



MOYSÉS NAVES DE MORAES

Extração de tocotrienol de sementes de urucum (*Bixa orellana* L) por extração supercrítica em operação pseudocontínua integrada à extração com solvente a baixa pressão para obtenção de bixina

**Campinas
2015**



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

MOYSÉS NAVES DE MORAES

**Extração de tocotrienol de sementes de urucum (*Bixa
orellana* L) por extração supercrítica em operação
pseudocontínua integrada à extração com solvente a baixa
pressão para obtenção de bixina**

Tese de doutorado apresentada à Faculdade
de Engenharia de Alimentos da UNICAMP
como parte dos requisitos exigidos para a
obtenção do título de Doutor em Engenharia
de Alimentos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Angela de Almeida Meireles

Este exemplar corresponde à versão final da tese defendida
pelo aluno Moysés Naves de Moraes e orientado pela Prof.^a
Dr^a. Maria Angela de Almeida Meireles.

Campinas
2015

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimentos
Claudia Aparecida Romano - CRB 8/5816

M791e Moraes, Moysés Naves de, 1982-
Extração de tocotrienol de sementes de urucum (*Bixa orellana* L) por extração supercrítica em operação pseudocontínua integrada à extração com solvente a baixa pressão para obtenção de bixina / Moysés Naves de Moraes. – Campinas, SP : [s.n.], 2015.

Orientador: Maria Angela de Almeida Meireles.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Fluido supercrítico. 2. Cravo-da-índia. 3. Urucum. 4. Parâmetros de processo. I. Meireles, Maria Angela de Almeida. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Exatraction of tocotrienol from annatto (*Bixa orellana* L) seeds by pseudo continuous supercritical fluid extraction integrated with low pressure solvent extraction for obtaining bixin

Palavras-chave em inglês:

Supercritical fluid

Clove

Annatto

Process parameters

Área de concentração: Engenharia de Alimentos

Titulação: Doutor em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora:

Maria Angela de Almeida Meireles [Orientador]

Sandra Regina Salvador Ferreira

Cintia Bernardo Gonçalves

Rodrigo Nunes Cavalcanti

Fabio Rodolfo Miguel Batista

Data de defesa: 03-02-2015

Programa de Pós-Graduação: Engenharia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a. Dr.^a. Maria Angela de Almeida Meireles
DEA/FEA/UNICAMP
Orientadora

Prof.^a. Dr.^a. Sandra Regina Salvador Ferreira
EQA/UFSC
Membro Titular

Prof.^a. Dr.^a. Cintia Bernardo Gonçalves
FZEA/USP
Membro Titular

Dr. Rodrigo Nunes Cavalcanti
DEA/FEA/UNICAMP
Membro Titular

Dr. Fabio Rodolfo Miguel Batista
DEA/FEA/UNICAMP
Membro Titular

Prof. Dr. Paulo Roberto Nogueira Carvalho
ITAL
Membro Suplente

Dr.^a. Priscilla Carvalho Veggi
POLI /USP
Membro Suplente

Dr.^a. Gislaine Chrystina Nogueira de Faria
DEA/FEA/UNICAMP
Membro Suplente

RESUMO GERAL

A busca por produtos naturais que apresentem elevado grau de pureza tem impulsionado pesquisas por processos de extração e, preferencialmente, que não agredam o meio ambiente. Assim, processos de extração com fluido supercrítico (SFE – *Supercritical Fluid Extraction*) vêm ganhando espaço por propiciar extratos diferenciados. O resíduo obtido da SFE é a matriz sólida livre do extrato de interesse, sendo que esse resíduo pode ser utilizado como matéria-prima em outros processos. Atualmente há grande interesse também em processos que utilizem integralmente a matéria-prima, minimizando a produção de resíduo, e garantindo uma produção mais diversificada oriunda de uma mesma matéria-prima, mas não se pode desconsiderar o processo industrial, e para isso, é necessário desenvolver processos que possam ser integrados sem perder a continuidade da produção, mesmo que o processo, por definição, seja intitulado pseudocontínuo. Para a implementação da SFE em escala industrial uma opção é a operação pseudocontínua de extração com CO₂ supercrítico (ScCO₂), para que isso seja possível é necessário que a unidade de extração possua no mínimo $n+1$ extratores, tal que n seja um número inteiro positivo. Então, neste trabalho foi estudada a obtenção de dois tipos de extratos em operação pseudocontínua: (1) óleo volátil de cravo-da-índia, para a validação do processo de extração em modo pseudocontínuo e (2) extrato rico em tocotrienóis de sementes de urucum. Nos dois casos as matrizes vegetais após a SFE podem ser utilizadas para obtenção de outros produtos. No caso do urucum, as sementes desengorduradas possuem grande quantidade de bixina, a qual tem grande aceitabilidade no mercado devido ao seu poder corante, e por isso, utilizou-se esse resíduo como matéria-prima para a obtenção de bixina, promovendo, uma integração de processo. Ademais, o resíduo da extração da bixina e o material lignocelulósico obtido após a SFE do cravo-da-índia podem ser hidrolisados a alta pressão catalisada ou não por CO₂ para produzir biopolímeros úteis para serem utilizados na fabricação de nanoestruturas porosas. Para que o processo pseudocontínuo pudesse ser desenvolvido foi necessário o conhecimento atual da área supercrítica, principalmente a nível regional (América Latina e Brasil), além da necessidade de entender as limitações que as diferentes técnicas de extração apresentam para as diferentes classes de compostos de interesse. Então o processo de extração pseudocontínuo foi avaliado, e se mostrou eficaz, permitindo aproveitamento do tempo, pois durante o período de carga e descarga de um

leito extrativo o outro estava em período de extração. Deste modo, houve a manutenção de ao menos um extrator em período de extração, caracterizando-se assim a operação pseudocontínua. A extração pseudocontínua do óleo de cravo-da-índia apresentou uma taxa média 3,6 vezes maior que o processo em batelada. A manutenção da razão S/F e do tempo de extração iguais pode ser usada satisfatoriamente para mudança de escala para o cravo e o urucum, ao se utilizar extratores de relação H_b/D_b distintas. Por fim, a composição química do óleo de cravo-da-índia foi distinta, sendo então aconselhado uma avaliação prévia dessa composição química antes de definir qual a relação H_b/D_b será utilizada.

Palavras-chave: Extração, Fluido supercrítico, Cravo-da-índia, Urucum, Parâmetros de processo, Extração supercrítica pseudocontínua

ABSTRACT

The demand for natural products with high purity is promoting studies focused on extraction processes that avoid environmental damages. Supercritical fluid extraction (SFE) processes are gaining emphasis because they afford the extraction of selective compounds when compared with conventional techniques. The residue from SFE is the solid matrix free of target compounds; this residue can be a raw material in other processes. Recently, the appeal for green technologies and the searching for integral use of raw materials are receiving attention. These green technologies minimize the residue generation and promote a diversified production of bioactive compounds from the same raw material. Regarding the industrial scale, integrated processes with continuous productive lines are needed, even that in some cases the processes are named pseudo continuous. Thus, the pseudo continuous extraction using supercritical CO₂ (ScCO₂) is an important issue for implementing SFE processes in industrial scales. To make it possible, the extraction equipment needs to contain at least $n+1$ extractors, where n should be a positive integer number. Based on these aspects, we performed in this study the pseudo continuous extraction of two classes of compounds: (1) volatile oil from clove buds for validating the process and (2) tocotrienol rich-extracts from annatto seeds. In both cases the material from SFE can be used to obtain other products. Defatted annatto seeds contain bixin, a coloring pigment that finds several applications. Then, we selected annatto to obtain bixin by using process integration. Furthermore, the residue from the extraction of bixin and the lignocellulosic fraction from the extraction of clove compounds can be hydrolyzed applying high pressure. The reaction can be catalyzed with CO₂ to produce biopolymers useful for manufacturing porous nanostructures. To become the pseudo continuous process feasible, we evaluated the information available on the scientific community, especially in Latin America and Brazil. With this search, we could find some limitations about extracting different classes of compounds. Then, we performed the proposed operation, and it yielded good results with respect to optimizing the time. While one bed was in extraction step, the other was in charge/discharge step, characterizing the pseudo continuous extraction mode. In this case, at least one bed was maintained in extraction step along the time. The pseudo continuous extraction of clove oil presented an extraction rate 3.6-fold higher when compared with batch extraction. Besides, process scale up using the studied raw materials might be

accomplished by maintaining the S/F ratio equal (for a fixed time) in different H_b/D_b ratios. Finally, we observed significant difference (5% of probability) in the chemical composition of clove oil obtained in both extractors. An evaluation of the oil composition is needed to define the suitable H_b/D_b ratio for extraction processes.

Keywords: Extraction, Supercritical Fluid, Clove, Annatto, Process parameters, pseudo continuous extraction.

SUMÁRIO

Dedicatória	xiii
Agradecimentos	xvii
Cap. 1 – Introdução geral e objetivos	1
1. Introdução.....	3
2. Processos integrados.....	5
3. Objetivos	6
4. Organização.....	6
5. Referências bibliográficas	8
Cap. 2 – Applications of supercritical fluids in latin america past, present and future trends	11
1. Introduction	13
2. Supercritical technology in Latin America	13
3. Patent survey	17
4. Cost of manufacturing of processes involving supercritical fluids	18
5. Current studies performed in Latin America.....	22
6. Concluding remarks	22
Acknowledgments	22
References	22
Cap. 3 – Obtaining antioxidants from botanic matrices applying novel extraction techniques.....	31
1. Introduction	33
2. Natural antioxidants and their health benefits.....	33
3. Modern techniques for extractions of antioxidants	36
4. Conclusions	44
Acknowledgments	44
References	44

Cap. 4 – Extraction of tocotrienols from annatto seeds by a pseudo continuously operated SFE process integrated with low-pressure solvent extraction for bixin production 53

Abstract	55
1. Introduction	55
2. Material and methods	56
3. Results and discussion.....	59
4. Conclusion.....	62
5. Perspective and future trends	62
Conflict of interest.....	63
Acknowledgments	63
References	63

Cap. 5 – Conclusão geral 65

Cap. 6 – Memória do periodo de doutorado 69

Apêndice 75

A. Utilização da ferramenta PDSA na elaboração de um artigo de revisão	77
B. Discretização e implementação do modelo de Sovová utilizando diferenças finitas	163
C. Diagrama de fluxo da unidade SFE-2×1L	209
D. Caracterização do cravo-da-índia	213
E. Homogeneidade da temperatura nos extratores	217
F. Predição da temperatura na saída dos extratores	299
G. Validação da unidade SFE-2×1L	307
H. Caracterização do urucum	323
I. Curvas de extração do urucum em modo batelada	327
J. Rendimento do óleo de urucum em modo pseudocontínuo	355
K. Quantificação da bixina	367
L. Procedimento operacional padrão para utilização da unidade SFE-2×1L ...	371

À todos os profissionais que se tornam insubstituíveis graças à sua competência, dedicação e dom, tornando desta forma o mundo um lugar mais belo e fascinante, assim como Albert Einstein, Michelangelo di Lodovico, Johann Sebastian Bach, Vincent Willem van Gogh, Isaac Newton, Ludwig van Beethoven, Antônio Carlos Jobim e Alberto Santos Dumont fizeram.

*Não me roube a solidão sem antes me oferecer
verdadeira companhia.*

Friedrich Nietzsche

*Se você tivesse acreditado nas minhas brincadeiras de dizer verdades...
Teria ouvido muitas verdades que insisto em dizer brincando...
Falei muitas vezes como um palhaço...
Mas nunca desacreditei na seriedade da plateia que sorria.*

Charlie Chaplin

*O que me assusta
não é a violência de poucos,
mas a omissão de muitos.
Temos aprendido
a voar como os pássaros,
a nadar como os peixes,
mas não aprendemos a sensível arte
de viver como irmãos.*

Martin Luther King

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao universo por ter colocado em meu caminho tantas oportunidades, mesmo que por vezes o delineamento experimental escolhido para aproveitar as oportunidades necessitasse de n replicatas, então fica aqui o meu muito obrigado. Porque mais importante que os resultados são as conquistas alcançadas ao longo do caminho trilhado.

À minha mãe agradeço pelo apoio de sempre e sua sabedoria tão grande dentro da simplicidade de sua vida, foi e é o meu exemplo de que educação e sabedoria não se vinculam a conhecimento técnico, é muito mais que isso. Ao meu pai pelas conversas e momentos de descontração e o seu respeito sempre me dá força para continuar minha jornada. E a toda minha família.

Agradeço a CAPES pela bolsa de doutorado sem a qual nada disso seria possível. E aproveito para agradecer a todos os meus orientadores do passado Celso José de Moura e Luis Antônio Minim, e todos os órgãos de fomento que me ajudaram (CNPq e FAPEMIG).

Agradeço à minha orientadora M. Angela não apenas pela orientação, mas pela forma como me ensinou a conduzir a educação, por viabilizar este projeto, por me incentivar sempre a buscar novos horizontes e a sempre confiar em minha capacidade. Saiba que será para mim um exemplo a ser seguido, pois conseguiu me transformar em uma pessoa melhor por meio da educação e isso é muito mais difícil que apenas executar um trabalho técnico. Sempre lhe serei grato.

A minha noiva pelo companheirismo e ajuda, por ser tão compreensiva e aceitar minhas falhas e ausências de forma tão espontânea. E o mais importante, por não levar minhas inúmeras brincadeiras a sério, pois a vida é muito séria e precisamos de mais sorrisos e você me deixa fazer isso conosco. E foi você que eu escolhi para ser a telespectadora da minha vida, amo-te.

Agradeço ao meu sempre orientador e amigo Celso José de Moura por ter-me apresentado o caminho e da pesquisa e da educação. Graças aos seus ensinamentos e ao

modo de pensar que eu acreditei em minha capacidade e consegui chegar até aqui. Obrigado, meu Mestre.

Aos amigos de república Flávio Arantes e Guilherme Máximo por terem sido companheiros desde que eu cheguei a Campinas, e por terem tornado a convivência algo sutil e agradável, por terem me feito sentir pela primeira vez depois que saí de casa aos 17 anos que eu tinha um lar. Obrigado por momentos tão agradáveis.

Ao grande amigo de laboratório Ariovaldo Astini, não apenas pela ajuda técnica na montagem da unidade de extração, mas principalmente por ter-me mostrado um outro universo que não sabia que eu apreciava. Sua filosofia de vida é um exemplo, e esse seu espírito de viver em harmonia com a natureza me ajudou a perceber o quanto eu estava deslocado do que me fazia bem. Muito obrigado meu amigo você foi uma peça importante para que tudo ocorresse de forma tão tranquila.

Aos meus amigos do LASEFI, em especial para quem ao longo desses quatro anos foi um irmão, Giovani Zobot, com certeza não teria sido tão prazerosa a parte experimental e tão animadas as inúmeras discussões de artigos e seus temas. Por várias vezes me espelhei em você para me tornar uma pessoa mais prestativa e eficiente. Sempre será meu afilhado, obrigado pela consideração e pelo respeito de sempre.

Ao grande amigo Júlio pelas conversas e descontração tão importantes em momentos de dificuldade, por ser um companheiro com quem se pode contar e ter-me ajudado em tantas conquistas disponibilizando inclusive seu próprio carro para tal.

Ao meu amigo Pedro Ivo agradeço pelas discussões e conversas sempre sinceras e engraçadas, muito obrigado por partilhar conhecimento e ideias. Eric Keven muito obrigado por ter-me dado a oportunidade de vislumbrar a dificuldade que é coorientar alguém – mesmo que essa coorientação seja para vida como você gosta de dizer – sempre foi fácil ajudá-lo pois sua dedicação e empenho no trabalho são impressionantes.

Agradeço às amigas e companheiras de jornada ideológica Maria José Gil, Prunella Boiati e Rosângela Bassoli. O meu muito obrigado por me mostrarem que talvez unindo forças consigamos mudar a realidade da educação. Isso foi muito importante para revigorar minhas energias e focar em melhorar essa realidade tão precária.

Agradeço à Tânia Cristina Cantarelli Costa pela amizade e pelos momentos de descontração. Sua amizade foi uma válvula de escape em vários momentos difíceis, sou grato pela sua companhia mesmo que à distância. Sempre lhe terei muito carinho.

Obrigado também aos pesquisadores do LASEFI que de alguma forma me ajudaram ou se importaram com o ambiente em que vivíamos e o tornou um lugar melhor: Bebel, Maria Thereza, Renata Vardanega, Gislaine e Juan Felipe.

Obrigado Priscilla Costa Moraes. Você foi muito importante desde o mestrado, foi um ponto de apoio muito forte e desde então se mostrou uma amiga muito fiel. Sua alegria é contagiante, fico feliz em poder contar com você, minha amiga, e saiba que sempre que precisar estarei à disposição.

Agradeço aos meus amigos de longa data Djalma Adão Barbosa, Priscilla Maia, Thaís Busque, Janaína Miranda, Emílio Carvalho, Janaína Faria, Ana Clarissa Pires, Fernando Warzocha, Marcelo Gomes Moraes, Danillo Vieira Veloso, Carolina Barzotto e Denis Gomes Jacinto.

Agradeço à banca pelas considerações e correções que com toda certeza foram de grande valia, pois tornaram o texto mais claro e a tese mais objetiva.

Agradeço ao DEA em especial aos professores que contribuíram com meu aprendizado durante as disciplinas cursadas. Aos amigos da secretaria Reinaldo, Frederico e Mauro por sempre terem me ajudado de forma tão pronta e eficaz.

Por fim, obrigado a todos que de alguma forma fizeram parte de mais essa etapa e saibam que todos vocês foram especiais e que foi uma satisfação imensurável passar esse momento com vocês.

- CAPÍTULO 1 -

INTRODUÇÃO GERAL E OBJETIVOS

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a sociedade tem buscado cada vez mais produtos naturais que apresentem elevado grau de pureza e sejam oriundos de processos que não agredam o meio ambiente. Assim, o processo de extração com fluido supercrítico (SFE – *Supercritical Fluid Extraction*) vem ganhando espaço por ser uma tecnologia limpa e por propiciar extratos diferenciados, sem a presença de resíduos orgânicos e com algumas vezes com proporções de constituintes diferente dos obtidos por métodos convencionais de extração. O resíduo obtido da SFE é a matriz vegetal livre do extrato de interesse, sendo que este pode ser utilizado como matéria-prima em outros processos.

A obtenção de inúmeros compostos de alto valor agregado usando tecnologia supercrítica em escala laboratorial ou piloto tem sido relatada na literatura científica, dentre os quais pode-se citar polifenóis (Martinez-Correa *et al.*, 2011), tocoferóis (Gracia *et al.*, 2011) e sesquiterpenos (Zizovic *et al.*, 2007). O óleo de cravo-da-índia é rico em fenilpropanoides (ex. eugenol) e sesquiterpenos (ex. β -Cariofileno e α -Humuleno). Esses compostos são potenciais agentes com atividade antimicrobiana, anti-inflamatória e antioxidante, além de propriedades anestésicas e citotóxicas (Chaieb *et al.*, 2007).

Com relação ao aspecto operacional de extração, o cravo-da-índia é uma matriz vegetal ideal para estudos em que se têm poucas informações disponíveis sobre a engenharia de processo. Isso quer dizer que o cravo-da-índia é conhecido como matéria-prima modelo para diversas investigações experimentais na área supercrítica. A grande quantidade de óleo volátil presente nos seus botões e a acessibilidade em extrair esse óleo em curtos períodos de tempo – relativo a substratos sólidos como fibra de palma, cúrcuma e gengibre – faz com que essa matriz botânica tenha grande aplicabilidade em pesquisas com cunho exploratório.

