como a melhor para recuperar 55 % dos carotenoides. Já no estudo desenvolvido por Oliveira et al. (2009) com condições operacionais semelhantes, foi avaliada a intensidade do aroma característico mediante análise sensorial (escala estruturada de 9 pontos) além do rendimento, o qual variou entre 0,42–0,56 %. As maiores intensidades de aroma oscilaram entre 5,02–5,81 sem ocorrer diferença significativa entre quatro condições operacionais distintas de ESC.

Extratos da polpa de açaí liofilizada foram obtidos por ESC com sc-CO₂ por Batista et al. (2016) a partir de 10 g de amostra, Q_{CO₂} igual a 8,85 x 10⁻⁵ kg s⁻¹ com período estático de 1800 s e extração dinâmica durante 10800 s, variando a temperatura (50 a 70° C) e a pressão (150 a 490 bar). O maior rendimento foi obtido na condição mais extrema: 45,4 % a 490 bar e 70° C. A amostra foi analisada antes e depois da ESC quanto ao teor de CFT e de antocianinas. Antes da ESC, o teor de CFT era 5520 mg EAG por 100 g e após a ESC passou para 7565 mg EAG por 100 g. Analogamente, o teor de antocianinas antes da ESC era de 96,58 mg por 100 g e após a ESC foi de 137,5 mg por 100 g. Estes resultados apontaram que o resíduo da polpa após a ESC é fonte de polifenóis e antocianinas e possui grande potencial nutracêutico.

Barros et al. (2016) fizeram um estudo diferente a partir da ESC simultânea de duas matérias-primas: polpa de abacate e pimentão vermelho (fonte de carotenoide capsantina). Sabendo que o sc-CO₂ é corriqueiramente utilizado como solvente para extrair pigmentos e que a eficiência da extração pode ser aumentada com a utilização de cossolvente, a ideia dos autores foi utilizar o óleo proveniente do abacate como cossolvente para arrastar os carotenoides do pimentão, obtendo-se um óleo enriquecido. Assim, a ESC foi realizada com 5 distintas proporções entre polpa de abacate (0-5 g) e polpa com casca do pimentão vermelho (0-5 g), ambas liofilizadas e trituradas. As condições operacionais foram 50° C, 400 bar e Q_{CO₂} igual a 2,475 g min⁻¹ durante 3,5 h, com 20 min de tempo estático. O abacate liofilizado apresentou 68 % de lipídios e o pimentão liofilizado apresentou 625 µg g⁻¹ de capsantina. Os resultados apontaram que durante a cinética de ESC das duas diferentes matérias-primas isoladas, a polpa de abacate foi realmente fonte de óleo com rendimento próximo a 60 %, enquanto que o extrato da pimenta vermelha rendeu menos de 2 %. Além do mais, o rendimento mássico e o rendimento de capsantina foram maiores à medida que a proporção de abacate aumentava, de modo que a melhor proporção foi com 67 % de abacate na qual foram obtidas 340 µg g⁻¹ de capsantina, o que representa 56 % de recuperação do carotenoide inicial.

Tabela 3. Extração supercrítica aplicada à polpa de frutas

Nome	P (bar)	T (°C)	t (min)	m _{amostra} (g)	Q _{CO₂}	Pré-tratamento	D _p (µm)	Cossolvente	X ₀ (%)	Referência
Pitanga	140-400	40 e 60	Estático 10 Dinâmico 120	5	6,8x10 ⁻⁵ kg s ⁻¹	Liofilização	376	-	0,4-1,0	Genival-Filho et al. (2008)
Pitanga	150-250	40-60	Estático 30 Dinâmico 180	12	0,0024 kg min ⁻¹	Congelamento	13720	-	0,4-0,6	Oliveira et al. (2009)
Açaí	150-490	50-70	Estático 30 Dinâmico 180	10	8,85 x 10 ⁻⁵ kg s ⁻¹	Liofilização	866	-	10-45	Batista et al. (2016)
Abacate	400	50	Dinâmico 210	0 - 5	2,5 g min ⁻¹	Congelamento	1220	-	60	Barros et al. (2016)

P: pressão; T: temperatura; t: tempo; m: massa; Q_{CO₂}: vazão de dióxido de carbono; D_p: diâmetro médio das partículas; X₀: rendimento mássico considerando os resultados com extração com apenas sc-CO₂.