Juntamente com o apelo por tecnologias de extração ditas verdes, a questão do máximo aproveitamento das matérias-primas é um assunto muito abordado. Para este estudo utilizaram-se sementes de urucum, pois além do óleo rico em tocotrienóis, o resíduo obtido da extração do óleo – as sementes desengorduradas – possui grande quantidade de bixina que devido ao seu poder corante tem grande aceitabilidade no mercado como um corante natural em alimentos, cosméticos, fármacos e etc. Por fim o resíduo da extração da bixina pode ainda ser hidrolisado constituindo uma alternativa para obtenção de

biopolímeros que podem ser empregados na confecção de nanoestruturas porosas. Devido à grande demanda por corantes naturais e à possibilidade de utilizar a semente de urucum para estudo de integração de processo essa matéria-prima foi selecionada para tal investigação.

Além da matéria-prima, outro fator importante quando se trata de extração é o método a ser utilizado. Quando comparada com a destilação por arraste a vapor, a SFE utilizando CO₂ como solvente emprega temperaturas mais amenas, o que possibilita a extração de produtos termolábeis. Se comparada com a extração por solvente orgânico, a SFE apresenta a vantagem da etapa de remoção do solvente presente no extrato ser fácil – dependendo apenas da diminuição da pressão para vaporizar o CO₂ – não havendo alteração nas características sensoriais do extrato nem resíduo de solvente orgânico no extrato.

A escolha do CO₂ como solvente se deve às seguintes vantagens: possuir temperatura crítica amena ($T_c = 304\text{ K}$) e pressão crítica moderada ($P_c = 7,4\text{ MPa}$), não ser inflamável e ser atóxico (Brunner, 1994). Devido a essas vantagens o desenvolvimento técnico e científico da SFE usando CO₂ vem crescendo. Porém, um ponto crucial da sua implantação é a sua associação ao alto investimento inicial, o que requer não apenas a otimização das condições de extração, mas também um estudo voltado para um processo contínuo ou que se aproxime ao máximo disso como, por exemplo, o pseudocontínuo. Isso reduz os custos operacionais e consequentemente diminui o tempo de retorno do capital investido, uma vez que, como explicado por Brunner (2005) a proporção de massa processada em um mesmo período é menor no processo em batelada do que no processo contínuo.

Em virtude do que foi explanado, neste estudo objetivou-se validar uma operação pseudocontínua em unidade de extração supercrítica com dois extratores instalados em paralelo, sendo que as características da geometria dos extratores são: o extrator 1 (E-1) possui relação altura/diâmetro (H_b/D_b) igual a 7,35 enquanto que o extrator 2 (E-2) possui $H_b/D_b = 2,75$. E, finalmente, pretende-se utilizar as sementes desengorduradas de urucum para o processo de extração de bixina a baixa pressão (LPSE – *Low-Pressure Solvent Extraction*), promovendo, desse modo, um estudo também de integração de processo.

Na Figura 1.1 é apresentado como o projeto de doutorado foi organizado.

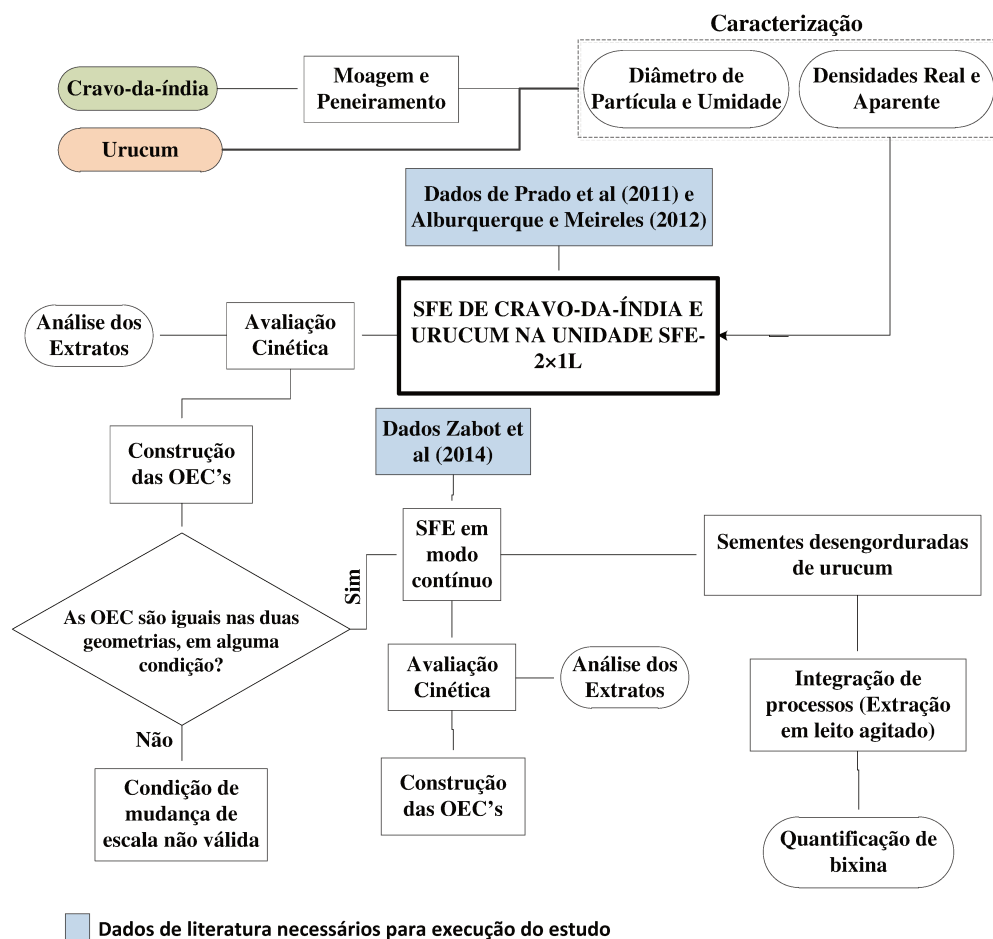


Figura 1.1 – Diagrama de fluxo das atividades realizadas no projeto de pesquisa.

2. PROCESSOS INTEGRADOS:

Atualmente a busca por processos que promovam a utilização da matéria-prima integralmente – o que impacta na minimização da produção de resíduo e numa produção mais diversificada obtida a partir de uma mesma matéria-prima – tem-se mostrado promissora, mas não se pode desconsiderar o processo industrial. E para isso é necessário estudar processos que possam ser integrados sem perder a continuidade da produção, mesmo que o processo por definição seja intitulado pseudocontínuo.

A indústria busca maximizar a produtividade dos processos e, com isso, processos em batelada tendem a ser substituídos por processos contínuos ou pseudocontínuos, pois em um mesmo intervalo de tempo o retorno em produto é maior nestes processos do que

nos processos em batelada. Obviamente, para a extração com fluido supercrítico isso não se faz diferente, então foi nesse âmbito que surgiu a proposta de um projeto de pesquisa que estudasse o processo pseudocontínuo em uma unidade de extração com fluido supercrítico e posterior utilização do resíduo em processo de extração a baixa pressão, promovendo, por conseguinte, a integração entre os processos e maximizando a utilização da matéria-prima.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Validar uma unidade de extração supercrítica com dois extratores, instalados em paralelo, de forma que a unidade opere em modo pseudocontínuo.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Construir curvas de extração para que seja possível comparar a cinética do processo nos dois extratores, tanto para a matéria-prima modelo, o cravo-da-índia, que será usada para a validação da unidade quanto para o urucum.
- Caracterizar os extratos por meio de cromatografia gasosa (CG) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC);
- Ajustar as curvas de extração a um modelo matemático para um melhor entendimento dos fenômenos envolvidos no processo em batelada e pseudocontínuo;
- Com o resíduo do urucum após a SFE fazer extração da bixina utilizando extração com solvente a baixa pressão, promovendo assim a integração de processo.

4. ORGANIZAÇÃO

O presente documento é organizado em cinco capítulos, dos quais três capítulos correspondem a artigos publicados - capítulos dois, três e quatro - em periódicos da área. No entanto a disposição dos capítulos não necessariamente corresponde à ordem cronológica em que as pesquisas foram realizadas. No **capítulo 1 – Introdução e objetivos** – apresenta-se uma visão global do documento, assim como as justificativas para o investimento em tais pesquisas. Com isso, espera-se que o leitor consiga ter uma visão geral

deste documento e um melhor entendimento de cada capítulo bem como a interligação entre eles.

No **capítulo 2 – *Applications of supercritical fluids in Latin America: past, present and future trends*** – o cenário da extração supercrítica foi investigado dando enfoque à América Latina. No intuito de buscar o máximo de informação disponível, foram utilizadas duas bases de dados: *Web of Science* e *Scopus*, e, aproveitando que foi feito um filtro por países, houve o cuidado de documentar numericamente como o Brasil está inserido nesse contexto e quais as subáreas mais escassas em pesquisa dentro do contexto avaliado.

Então, após identificar as subáreas que poderiam ser exploradas, resolveu-se pesquisar quais as limitações das técnicas de extração usadas e sua aplicação para a obtenção de diferentes classes de compostos, cujos resultados estão apresentados no **capítulo 3 – *Obtaining antioxidants from botanic matrices applying novel extraction techniques*** – no qual foi feita uma contextualização das recentes tecnologias de extração: *supercritical fluid extraction* (SFE), *pressurized liquid extraction* (PLE), *microwave assisted extraction* (MAE) e *ultrasound assisted extraction* (UAE). Apresentaram-se as principais características de cada uma dessas técnicas, o que pode facilitar na escolha de uma técnica sabendo de antemão o composto que se pretende extrair. Para o artigo em questão foi dado enfoque para a extração de antioxidantes de matrizes biológicas. Por fim, apresentou-se uma compilação de artigos científicos classificados por matriz botânica, juntamente com a metodologia de extração e solvente utilizado em cada artigo.

Após estudar as várias tecnologias emergentes na área de extração e identificar a carência da área em pesquisas com enfoque em obtenção contínua de extrato por SFE, vislumbrou-se uma oportunidade de estudo da extração pseudocontínua com fluído supercrítico, e o resultado dessa pesquisa está apresentado no **capítulo 4 – *Extração de tocotrienol de sementes de urucum (Bixa orellana L) por extração supercrítica em operação pseudocontínua integrada à extração com solvente a baixa pressão para obtenção de bixina*** – no qual é apresentada a proposta de uma configuração, de uma unidade de extração supercrítica equipada com dois ou mais extratores, para que se possa trabalhar em modo pseudocontínuo de extração. Obtém-se, dessa forma, extrato

continuamente, embora a entrada de matéria-prima no processo de extração seja intermitente.

No **capítulo 5 – Conclusões gerais** – são apresentados e discutidos alguns resultados obtidos e como o período de doutorado foi importante para a formação profissional.

No **capítulo 6 – Memória do período de doutorado** é apresentado um resumo do período de doutorado, onde estão listados os artigos publicados, as disciplinas cursadas e as participações em congressos.

Finalmente no **Apêndice**, encontram-se os dados brutos, ou seja, sem tratamento, uma tradição adotada no LASEFI. Isso é feito com o intuito de deixar documentados os dados para uso futuro, caso seja preciso. A importância disso está no fato de que novas pesquisas possam partir do ponto onde investigações passadas pararam. E para isso se tomou o cuidado de documentar muito bem como as análises foram feitas – inclusive as análises estatísticas – para que futuramente esses dados possam ser utilizados de forma eficiente e segura.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Albuquerque, C.L.C.; Meireles, M.A.A. Defatting of annatto seeds using supercritical carbon dioxide as a pretreatment for the production of bixin: experimental, modeling and economic evaluation of the process, **Journal of Supercritical Fluids**, v. 66, p. 86-95, 2012.

Brunner, G. Supercritical fluids: technology and application to food processing. **Journal of Food Engineering**, v. 67, n. 1-2, p. 21-33, 2005.

Brunner, G. **Gas extraction: an introduction to fundamental of supercritical fluids and the application to separation processes**, Steinkopff; Springer, Darmstadt; New York, 1994.

Chaieb, K.; Hajlaoui, H.; Zmantar, T.; Kahla-Nakbi, A.B.; Rouabhia, M.; Mahdouani, K.; Bakhrouf, A. The chemical composition and biological activity of clove essential oil, *Eugenia caryophyllata* (*Syzigium aromaticum* L. Myrtaceae): a short review. **Phytotherapy Research**, v. 21, n. 6, p. 501-506, 2007.

Gracia, I.; Rodríguez, J.F.; De Lucas, A.; Fernandez-Ronco, M.P.; García, M.T. Optimization of supercritical CO₂ process for the concentration of tocopherol, carotenoids and chlorophylls from residual olive husk, **Journal of Supercritical Fluids**, v. 59, p. 72-77, 2011

Martinez-Correa, H.A.; Magalhães, P.M.; Queiroga, C.L.; Peixoto, C.A.; Oliveira, A.L.; Cabral, F.A. Extracts from pitanga (*Eugenia uniflora* L.) leaves: Influence of extraction process on antioxidant properties and yield of phenolic compounds, **Journal of Supercritical Fluids**, v. 55, p. 998-1006, 2011.

Prado, J.M.; Prado, G.H.C.; Meireles, M.A.A. Scale-up study of supercritical fluid extraction process for clove and sugarcane residue. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 56, p. 231–237, 2011.

Zabot, G.L.; Moraes, M.N.; Petenate, A.J.; Meireles, M.A.A. Influence of the bed geometry on the kinetics of the extraction of clove bud oil with supercritical CO₂, **Journal of Supercritical Fluids**, v. 93, p. 56–66, 2014.

Zizovic, I.; Stamenić, M.; Ivanović, J.; Orlović, A.; Ristić, M.; Djordjević, S.; Petrović, S.D.; Skala, D. Supercritical carbon dioxide extraction of sesquiterpenes from valerian root, **Journal of Supercritical Fluids**, v. 43, p. 249-258, 2007.

- CAPÍTULO 2 -

APPLICATIONS OF SUPERCRITICAL FLUIDS IN LATIN AMERICA: PAST, PRESENT AND FUTURE TRENDS

Este artigo apresenta uma mini-revisão da literatura sobre as pesquisas em desenvolvimento na América Latina envolvendo o uso de fluidos supercríticos. Os processos revisados foram agrupados em seis grandes áreas: extração e modelagem matemática (57 %), aplicações emergentes (15 %), fundamentos e termodinâmica (9 %) revisões e perspectivas (8 %), reações em meio supercrítico (7 %) e aplicações analíticas (4 %).

Artigo publicado no periódico: Food and Public Health v. 4, n°. 3, p. 162-179, 2014.

Applications of Supercritical Fluids in Latin America: Past, Present and Future Trends

Moyes N. Moraes, Giovani L. Zabet, M. Angela A. Meireles*

LASEFI/DEA/FEA (School of Food Engineering)/UNICAMP (University of Campinas); Rua Monteiro Lobato, 80; Campinas-SP; CEP:13083-862; Brazil

Abstract Latin America possesses expansive natural resources, which has attracted scientists from several areas to study means of improving the use of these resources. Supercritical fluids have been used for such purposes in many technological applications. Therefore, this paper provides an overview of Latin America scientific findings on supercritical technologies. Web of Science and Scopus were used as reference databases to search for information dated from 2004-2013. The Latin-American studies were classified into 6 main areas: extraction & mathematical modeling (57%), emerging applications (15%), thermodynamics & fundamentals (9%), reviews & perspectives (8%), reactions in supercritical media (7%) and analytical applications (4%). A compilation of scientific documents from 1994-2003 indicates that supercritical technology has progress greatly over the last 10 years in the major scientific countries in Latin America, such as Brazil, Argentina, Chile, Mexico and Colombia. These advances are associated with the development of new research subjects. Emerging applications, such as micronization and the encapsulation of nanoparticles, adsorption processes, gas sensors development, power generation and bioresidue hydrolyzation, are reported.

Keywords Latin america, Supercritical fluids, Emerging applications, Reactions, Micronization, Particle formation

1. Introduction

Latin America (LA) consists of 33 countries: Antigua and Barbuda, Argentina, Bahamas, Barbados, Belize, Bolivia, Brazil, Chile, Colombia, Commonwealth of Dominica, Costa Rica, Cuba, Dominican Republic, Ecuador, El Salvador, Granada, Guatemala, Guyana, Haiti, Honduras, Jamaica, Mexico, Nicaragua, Panama, Paraguay, Peru, Saint Kitts, Saint Vincent and The Grenadines, Santa Lucia, Suriname, Trinidad and Tobago, Uruguay, and Venezuela.

Advances in the research & development sectors of these countries have been mentioned by several scientists, such as del Valle *et al* [1] and Crespi and Zuniga [2]. Many applications are being reported for supercritical technologies from the study of fundamental thermodynamics [3] to emerging applications such as nanoparticle production and encapsulation [4]. Supercritical fluids are of interest to the global scientific community because of their special properties (e.g., low viscosity, high diffusivity and large solubilization capacity), which makes these fluids preferable to organic solvents. Furthermore, products obtained using supercritical technologies are free of toxic residues and possess high quality.

The rich biodiversity of some countries in LA provides numerous natural pigments (found in roots, aromatic herbs, leaves, seeds and tropical fruits for instance). The food, cosmetic, pharmaceutical and chemical industries are all interested in these pigments.

In this context, the use of supercritical fluids in several processes has increased over the last few years. Nonetheless, in LA, these processes are still being developed on the laboratory or pilot scales. The challenge is transferring knowledge acquired via scientific investigations to the industrial scale to show potential for supercritical technologies to overcome their implementation costs.

In 2005, Rosa and Meireles [5] presented the historical insertion/evolution of supercritical technologies in Brazil and summarized the South America contribution to this field from 1994-2003. Therefore, the present article was written to update this contribution and expand it to all LA countries. The objective is to emphasize the emergence of novel research programs focusing on processes integration, such as micronization of functional pigments, hydrolyzation of supercritical fluid extraction co-products, performance of reactions in supercritical media and application of supercritical fluids to energy.

2. Supercritical Technology in Latin America

This section details supercritical fluid applications in LA

* Corresponding author:
meireles@fea.unicamp.br (M. Angela A. Meireles)
Published online at <http://journal.sapub.org/fph>
Copyright © 2014 Scientific & Academic Publishing. All Rights Reserved

from 2004 to 2013. Web of Science and Scopus (two large, global databases) were used to find and index published patents and Journal papers. A search was done using the term ‘supercritical fluid*’ and requiring the presence of one of the 33 countries listed above in the address field.

The Web of Science search returned 10,164 scientific documents for the period defined above with as many as 500 addressed to LA countries. To filter the responses, the word ‘extraction’ was combined with other terms as follows: ‘supercritical fluid* extraction’ or ‘compressed carbon dioxide extraction’ or ‘pressurized carbon dioxide extraction’ or ‘pressurized CO₂’ or ‘supercritical CO₂’. These searches returned 3,598 documents with as many as 286 linked to researchers associated with research centers and institutions from LA. These 286 documents were divided as follows: 254 papers published in Journals, 29 papers from conference proceedings, 2 patents and 1 book chapter.

The low contribution of patents in this search is related to their indexing in local (national) databases. The same justification is valid for papers published in conference proceedings. Furthermore, few book chapters are indexed by Web of Science.

The Scopus search returned 12,668 documents during 2004-2013 with as many as 534 addressed to LA. The same terms used with Web of Science were used for the filtered Scopus search. A total of 3,291 documents were found with as many as 195 linked to Latin-American scientists. The documents were divided as follows: 177 Journal papers and 18 conference proceeding papers.

Of the supercritical technology areas, extractions had the largest representation with approximately 55% of the published documents. However, supercritical fluid extraction (SFE) is still poorly diffused throughout the global scientific community, even with its significant growth after the 1990s. Based on the Web of Science search, before 1993 a total of 32,778 scientific documents were published for all extraction methods with only 211 correspond to SFE (0.6% of the total). Over the last 20 years, 227,809 scientific documents were published for all extraction methods with 6,221 corresponding to SFE (2.7% of the total). These findings mean the contribution of SFE around the world increased 4.5 times since 1993 relative to other methods.

Research in LA has been responsible for 2.5% of the worldwide publications on supercritical technology before 2010. In the past three years (2010-2013), the effort of Latin

American scientists and new supercritical fluid applications expanded the LA contribution to 4.8% of the worldwide publications.

To evaluate the importance of supercritical fluid processes to obtaining value-added products, Table 1 shows the evolution of publications addressed to LA over the last 10 years. The scientific investigations of the major scientific countries were classified into 6 groups: extraction & mathematical modeling, emerging applications, thermodynamics & fundamentals, reviews & perspectives, reactions in supercritical media and analyses.

From 2004 to 2013, 15% of scientific production comprised “emerging applications”. Micronization, encapsulation, both precipitation and impregnation of nanomaterials, sensors development, biomass conversion into value-added products and energy are applications included in this area.

Many of these emerging applications have been studied with increasing intensity since 2008. For example, the research of Santos et al [6] studied the production of stabilized sub-micrometric carotenoid particles via supercritical CO₂ extraction of an emulsion. This emerging and promising area combines supercritical CO₂ with nano-emulsions to form and encapsulate nanoscale substances within the emulsions. The goal is to stabilize the target components to reduce their degradation rate in aqueous media. An illustrative flowchart of this process is shown in Scheme 1.

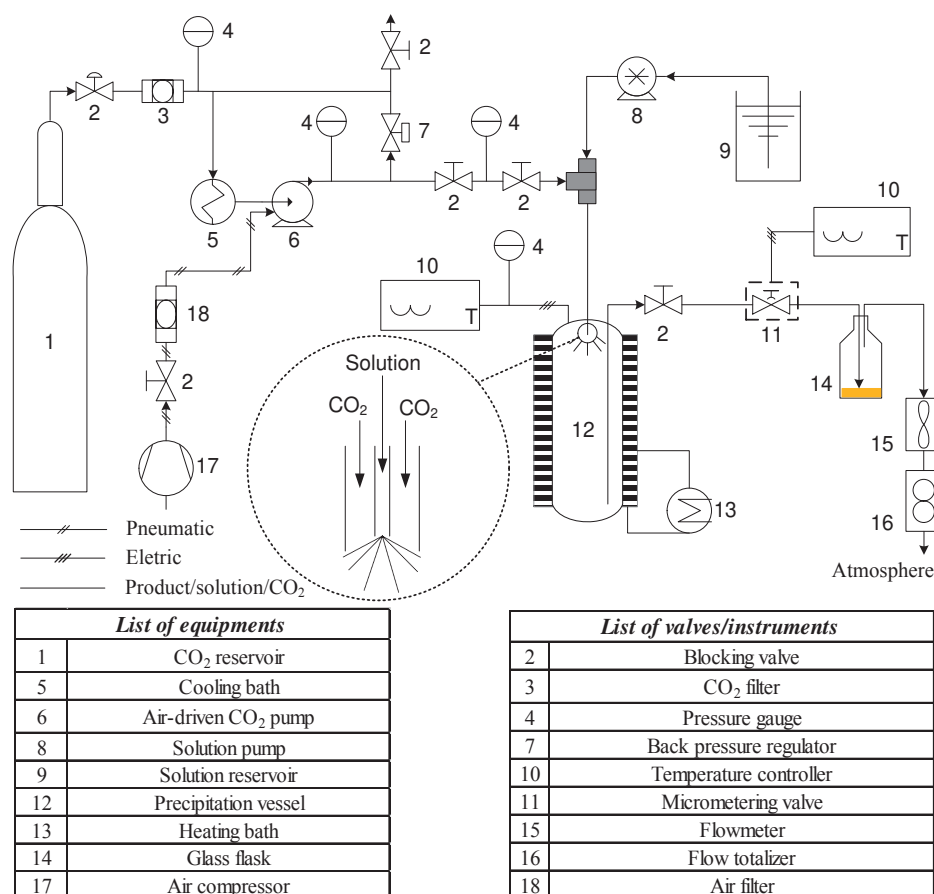
The first work in this area from LA and published by a Journal indexed in these two databases appeared in 2006 by Corazza et al [7]. Afterwards, in 2008, Franceschi et al [8] and Franceschi et al [9] studied the encapsulation of β -carotene and precipitation of theophylline, respectively. By July 2013, 8 other scientific documents had been published on this issue in LA [4], [6], [10-15], which indicates significant growth in this line of research.

In mid-2009, low-cost sensors were developed on paper by line patterning a graphite and polyaniline coating using supercritical CO₂ [16], [17]. Under supercritical conditions, CO₂ possesses low viscosity and low surface tension, which increases the uniformity of the polymer particles deposited on the surface. Furthermore, the properties of CO₂ have made it a very promising fluid for improving the sensor performance and sensitivity [18]. One application indicated for these gas sensors is the detection of fruit ripeness as demonstrated for bananas [19].

Table 1. Number of publications (Web of Science) related to supercritical fluids from research in Latin American countries

Area	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013*	Total
Analytical applications	-	1	1	1	-	1	-	1	2	2	9
Emerging applications	1	4	2	2	5	4	5	6	8	5	42
Extraction & mathematical modeling	4	13	12	14	20	20	18	22	28	12	163
Reactions in supercritical media	-	2	1	3	2	2	1	2	3	5	21
Reviews & perspectives	-	3	2	2	2	4	3	2	5	1	24
Thermodynamics & fundamentals	6	5	5	3	3	1	3	1	-	-	27
Total	11	28	23	25	32	32	30	34	46	25	286

* Search covered to July, 2013



Scheme 1. Flowchart for an experimental micronization apparatus using supercritical CO₂ (Adapted from Santos and Meireles [4])

Polymerization via the rapid expansion of supercritical solutions (RESS) is a promising technology that requires more detailed experiments. The trend is that the number of studies in LA on this subject will become more expansive and allow production of these devices on an industrial scale.

Another supercritical fluid application emerging in LA countries corresponds to the high-pressure treatment of lignocellulosic biomass called explosion with supercritical CO₂ (ESC). This treatment improves the subsequent heavy metal-removal step. Copper adsorption experiments were performed on waste banana peels submitted to extraction and ESC. Integrating these processes had a more pronounced effect on the vegetable structure and retained the adsorption capacity [20].

In contrast, the number of publications discussing the thermodynamics & fundamentals has decreased. From 1994-2003, 49 scientific documents (25% of the total) published by researchers from LA related to this topic. Since 2004, only 27 documents (9% of the total) were published on this topic. Documents classified as “thermodynamics & fundamentals” cover research on thermodynamic parameters and properties [21], the determination of solubility for compound mixtures [22], thermodynamic modeling and simulation [23], [24] and

phase equilibrium in supercritical conditions [25], [26].

The recent reduction in the percent of publications comprising this research topic in LA (25% at 1994-2003; 9% at 2004-2013) is justified for the following two reasons: (i) the emergence of new lines of research and (ii) the high availability of information from global scientific literature discussing such concepts, which hinders novel studies. Nevertheless, there is still much to explore in the food sector because the behavior of biological and nutraceutical substances in extraction systems is very complex.

Some research groups in LA, mostly located at Argentina, Brazil, Chile, Colombia and Mexico, are focusing their studies on emerging areas which involving supercritical fluids. For energy applications, the hydrolysis of sugar biomass and second generation ethanol production have been studied by several researchers [27-29].

In these fields, Pellegrini *et al* [30] simulated a cogeneration system for producing energy for sugarcane mills using supercritical steam (pressures up to 30 MPa and temperatures up to 600°C) and integrated biomass gasification cycles. The proposed system generated roughly three times the excess electricity relative to currently available condensation-extraction steam turbines (≈ 2 MPa and 300°C). This thermal integration system reduced the

steam consumption by 43%.

Some authors simulated integrated processes for power generation and reported increased efficiency [30], [31]. These findings mean integrating processes to increase their energetic yields tends to be an industrially useful thermo-economic alternative.

Microbiological inactivations and reactions in supercritical media that may or may not be catalyzed by enzymes have also been researched more intensely in LA over the last few years [32-35]. Numerical data indicate there were 21 scientific works ($\approx 7\%$ of the total) published in the Journals indexed by Web of Science and/or Scopus since 2004, whereas there were only 4 scientific works during 1994-2003 ($\approx 2\%$ of the total).

In the same way, the use of supercritical fluids for

analytical applications has progressed greatly over the world in recent years. In LA, papers discussing the development of an SFE method for determining pesticides in fruit and vegetables [36], enantioseparation of mitotane via supercritical fluid chromatography (SFC) [37], analysis of nitrosamines in sausages [38] and determination of hydrocarbons in petroleum products [39] were published.

Brazil ranks 11th in the world for publications on supercritical fluids. Approximately 3.1% of the worldwide publications in this field are from Brazil. Considering only Latin-American publications, the country has the highest contribution, with 59% of the total publications (Figure 1). The current research of the 5 major scientific countries in LA is shown in Table 2.

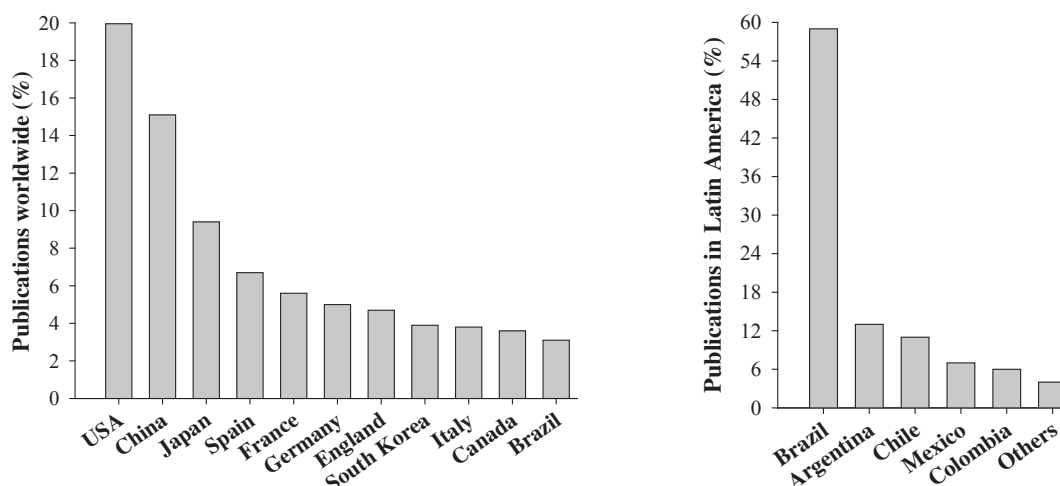


Figure 1. Contributions of the major scientific countries that have been researching supercritical fluids from 2004-2013

Table 2. Current research performed in LA countries

Raw material	Methods	Experimental determinations	Extracts/Products characterization	Theoretical studies	Ref.
Anatto (<i>Bixa orellana</i> L.)	SFE; SAS; RESS	PY; EE	SEM	-	[4]
Grape (<i>Vitis vinifera</i>)	SFE	X0	HPLC; AA; MIC	-	[40]
Nut (<i>Anacardium occidentale</i>)	SFE	OEC	TLC	MM; COM	[41]
Sage (<i>Salvia officinalis</i>)	SFF	OEC	GC-MS	PS	[42]
Mushroom (<i>Agaricus brasiliensis</i>)	SFE	X0; IE; OEC	AA; MIC; AAc	-	[43]
Boldo (<i>Peumus boldus</i> M.)	SFE	OEC	SEM	MM	[44]
Jabuticaba (<i>Myrciaria cauliflora</i>)	PLE	X0; OEC	TMA; TPC	PS; COM; SU	[45]
Guava (<i>Psidium guajava</i>)	SFE	X0; IE; OEC	TLC; GC-MS	MM	[46]
Ginger (<i>Zingiber officinale</i>)	SFE	OEC	GC-FID; AAc	-	[47]
Garlic (<i>Allium sativum</i>)	SFE	IE; OEC	Spectrophotometer	MM	[48]
Mint (<i>Mentha spicata</i> L.)	SFE	X0; IE	AAc; GC-MS	-	[49]
Buriti (<i>Mauritia flexuosa</i> M.)	SA	AK	SEM; GC-FID	MM	[50]
Banana (<i>Musa spp.</i>)	ESC; SFE	AK; AE	SEM; DSC	MM	[20]

SFE: Supercritical fluid Extraction; SAS: Supercritical CO₂ as Antisolvent; RESS: Rapid Expansion of Supercritical Solutions; PY: Precipitation Yield; EE: Encapsulation Efficiency; SEM: Scanning Electron Microscopy; X0: Global Extraction Yield; HPLC: High Performance Liquid Chromatography; AA: Antimicrobial Activity; MIC: Minimum Inhibition Concentration; OEC: Overall Extraction Curves; TLC: Thin Layer Chromatography; MM: Mathematical Modeling; COM: Cost of Manufacturing; SFF: Supercritical Fluid Fractionation; GC-MS: Gas Chromatography – Mass Spectrometer; PS: Process Simulation; IE: Isotherms of Extraction; AAc: Antioxidant Activity; PLE: Pressurized Liquid Extraction; TMA: Total Monomeric Anthocyanin Content; TPC: Total Phenolic Compounds Content; SU: Scale up; GC-FID: Gas Chromatograph – Flame Ionization Detector; SA: Supercritical Adsorption; ESC: Explosion with Supercritical CO₂; DSC: Differential Scanning Calorimetry; AK: Adsorption Kinetics; AE: Adsorption Equilibrium

3. Patent Survey

A search of patents containing the term ‘supercritical fluid*’ in the Derwent Innovations Index (Web of Science database) returned 5,632 patents by inventors around the world. However, only 2 patents were addressed from one of the 33 countries in LA. Indeed, most patents are registered in local databases, as is the case in Brazil where patents are deposited at INPI (Brazilian National Institute of Industrial Property).

The 2 patents found in Web of Science were invented in Colombia. Invention WO2012066389 [51] is a novel process for producing aqueous suspensions of calcium salt micro- and nanoparticles smaller than 10 μm using critical, subcritical and supercritical carbon dioxide. This property of the fluid increases the solubility of the calcium salt, which allows enriching nutritional, nutraceutical and pharmaceutical beverages with calcium salts.

Table 3. Summary of studies developed in Latin America from 2010-2012

Country	Study group	Article title	Year	Ref.
ARGENTINA	Analytical applications	Sorption and diffusion of compressed carbon dioxide in polycaprolactone for the development of porous scaffolds	2012	[60]
		Proton transfer from 2-naphthol to aliphatic amines in supercritical CO ₂	2011	[61]
	Energy applications	Ketalization of glycerol to solketal in supercritical acetone	2011	[62]
	Fundamental & thermodynamic studies	Fractionation of essential oils with biocidal activity using supercritical CO ₂ -experiments and modeling	2011	[63]
		Critical effects on attractive solutes in binary liquid mixtures close to their consolute point: a new experimental strategy	2011	[64]
		AVA seismic reflectivity analysis in carbon dioxide accumulations: sensitivity to CO ₂ phase and saturation	2011	[65]
		Computation of solid-fluid-fluid equilibria for binary asymmetric mixtures in wide ranges of conditions	2011	[66]
		Equation of state modeling of the phase equilibria of asymmetric CO ₂ + n-alkane binary systems using mixing rules cubic with respect to mole fraction	2010	[67]
		Near-critical and supercritical dilute solutions viewed from macroscopic and molecular-scale perspectives	2010	[68]
		Experimental cloud points for polybutadiene plus light solvent and polyethylene plus light solvent systems at high pressure	2010	[69]
		Isochoric lines and determination of phase transitions in supercritical reactors	2010	[70]
	Material and micronization applications	Precipitation and encapsulation of rosemary antioxidants by supercritical antisolvent process	2012	[71]
		Supercritical CO ₂ fractionation of rosemary ethanolic oleoresins as a method to improve carnosic acid recovery	2011	[72]
	Reactions in supercritical fluids	Grafting of styrene onto polyethylene in near critical media	2012	[73]
	Reviews and perspectives	Optimizing design in open channel	2010	[74]
BRAZIL	Analytical applications	Single laboratory validation of a SPE method for the determination of PAHs in edible oils by GC-MS	2012	[75]
		Supercritical adsorption of buriti oil (<i>Mauritia flexuosa</i> Mart.) in gamma-alumina: A methodology for the enriching of anti-oxidants	2012	[76]
		Effects of supercritical carbon dioxide on waste banana peels for heavy metal removal	2011	[20]
		SFE from <i>Bidens pilosa</i> Linne to obtain extracts rich in cytotoxic polyacetylenes with antitumor activity	2011	[77]
		Biological activities of <i>Solanum paludosum</i> Moric. extracts obtained by maceration and supercritical fluid extraction	2011	[78]
		Supercritical carbon dioxide selectivity to fractionate phenolic compounds from the dry ethanolic extract of propolis	2010	[79]
	Economic applications	Supercritical anti-solvent precipitation of carotenoid fraction from pink shrimp residue: Effect of operational conditions on encapsulation efficiency	2012	[80]
		Manufacturing cost of supercritical-extracted oils and carotenoids from amazonian plants	2010	[81]
	Energy applications	Preliminary studies on advanced power generation based on combined cycle using a single high-pressure fluidized bed boiler and consuming sugar-cane bagasse	2012	[31]
		Sustainable energy: A review of gasification technologies	2012	[82]
	Extraction applications	Radical-scavenging activity of extracts from <i>Cordia verbenacea</i> DC obtained by different methods	2011	[83]
		Supercritical extraction from vinification residues: Fatty acids, alpha-tocopherol, and phenolic compounds in the oil seeds from different varieties of grape	2012	[84]
		Supercritical extraction of linseed oil: economical viability and modeling extraction curves	2013	[85]

Table 3. (Continued)