Fonte: Autoras.

SEMENTES DE FRUTAS

Na Tabela 4 é possível observar um resumo de ESC de sementes de frutas inteiras.

Lipídeos da castanha de caju foram extraídos por Soxhlet-hexano e ESC de acordo com Lameira et al. (1997). A amostra consistiu em amêndoas torradas e trituradas, de modo que 30 g foram utilizadas na extração com sc-CO₂ durante 180 min. O efeito da temperatura (40-80° C) e da pressão (100-170 bar)

foram avaliados. O rendimento mássico foi calculado em relação ao teor de óleo extraído pelo método convencional. Os resultados apontaram que o ensaio com as condições mais extremas promoveu o maior rendimento: 32 % a 170 bar e 80° C. Além disso, não foi constatada diferença expressiva na composição de ácidos graxos ao comparar o óleo obtido por ESC com aquele obtido por Soxhlet. Entretanto, os autores ressaltaram a facilidade de remoção do CO₂ da amostra, ao contrário do que acontece com o hexano.

Tabela 4. Extração supercrítica aplicada a sementes de frutas

Nome	P (bar)	T (°C)	t (min)	m _{amostra} (g)	Q _{CO₂}	Pré-tratamento	D _p (µm)	Cossolvente	X ₀ (%)	Referência
Castanha de caju	100-170	40-80	Dinâmico 180	-	-	Torração	-	-	4,5-32,0	Lameira et al. (1997)
Amêndoa de pêssego	150 e 250	40	Dinâmico 300-600	12	3,3 e 10 g min ⁻¹	Secagem a 30° C durante 15 h	500-3600	-	13-19	Mezzomo et al. (2009)
Goiaba	100-300	40	Estático 30 Dinâmico 120	10	-	Secagem a temperatura ambiente durante 24 h	200-500	Etanol (10 %)	0,4-1,4	Castro-Vargas et al. (2011)
Melão	300-500	40-60	Estático 30 Dinâmico 60 - 100	25	0,3-0,9 kg min ⁻¹	Secagem a 55° C durante 9 h	500	-	11-48	Maran e Priya (2015)
Melancia	200-400	60-100	-	50	5-15 g min ⁻¹	Secagem ao Sol	500-1000	Etanol (5 e 10 %)	0,05-0,5	Rai et al. (2015)
Tamarindo doce	100-240	20-0	Dinâmico 240	25	2 mL min ⁻¹	Secagem a 40° C durante 24 h	397,6	Etanol (10-75 %)	0-2,6	Reis et al. (2016)
Butiá	100-300	40-60	Dinâmico 240	15	6,6 g min ⁻¹	Secagem a 46° C durante 16 h	500	Etanol (2,5-7,5 %) e Solução aquosa de etanol (2,5 %)	0,35-13,9	Cruz et al. (2017)

P: pressão; T: temperatura; t: tempo; m: massa; Q_{CO₂}: vazão de dióxido de carbono; D_p: diâmetro médio das partículas; X₀: rendimento mássico considerando os resultados com extração com apenas sc-CO₂.

Fonte: Autoras

Maran e Priya (2015) compararam o óleo de semente de melão proveniente da Índia, obtido por Soxhlet-hexano e ESC, tendo sido extraída a partir de 25 g de amostra desidratada (55° C durante 9 h) e triturada (D_p ≤ 500 µm). Tempo estático de 30 min foi aplicado e as condições de pressão (300-500 bar), temperatura (40-60° C), Q_{CO₂} (0,3-0,9 kg min⁻¹) e tempo (60-100 min) de extração foram estudados. O maior rendimento mássico na ESC observado (48,11 %) foi na condição de 400 bar, 50° C, 0,6 kg min⁻¹ e 80 min, tendo sido superior ao Soxhlet (46,83 %), indicando que a ESC fornece uma quantidade de óleo um pouco maior que o método convencional, mas com menores consumo de solvente e de energia. Comparativamente, o teor de ácidos graxos poli-insaturados foi maior no óleo obtido por ESC, evidenciando a qualidade superior do produto.