Country	Study group	Article title	Year	Ref.
BRAZIL	Extraction applications	Radical-scavenging activity of extracts from <i>Cordia verbenacea</i> DC obtained by different methods	2011	[83]
		Supercritical extraction from vinification residues: Fatty acids, alpha-tocopherol, and phenolic compounds in the oil seeds from different varieties of grape	2012	[84]
		Supercritical extraction of linseed oil: economical viability and modeling extraction curves	2013	[85]
		Extracts from the leaves of <i>Piper piscatorium</i> (Trel. Yunc.) obtained by supercritical extraction of with CO ₂ , employing ethanol and methanol as cosolvents	2013	[86]
		Extraction from striped weakfish (<i>Cynoscion striatus</i>) wastes with pressurized CO ₂ : global yield, composition, kinetics and cost estimation	2012	[87]
		Defatting of annatto seeds using supercritical carbon dioxide as a pretreatment for the production of bixin: experimental, modeling and economic evaluation of the process	2012	[88]
		Extraction of <i>Mentha spicata</i> L. Volatile compounds: Evaluation of process parameters and extract composition	2012	[49]
		Supercritical fluid extraction from spent coffee grounds and coffee husks: Antioxidant activity and effect of operational variables on extract composition	2012	[89]
		HPLC analysis of supercritical carbon dioxide and compressed propane extracts from <i>Piper amalago</i> L. with antileishmanial activity	2012	[90]
		Extraction, fatty acid profile and antioxidant activity of sesame extract (<i>Sesamum Indicum</i> L.)	2012	[91]
		Characteristics of the extract of <i>Litopenaeus vannamei</i> shrimp obtained from the cephalothorax using pressurized CO ₂	2012	[92]
		HPLC analysis and antileishmanial activity of supercritical fluids extracts from <i>Piper amalago</i> L	2012	[93]
		Supercritical fluid extraction of hernandulcin from <i>Lippia dulcis</i> Trev	2012	[94]
		Extraction of Mucuna seed oil using supercritical carbon dioxide to increase the concentration of L-Dopa in the defatted meal	2012	[95]
		Supercritical fluid extraction of <i>Agaricus brasiliensis</i> : Antioxidant and antimicrobial activities	2012	[96]
		Supercritical fluid extraction from guava (<i>Psidium guajava</i>) leaves: global yield, composition and kinetic data	2012	[46]
		Effect of storage time and conditions on the diene valepotriates content of the extract of valeriana glechomifolia obtained by supercritical carbon dioxide	2012	[97]
		The antitumor activity of extracts from <i>Cordia verbenacea</i> DC obtained by supercritical fluid extraction	2012	[98]
		Supercritical fluid extraction of grape seed: Process scale-up, extract chemical composition and economic evaluation	2012	[99]
		Extraction of omega-3 fatty acids and astaxanthin from Brazilian redspotted shrimp waste using supercritical CO ₂ + ethanol mixtures	2012	[100]
		Modeling oil extraction from green and roasted coffee by means of supercritical CO ₂	2012	[101]
		Supercritical extraction of neolignans from <i>Piper regnelli</i> var. <i>pallenscens</i>	2012	[102]
		Supercritical extraction of phloroglucinol and benzophenone derivatives from <i>Hypericum carinatum</i> : Quantification and mathematical modeling	2011	[103]
		Supercritical fluid extraction of volatile and non-volatile compounds from <i>Schinus molle</i> L	2011	[104]
		Antifungal activity of supercritical fluid extract obtained from <i>Calophyllum brasiliense</i> Cambess	2011	[105]
		Identification of organic sulfur compounds in coal bitumen obtained by different extraction techniques using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometric detection	2011	[106]
		Supercritical fluid extracts from the Brazilian cherry (<i>Eugenia uniflora</i> L.): Relationship between the extracted compounds and the characteristic flavour intensity of the fruit	2011	[107]
		Pink shrimp (<i>P. brasiliensis</i> and <i>P. paulensis</i>) residue: Influence of extraction method on carotenoid concentration	2011	[108]
		Extraction of sunflower (<i>Heliantus annuus</i> L.) oil with supercritical CO ₂ and subcritical propane: Experimental and modeling	2011	[109]

The invention US2011237857 [52] is a process for the destruction of toxic residues via oxidation in the presence of water and oxygen developed in homogeneous supercritical condition of 374°C and 22 MPa. The proposed mobile processing unit is composed of a reactor, which includes pressurization, reaction, cooling, depressurization, and sampling zones for the destruction of toxic residues, such as

polychloride biphenyls and pyridines.

4. Cost of Manufacturing of Processes Involving Supercritical Fluids

Mostly, supercritical technology processes present technical feasibility. Nonetheless, detailed studies about

economic aspects are needed to transfer the knowledge acquired at laboratory/pilot scales to industrial scale. These studies are necessary to indicate (or not) the economic feasibility of the proposed system.

Based on the lack of detailed information, some LA studies have simulated the cost of manufacturing (COM) of extracts, mostly of SFE from vegetal raw materials. Cavalcanti *et al* [53] simulated the COM of jabuticaba extract obtained in extractors of several sizes. The lowest COM was about US\$ 10.00/kg in a system containing two 300-liter extractors.

Veggi *et al* [54] compared the COM of jabuticaba extract obtained via PLE (Pressurized Liquid Extraction) to that of conventional extraction techniques for a system with two 300 liter extractors. The COM values differed as follows: US\$ 15.53/kg for PLE, US\$ 410.21/kg for ultrasound assisted extraction and US\$ 778.42/kg for a conventional Soxhlet extraction. Likewise, some scientists simulated the COM values for extracts from Amazonian plants obtained via SFE, such as buriti, pupunha, pressed palm fiber [55], annatto [56], pomegranate [57], grape [58] and sugarcane residues [59].

Table 3. (Continued)

Country	Study group	Article title	Year	Ref.
BRAZIL	Extraction applications	Acute toxicity and anti-inflammatory effects of supercritical extracts of <i>Ilex paraguariensis</i>	2011	[110]
		Extraction of canola seed (<i>Brassica napus</i>) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide	2011	[111]
		Scale-up study of supercritical fluid extraction process for clove and sugarcane residue	2011	[59]
		Chamomile extraction with supercritical carbon dioxide: Mathematical modeling and optimization	2011	[112]
		Supercritical CO ₂ extraction of lipids and astaxanthin from Brazilian redspotted shrimp waste (<i>Farfantepenaeus paulensis</i>)	2011	[113]
		Proximate composition and extraction of carotenoids and lipids from Brazilian redspotted shrimp waste (<i>Farfantepenaeus paulensis</i>)	2011	[114]
		Extraction with supercritical fluid and comparison of chemical composition from adults and young leaves of <i>Zanthoxylum tingoassuba</i>	2011	[115]
		Bioactive extracts of orange (<i>Citrus sinensis</i> L. Osbeck) pomace obtained by SFE and low pressure techniques: Mathematical modeling and extract composition	2010	[116]
		Supercritical fluid extraction and high performance liquid chromatographic determination of benzopyrans and phloroglucinol derivative in <i>Hypericum polyanthemum</i>	2010	[117]
		Supercritical fluid extraction of alkaloids from <i>Ilex paraguariensis</i> St. Hil	2010	[118]
		Extraction of sesame seed (<i>Sesamun indicum</i> L.) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide	2010	[119]
		Supercritical fluid extraction of lycopene from tomato juice and characterization of its antioxidation activity	2010	[120]
		Recovery of gamma-oryzanol from rice bran oil byproduct using supercritical fluid extraction	2010	[121]
		Supercritical fluid extraction of peach (<i>Prunus persica</i>) almond oil: Process yield and extract composition	2010	[122]
		A study of the methods of carotenoid extraction in carrots using supercritical fluid extraction (SFE) and conventional methods	2010	[123]
		Supercritical fluid extraction from dried banana peel (<i>Musa spp.</i> , genomic group AAB): Extraction yield, mathematical modeling, economic analysis and phase equilibria	2010	[124]
		Characterization and functional properties of macela (<i>Achyrocline satureioides</i>) extracts obtained by supercritical fluid extraction using mixtures of CO ₂ plus ethanol	2010	[125]
		Extraction of the essential oil of abajeru (<i>Chrysobalanus icaco</i>) using supercritical CO ₂	2010	[126]
	Fundamental & thermodynamic studies	Thermodynamic study of enantioseparation of mitotane by supercritical fluid chromatography	2012	[37]
		High-pressure phase behaviour of the system (CO ₂ + CI Disperse Orange 30 dye)	2012	[127]
		Selectivity of supercritical carbon dioxide in the fractionation of fish oil with a lower content of EPA plus DHA	2012	[128]
		Safety study of an experimental apparatus for extraction with supercritical CO ₂	2012	[129]
		Phase equilibrium data for the ternary system (propane plus chloroform plus oryzanol)	2011	[130]
		Supercritical technology as an alternative for biotechnological xylitol purification	2011	[131]
		Phase behavior of (CO ₂ + methanol plus lauric acid) system	2011	[132]
		High-pressure experimental data of CO ₂ + mitotane and CO ₂ + ethanol plus mitotane mixtures	2011	[133]
		Thermodynamic modeling of liquid-fluid phase equilibrium in supercritical ethylene plus copolymer plus co-solvent systems using the PC-SAFT equation of state	2010	[134]
		Phase behavior of binary systems of lactones in carbon dioxide	2010	[135]

Table 3. (Continued)

Country	Study group	Article title	Year	Ref.
BRAZIL	Fundamental & thermodynamic studies	Phase equilibrium measurements and modelling of ternary system (carbon dioxide plus ethanol plus palmitic acid)	2010	[138]
		Chemical characterization and phase behavior of grape seed oil in compressed carbon dioxide and ethanol as co-solvent	2010	[26]
		High-pressure phase diagram of the drug mitotane in compressed and/or supercritical CO ₂	2010	[139]
		A first-principles simulation model for the thermo-hydraulic performance of fan supplied tube-fin heat exchangers	2010	[140]
	Material and micronization applications	Development of gas sensors coatings by polyaniline using pressurized fluid	2012	[141]
		Purification of single-wall carbon nanotubes by heat treatment and supercritical extraction	2011	[142]
		CO ₂ geological storage in saline aquifers: Parana basin caprock and reservoir chemical reactivity	2011	[143]
		Synthesis and characterization of ZnO/PET composite using supercritical carbon dioxide impregnation technology	2011	[144]
		Economic viability of SFE from peach almond, spearmint and marigold	2011	[145]
		In vitro release profiles of beta-carotene encapsulated in PHBV by means of supercritical carbon dioxide micronization technique	2011	[13]
		Impregnation of composite from polycarbonate (PC) and silica gel (Si) films with photochromic dye in supercritical fluid	2010	[146]
		Precipitation and encapsulation of beta-carotene in PHBV using carbon dioxide as anti-solvent	2010	[12]
		Gas sensors development using supercritical fluid technology to detect the ripeness of bananas	2010	[19]
	Petroleum applications	Mesophase evolution in heat-treated solid petroleum pitches	2012	[147]
		Comparison of residual oil saturation for water and supercritical CO ₂ flooding in a long core, with live oil at reservoir conditions	2011	[148]
		Methods for the determination of conjugated dienes in petroleum products: a review	2010	[149]
	Reactions in supercritical fluids	Biocomposites based on cellulose acetate and short curaua fibers treated with supercritical CO ₂	2012	[150]
		Enzymatic synthesis of galactooligosaccharides using pressurized fluids as reaction medium	2012	[34]
		Assessment of carotenoids recovery through cell rupture of <i>Sporidiobolus salmonicolor</i> CBS 2636 using compressed fluids	2012	[151]
		Effect of compressed fluids treatment on the activity of inulinase from <i>Kluyveromyces marxianus</i> NRRL Y-7571 immobilized in montmorillonite	2011	[152]
		Effect of compressed fluids treatment on the activity, stability and enzymatic reaction performance of beta-galactosidase	2011	[153]
		Optimization of laccase catalyzed degradation of reactive textile dyes in supercritical carbon dioxide medium by response surface methodology	2010	[154]
		Compressed propane as a new and fast method of pre-purification of radish (<i>Raphanus sativus</i> L.) peroxidase	2010	[155]
		Effect of treatment with compressed propane on lipases hydrolytic activity	2010	[156]
		Branched polyethylenes fractionated in supercritical propane	2010	[157]
		Lipase from <i>Rhizomucor miehei</i> as a biocatalyst in fats and oils modification	2010	[158]
		Lipase from <i>Rhizomucor miehei</i> as an industrial biocatalyst in chemical process	2010	[159]
	Reviews and perspectives	Technological aspects of beta-carotene production	2011	[160]
		Occurrence and chemical speciation analysis of organotin compounds in the environment: A review	2010	[161]
		Supercritical fluid extraction of bioactive compounds: Fundamentals, applications and economic perspectives	2010	[162]

Table 3. (Continued)

Country	Study group	Article title	Year	Ref.
CHILE	Analytical applications	A protocol for evaluating the safety of herbal preparations in a rat model: the case of a supercritical fluid extract of Saw Palmetto	2010	[163]
	Extraction applications	A polyphenol extract of tara pods (<i>Caesalpinia spinosa</i>) as a potential antioxidant in oils	2012	[164]
		Extraction of oil and minor lipids from cold-press rapeseed cake with supercritical CO ₂	2012	[165]
		Effect of boldo (<i>Peumus boldus</i> M.) pretreatment on kinetics of supercritical CO ₂ extraction of essential oil	2012	[166]
		Mass transfer and equilibrium parameters on high-pressure CO ₂ extraction of plant essential oils	2011	[167]
		Oxidative stability of oils containing olive leaf extracts obtained by pressure, supercritical and solvent-extraction	2011	[168]
		Extraction of antioxidants from several berries pressing wastes using conventional and supercritical solvents	2010	[169]
	Fundamental & thermodynamic studies	A refined equation for predicting the solubility of vegetable oils in high-pressure CO ₂	2012	[170]
		Free solute content and solute-matrix interactions affect apparent solubility and apparent solute content in supercritical CO ₂ extractions. a hypothesis paper	2012	[171]
		Supercritical CO ₂ extraction of allicin from garlic flakes: Screening and kinetic studies	2012	[48]
		Molar isopycnicity in heterogeneous binary mixtures	2012	[172]
		Optimization of a cubic equation of state and van der Waals mixing rules for modeling the phase behavior of complex mixtures	2012	[173]
		Stevia rebaudiana Bertoni, source of a high-potency natural sweetener: A comprehensive review on the biochemical, nutritional and functional aspects	2012	[174]
		Solubility of beta-carotene in ethanol- and triolein-modified CO ₂	2011	[175]
		Simulation of a supercritical carbon dioxide extraction plant with three extraction vessels	2011	[176]
		Solubility of nutraceutical carotenoid compounds in pure supercritical CO ₂ and modified with triolein or ethanol	2010	[22]
		Solubilities in supercritical carbon dioxide of (2E,6E)-3,7,11-Trimethyldodeca-2,6,10-trien-1-ol (Farnesol) and (2S)-5,7-Dihydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)chroman-4-one (Naringenin)	2010	[177]
		Data analysis, modeling and thermodynamic consistency of CO ₂ + beta-carotene high pressure mixtures	2010	[178]
	Reactions in supercritical fluids	Recent trends in biocatalysis engineering	2012	[179]
COLOMBIA	Extraction applications	Extraction of phenolic fraction from guava seeds (<i>Psidium guajava</i> L.) using supercritical carbon dioxide and co-solvents	2010	[180]
		Extraction of pesticides from soil using supercritical carbon dioxide added with methanol as co-solvent	2012	[181]
		Design and analysis of antioxidant compounds from Andes Berry fruits (<i>Rubus glaucus</i> Benth) using an enhanced-fluidity liquid extraction process with CO ₂ and ethanol	2012	[182]
		Extraction of oil from chia seeds with supercritical CO ₂	2011	[183]
		Guava (<i>Psidium guajava</i> L.) seed oil obtained with a homemade supercritical fluid extraction system using supercritical CO ₂ and co-solvent	2011	[184]
		<i>Lippia origanoides</i> chemotype differentiation based on essential oil GC-MS and principal component analysis	2011	[185]
		Integrated utilization of guava (<i>Psidium guajava</i> L.): antioxidant activity of phenolic extracts obtained from guava seeds with supercritical CO ₂ -ethanol	2011	[186]
		Extraction of phenolic fraction from guava seeds (<i>Psidium guajava</i> L.) using supercritical carbon dioxide and co-solvents	2010	[180]
		Separation of fractions from vacuum residue by supercritical extraction	2010	[187]
		Reacting flow simulations of supercritical water oxidation of PCB-contaminated transformer oil in a pilot plant reactor	2011	[188]
	Reactions in supercritical fluids	Biodiesel fuels through a continuous flow process of chicken fat supercritical transesterification	2010	[189]
		On the center of mass velocity in molecular dynamics simulations	2012	[190]

Table 3. (Continued)

Country	Study group	Article title	Year	Ref.
MEXICO	Fundamental & thermodynamic studies	Effect of a temperature gradient on ellipsometry measurements in supercritical CO ₂	2012	[191]
		Correlation and prediction of fluid-fluid equilibria of carbon dioxide-aromatics and carbon dioxide-dichlorobenzoates binary mixtures	2011	[192]
		Solubility of mesquite gum in supercritical carbon dioxide	2011	[193]
		New apparatus for solubility measurements of solids in carbon dioxide	2011	[194]
		Loci of extrema of thermodynamic response functions for the Lennard-Jones fluid	2011	[195]
	Material and micronization applications	Solubility and density measurements of palmitic acid in supercritical carbon dioxide plus alcohol mixtures	2010	[196]
		Microencapsulation of Coenzyme Q(10) in Poly(ethylene glycol) and Poly(lactic acid) with Supercritical Carbon Dioxide	2012	[197]
		Hydrothermal synthesis of monodisperse single-crystalline alpha-quartz nanospheres	2011	[198]
	Petroleum applications	Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil: A comparison between bioremoval and supercritical fluids extraction	2012	[199]
		Remediation of soils contaminated with total petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons: extraction with supercritical ethane	2010	[200]
	Reactions in supercritical fluids	Lipase-catalyzed syntheses of linear and hyperbranched polyesters using compressed fluids as solvent media	2010	[201]

5. Current Studies Performed in Latin America

This section shows the studies that are currently being developed in LA. To facilitate visualization, Table 3 is arranged by study group for each major scientific country.

6. Concluding Remarks

The application of supercritical fluids to several processes, including emerging areas, is favorable for inclusion into technological plants in LA to obtain high value materials. Research and development of practical knowledge by universities and research centers in LA contribute to implementing supercritical technologies at the industrial scale. The large biodiversity of raw materials in these countries is a key factor for these future trends.

ACKNOWLEDGMENTS

Moyses N. Moraes thanks CAPES and Giovani L. Zabot thanks FAPESP (2011/23665-2) for their Ph.D. assistantships. M. A. A. Meireles acknowledges the productivity grant (301301/2010-7) from CNPq. The authors acknowledge the financial support of CAPES, CNPq and FAPESP.