Reis et al. (2016) avaliaram a ESC da semente de tamarindo variedade doce proveniente da Bahia. Após a separação manual da polpa, as sementes foram desidratadas a 40° C durante 24 h (umidade=5 %) e moídas (D_p= 397,6 µm). A cinética da extração foi realizada a 250 bar e 50° C durante 7h com Q_{CO₂} igual a 2 mL min⁻¹. Nos ensaios de extração global, foram avaliados a variação

da temperatura (20-50° C) e da pressão (100-240 bar). Na cinética, a etapa DCP foi atingida aos 200min de extração, mas para garantir que todo o soluto fosse extraído, o tempo para as demais extrações foi fixado em 240 min. O rendimento da ESC com sc-CO₂ variou entre 0-2,62 %. Com a adição de etanol como cossolvente, o rendimento aumentou para 3,47-20,27 % à medida que a sua concentração aumentava (10 a 75 %). Além disso, foi realizada ESC com etanol como solvente único (100 %), resultando em rendimento semelhante ao ensaio da ESC com CO₂ + 75 % de etanol, mas com maior conteúdo de CFT (471,05 mg EAG g⁻¹) do que todas as demais extrações (4,76-420,8 mg EAG g⁻¹), inclusive à extração convencional por Soxhlet-etanol (387,43 mg EAG g⁻¹).

RESÍDUOS DE FRUTAS

Na Tabela 5 é possível observar um resumo de ESC de resíduos de frutas.

Benelli et al. (2010) avaliaram extratos obtidos por diferentes técnicas de bagaço de laranja proveniente de Santa Catarina. O bagaço foi desidratado em estufa com circulação de ar a 30° C durante 24 h

(umidade=27 %) e triturado ($D_p=597 \mu\text{m}$). A cinética da ESC foi realizada com 15 g de amostra, a 200 bar e 40° C por 5 h com Q_{CO_2} igual a 17 g min^{-1} . Verificou-se pela cinética que a etapa DCP (Figura 2) foi alcançada a partir de 240 min, então o tempo de 300min foi considerado apropriado para os ensaios de rendimento global, nos quais foram avaliados o efeito da pressão (100-300 bar) e da temperatura (40 e 50° C). Para comparação, extrações tipo Soxhlet, ultrassom e hidrodestilação foram realizadas com distintos solventes. O X_0 dos métodos convencionais foi maior para Soxhlet-etanol (37 %) e Soxhlet-água (39,7 %), entretanto, ultrassom-água apresentou rendimento semelhante e supôs-se que a água extraiu compostos sem contribuição para a atividade antioxidante. Assim, o etanol foi escolhido como cossolvente da ESC. O rendimento das ESC com CO_2 puro variou entre 0,61 e 1,42 % e com a adição do cossolvente aumentou para a faixa entre 1,7-3,0 %, mas sem diferença significativa entre as concentrações testadas de etanol (2, 5 e 8 %). Pelo método de descoloração do sistema β -caroteno/ácido linoleico os extratos obtidos por ESC apresentaram superioridade: atividade antioxidante entre 22-110 % em relação aos métodos convencionais (26 a 78 %), destacando a ESC a 200 bar e 50° C, cujo resultado foi igual estatisticamente ao antioxidante padrão BHT.

A ESC do bagaço de dois tipos de uva foi avaliada por Oliveira et al. (2013): *Merlot* e *Syrah*, de modo que ambos foram desidratados (32° C durante 20 h) até obter cerca de 10% de umidade e triturados. A ESC foi realizada com 25 g de amostra, entre 50-60° C, 150-300 bar, com Q_{CO_2} igual a 13 g min^{-1} durante 4 h. Etanol foi avaliado como modificador de polaridade. O rendimento mássico da ESC para ambos os tipos de uva variou ao redor de 6 % com CO_2 , mas o cossolvente auxiliou a extrair cerca de 15 %, sendo igual estatisticamente aos métodos convencionais. A adição de cossolvente também aumentou substancialmente o teor de ácidos fenólicos como epicatequina, ácido gálico e ácido benzoico, mas a extração com CO_2 puro foi mais eficiente na extração de ácidos tânico e vanílico para a variedade *Merlot*. Os extratos obtidos com *sc*- CO_2 de ambas variedades também foram eficientes em inibir o crescimento da bactéria Gram-positiva *Staphylococcus aureus*, exibindo zona de inibição maior ou igual a 9 mm, enquanto que pelo método convencional não foi observada atividade antimicrobiana.

O resíduo de mirtilo (polpa, casca e semente) oriundo do Rio Grande do Sul foi avaliado por Paes et al. (2014). Uma parte do resíduo foi liofilizado (-42° C durante 48 a 72 h), outra parte mantida fresca e outra foi desidratada em estufa (40° C durante 4 a 5 dias). A umidade do resíduo desidratado pelos dois métodos foi cerca de 11%. A extração por Soxhlet do resíduo fresco foi realizada com diferentes solventes e o maior rendimento foi obtido com etanol, o qual foi escolhido como solvente para as demais matérias-primas pelo mesmo método de extração. Os extratos e as matérias-primas foram avaliados quanto à atividade antioxidante. O extrato de Soxhlet do resíduo liofilizado apresentou resultados superiores de CFT e de DPPH, mas o re-

síduo fresco apresentou maior teor de antocianinas. Desta forma, a ESC do resíduo fresco foi realizada com CO_2 puro a 40° C entre 150-250 bar. O rendimento da ESC foi ao redor de 2 % e o próximo passo foi fixar a pressão em 200 bar e avaliar diferentes cossolventes. O rendimento aumentou para 3,3-16 %. Por fim, a melhor condição foi a 200 bar e 40° C com CO_2 + 5 % de água + 5 % de etanol e nela foi realizada a ESC do resíduo liofilizado e do mirtilo in natura. A ESC do resíduo fresco com cossolvente foi melhor do que a da fruta fresca e do que a do resíduo liofilizado.

Em pesquisa desenvolvida por Reátegui et al. (2014) com resíduo agroindustrial de amora (casca e semente), foi avaliada a aplicação de ondas ultrassônicas durante a ESC com o intuito de intensificar a transferência de massa durante o processo. A amostra foi desidratada em estufa a 105° C durante 4 h (umidade=5,24 %) e triturada ($D_p=340 \mu\text{m}$). Métodos convencionais de extração do tipo Soxhlet e maceração foram empregados com etanol. A cinética da ESC foi realizada com 5 g de amostra e Q_{CO_2} de $2,77 \times 10^{-4} \text{kg s}^{-1}$. O tempo ideal de extração foi de 120 min. Foram avaliados: pressão (150-250 bar), temperatura (40-60° C) e potência do ultrassom (0-400 W). De acordo com a atividade antioxidante, a condição ótima foi 150 bar, 60° C e 200 W e nela cossolventes foram testados na ESC do resíduo fresco e do desidratado por cerca de 50min. O rendimento mássico pelo método convencional foi ao redor de 70 %, pela ESC com *sc*- CO_2 entre 6-9 % e com cossolvente entre 7-18 %. O teor de CFT estava entre 4-5mg EAG g^{-1} no método convencional, entre 3-4 mg EAG g^{-1} na ESC com *sc*- CO_2 e aumentou para 6-49 mg EAG g^{-1} na ESC com cossolvente. A atividade antioxidante pelos métodos DPPH e ABTS também melhorou na ESC com cossolvente. Foi observado que a aplicação das ondas ultrassônicas aumentou o rendimento, provavelmente devido à ruptura da estrutura celular, promovendo a liberação de compostos indisponíveis anteriormente.

Barrales et al. (2015) estudaram o resíduo agroindustrial de maracujá (polpa e sementes) proveniente de São Paulo, o qual foi desidratado em estufa a 50° C durante 24 h (umidade=3,5 %) e triturado ($D_p=740 \mu\text{m}$). Soxhlet-hexano foi selecionado como método convencional. A ESC foi realizada com: 5g de amostra, tempo estático de 20min junto com a aplicação de ultrassom e extração dinâmica por 100min com Q_{CO_2} igual a $1,75 \times 10^{-4} \text{kg s}^{-1}$. Os efeitos da temperatura (38-53° C), da pressão (160-210 bar) e da potência do ultrassom (0-800 W) foram avaliados. O rendimento mássico variou entre 2,56-20,9 % na menor e na maior massa específica do solvente, respectivamente, o que pode explicar o aumento do poder de solvatação, destacando a condição de 40° C, 260 bar e 160 W como a que apresentou maior rendimento. Ao comparar a ESC com o método convencional, o rendimento mássico foi maior pela extração Soxhlet, mas o teor dos compostos de interesse foi 17 % maior para o γ -tocotrienol e 25% maior para o δ -tocotrienol na ESC.