REFERENCES

- [1] J. M. del Valle, J. C. de la Fuente, D. A. Cardarelli, "Contributions to supercritical extraction of vegetable substrates in Latin America", *J Food Eng*, vol.67, no.1-2, pp.35-57, 2005.
- [2] G. Crespi, P. Zuniga, "Innovation and productivity: Evidence from six latin american countries", *World Dev*, vol.40, no.2, pp.273-290, 2012.
- [3] P. Zacchi, A. Pietsch, S. Voges, A. Ambrogi, R. Eggers, P. Jaeger, "Concepts of phase separation in supercritical processing", *Chem. Eng. Process.*, vol.45, no.9, pp.728-733, 2006.
- [4] D. T. Santos, M. A. A. Meireles, "Micronization and encapsulation of functional pigments using supercritical carbon dioxide", *J Food Process Eng*, vol.36, no.1, pp.36-49, 2013.
- [5] P. T. V. Rosa, M. A. A. Meireles, "Supercritical technology in Brazil: system investigated (1994-2003)", *J. Supercrit. Fluids*, vol.34, no.2, pp.109-117, 2005.
- [6] D. T. Santos, A. Martin, M. A. A. Meireles, M. J. Cocero, "Production of stabilized sub-micrometric particles of carotenoids using supercritical fluid extraction of emulsions", *J. Supercrit. Fluids*, vol.61, pp.167-174, 2012.
- [7] M. L. Corazza, L. Cardozo Filho, C. Dariva, "Modeling and simulation of rapid expansion of supercritical solutions", *Braz J Chem Eng*, vol.23, no.3, pp.417-425, 2006.
- [8] E. Franceschi, A. M. De Cesaro, M. Feiten, S. R. S. Ferreira, C. Dariva, M. H. Kunita, A. F. Rubira, E. C. Muniz, M. L. Corazza, J. V. Oliveira, "Precipitation of beta-carotene and PHBV and co-precipitation from SEDS technique using supercritical CO₂", *J. Supercrit. Fluids*, vol.47, no.2, pp.259-269, 2008.
- [9] E. Franceschi, M. H. Kunita, M. V. Tres, A. F. Rubira, E. C. Muniz, M. L. Corazza, C. Dariva, S. R. S. Ferreira, J. V. Oliveira, "Phase behavior and process parameters effects on the characteristics of precipitated theophylline using carbon dioxide as antisolvent", *J. Supercrit. Fluids*, vol.44, no.1, pp.8-20, 2008.
- [10] E. Franceschi, A. M. De Cesaro, S. R. S. Ferreira, J. Vladimir Oliveira, "Precipitation of β -carotene microparticles from SEDS technique using supercritical CO₂", *J Food Eng*, vol.95, no.4, pp.656-663, 2009.
- [11] E. Franceschi, A. de Cesaro, S. R. S. Ferreira, M. H. Kunita, E. C. Muniz, A. F. Rubira, J. Vladimir Oliveira, "Co-precipitation of beta-carotene and bio-polymer using

- supercritical carbon dioxide as antisolvent", *Open Chem Eng J*, vol.4, no.1, pp.11-20, 2010.
- [12] W. L. Priamo, A. M. de Cezaro, S. R. S. Ferreira, J. Vladimir Oliveira, "Precipitation and encapsulation of beta-carotene in PHBV using carbon dioxide as anti-solvent", *J. Supercrit. Fluids*, vol.54, no.1, pp.103-109, 2010.
- [13] W. L. Priamo, A. M. de Cezaro, S. C. Benetti, J. V. Oliveira, S. R. S. Ferreira, "In vitro release profiles of beta-carotene encapsulated in PHBV by means of supercritical carbon dioxide micronization technique", *J. Supercrit. Fluids*, vol.56, no.2, pp.137-143, 2011.
- [14] D. T. Santos, J. Q. Albarelli, M. M. Beppu, M. A. A. Meireles, "Stabilization of anthocyanin extract from jabuticaba skins by encapsulation using supercritical CO₂ as solvent", *Food Res Int*, vol.50, no.2, pp.617-624, 2013.
- [15] E. T. Tenorio-Neto, E. L. Silva, T. S. P. Cellet, E. P. Silva, E. Franceschi, L. C. Filho, A. F. Rubira, M. H. Kunita, "Coproduct of saffron oxide with Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in supercritical carbon dioxide", *J. Braz. Chem. Soc.*, vol.24, no.2, pp.327-335, 2013.
- [16] C. Steffens, A. Manzoli, E. Franceschi, M. L. Corazza, F. C. Corazza, J. V. Oliveira, P. S. P. Herrmann, "Low-cost sensors developed on paper by line patterning with graphite and polyaniline coating with supercritical CO₂", *Synth. Met.*, vol.159, no.21-22, pp.2329-2332, 2009.
- [17] C. Steffens, M. L. Corazza, E. Franceschi, F. Castilhos, P. S. P. Herrmann, J. V. Oliveira, "Development of gas sensors coatings by polyaniline using pressurized fluid", *Sensor Actuat B-Chem*, vol.171, pp.627-633, 2012.
- [18] J. L. Fulton, G. S. Deverman, C. R. Yonker, J. W. Grate, J. De Young, J. B. McClain, "Thin fluoropolymer films and nanoparticle coatings from the rapid expansion of supercritical carbon dioxide solutions with electrostatic collection", *Polymer*, vol.44, no.13, pp.3627-3632, 2003.
- [19] C. Steffens, E. Franceschi, F. C. Corazza, P. S. P. Herrmann, Jr., J. V. Oliveira, "Gas sensors development using supercritical fluid technology to detect the ripeness of bananas", *J Food Eng*, vol.101, no.4, pp.365-369, 2010.
- [20] J. Q. Albarelli, R. B. Rabelo, D. T. Santos, M. M. Beppu, M. A. A. Meireles, "Effects of supercritical carbon dioxide on waste banana peels for heavy metal removal", *J. Supercrit. Fluids*, vol.58, no.3, pp.343-351, 2011.
- [21] C. M. Silva, C. A. Filho, M. B. Quadri, E. A. Macedo, "Binary diffusion coefficients of alpha-pinene and beta-pinene in supercritical carbon dioxide", *J. Supercrit. Fluids*, vol.32, no.1-3, pp.167-175, 2004.
- [22] K. A. Araus, R. I. Canales, P. S. Robert, J. M. del Valle, J. C. de la Fuente, "Solubility of nutraceutical carotenoid compounds in pure supercritical CO₂ and modified with triolein or ethanol", *J. Biotechnol.*, vol.150, pp.S331-S332, 2010.
- [23] S. de Melo, R. de Melo, G. M. N. Costa, T. L. M. Alves, "Solubility of L-Dopa in supercritical carbon dioxide: prediction using a cubic equation of state", *J. Supercrit. Fluids*, vol.34, no.2, pp.231-236, 2005.
- [24] F. W. Favero, M. S. Skaf, "Solvation of purine alkaloids in supercritical CO₂ by molecular dynamics simulations", *J. Supercrit. Fluids*, vol.34, no.2, pp.237-241, 2005.
- [25] T. M. Takeuchi, P. F. Leal, R. Favareto, L. Cardozo-Filho, M. L. Corazza, P. T. V. Rosa, M. A. A. Meireles, "Study of the phase equilibrium formed inside the flash tank used at the separation step of a supercritical fluid extraction unit", *J. Supercrit. Fluids*, vol.43, no.3, pp.447-459, 2008.
- [26] I. Dalmolin, M. A. Mazutti, E. A. C. Batista, M. A. A. Meireles, J. V. Oliveira, "Chemical characterization and phase behaviour of grape seed oil in compressed carbon dioxide and ethanol as co-solvent", *J. Chem. Thermodyn.*, vol.42, no.6, pp.797-801, 2010.
- [27] T. Benazzi, S. Calgaroto, V. Astolfi, C. Dalla Rosa, J. V. Oliveira, M. A. Mazutti, "Pretreatment of sugarcane bagasse using supercritical carbon dioxide combined with ultrasound to improve the enzymatic hydrolysis", *Enzyme Microb. Technol.*, vol.52, no.4-5, pp.247-250, 2013.
- [28] S. R. M. Moreschi, J. C. Leal, M. E. M. Braga, M. A. A. Meireles, "Ginger and turmeric starches hydrolysis using subcritical water +CO₂: The effect of the SFE pre-treatment", *Braz J Chem Eng*, vol.23, no.2, pp.235-242, 2006.
- [29] J. Q. Albarelli, A. V. Ensinas, M. A. Silva, 2012, Combined first and second generation ethanol production: Analysis of supercritical hydrolysis, *Proc. 15th International Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction*,
- [30] L. F. Pellegrini, S. de Oliveira Junior, J. Carlos Burbano, "Supercritical steam cycles and biomass integrated gasification combined cycles for sugarcane mills", *Energy*, vol.36, no.1, pp.708-708, 2011.
- [31] M. L. de Souza-Santos, J. V. Chavez, "Preliminary studies on advanced power generation based on combined cycle using a single high-pressure fluidized bed boiler and consuming sugar-cane bagasse", *Fuel*, vol.95, no.1, pp.221-225, 2012.
- [32] D. Soares, L. A. Lerin, R. L. Cansian, J. V. Oliveira, M. A. Mazutti, "Inactivation of *Listeria monocytogenes* using supercritical carbon dioxide in a high-pressure variable-volume reactor", *Food Control*, vol.31, no.2, pp.514-518, 2013.
- [33] J. M. Silva, A. A. Rigo, I. A. Dalmolin, I. Debien, R. L. Cansian, J. V. Oliveira, M. A. Mazutti, "Effect of pressure, depressurization rate and pressure cycling on the inactivation of *Escherichia coli* by supercritical carbon dioxide", *Food Control*, vol.29, no.1, pp.76-81, 2013.
- [34] A. P. Manera, G. L. Zabet, J. Vladimir Oliveira, D. de Oliveira, M. A. Mazutti, S. J. Kalil, H. Treichel, F. Maugeri Filho, "Enzymatic synthesis of galactooligosaccharides using pressurised fluids as reaction medium", *Food Chem.*, vol.133, no.4, pp.1408-1413, 2012.
- [35] S. R. Comim Rosso, E. Bianchin, D. de Oliveira, J. V. Oliveira, S. R. S. Ferreira, 2012, Enzymatic synthesis of poly(ϵ -caprolactone) in supercritical carbon dioxide medium by means of a variable-volume view reactor, *Proc. 10th International Symposium on Supercritical Fluids*, San Francisco, USA.
- [36] S. R. Rissato, M. S. Galhiane, A. G. De Souza, B. M. Apon, "Development of a supercritical fluid extraction method for simultaneous determination of organophosphorus, organohalogen, organonitrogen and pyrethroids pesticides in

- fruit and vegetables and its comparison with a conventional method by GC-ECD and GC-MS", J. Braz. Chem. Soc., vol.16, no.5, pp.1038-1047, 2005.
- [37] F. Antelo, C. C. Santana, T. L. Moitinho Alves, A. G. Barreto, Jr., "Thermodynamic study of enantioseparation of mitotane by supercritical fluid chromatography", Sep. Sci. Technol., vol.47, no.4, pp.636-640, 2012.
- [38] P. J. Sanches, A. Rios, M. Valcarcel, M. I. S. Melecchi, E. B. Caramao, "Method of determination of nitrosamines in sausages by CO₂ supercritical fluid extraction (SFE) and micellar electrokinetic chromatography (MEKC)", J. Agric. Food Chem., vol.55, no.3, pp.603-607, 2007.
- [39] F. C. Albuquerque, "Determination of conjugated dienes in petroleum products by supercritical fluid chromatography and ultraviolet detection", J. Sep. Sci., vol.26, no.15-16, pp.1403-1406, 2003.
- [40] D. A. Oliveira, A. A. Salvador, A. Smania, E. F. A. Smania, M. Maraschin, S. R. S. Ferreira, "Antimicrobial activity and composition profile of grape (*Vitis vinifera*) pomace extracts obtained by supercritical fluids", J. Biotechnol., vol.164, no.3, pp.423-432, 2013.
- [41] N. Leita, G. H. C. Prado, P. C. Veggi, M. A. A. Meireles, C. G. Pereira, "*Anacardium occidentale* L. leaves extraction via SFE: Global yields, extraction kinetics, mathematical modeling and economic evaluation", J. Supercrit. Fluids, vol.78, pp.114-123, 2013.
- [42] N. Ganán, E. A. Brignole, "Supercritical carbon dioxide fractionation of *T. minuta* and *S. officinalis* essential oils: Experiments and process analysis", J. Supercrit. Fluids, vol.78, pp.12-20, 2013.
- [43] S. Mazzutti, S. R. S. Ferreira, C. A. S. Riehl, A. Smania Jr, F. A. Smania, J. Martínez, "Supercritical fluid extraction of *Agaricus brasiliensis*: Antioxidant and antimicrobial activities", J. Supercrit. Fluids, vol.70, pp.48-56, 2012.
- [44] E. Uquiche, E. Huerta, A. Sandoval, J. M. del Valle, "Effect of boldo (*Peumus boldus* M.) pretreatment on kinetics of supercritical CO₂ extraction of essential oil", J Food Eng, vol.109, no.2, pp.230-237, 2012.
- [45] D. T. Santos, P. C. Veggi, M. A. A. Meireles, "Optimization and economic evaluation of pressurized liquid extraction of phenolic compounds from jabuticaba skins", J Food Eng, vol.108, no.3, pp.444-452, 2012.
- [46] P. M. Moura, G. H. C. Prado, M. A. A. Meireles, C. G. Pereira, "Supercritical fluid extraction from guava (*Psidium guajava*) leaves: global yield, composition and kinetic data", J. Supercrit. Fluids, vol.62, pp.116-122, 2012.
- [47] M. C. Mesomo, A. D. Scheer, E. Perez, P. M. Ndiaye, M. L. Corazza, "Ginger (*Zingiber officinale* R.) extracts obtained using supercritical CO₂ and compressed propane: kinetics and antioxidant activity evaluation", J. Supercrit. Fluids, vol.71, pp.102-109, 2012.
- [48] J. M. del Valle, V. Glatzel, J. L. Martinez, "Supercritical CO₂ extraction of allicin from garlic flakes: Screening and kinetic studies", Food Res Int, vol.45, no.1, pp.216-224, 2012.
- [49] P. P. Almeida, N. Mezzomo, S. R. S. Ferreira, "Extraction of *Mentha spicata* L. volatile compounds: Evaluation of process parameters and extract composition", Food Bioprocess Tech, vol.5, no.2, pp.548-559, 2012.
- [50] M. A. E. Cunha, R. F. Neves, J. N. S. Souza, L. F. França, M. E. Araújo, G. Brunner, N. T. Machado, "Supercritical adsorption of buriti oil (*Mauritia flexuosa* Mart.) in γ -alumina: a methodology for the enriching of anti-oxidants", J. Supercrit. Fluids, vol.66, pp.181-191, 2012.
- [51] G. E. Bolanos-Barrera, I. M. Mejia-Villareal, "Preparing an aqueous suspension of particles of a calcium salt comprises adding carbon dioxide compressed to a suspension of the calcium salt in a vessel, and passing the solution compressed by a nozzle", WO2012066389-A1, Colombia, 2010.
- [52] G. E. Bolanos Barrera, V. F. Marulanda Cardona, B. G. E. Bolanos, C. V. F. Marulanda, "Toxic waste destruction comprises creating mixture of polluted environment and water, obtaining oxidizing agent, preheating, reacting in reaction unit, cooling, and removing and storing in gas stream and liquid stream", US2011237857-A1, Colombia, 2011.
- [53] R. N. Cavalcanti, P. C. Veggi, M. A. A. Meireles, "Supercritical fluid extraction with a modifier of antioxidant compounds from jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) by-products: economic viability", Procedia Food Science, vol.1, pp.1672-1678, 2011.
- [54] P. C. Veggi, D. T. Santos, M. A. A. Meireles, 2011, Anthocyanin extraction from Jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) skins by different techniques: economic evaluation, Proc. 11th International Congress on Engineering and Food,
- [55] J. M. Prado, A. R. Assis, M. R. Maróstica-Júnior, M. A. A. Meireles, "Manufacturing cost of supercritical-extracted oils and carotenoids from amazonian plants", J Food Process Eng, vol.33, no.2, pp.348-369, 2010.
- [56] C. L. C. Albuquerque, M. A. A. Meireles, "Defatting of annatto seeds using supercritical carbon dioxide as a pretreatment for the production of bixin: Experimental, modeling and economic evaluation of the process", J. Supercrit. Fluids, vol.66, pp.86-94, 2012.
- [57] R. N. Cavalcanti, H. J. J. Navarro-Díaz, D. T. Santos, M. A. Rostagno, M. A. A. Meireles, "Supercritical carbon dioxide extraction of polyphenols from pomegranate (*Punica granatum* L.) leaves: chemical composition, economic evaluation and chemometric approach", J Food Res, vol.1, pp.282-294, 2012.
- [58] J. M. Prado, I. Dalmolin, N. D. D. Carareto, R. C. Basso, A. J. A. Meirelles, J. V. Oliveira, E. A. C. Batista, M. A. A. Meireles, "Supercritical fluid extraction of grape seed: Process scale-up, extract chemical composition and economic evaluation", J Food Eng, vol.109, no.2, pp.249-257, 2012.
- [59] J. M. Prado, G. H. C. Prado, M. A. A. Meireles, "Scale-up study of supercritical fluid extraction process for clove and sugarcane residue", J. Supercrit. Fluids, vol.56, no.3, pp.231-237, 2011.
- [60] M. A. Fanovich, P. Jaeger, "Sorption and diffusion of compressed carbon dioxide in polycaprolactone for the development of porous scaffolds", Mat Sci Eng C - Mater Biol Appl, vol.32, no.4, pp.961-968, 2012.
- [61] S. Simoncelli, P. A. Hoijemberg, M. Laura Japas, P. F. Aramendia, "Proton transfer from 2-naphthol to aliphatic

- amines in supercritical CO₂", J. Phys. Chem. A, vol.115, no.50, pp.14243-14248, 2011.
- [62] D. Royon, S. Locatelli, E. E. Gonzo, "Ketalization of glycerol to solketal in supercritical acetone", J. Supercrit. Fluids, vol.58, no.1, pp.88-92, 2011.
- [63] N. Ganan, E. A. Brignole, "Fractionation of essential oils with biocidal activity using supercritical CO₂-Experiments and modeling", J. Supercrit. Fluids, vol.58, no.1, pp.58-67, 2011.
- [64] K. I. Gutkowski, R. Fernandez-Prini, P. F. Aramendia, M. Laura Japas, "Critical effects on attractive solutes in binary liquid mixtures close to their consolute point: A new experimental strategy", J. Phys. Chem. B, vol.115, no.51, pp.15303-15312, 2011.
- [65] C. L. Ravazzoli, J. L. Gomez, "AVA seismic reflectivity analysis in carbon dioxide accumulations: Sensitivity to CO₂ phase and saturation", J Appl Geophys, vol.73, no.2, pp.93-100, 2011.
- [66] S. B. Rodriguez-Reartes, M. Cismondi, M. S. Zabaloy, "Computation of solid-fluid-fluid equilibria for binary asymmetric mixtures in wide ranges of conditions", J. Supercrit. Fluids, vol.57, no.1, pp.9-24, 2011.
- [67] M. Cismondi, J. M. Mollerup, M. S. Zabaloy, "Equation of state modeling of the phase equilibria of asymmetric CO₂ + n-alkane binary systems using mixing rules cubic with respect to mole fraction", J. Supercrit. Fluids, vol.55, no.2, pp.671-681, 2010.
- [68] R. Fernandez-Prini, M. Laura Japas, E. Marceca, "Near-critical and supercritical dilute solutions viewed from macroscopic and molecular-scale perspectives", J. Supercrit. Fluids, vol.55, no.2, pp.472-478, 2010.
- [69] J. M. Milanese, G. D. B. Mabe, A. E. Ciolino, L. M. Quinzani, M. S. Zabaloy, "Experimental cloud points for polybutadiene plus light solvent and polyethylene plus light solvent systems at high pressure", J. Supercrit. Fluids, vol.55, no.1, pp.363-372, 2010.
- [70] A. Velez, S. Pereda, E. A. Brignole, "Isochoric lines and determination of phase transitions in supercritical reactors", J. Supercrit. Fluids, vol.55, no.2, pp.643-647, 2010.
- [71] A. Visentin, S. Rodriguez-Rojo, A. Navarrete, D. Maestri, M. J. Cocero, "Precipitation and encapsulation of rosemary antioxidants by supercritical antisolvent process", J Food Eng, vol.109, no.1, pp.9-15, 2012.
- [72] A. Visentin, M. Cismondi, D. Maestri, "Supercritical CO₂ fractionation of rosemary ethanolic oleoresins as a method to improve carmosic acid recovery", Innov Food Sci Emerg, vol.12, no.2, pp.142-145, 2011.
- [73] R. E. Martini, E. A. Brignole, S. E. Barbosa, "Grafting of styrene onto polyethylene in near critical media", J. Appl. Polym. Sci., vol.123, no.5, pp.2787-2799, 2012.
- [74] J. A. Pina, M. Hidalgo, D. Bragoni, Optimizing design in open channel, 2010.
- [75] R. F. Cassimiro Belo, C. M. Nunes, E. V. dos Santos, D. V. Augusti, R. Pissinatti, "Single laboratory validation of a SPE method for the determination of PAHs in edible oils by GC-MS", Analytical Methods, vol.4, no.12, pp.4068-4076, 2012.
- [76] M. A. E. Cunha, R. F. Neves, J. N. S. Souza, L. F. Franca, M. E. Araujo, G. Brunner, N. T. Machado, "Supercritical adsorption of buriti oil (*Mauritia flexuosa* Mart.) in gamma-alumina: a methodology for the enriching of anti-oxidants", J. Supercrit. Fluids, vol.66, pp.181-191, 2012.
- [77] M. R. Kwiecinski, P. Benelli, K. B. Felipe, J. F. G. Correia, C. T. Pich, S. R. S. Ferreira, R. C. Pedrosa, "SFE from *Bidens pilosa* Linne to obtain extracts rich in cytotoxic polyacetylenes with antitumor activity", J. Supercrit. Fluids, vol.56, no.3, pp.243-248, 2011.
- [78] S. Siqueira, V. d. S. Falcao-Silva, M. d. F. Agra, C. Dariva, J. P. de Siqueira-Junior, M. J. Vieira Fonseca, "Biological activities of *Solanum paludosum* moric. extracts obtained by maceration and supercritical fluid extraction", J. Supercrit. Fluids, vol.58, no.3, pp.391-397, 2011.
- [79] L. C. Paviani, C. Dariva, M. C. Marcucci, F. A. Cabral, "Supercritical carbon dioxide selectivity to fractionate phenolic compounds from the dry ethanolic extract of propolis", J Food Process Eng, vol.33, no.1, pp.15-27, 2010.
- [80] N. Mezzomo, E. de Paz, M. Maraschin, A. Martin, M. Jose Cocero, S. R. S. Ferreira, "Supercritical anti-solvent precipitation of carotenoid fraction from pink shrimp residue: Effect of operational conditions on encapsulation efficiency", J. Supercrit. Fluids, vol.66, pp.342-349, 2012.
- [81] J. M. Prado, A. R. Assis, M. R. Marostica-Junior, M. A. A. Meireles, "Manufacturing cost of supercritical-extracted oils and carotenoids from amazonian plants", J Food Process Eng, vol.33, no.2, pp.348-369, 2010.
- [82] E. G. Pereira, J. N. da Silva, J. L. de Oliveira, C. S. Machado, "Sustainable energy: A review of gasification technologies", Renew Sust Energ Rev, vol.16, no.7, pp.4753-4762, 2012.
- [83] E. M. Z. Michielin, L. P. de Lemos Wiese, E. A. Ferreira, R. C. Pedrosa, S. R. S. Ferreira, "Radical-scavenging activity of extracts from *Cordia verbenacea* DC obtained by different methods", J. Supercrit. Fluids, vol.56, no.1, pp.89-96, 2011.
- [84] F. Agostini, R. A. Bertussi, G. Agostini, A. C. A. dos Santos, M. Rossato, R. Vanderlinde, "Supercritical extraction from vinification residues: Fatty acids, alpha-tocopherol, and phenolic compounds in the oil seeds from different varieties of grape", Sci World J, vol.pp.1-9, 2012.
- [85] E. L. Galvao, J. Martinez, H. N. Maia De Oliveira, E. M. Bittencourt Dutra De Sousa, "Supercritical extraction of linseed oil: Economical viability and modeling extraction curves", Chem. Eng. Commun., vol.200, no.2, pp.205-221, 2013.
- [86] F. A. Pimentel, M. d. G. Cardoso, L. G. L. Guimaraes, F. Queiroz, L. C. A. Barbosa, A. R. Morais, D. L. Nelson, M. A. Andrade, L. M. Zaccaroni, S. M. N. P. Pimentel, "Extracts from the leaves of *Piper piscatorium* (Trel. Yunc.) obtained by supercritical extraction of with CO₂, employing ethanol and methanol as co-solvents", Ind Crop Prod, vol.43, pp.490-495, 2013.
- [87] A. C. Aguiar, J. V. Visentainer, J. Martinez, "Extraction from striped weakfish (*Cynoscion striatus*) wastes with pressurized CO₂: Global yield, composition, kinetics and cost estimation", J. Supercrit. Fluids, vol.71, pp.1-10, 2012.
- [88] C. L. C. Albuquerque, M. A. A. Meireles, "Defatting of

- annatto seeds using supercritical carbon dioxide as a pretreatment for the production of bixin: Experimental, modeling and economic evaluation of the process", *J. Supercrit. Fluids*, vol.66, pp.86-95, 2012.
- [89] K. S. Andrade, R. T. Goncalves, M. Maraschin, R. M. Ribeiro-do-Valle, J. Martinez, S. R. S. Ferreira, "Supercritical fluid extraction from spent coffee grounds and coffee husks: Antioxidant activity and effect of operational variables on extract composition", *Talanta*, vol.88, pp.544-552, 2012.
- [90] V. d. S. Carrara, L. Z. Serra, L. Cardozo-Filho, E. F. Cunha-Junior, E. C. Torres-Santos, D. A. Garcia Cortez, "HPLC Analysis of supercritical carbon dioxide and compressed propane extracts from *Piper amalago* L. with antileishmanial activity", *Molecules*, vol.17, no.1, pp.15-33, 2012.
- [91] R. H. R. Carvalho, E. L. Galvao, J. A. C. Barros, M. M. Conceicao, E. M. B. D. Sousa, "Extraction, fatty acid profile and antioxidant activity of sesame extract (*Sesamum Indicum* L.)", *Braz J Chem Eng*, vol.29, no.2, pp.409-420, 2012.
- [92] N. C. F. Correa, C. d. S. Macedo, J. d. F. C. Moraes, N. T. Machado, L. F. de Franca, "Characteristics of the extract of *Litopenaeus vannamei shrimp* obtained from the cephalothorax using pressurized CO₂", *J. Supercrit. Fluids*, vol.66, pp.176-180, 2012.
- [93] D. A. G. Cortez, V. da Silva Carrara, L. Z. Serra, L. Cardozo-Filho, E. F. Cunha-Junior, E. C. Torres-Santos, L. E. R. Cortez, "HPLC analysis and antileishmanial activity of supercritical fluids extracts from *Piper amalago* L", *Planta Med.*, vol.78, no.11, pp.1266-1266, 2012.
- [94] P. F. de Oliveira, R. A. Francisco Machado, A. Bolzan, D. Barth, "Supercritical fluid extraction of hernandulcin from *Lippia dulcis* Trev", *J. Supercrit. Fluids*, vol.63, pp.161-168, 2012.
- [95] V. A. dos Santos Garcia, V. F. Cabral, E. F. Zanoelo, C. da Silva, L. Cardozo Filho, "Extraction of mucuna seed oil using supercritical carbon dioxide to increase the concentration of L-Dopa in the defatted meal", *J. Supercrit. Fluids*, vol.69, pp.75-81, 2012.
- [96] S. Mazzutti, S. R. S. Ferreira, C. A. S. Riehl, A. Smania, Jr., F. A. Smania, J. Martinez, "Supercritical fluid extraction of *Agaricus brasiliensis*: Antioxidant and antimicrobial activities", *J. Supercrit. Fluids*, vol.70, pp.48-56, 2012.
- [97] L. G. Mueller, L. d. A. Salles, S. Sakamoto, A. C. Stein, S. T. Cargnin, E. Cassel, R. F. Vargas, S. M. Kuze Rates, G. L. von Poser, "Effect of storage time and conditions on the diene valepotriates content of the extract of *Valeriana glechomifolia* obtained by supercritical carbon dioxide", *Phytochem. Anal.*, vol.23, no.3, pp.222-227, 2012.
- [98] E. B. Parisotto, E. M. Z. Michielin, F. Biscaro, S. R. S. Ferreira, D. Wilhelm Filho, R. C. Pedrosa, "The antitumor activity of extracts from *Cordia verbenacea* DC obtained by supercritical fluid extraction", *J. Supercrit. Fluids*, vol.61, pp.101-107, 2012.
- [99] J. M. Prado, I. Dalmolin, N. D. D. Carareto, R. C. Basso, A. J. A. Meirelles, J. Vladimir Oliveira, E. A. C. Batista, M. A. A. Meireles, "Supercritical fluid extraction of grape seed: Process scale-up, extract chemical composition and economic evaluation", *J Food Eng*, vol.109, no.2, pp.249-257, 2012.
- [100] A. P. Sanchez-Camargo, M. A. A. Meireles, A. L. K. Ferreira, E. Saito, F. A. Cabral, "Extraction of omega-3 fatty acids and astaxanthin from Brazilian redspotted shrimp waste using supercritical CO₂ + ethanol mixtures", *J. Supercrit. Fluids*, vol.61, pp.71-77, 2012.
- [101] D. Sandi, J. M. A. Araujo, E. J. Montes-Montes, J. S. R. Coimbra, S. R. S. Ferreira, "Modeling oil extraction from green and roasted coffee by means of supercritical CO₂", *Int J Food Eng*, vol.8, no.1, 2012.
- [102] C. O. Terra Lemos, V. A. dos Santos Garcia, R. M. Goncalves, I. C. Ramos Leal, V. L. Dias Siqueira, L. Cardozo Filho, V. F. Cabral, "Supercritical extraction of neolignans from *Piper regnelli* var. *pallascens*", *J. Supercrit. Fluids*, vol.71, pp.64-70, 2012.
- [103] F. M. C. Barros, F. C. Silva, J. M. Nunes, R. M. F. Vargas, E. Cassel, G. L. von Poser, "Supercritical extraction of phloroglucinol and benzophenone derivatives from *Hypericum carinatum*: Quantification and mathematical modeling", *J. Sep. Sci.*, vol.34, no.21, pp.3107-3113, 2011.
- [104] M. S. T. Barroso, G. Villanueva, A. M. Lucas, G. P. Perez, R. M. F. Vargas, G. W. Brun, E. Cassel, "Supercritical fluid extraction of volatile and non-volatile compounds from *Schinus molle* L", *Braz J Chem Eng*, vol.28, no.2, pp.305-312, 2011.
- [105] R. M. Goncalves, C. O. Lemos, V. A. Garcia, E. M. Santos, L. C. Filho, V. F. Cabral, D. A. Cortez, J. S. Godoy, P. S. Mendonca, T. I. Svidzinski, "Antifungal activity of supercritical fluid extract obtained from *Calophyllum brasiliense* Cambess", *Planta Med.*, vol.77, no.12, pp.1420-1420, 2011.
- [106] M. E. Machado, F. C. Fontanive, J. V. de Oliveira, E. B. Caramao, C. A. Zini, "Identification of organic sulfur compounds in coal bitumen obtained by different extraction techniques using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometric detection", *Anal. Bioanal. Chem.*, vol.401, no.8, pp.2433-2444, 2011.
- [107] F. S. Malaman, L. A. B. Moraes, C. West, N. J. Ferreira, A. L. Oliveira, "Supercritical fluid extracts from the Brazilian cherry (*Eugenia uniflora* L.): Relationship between the extracted compounds and the characteristic flavour intensity of the fruit", *Food Chem.*, vol.124, no.1, pp.85-92, 2011.
- [108] N. Mezzomo, B. Maestri, R. L. dos Santos, M. Maraschin, S. R. S. Ferreira, "Pink shrimp (*P. brasiliensis* and *P. paulensis*) residue: Influence of extraction method on carotenoid concentration", *Talanta*, vol.85, no.3, pp.1383-1391, 2011.
- [109] G. Nimet, E. A. Da Silva, F. Palu, C. Dariva, L. d. S. Freitas, A. Medina Neto, L. Cardozo Filho, "Extraction of sunflower (*Heliantus annuus* L.) oil with supercritical CO₂ and subcritical propane: Experimental and modeling", *Chem Eng J*, vol.168, no.1, pp.262-268, 2011.
- [110] T. R. Pasquali, S. M. D. Macedo, S. S. Roman, V. Dal Pra, R. L. Cansian, A. J. Mossi, V. J. Oliveira, M. A. Mazutti, "Acute toxicity and anti inflammatory effects of supercritical extracts of *Ilex paraguariensis*", *Afr J Pharm Pharmacol*, vol.5, no.8, pp.1162-1169, 2011.
- [111] M. M. Pedersetti, F. Palu, E. A. da Silva, J. H. Rohling, L.

- Cardozo-Filho, C. Dariva, "Extraction of canola seed (*Brassica napus*) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide", *J Food Eng.*, vol.102, no.2, pp.189-196, 2011.
- [112] E. Rahimi, J. M. Prado, G. Zahedi, M. A. A. Meireles, "Chamomile extraction with supercritical carbon dioxide: Mathematical modeling and optimization", *J. Supercrit. Fluids*, vol.56, no.1, pp.80-88, 2011.
- [113] A. P. Sanchez-Camargo, H. A. Martinez-Correa, L. C. Paviani, F. A. Cabral, "Supercritical CO₂ extraction of lipids and astaxanthin from Brazilian redspotted shrimp waste (*Farfantepenaeus paulensis*)", *J. Supercrit. Fluids*, vol.56, no.2, pp.164-173, 2011.
- [114] A. P. Sanchez-Camargo, M. A. Almeida Meireles, B. L. Fontoura Lopes, F. A. Cabral, "Proximate composition and extraction of carotenoids and lipids from Brazilian redspotted shrimp waste (*Farfantepenaeus paulensis*)", *J Food Eng.*, vol.102, no.1, pp.87-93, 2011.
- [115] L. L. B. Santana, C. V. Silva, L. C. Almeida, T. A. C. Costa, E. S. Vellozo, "Extraction with supercritical fluid and comparison of chemical composition from adults and young leaves of *Zanthoxylum tingoassuiba*", *Rev Bras Farmacogn.*, vol.21, no.3, pp.564-567, 2011.
- [116] P. Benelli, C. A. S. Riehl, A. Smania, Jr., E. F. A. Smania, S. R. S. Ferreira, "Bioactive extracts of orange (*Citrus sinensis* L. Osbeck) pomace obtained by SFE and low pressure techniques: Mathematical modeling and extract composition", *J. Supercrit. Fluids*, vol.55, no.1, pp.132-141, 2010.
- [117] S. T. Cargnin, J. d. M. Nunes, J. S. Haas, L. F. Baladao, E. Cassel, R. F. Vargas, S. B. Rech, G. L. von Poser, "Supercritical fluid extraction and high performance liquid chromatographic determination of benzopyrans and phloroglucinol derivative in *Hypericum polyanthemum*", *J Chromatogr B*, vol.878, no.1, pp.83-87, 2010.
- [118] E. Cassel, R. M. Figueiro Vargas, G. W. Brun, D. E. Almeida, L. Cogoi, G. Ferraro, R. Filip, "Supercritical fluid extraction of alkaloids from *Ilex paraguariensis* St. Hil", *J Food Eng.*, vol.100, no.4, pp.656-661, 2010.
- [119] M. P. Corso, M. R. Fagundes-Klen, E. A. Silva, L. Cardozo Filho, J. N. Santos, L. S. Freitas, C. Dariva, "Extraction of sesame seed (*Sesamun indicum* L.) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide", *J. Supercrit. Fluids*, vol.52, no.1, pp.56-61, 2010.
- [120] J. A. Egydio, A. M. Moraes, P. T. V. Rosa, "Supercritical fluid extraction of lycopene from tomato juice and characterization of its antioxidation activity", *J. Supercrit. Fluids*, vol.54, no.2, pp.159-164, 2010.
- [121] S. P. Jesus, R. Grimaldi, H. Hense, "Recovery of gamma-oryzanol from rice bran oil byproduct using supercritical fluid extraction", *J. Supercrit. Fluids*, vol.55, no.1, pp.149-155, 2010.
- [122] N. Mezzomo, B. R. Mileo, M. T. Friedrich, J. Martinez, S. R. S. Ferreira, "Supercritical fluid extraction of peach (*Prunus persica*) almond oil: Process yield and extract composition", *Bioresour. Technol.*, vol.101, no.14, pp.5622-5632, 2010.
- [123] E. W. Nascimento da Fonseca Contado, L. d. S. Patto, D. A. Rocha, C. M. Patto de Abreu, A. D. Correa, C. D. dos Santos, "A study of the methods of carotenoid extraction in carrots using supercritical fluid extraction (SFE) and conventional methods", *Cienc Agrotec.*, vol.34, pp.1617-1623, 2010.
- [124] S. R. Rosso Comim, K. Madella, J. V. Oliveira, S. R. S. Ferreira, "Supercritical fluid extraction from dried banana peel (*Musa spp.*, genomic group AAB): Extraction yield, mathematical modeling, economical analysis and phase equilibria", *J. Supercrit. Fluids*, vol.54, no.1, pp.30-37, 2010.
- [125] T. M. Takeuchi, M. L. Rubano, M. A. A. Meireles, "Characterization and functional properties of macela (*Achyrocline satureioides*) extracts obtained by supercritical fluid extraction using mixtures of CO₂ plus ethanol", *Food Bioprocess Tech.*, vol.3, no.6, pp.804-812, 2010.
- [126] C. E. Vargas, M. F. Mendes, D. A. Azevedo, F. L. P. Pessoa, A. C. Uller, "Extraction of the essential oil of abajeru (*Chrysobalanus icaco*) using supercritical CO₂", *J. Supercrit. Fluids*, vol.54, no.2, pp.171-177, 2010.
- [127] J. C. dos Santos, H. R. Mazzer, G. D. Machado, J. Andreus, V. F. Cabral, M. S. Zabaloy, L. Cardozo-Filho, "High-pressure phase behaviour of the system (CO₂ + CI Disperse Orange 30 dye)", *J. Chem. Thermodyn.*, vol.48, pp.284-290, 2012.
- [128] B. L. F. Lopes, A. P. Sanchez-Camargo, A. L. K. Ferreira, R. Grimaldi, L. C. Paviani, F. A. Cabral, "Selectivity of supercritical carbon dioxide in the fractionation of fish oil with a lower content of EPA plus DHA", *J. Supercrit. Fluids*, vol.61, pp.78-85, 2012.
- [129] V. B. Soares, G. L. V. Coelho, "Safety study of an experimental apparatus for extraction with supercritical CO₂", *Braz J Chem Eng.*, vol.29, no.3, pp.677-682, 2012.
- [130] F. V. Correa, S. R. R. Comim, A. M. de Cesaro, A. A. Rigo, M. A. Mazutti, H. Hense, J. V. Oliveira, "Phase equilibrium data for the ternary system (propane plus chloroform plus oryzanol)", *J. Chem. Thermodyn.*, vol.43, no.1, pp.34-38, 2011.
- [131] D. T. dos Santos, A. F. Sotelo, B. F. Sarrouh, L. M. Salaue, N. R. Palacios, S. S. Silva, "Supercritical technology as an alternative for biotechnological xylitol purification", *Semin-Cienc Agrar.*, vol.32, no.2, pp.621-632, 2011.
- [132] F. M. Ferreira, L. P. Ramos, P. M. Ndiaye, M. L. Corazza, "Phase behavior of (CO₂ + methanol plus lauric acid) system", *J. Chem. Thermodyn.*, vol.43, no.7, pp.1074-1082, 2011.
- [133] W. M. Giufrida, S. B. Rodriguez-Reartes, C. G. Alonso, M. S. Zabaloy, V. F. Cabral, F. W. Tavares, L. Cardozo-Filho, "High-pressure experimental data of CO₂ + Mitotane and CO₂ + Ethanol plus Mitotane mixtures", *J. Chem. Eng. Data*, vol.56, no.12, pp.4333-4341, 2011.
- [134] P. F. Arce, M. Aznar, "Thermodynamic modeling of liquid-fluid phase equilibrium in supercritical ethylene plus copolymer plus co-solvent systems using the PC-SAFT equation of state", *J. Supercrit. Fluids*, vol.52, no.1, pp.18-29, 2010.
- [135] J. P. Bender, M. Feitein, E. Franceschi, M. L. Corazza, J. V. Oliveira, "Phase behaviour of binary systems of lactones in carbon dioxide", *J. Chem. Thermodyn.*, vol.42, no.1, pp.48-53, 2010.
- [136] J. P. Bender, M. Feitein, M. A. Mazutti, E. Franceschi, M. L. Corazza, J. V. Oliveira, "Phase behaviour of the ternary