Garcia-Mendoza et al. (2015) analisaram o resíduo agroindustrial de manga proveniente da Colômbia constituído principalmente por casca. Após liofilização

por 48 h (umidade=8,62 %) e moagem ($D_p=0,29$ mm), a cinética de ESC foi realizada a 300 bar e 40° C com 5 g da amostra, Q_{CO_2} igual a 1,1 L min⁻¹ durante 7,5 h. Esta foi a primeira parte da extração com o intuito de concentrar os CFT. A segunda parte correspondeu em utilizar o resíduo da ESC como matéria-prima para a extração com etanol pressurizado (EP) durante 5,5 h nas mesmas condições anteriores para manter os mesmos efeitos da pressão na estrutura da matriz. O rendimento da ESC foi de 3,15 g por 100 g enquanto que da EP foi 16

vezes maior (48,61 g por 100 g), indicando que a maior parte das substâncias foram extraídas quando o resíduo da ESC foi submetido novamente a uma extração a alta pressão, mas com fluido de polaridade diferente. Na primeira etapa foram extraídas mais substâncias apolares, uma vez que na ESC foram extraídos 5,60 mg β -caroteno g⁻¹ enquanto que na EP apenas 0,35 mg β -caroteno g⁻¹. Por sua vez, os compostos mais polares como polifenóis e antocianinas foram encontrados em maior quantidade no extrato de EP do que no de ESC.

Tabela 5. Extração supercrítica aplicada a resíduos de frutas

Nome	P (bar)	T (°C)	t (min)	m _{amostra} (g)	Q _{CO₂}	Pré-tratamento	D _p (µm)	Cossolvente	X ₀ (%)	Referência
Laranja	100-300	40 e 50		15	17 g min ⁻¹	Secagem a 30° C durante 24 h	597	Etanol (2, 5 e 8 %)	0,6-1,4	Benelli et al. (2010)
Banana	100-300	40 e 50		20	5 g min ⁻¹	Secagem	428,6	-	0,6-6,9	Comim et al. (2010)
Uva	150-300	50-60		25	13 g min ⁻¹	Secagem a 32° C durante 20 h	-	Etanol (12,5 - 17,5 %)	4-6	Oliveira et al. (2013)
Mirtilo	150-250	40		-	1,05 - 1,4 x 10 ⁻⁴ kg s ⁻¹	Liofilização	-	Água, Água acidificada, Etanol, Solução aquosa de etanol	15-25	Paes et al. (2014)
Amora	150-250	40-60		5	2,8 kg s ⁻¹	Congelamento	340	Solução aquosa de etanol (5 e 10 %)	7-9	Reátegui et al. (2014)
Maracujá	160-210	38-53		5	1,8 kg s ⁻¹	Secagem a 50° C durante 24 h	740	2 - 20	2,6-20,9	Barrales et al. (2015)
Manga	300	40		5	1,1 L min ⁻¹	Liofilização por 48 h	290	-	3	Garcia-Mendoza et al. (2015)
Juçara	200	60		2,5	2.08 x 10 ⁻⁴ kg s ⁻¹	Liofilização	-	Mistura ácida de água e etanol a 10 %	-	Garcia-Mendoza et al. (2017)

P: pressão; T: temperatura; t: tempo; m: massa; Q_{CO₂}: vazão de dióxido de carbono; D_p: diâmetro médio das partículas; X₀: rendimento mássico considerando os resultados com extração com apenas sc-CO₂.

Fonte: Autoras

CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com a matéria-prima avaliada, parte da fruta em questão, solvente e método de extração escolhidos para aferir sua qualidade, os extratos obtidos por extração supercrítica de frutas mostram-se superiores na maioria dos casos aos métodos convencionais em relação a atividade antioxidante e extração de compostos de interesse específicos da matéria-prima. Com relação ao aumento do rendimento de extração, avanços vêm sendo alcançados com o estudo da aplicação de ondas ultrassônicas na coluna de extração e com a adição de cossolventes para modificar a polaridade, ambos para melhorar o patamar da tecnologia supercrítica frente aos métodos convencionais.

É importante frisar que as pesquisas envolvendo a extração supercrítica são primordiais para o seu avanço em escala industrial e os resultados encontrados dão suporte para a consolidação da extração supercrítica como técnica seletiva para obtenção de compostos bioativos e com maior preservação de acordo com as condições operacionais aplicadas. Destaca-se também que os estudos de avaliação de custo para produção a

alta pressão são imprescindíveis para que a parte econômica do processo seja avaliada e comparada com os métodos convencionais. De um modo global, é importante fazer um estudo detalhado da qualidade dos extratos, do custo operacional e dos efeitos ao meio ambiente. Assim, o desenvolvimento de uma linha de processamento industrial com equipamentos acessíveis economicamente é um grande suporte para a consolidação da extração supercrítica, principalmente no Brasil, grande produtor de frutas, as quais estão sendo amplamente estudadas como pode ser verificado ao longo deste artigo, desde a fruta inteira até o seu resíduo agroindustrial.

REFERÊNCIAS

ANDREO, D.; JORGE, N.. Antioxidantes naturais: técnicas de extração. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 24, n. 2, p. 319-336, jul./dez. 2006. Disponível em: <<http://ojs.c3sl.ufpr.br/ojs/index.php/alimentos/article/view/7489/5359>>. Acesso em: 03 jul. 2017.

- ARAÚJO, M. E. et al. Supercritical extraction of pupunha (*Guiljelma speciosa*) oil in a fixed bed using carbon dioxide. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 17, n. 3, p. 297-306, Sept. 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66322000000300005>. Acesso em: 03 jul. 2017.
- BARRALES, F. M.; REZENDE, C. A.; MARTÍNEZ, J.. Supercritical CO₂ extraction of passion fruit (*Passiflora edulis* sp.) seed oil assisted by ultrasound. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S.l.], v. 104, p. 183-192, Sept. 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844615300280>>. Acesso em: 03 jul. 2017.
- BARROS, H. D. F. Q.; COUTINHO, J. P.; GRIMALDI, R.; GODY, H. T.; CABRAL, F. A.. Simultaneous extraction of edible oil from avocado and capsaicin from red bell pepper using supercritical carbon dioxide as solvent. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S.l.], n. 107, p. 315-320, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844615301388>>. Acesso em: 03 jul. 2017.
- BATISTA, C. C. R. et al. Supercritical CO₂ extraction of açai (*Euterpe oleracea*) berry oil: global yield, fatty acids, allelopathic activities, and determination of phenolic and anthocyanins total compounds in the residual pulp. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S.l.], v. 107, p. 364-369, Jan. 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844615301522>>. Acesso em: 03 jul. 2017.
- BENELLI, P. Bioactive extracts of orange (*Citrus sinensis* L. Osbeck) pomace obtained by SFE and low pressure techniques: mathematical modeling and extract composition. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S.l.], v. 55, n. 1, p. 132-141, Nov. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S089684461000286X>>. Acesso em: 03 jul. 2017.
- BRUNNER, G. **Gas Extraction**: an introduction to fundamentals of supercritical fluids and the applications to separation process. Steinkopff: Darmstadt, 1994.
- CASTRO-VARGAS, H. I.; RODRÍGUEZ-VARELA, L. I.; PARADA-AFONSO, F.. Guava (*Psidium guajava* L.) seed oil Extraction with a homemade supercritical fluid Extraction system using supercritical CO₂ and co-solvent. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S.l.], v. 56, p. 238-242, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844610004031>>. Acesso em: 03 jul. 2017.
- CARRILHO, E.; TAVARES, M. C. H.; LANÇAS, F. M.. Fluidos supercríticos em química analítica. I. Cromatografia com fluido supercrítico: conceitos termodinâmicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 4, p. 509-515, 2001. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v24n4/a12v24n4.pdf>>. Acesso em: 03 jul. 2017.
- CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutas e hortaliças**. 2. ed. Lavras: UFLA, 2005.
- COMIM, S. R. R. et al. Supercritical fluid Extraction from dried banana peel (*Musa spp.*, genomic group AAB): extraction yield, mathematical modeling, economical analysis and phase equilibria. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S.l.], v. 54, p. 30-37, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844610001154>>. Acesso em: 03 jul. 2017.
- CRUZ, P. N. et al. Antioxidant and bacterial potential of butia (*Butia catarinenses*) seed extracts obtained by supercritical fluid extraction. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S.l.], v. 119, p. 229-237, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844616303436>>. Acesso em: 03 jul. 2017.
- CZAIKOSKI, K. Extraction of *Campomanesia xantocarpa* fruit using supercritical CO₂ and bioactivity assessments. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S.l.], v. 98, p. 79-85, Mar. 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844615000285>>. Acesso em: 03 jul. 2017.
- FERREIRA, S. R. S.; MEIRELES, M. A. A.. Modeling the supercritical fluid extraction of black pepper (*Piper nigrum* L.) essential oil. **Journal of Food Engineering**, [S.l.], v. 54, n. 4, p. 263-269, Oct. 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877401002126>>. Acesso em: 03 jul. 2017.
- GARCIA-MENDOZA, M. P. et al. Extracts from mango peel by-product obtained by supercritical CO₂ and pressurized solvent processes. **LWT – Food Science and Technology**, [S.l.], v. 62, p. 131-137, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643815000420>>. Acesso em: 03 jul. 2017.
- GARCIA-MENDOZA, M. P. et al. Extraction of phenolic compounds and anthocyanin from juçara (*Euterpe edulis* Mart.) reisdues using pressurized liquids and supercritical fluids. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S.l.], v. 119, p. 9-16, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844616302583>>. Acesso em: 03 jul. 2017.
- GENIVAL FILHO, L. et al. Supercritical CO₂ extraction of carotenoids from pitanga fruit (*Eugenia uniflora* L.). **The Journal of Supercritical Fluids**, [S.l.], v. 46, p. 33-39, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844608000715>>. Acesso em: 03 jul. 2017.
- LAMEIRA, C. P.; COELHO, G. L. V.; MOTHÉ, C. G. Extração de lipídeos da amêndoa de castanha de caju com CO₂ supercrítico. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 17, n. 4, dez. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0101-20611997000400012&script=sci_arttext>. Acesso em: 03 jul. 2017.