- system {poly(epsilon-caprolactone) plus carbon dioxide plus dichloromethane}", J. Chem. Thermodyn., vol.42, no.2, pp.229-233, 2010.
- [137] R. M. Charin, M. L. Corazza, P. M. Ndiaye, M. A. Mazutti, J. Vladimir Oliveira, "Phase equilibrium data and thermodynamic modeling of the system propane plus NMP plus methanol at high pressures", J. Supercrit. Fluids, vol.55, no.2, pp.662-670, 2010.
- [138] S. R. R. Comim, E. Franceschi, G. R. Borges, M. L. Corazza, J. V. Oliveira, S. R. S. Ferreira, "Phase equilibrium measurements and modelling of ternary system (carbon dioxide plus ethanol plus palmitic acid)", J. Chem. Thermodyn., vol.42, no.3, pp.348-354, 2010.
- [139] R. Favareto, J. R. D. Pereira, C. C. Santana, E. H. Madureira, V. F. Cabral, F. W. Tavares, L. Cardozo-Filho, "High-pressure phase diagram of the drug mitotane in compressed and/or supercritical CO₂", J. Chem. Thermodyn., vol.42, no.2, pp.286-290, 2010.
- [140] M. Waltrich, C. J. L. Hermes, J. M. Goncalves, C. Melo, "A first-principles simulation model for the thermo-hydraulic performance of fan supplied tube-fin heat exchangers", Appl Therm Eng, vol.30, no.14-15, pp.2011-2018, 2010.
- [141] C. Steffens, M. L. Corazza, E. Franceschi, F. Castilhos, P. S. P. Herrmann, Jr., J. Vladimir Oliveira, "Development of gas sensors coatings by polyaniline using pressurized fluid", Sensor Actuat B-Chem, vol.171, pp.627-633, 2012.
- [142] M. Bertoncini, L. A. Ferreira Coelho, I. O. Maciel, S. H. Pezzin, "Purification of single-wall carbon nanotubes by heat treatment and supercritical extraction", Mater Res-Ibero-Am J, vol.14, no.3, pp.380-383, 2011.
- [143] V. Lima, S. Einloft, J. M. Ketzer, M. Jullien, O. Bildstein, J.-C. Petronin, "CO₂ Geological storage in saline aquifers: Parana basin caprock and reservoir chemical reactivity", Energy Procedia, vol.4, pp.5377-5384, 2011.
- [144] M. R. Mauricio, F. C. G. Manso, M. H. Kunita, D. S. Velasco, A. C. Bento, E. C. Muniz, G. M. de Carvalho, A. F. Rubira, "Synthesis and characterization of ZnO/PET composite using supercritical carbon dioxide impregnation technology", Compos Part A-Appl S, vol.42, no.7, pp.757-761, 2011.
- [145] N. Mezzomo, J. Martinez, S. R. S. Ferreira, "Economical viability of SFE from peach almond, spearmint and marigold", J Food Eng, vol.103, no.4, pp.473-479, 2011.
- [146] F. d. A. Fin de Lima, O. A. Andreo dos Santos, N. Pinheiro, "Impregnation of composite from polycarbonate (PC) and silica gel (Si) films with photochromic dye in supercritical fluid", Acta Sci-Technol, vol.32, no.1, pp.69-74, 2010.
- [147] A. L. dos Santos Lima, K. d. S. C. Lima, T. C. C. Franca, M. I. B. Tavares, R. A. da Silva San-Gil, M. N. Eberlin, A. C. Pinto, "Mesophase evolution in heat-treated solid petroleum pitches", J. Braz. Chem. Soc., vol.23, no.7, pp.1355-1371, 2012.
- [148] R. Z. Moreno, R. G. Santos, C. Okabe, D. J. Schiozer, O. V. Trevisan, E. Bonet, S. Iatchuk, "Comparison of residual oil saturation for water and supercritical CO₂ flooding in a long core, with live oil at reservoir conditions", J Porous Media, vol.14, no.8, pp.699-708, 2011.
- [149] D. F. de Andrade, D. R. Fernandes, J. L. Miranda, "Methods for the determination of conjugated dienes in petroleum products: A review", Fuel, vol.89, no.8, pp.1796-1805, 2010.
- [150] M. C. Gutierrez, P. d. T. V. e. Rosa, M.-A. De Paoli, M. I. Felisberti, "Biocomposites based on cellulose acetate and short curaua fibers treated with supercritical CO₂", Polimeros, vol.22, no.3, pp.295-302, 2012.
- [151] L. Monks, L. Tiggemann, M. A. Mazuti, V. J. Oliveira, E. Valduga, "Assessment of carotenoids recovery through cell rupture of *Sporidiobolus salmonicolor* CBS 2636 using compressed fluids", Food Bioprocess Tech, vol.5, no.6, pp.2353-2359, 2012.
- [152] G. d. O. Kuhn, C. Coghetto, H. Treichel, D. de Oliveira, J. Vladimir Oliveira, "Effect of compressed fluids treatment on the activity of inulinase from *Kluyveromyces marxianus* NRRL Y-7571 immobilized in montmorillonite", Process Biochem, vol.46, no.12, pp.2286-2290, 2011.
- [153] A. P. Manera, G. Kuhn, A. Polloni, M. Marangoni, G. Zabot, S. J. Kalil, D. de Oliveira, H. Treichel, J. Vladimir Oliveira, M. A. Mazutti, F. Maugeri, "Effect of compressed fluids treatment on the activity, stability and enzymatic reaction performance of beta-galactosidase", Food Chem., vol.125, no.4, pp.1235-1240, 2011.
- [154] R. O. Cristovao, P. F. F. Amaral, A. P. M. Tavares, M. A. Z. Coelho, M. C. Cammarota, J. M. Loureiro, R. A. R. Boaventura, E. A. Macedo, F. L. P. Pessoa, "Optimization of laccase catalyzed degradation of reactive textile dyes in supercritical carbon dioxide medium by response surface methodology", React Kinet Mechan Catal, vol.99, no.2, pp.311-323, 2010.
- [155] A. T. Fricks, C. Dariva, H. M. Alvarez, A. F. Santos, M. Fortuny, M. L. Barreto Queiroz, O. A. C. Antunes, "Compressed propane as a new and fast method of pre-purification of radish (*Raphanus sativus* L.) peroxidase", J. Supercrit. Fluids, vol.54, no.2, pp.153-158, 2010.
- [156] L. P. Gomes Franken, N. S. Marcon, H. Treichel, D. Oliveira, D. M. G. Freire, C. Dariva, J. Destain, J. V. Oliveira, "Effect of treatment with compressed propane on lipases hydrolytic activity", Food Bioprocess Tech, vol.3, no.4, pp.511-520, 2010.
- [157] F. Pelascini, S. Plentz-Meneghetti, P. J. Lutz, V. Krukonis, K. Williams, "Branched polyethylenes fractionated in supercritical propane", Macromol. Res., vol.18, no.5, pp.449-457, 2010.
- [158] R. C. Rodrigues, R. Fernandez-Lafuente, "Lipase from *Rhizomucor miehei* as a biocatalyst in fats and oils modification", J Mol Catal B-Enzym, vol.66, no.1-2, pp.15-32, 2010.
- [159] R. C. Rodrigues, R. Fernandez-Lafuente, "Lipase from *Rhizomucor miehei* as an industrial biocatalyst in chemical process", J Mol Catal B-Enzym, vol.64, no.1-2, pp.1-22, 2010.
- [160] B. D. Ribeiro, D. W. Barreto, M. A. Zarur Coelho, "Technological aspects of beta-carotene production", Food Bioprocess Tech, vol.4, no.5, pp.693-701, 2011.
- [161] R. d. C. Oliveira, R. E. Santelli, "Occurrence and chemical speciation analysis of organotin compounds in the environment: A review", Talanta, vol.82, no.1, pp.9-24, 2010.

- [162] C. G. Pereira, M. A. A. Meireles, "Supercritical fluid extraction of bioactive compounds: Fundamentals, applications and economic perspectives", *Food Bioprocess Tech*, vol.3, no.3, pp.340-372, 2010.
- [163] M. Eugenia Letelier, P. Aracena-Parks, L. Peredo-Silva, "A protocol for evaluating the safety of herbal preparations in a rat model: the case of a supercritical fluid extract of *Saw Palmetto*", *Bol Latinoam Caribe*, vol.9, no.1, pp.69-79, 2010.
- [164] N. Romero, A. Fernandez, P. Robert, "A polyphenol extract of tara pods (*Caesalpinia spinosa*) as a potential antioxidant in oils", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol.114, no.8, pp.951-957, 2012.
- [165] E. Uquiche, V. Romero, J. Ortiz, J. M. del Valle, "Extraction of oil and minor lipids from cold-press rapeseed cake with supercritical CO₂", *Braz J Chem Eng*, vol.29, no.3, pp.585-597, 2012.
- [166] E. Uquiche, E. Huerta, A. Sandoval, J. Manuel del Valle, "Effect of boldo (*Peumus boldus* M.) pretreatment on kinetics of supercritical CO₂ extraction of essential oil", *J Food Eng*, vol.109, no.2, pp.230-237, 2012.
- [167] J. M. Valle, J. C. Fuente, E. Uquiche, C. Zetzl, G. Brunner, Mass transfer and equilibrium parameters on high-pressure CO₂ extraction of plant essential oils, in *Food Engineering Interfaces*, J. M. Aguilera, R. Simpson, J. Welte-Chanes, D. Bermudez-Aguirre, G. Barbosa-Canovas. Springer New York, 2011.
- [168] P. Jimenez, L. Masson, A. Barriga, J. Chavez, P. Robert, "Oxidative stability of oils containing olive leaf extracts obtained by pressure, supercritical and solvent-extraction", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol.113, no.4, pp.497-505, 2011.
- [169] L. E. Laroze, B. Diaz-Reinoso, A. Moure, M. Elvira Zuniga, H. Dominguez, "Extraction of antioxidants from several berries pressing wastes using conventional and supercritical solvents", *Eur. Food Res. Technol.*, vol.231, no.5, pp.669-677, 2010.
- [170] J. M. del Valle, J. C. de la Fuente, E. Uquiche, "A refined equation for predicting the solubility of vegetable oils in high-pressure CO₂", *J. Supercrit. Fluids*, vol.67, pp.60-70, 2012.
- [171] J. M. del Valle, F. A. Urrego, "Free solute content and solute-matrix interactions affect apparent solubility and apparent solute content in supercritical CO₂ extractions. A hypothesis paper", *J. Supercrit. Fluids*, vol.66, pp.157-175, 2012.
- [172] M. Jose Tardon, J. Matias Garrido, H. Quinteros-Lama, A. Mejia, H. Segura, "Molar isopycnicity in heterogeneous binary mixtures", *Fluid Phase Equilib.*, vol.336, pp.84-97, 2012.
- [173] J. A. Lazzus, "Optimization of a cubic equation of state and van der Waals mixing rules for modeling the phase behavior of complex mixtures", *Rev Mex Fis*, vol.58, no.6, pp.510-514, 2012.
- [174] R. Lemus-Mondaca, A. Vega-Galvez, L. Zura-Bravo, K. Ah-Hen, "*Stevia rebaudiana* Bertoni, source of a high-potency natural sweetener: A comprehensive review on the biochemical, nutritional and functional aspects", *Food Chem.*, vol.132, no.3, pp.1121-1132, 2012.
- [175] K. A. Araus, R. I. Canales, J. M. del Valle, J. C. de la Fuente, "Solubility of beta-carotene in ethanol- and triolein-modified CO₂", *J. Chem. Thermodyn.*, vol.43, no.12, pp.1991-2001, 2011.
- [176] G. A. Nunez, C. A. Gelmi, J. M. del Valle, "Simulation of a supercritical carbon dioxide extraction plant with three extraction vessels", *Comput. Chem. Eng.*, vol.35, no.12, pp.2687-2695, 2011.
- [177] G. A. Nunez, J. M. del Valle, J. C. de la Fuente, "Solubilities in supercritical carbon dioxide of (2E,6E)-3,7,11-Trimethyldodeca-2,6,10-trien-1-ol (Farnesol) and (2S)-5,7-Dihydroxy-2-(4-hydroxyphenyl)chroman-4-one (Naringenin)", *J. Chem. Eng. Data*, vol.55, no.9, pp.3863-3868, 2010.
- [178] J. O. Valderrama, P. A. Robles, A. Reategui, "Data analysis, modeling and thermodynamic consistency of CO₂ + beta-carotene high pressure mixtures", *J. Supercrit. Fluids*, vol.55, no.2, pp.609-615, 2010.
- [179] A. Illanes, A. Cauerhff, L. Wilson, G. R. Castro, "Recent trends in biocatalysis engineering", *Bioresour. Technol.*, vol.115, pp.48-57, 2012.
- [180] H. I. Castro-Vargas, L. I. Rodriguez-Varela, S. R. S. Ferreira, F. Parada-Alfonso, "Extraction of phenolic fraction from guava seeds (*Psidium guajava* L.) using supercritical carbon dioxide and co-solvents", *J. Supercrit. Fluids*, vol.51, no.3, pp.319-324, 2010.
- [181] J. R. Forero-Mendieta, H. I. Castro-Vargas, F. Parada-Alfonso, J. A. Guerrero-Dallos, "Extraction of pesticides from soil using supercritical carbon dioxide added with methanol as co-solvent", *J. Supercrit. Fluids*, vol.68, pp.64-70, 2012.
- [182] I. X. Ceron, J. C. Higueta, C. A. Cardona, "Design and analysis of antioxidant compounds from Andes Berry fruits (*Rubus glaucus* Benth) using an enhanced-fluidity liquid extraction process with CO₂ and ethanol", *J. Supercrit. Fluids*, vol.62, pp.96-101, 2012.
- [183] J. A. Rocha Uribe, J. I. Novelo Perez, H. Castillo Kauil, G. Rosado Rubio, C. Guillermo Alcocer, "Extraction of oil from chia seeds with supercritical CO₂", *J. Supercrit. Fluids*, vol.56, no.2, pp.174-178, 2011.
- [184] H. I. Castro-Vargas, L. I. Rodriguez-Varela, F. Parada-Alfonso, "Guava (*Psidium guajava* L.) seed oil obtained with a homemade supercritical fluid extraction system using supercritical CO₂ and co-solvent", *J. Supercrit. Fluids*, vol.56, no.3, pp.238-242, 2011.
- [185] E. E. Stashenko, J. R. Martinez, C. A. Ruiz, G. Arias, C. Duran, W. Salgar, M. Cala, "*Lippia origanoides* chemotype differentiation based on essential oil GC-MS and principal component analysis", *J. Sep. Sci.*, vol.33, no.1, pp.93-103, 2010.
- [186] M. A. Hernandez-Acosta, H. I. Castro-Vargas, F. Parada-Alfonso, "Integrated utilization of guava (*Psidium guajava* L.): Antioxidant activity of phenolic extracts obtained from guava seeds with supercritical CO₂-Ethanol", *J. Braz. Chem. Soc.*, vol.22, no.12, pp.2383-2390, 2011.
- [187] M. J. Parra, A. Y. Leon, L. J. Hoyos, "Separation of fractions from vacuum residue by supercritical extraction", *Cienc Tecnol Fut*, vol.4, no.2, pp.83-90, 2010.

- [188] V. Marulanda, "Reacting flow simulations of supercritical water oxidation of PCB-contaminated transformer oil in a pilot plant reactor", *Braz J Chem Eng*, vol.28, no.2, pp.285-294, 2011.
- [189] V. F. Marulanda, G. Anitescu, L. L. Tavlarides, "Biodiesel fuels through a continuous flow process of chicken fat supercritical transesterification", *Energ Fuel*, vol.24, pp.253-260, 2010.
- [190] G. A. Mendez-Maldonado, M. Gonzalez-Melchor, J. Alejandro, G. A. Chapela, "On the centre of mass velocity in molecular dynamics simulations", *Rev Mex Fis*, vol.58, no.1, pp.55-60, 2012.
- [191] A. Mendoza-Galvan, C. Trejo-Cruz, O. Solis-Canto, G. Luna-Barcenas, "Effect of a temperature gradient on ellipsometry measurements in supercritical CO₂", *J. Supercrit. Fluids*, vol.64, pp.25-31, 2012.
- [192] A. M. Catano-Barrera, F. L. Figueira, C. Olivera-Fuentes, C. M. Colina, "Correlation and prediction of fluid-fluid equilibria of carbon dioxide-aromatics and carbon dioxide-dichlorobenzoates binary mixtures", *Fluid Phase Equilib.*, vol.311, pp.45-53, 2011.
- [193] J. Cruz-Olivares, C. H. Ortiz-Estrada, C. Perez-Alonso, M. C. Chaparro-Mercado, C. Barrera-Diaz, "Solubility of mesquite gum in supercritical carbon dioxide", *J. Chem. Eng. Data*, vol.56, no.5, pp.2449-2452, 2011.
- [194] O. Elizalde-Solis, L. A. Galicia-Luna, "New apparatus for solubility measurements of solids in carbon dioxide", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.50, no.1, pp.207-212, 2011.
- [195] P. Tellez-Arredondo, M. Medeiros, M. M. Pineiro, C. A. Cerdeirina, "Loci of extrema of thermodynamic response functions for the Lennard-Jones fluid", *Mol. Phys.*, vol.109, no.20, pp.2443-2449, 2011.
- [196] L. Brandt, O. Elizalde-Solis, L. A. Galicia-Luna, J. Gmehling, "Solubility and density measurements of palmitic acid in supercritical carbon dioxide plus alcohol mixtures", *Fluid Phase Equilib.*, vol.289, no.1, pp.72-79, 2010.
- [197] M. del Socorro Vergara-Mendoza, C.-H. Ortiz-Estrada, J. Gonzalez-Martinez, J.-A. Quezada-Gallo, "Microencapsulation of coenzyme Q(10) in poly(ethylene glycol) and poly(lactic acid) with supercritical carbon dioxide", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.51, no.17, pp.5840-5846, 2012.
- [198] X. Jiang, Y.-B. Jiang, C. J. Brinker, "Hydrothermal synthesis of monodisperse single-crystalline alpha-quartz nanospheres", *Chem Commun*, vol.47, no.26, pp.7524-7526, 2011.
- [199] M. A. Amezcua-Allieri, M. A. Avila-Chavez, A. Trejo, J. Melendez-Estrada, "Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil: A comparison between bioremoval and supercritical fluids extraction", *Chemosphere*, vol.86, no.10, pp.985-993, 2012.
- [200] M. Antonio Avila-Chavez, A. Trejo, "Remediation of soils contaminated with total petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons: Extraction with supercritical ethane", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.49, no.7, pp.3342-3348, 2010.
- [201] A. Lopez-Luna, J. L. Gallegos, M. Gimeno, E. Vivaldo-Lima, E. Barzana, "Lipase-catalyzed syntheses of linear and hyperbranched polyesters using compressed fluids as solvent media", *J Mol Catal B-Enzym*, vol.67, no.1-2, pp.143-149, 2010.