- LIU, B. et al. Optimization of extraction of evodiamine and rutaecarpine from fruit of *Evodia rutaecarpa* using modified supercritical CO₂. **Journal of Chromatography A**, [S.l.], v. 1217, n. 50, p. 7833-7839, Dec. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967310014573>>. Acesso em: 03 jul. 2017.
- MAIA, J. D. **Avaliação de extratos bioativos de mangaba (*Hancornia speciosa*) utilizando processos a baixas e altas pressões**. Florianópolis, 2016. 180 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/167815/339937.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 03 jul. 2017.
- MARAN, J. P.; PRIYA, B. Supercritical fluid extraction of oil from muskmelon (*Cucumis melo*) seeds. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [S.l.], n. 47, p. 71-78, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107014003083>>. Acesso em: 03 jul. 2017.
- MARTÍNEZ, J. et al. Multicomponent model to describe extraction of ginger oleoresin with supercritical carbon dioxide. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S.l.], v. 42, n. 5, p. 1057-1063, 2003. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie020694f>>. Acesso em: 03 jul. 2017.
- MAUL, A. A. Fluidos supercríticos: situação atual e futuro da extração supercrítica. **Biociência, Ciência e Desenvolvimento**, Rio Grande do Norte, v. 11, ano 2, n. 11, 1999. Disponível em: <<http://www.biociencia.com.br/revista/bio11/fluidos.pdf>>. Acesso em: 15 jul. 2017.
- MAUL, A. A.; WASICKY, R.; BACCHI, E. M. Extração por fluido supercrítico. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, São Paulo, v. 5, n. 2, 1996. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102-695X1996000200006>. Acesso em: 15 jul. 2017.
- MELO, M. M. R.; SILVESTRE, A. J. D.; SILVA, C. M.. Supercritical fluid Extraction of vegetable matrices: applications, trends and future perspectives of a convincing green technology. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S.l.], v. 92, p. 115-176, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844614000928>>. Acesso em: 15 jul. 2017.
- MEZZOMO, N.; MARTÍNEZ, J.; FERREIRA, S. R. S. Supercritical fluid Extraction of peach (*Prunus persica*) almond oil: kinetics, mathematical modeling and scale-up. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S.l.], 51, 10-16, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S089684460900268X>>. Acesso em: 15 jul. 2017.
- OLIVEIRA, A. L.; KAMIMURA, E. S.; RABI, J. A.. Response surface analysis of extract yield and flavor intensity of Brazilian cherry (*Eugenia uniflora* L.) obtained by supercritical carbon dioxide extraction. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, [S.l.], v. 10, n. 2 p. 189-194, Apr. 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S146685640800101X>>. Acesso em: 15 jul. 2017.
- OLIVEIRA, D. A. et al. Antimicrobial activity and composition profile of grape (*Vitis vinefera*) pomace extracts obtained by supercritical fluids. **Journal of Biotechnology**, [S.l.], v. 164, p. 423-432, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168165612006682>>. Acesso em: 15 jul. 2017.
- PAES, J.; DOTTA, R.; BARBERO, G. F.; MARTÍNEZ, J. Extraction of phenolic compounds and anthocyanins from blueberry (*Vaccinium myrtillus* L.) residues using supercritical CO₂ and pressurized liquids. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S.l.], v. 95, p. 8-16, Nov. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844614002277>>. Acesso em: 15 jul. 2017.
- PEREIRA, P. et al. Supercritical fluid Extraction vs conventional Extraction of myrtle leaves and berries: comparison of antioxidant activity and identification of bioactive compounds. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S.l.], v. 113, p. 1-9, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844615301200>>. Acesso em: 15 jul. 2017.
- RAI, A.; MOHANTY, B.; BHARGAVA, R.. Modeling and response surface analysis of supercritical extraction of watermelon seed oil using carbon dioxide. **Separation and Purification Technology**, [S.l.], v. 141, p. 354-365, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586614007618>>. Acesso em: 15 jul. 2017.
- REÁTEGUI, J. L. P. et al. Extraction of antioxidant compounds from blackberry (*Rubus* sp) bagasse using supercritical CO₂ assisted by ultrasound. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S.l.], v. 94, p. 223-233, Oct. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844614002204>>. Acesso em: 15 jul. 2017.
- REIS, P. M. C. L. et al. Extraction and evaluation of antioxidant potential of the extracts obtained from tamarindo seeds (*Tamarindus indica*), sweet variety. **Journal of Food Engineering**, [S.l.], v. 173, p. 116-123, Mar. 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877415300492>>. Acesso em: 15 jul. 2017.
- REVERCHON, E.; MARCO, I.. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S.l.], v. 38, n. 2, p. 146-166, Sept 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844606001008>>. Acesso em: 15 jul. 2017.

ROSA, A. Chemical composition of *Lycium europaeum* fruit oil obtained by supercritical CO₂ extraction and evaluation of its antioxidant activity, cytotoxicity and cell absorption. **Food Chemistry**, [S.l.], v. 230, p. 82-90, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814617303850>>. Acesso em: 15 jul. 2017.

SILVA, R. P. F.; ROCHA-SANTOS, T. A. P.; DUARTE, A. C.. Supercritical fluid Extraction of bioactive compounds. **Trends in Analytical Chemistry**, [S.l.] v. 76, p. 40-51, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993615300625>>. Acesso em: 15 jul. 2017.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica para Engenharia Química**. 7. ed. São Paulo: McGRAWHILL, 2005.

VIGANÓ, J.; ZABOT, G. L.; MARTÍNEZ, J.. Supercritical fluid and pressurized liquid extractions of phytonutrients from passion fruit by-products: economic evaluation of sequential multi-stage and single-stage processes. **The Journal of Supercritical Fluids**, [S.l.], v. 122, p. 88-98, 2017. Disponível em:< <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844616303588>>. Acesso em: 15 jul. 2017.

ZAGHDOUDI, K. et al. Response surface methodology applied to Supercritical Fluid Extraction (SFE) of carotenoids from Persimmon (*Diospyros kaki* L.). **Food Chemistry**, [S.l.], v. 08, p. 209-219, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814616304782>>. Acesso em: 15 jul. 2017.