- CAPÍTULO 3-

OBTAINING ANTIOXIDANTS FROM BOTANIC MATRICES APPLYING NOVEL EXTRACTION TECHNIQUES

Para o sucesso da investigação do processo pseudocontínuo foi necessária uma escolha adequada de quais matérias-primas seriam utilizadas nas diferentes fases da pesquisa e o porquê de escolhê-las. Com o intuito de facilitar nessa busca e entender a limitação dos processos surgiu este artigo de revisão. E ao entender os processos e suas limitações, o conhecimento adquirido propiciou também melhorias no design da unidade de extração SFE-2×1L. E, nesse ponto, o conhecimento adquirido instigou a utilização da integração de processos, como uma alternativa para o uso integral da matéria-prima utilizada.

Artigo publicado no periódico: Food and Public Health v. 3, n°. 4, p. 195-214, 2013.

Obtaining Antioxidants from Botanic Matrices Applying Novel Extraction Techniques

Moyses N. Moraes, Giovani L. Zabet, Juliana M. Prado, M. Angela A. Meireles*

School of Food Engineering, University of Campinas, UNICAMP, R. Monteiro Lobato, 80, CEP: 13083-862, Campinas, SP/Brazil

Abstract Botanic matrices are abundant sources of antioxidants which have the capacity to avoid the lipid oxidation of food and present remarkable health benefits. The natural antioxidants might be obtained applying many extraction techniques. Satisfactory results of obtaining extracts with antioxidant properties and high yields using modern extraction techniques are shown by recent studies. The selection of the suitable technique depends on the desired class of substances to be extracted. In this overview, the advances reached in scientific researches involving natural antioxidants are presented. The advantages and potential applications of four novel extraction techniques: Supercritical Fluid Extraction, Pressurized Liquid Extraction, Microwave Assisted Extraction and Ultrasound Assisted Extraction are discussed, considering the characteristics of the target compounds. These techniques reduce the solvent consumption and abridge the extraction time. Consequently, the process productivity is increased.

Keywords Antioxidants, Bioactive Compounds, Flavonoids, Phenols, Phytochemicals, Pressurized Liquid Extraction, Supercritical Fluids

1. Introduction

The interest in the prevention of chronic diseases, such as cancer, has led to modifications in the nutritional composition of foods in the last years. These modified foods are classified as functional foods because they contain, besides the basic nutrition, components that provide health benefits[1]. The continued ingestion of food supplemented with antioxidant substances cause inhibitory effects on the proliferation of carcinogenic cells in human beings[2-4]. These effects appear because the antioxidant substances are able to perform some functions, as free radical scavenging, peroxide decomposition, suppression of singlet oxygen, enzymatic inhibition[1] and increasing the levels of endogenous defences[5].

In general, there are two categories of antioxidants: natural and synthetic. The natural antioxidants comprise a wide variety of substances found in the nature, such as polyphenols (flavonoids and phenolic acids), terpenoids and vitamins E and C. The phenolic compounds present high antioxidant capacity in biologic and food systems, especially the flavonoids group[6].

The identification of the chemical composition of extracts from several botanic matrices that present agents with potential antioxidant properties has been the focus of

many studies in food and health fields. Some antioxidants are thermolabile, sensitive to light and they interact with polar and nonpolar solvents by different mechanisms. These characteristics can change the extraction yield and the quality of the extract recovered. The objective of this overview is to report the advantages associated with some modern extraction techniques for obtaining natural antioxidants. The extraction technique more suitable for the extraction of a given target group is indicated.

2. Natural Antioxidants and Their Health Benefits

In this section, the beneficial health effects exercised by phytochemical compounds with antioxidant properties are briefly gathered. Epidemiologic studies showing experimental evidences of the relationship between better health and diets rich in food containing these phytochemicals are referenced. Emphasis is given to recent studies which show the current results of ingesting natural antioxidants as polyphenols, terpenoids and vitamin E.

2.1. Polyphenols

Polyphenols are defined as substances which contain an aromatic ring attached to one or more hydroxyls, including their functional derivatives[7]. A wide variety of phenolic derivatives with antioxidant capacity is found in botanic matrices, including simple phenols, benzoic and cinnamic acids derivatives and flavonoids.

* Corresponding author:

meireles@fea.unicamp.br (M. Angela A. Meireles)

Published online at <http://journal.sapub.org/fph>

Copyright © 2013 Scientific & Academic Publishing. All Rights Reserved

2.1.1. Flavonoids

Flavonoids are secondary metabolites of low molecular mass produced by plants, which belong to the class of phenolic compounds and present high antioxidant activity[7]. They act as antioxidants because they have many active sites to scavenge free radicals[8]. The flavonoids are divided into groups according to their chemical structures, as flavones and isoflavones, flavanones, flavonols, flavanols and anthocyanins (Table 1).

Living organisms have an oxidation-reduction system necessary to keep the level of generated free radicals constant. The formation of free radicals in higher levels than the ideal induces cellular oxidative stress that leads to lipid peroxidation of the cellular membrane, which can cause degenerative diseases and aging[9]. Therefore, scientific investigations search for solutions to avoid the cellular oxidation by the supplementation of antioxidant compounds in food. There are evidence that flavanols, flavanones and anthocyanidins have beneficial effects to the memory, perception and neurodegeneration[10].

Hemodialysis patients face an elevated risk of cancer, ascribed in part to increased oxidative stress. Anthocyanins, present at high amounts in red fruits, show a good efficacy on the reduction of the oxidative damage in these individuals through the decrease on the risks of DNA oxidation and on the lipid and protein peroxidation[11].

Saponarin, an antioxidant belonging to the flavones group and that was recently found in barley leaves, inhibited the malonaldehyde formation. In a normal reaction, malonaldehyde is formed from oxidized lipids on the skin surface by ultraviolet irradiation[12].

Naringin, a dietetic flavanone, is an effective antioxidant for the prevention of oxidative stress and for the protection against liver carcinogenesis in rats[13]. In human beings, phenolic extracts obtained from apple and grape containing flavonoids showed potential protection of lung cells exposed to the oxidative stress[14].

Proanthocyanidins extracted from blueberry (*Vaccinium angustifolium*) are able to reduce the cognitive function loss by the protection against the deficient Ca^{2+} recovery and moderate oxidative / inflammatory stress signalling[15]. Flavonoids extracted from fennel (*Foeniculum vulgare*) present antitumoral effect by modulating the lipid peroxidation[16]. Flavonoids extracted from carob (*Ceratonia siliqua*), mostly the miricetin, caused biochemical changes in rats physiologic system, suggesting protection of liver and renal cells by the capacity of free radicals scavenging[17].

Flavanols extracted from lychee (*Litchi chinensis*) were supplemented on the diet of 20 healthy male long-distance runners. The decrease of the cellular oxidative stress and the reduction of the tissue damage caused by high-intensity exercise training were observed[18].

2.1.2. Non-flavonoids

The non-flavonoids compounds are phenolic acids which present a functional carboxyl group, divided into benzoic and cinnamic acids derivatives[7]. Hydroxycinnamic acids

are present in many foods, such as coffee, yerba mate, apple and plum (Table 1)[19]. The phenolic acids present important biologic and pharmacologic properties, particularly on cancer prevention[20].

Caffeic acid, a hydroxycinnamic acid found in high concentrations in fruits and coffee beans, induces the apoptosis of human breast cancer cells[21]. The use of this phytochemical for the protection against disturbances of the antioxidant defense system has been tested as the possible mechanism whereby botanic compounds slow down the skin aging process. Pretreatment of skin cells with caffeic acid prior UVA (ultraviolet A) irradiation inhibits cytotoxicity, induction of metalloprotease-1 (enzyme responsible for the damage caused on collagen) and free radicals generation[22].

Ferulic acid is a powerful phenolic antioxidant and photo-protector obtained from plants such as corn, rice, tomato, peanut, apple, orange and pineapple. Ferulic acid decreases the absorption of UVB (ultraviolet B) radiation on human epidermis and inhibits the formation of tumors, because this compound blocks the secretion of cytokines generated after the skin is exposed to the UVB radiation[23].

2.2. Terpenoids

Terpenoids are classified according to the number of carbon atoms in their chain. β -carotene and lycopene are tetraterpenoids (carotenoids formed by 40 carbons)[24]. The main vegetal sources of carotenoids and their molecular structures are listed in Table 1.

Scientific evidences link the antioxidant properties of carotenoids with their beneficial effect against chronic diseases. Annatto (*Bixa orellana*) extract, constituted by carotenoids with bixin as major compound, was identified as a potential therapeutic agent for modulation of the equilibrium of reactive oxygen and nitric oxide species, two substances that induce diabetes[25]. Annatto constituents were also studied as toxic agents against a wide variety of tumor cells. Cis-bixin has the capacity of inhibiting the enzymes associated with the oxidative stress[26].

Experimental assays point out that lycopene can protect the organism against damages caused by the exposure to tobacco[27],[28], and it is beneficial on the treatment of acute and chronic pancreatitis by reducing intracellular free radicals[29]. β -carotene can help the prevention of prostate cancer[30] and gastric carcinoma[31].

2.3. Vitamin E

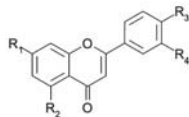
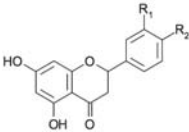
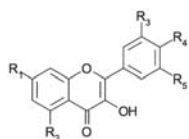
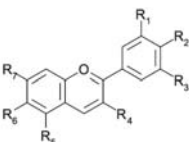
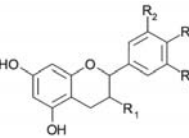
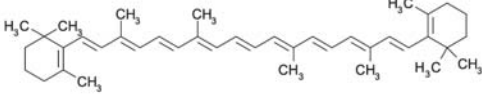
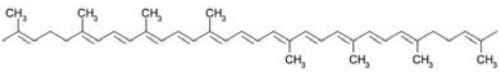
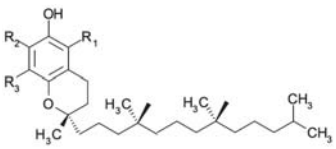
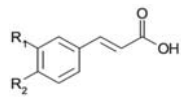
The supplementation with vitamin E in the diet of 180 healthy elderly people during 4 months apparently alleviates the oxidative stress by improving the erythrocyte membrane fluidity and by reducing the erythrocyte hemolysis[32]. Vitamin E tested in rats inhibited the formation of oxygen reactive species, decreased the level of lipid peroxide, increased the levels of glutathione and lipid peroxidation enzymes and presented the capacity to prevent the mitochondrial apoptosis[33].

Vitamin E identified in garlic extract was tested against the cellular oxidative stress in rats. This phytochemical

helped on the protection of the liver structural integrity due to free radicals scavenging capacity[34]. Other beneficial health effects provided by vitamin E include cardiovascular diseases prevention[35], chemo preventive actions against

skin cancer[36] and induction of apoptosis of carcinogenic pancreatic cells[37]. All forms of vitamin E are able to induce antioxidant effects and to protect food and biologic membranes against the lipid peroxidation[38].

Table 1. Classification of Some Antioxidant Compounds

Antioxidant Compounds	Basic Structure	Examples	Main Sources
Flavones		Luteolin ($R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{OH}$), Apigenin ($R_1 = R_2 = R_4 = \text{OH}$; $R_3 = \text{H}$) and Tangeretin ($R_1 = R_2 = R_3 = \text{OCH}_3$; $R_4 = \text{H}$)	Parsley and Celery[39]; Lemon[40]; Tangerine[41]; Orange[42]; Oregano[43]; Rosemary[44]; Pepper[45]
Flavanones		Hesperitin ($R_1 = \text{OCH}_3$; $R_2 = \text{OH}$) and Naringenin ($R_1 = \text{OH}$; $R_2 = \text{H}$)	Lemon[46]; Tomato[47]; Spearmint[48]; Orange[49]; Tangerine[50]; Lime[51]
Flavonols		Quercetin ($R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{OH}$; $R_5 = \text{H}$), Miricetin ($R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{OH}$) and Kaempferol ($R_1 = R_2 = R_4 = \text{OH}$; $R_3 = R_5 = \text{H}$)	Chamomile[52]; Yerba Mate[53]; Cashew[54]; Apple[55]; Strawberry[56]; Spinach[57]; Tomato[47]; Rosemary[44]; Oregano[43]
Anthocyanins		Cyanidin ($R_1 = R_2 = R_4 = R_5 = R_7 = \text{OH}$; $R_3 = R_6 = \text{H}$), Pelargonidin ($R_1 = R_3 = R_6 = \text{H}$; $R_2 = R_4 = R_5 = R_7 = \text{OH}$) and Malvidin ($R_1 = R_3 = \text{OCH}_3$; $R_2 = R_4 = R_5 = R_7 = \text{OH}$; $R_6 = \text{H}$)	Grape[58]; Raspberry[59]; Cherry[60]; Strawberry[56]; Jabuticaba[61]; Pomegranate[62]; Plum[63]
Catechins		Epicatechin ($R_1 = R_2 = R_3 = \text{OH}$; $R_4 = \text{H}$)	Spearmint[48]; Cocoa[64]; Strawberry[56]; Apple[55]; Green and White Tea[53]
β -carotene		-	Carrot and Sweet Potato[65]; Beet, Turnip, Pear and Peach[66]; Apricot[67]; Papaya[68]; Pumpkin[69]; Buriti, Taioba, Caruru, Mint, Parsley and Tucumã[70]
Lycopene		-	Tomato[71]; Papaya[72]; Watermelon[73]; Guava[74]; Pitanga and Marí[70]
Vitamin E		α -Tocopherol ($R_1 = R_2 = R_3 = \text{CH}_3$) and β -Tocotrienol ($R_1 = R_3 = \text{CH}_3$; $R_2 = \text{H}$)	Sunflower[75]; Peanut[76]; Soybean[77]; Lettuce[78]; Banana[79]
Hydroxycinnamic acids		Coumaric Acid ($R_1 = \text{OH}$; $R_2 = \text{H}$), Caffeic Acid ($R_1 = R_2 = \text{OH}$) and Ferulic Acid ($R_1 = \text{OCH}_3$; $R_2 = \text{OH}$)	Cherry[80]; Coffee[81]; Melon[82]; Apple[55]; Yerba Mate[53]; Strawberry[56]; Grape[58]; Pepper[45]

3. Modern Techniques for Extraction of Antioxidants

Antioxidants are substances that, in low concentrations, inhibit or prevent the oxidation of other substances[83]. Many foods still contain synthetic antioxidants in their formulations, as Butylated Hydroxytoluene (BHT) and Butylated Hydroxyanisole (BHA), because they are thermally stable and of low cost. However, experimental investigations show that BHT and BHA are carcinogenic and cytotoxic above 500 ppm[84]. The maximum recommended BHT daily intake is 0.125 mg/kg of body mass and the maximum recommended BHA daily intake is 0.5 mg/kg of body mass. In the European Union the use of BHT and BHA in food prepared for babies and young children is not allowed[85].

Due to these issues, natural antioxidants allowing for the substitution of synthetic antioxidants are the target of many studies[86-91]. Boo *et al*[92] demonstrated high antioxidant activities of natural pigments found in onion (*Allium cepa* L.), red cabbage (*Brassica oleracea* L.), mulberry (*Morus alba* L.), purple sweet potato (*Ipomoea batatas* L.), yellow paprika (*Capsicum annuum* L.), red beet (*Beta vulgaris* L.) and grape (*Vitis vinifera* L.).

Botanic matrices are abundant sources of nutraceutical compounds. The natural antioxidants, belonging to the GRAS (Generally Recognized As Safe) group of FDA (Food and Drug Administration), are extracted from herbs or plants and are commonly phenolic compounds that present health benefits, as the prevention of diabetes, cancer, hypertension, asthma and infections[93],[94].

The separation or the isolation of the target compounds from their original matrix is the method used to obtain these antioxidant substances. Conventional extraction techniques (steam distillation and Soxhlet extraction, for instance) possess some drawbacks due to the use of high temperatures and/or high amounts of organic solvents; another limitation is that the steam distillation process can be used only to obtain volatile oils (mostly terpenes). These conventional techniques are being substituted by novel techniques, as supercritical fluid extraction (SFE)[95-98]; pressurized liquid extraction (PLE)[90],[99],[100]; microwave assisted extraction (MAE)[101-103]; and ultrasound assisted extraction (UAE)[104],[105]. The choice of the suitable technique depends on: the desired class of compounds to be extracted; the structural characteristics of the botanic matrix (fruits, stems, seeds, leaves, root, flowers, etc.); the quality and yield required for the extract; the process conditions (temperature, pressure, etc.) and the economic feasibility for scaling up the process.

For instance, SFE using pure CO₂ is more appropriate for extracting nonpolar compounds as terpenoids, tocopherols and sitosterols[106], while PLE is more appropriate for extracting polar antioxidants as the phenolic compounds: anthocyanins[107] and flavonols[108] using solvents with high polarity. MAE is an extraction technique indicated when the botanic matrix contains large amounts of water,

because the water is responsible for the absorption of the energy generated by the microwaves. This energy disrupts the cells and facilitates the release of chemical constituents[109]. The UAE technique is also suitable for obtaining antioxidants. The characteristic of UAE is the reduced solvent consumption[110], the possibility of processing several samples in the same equipment and the short extraction time[109].

The solvent selection for the extraction is based on some factors, as: physicochemical properties, availability, cost and toxicity. The choice of the ideal solvent should consider its selectivity, as well the solute solvating capacity, interfacial tension, viscosity, stability and reactivity[109].

3.1. Historical Aspects

The application of supercritical technology in obtaining bioactive compounds has evolved over the past decade. However, the divulgation of the investigations related to this area in patent form started in the early of 1970 when the first patent comprising a process for recovering caffeine from green coffee using carbon dioxide in supercritical conditions was registered by Zosel[111]. In 1981, another patent was published dealing with the decaffeination of coffee[112]. From that date to now, over than 300 patents were registered and are available at "Web of Knowledge" database. One of these recent patents comprises a useful method for preparing carotenoid microcapsules with a controllable isomeric ratio applying a supercritical fluid at high temperatures[113]. In the same way, another invention utilizes olive by-products for the isolation and separation of tocopherols with supercritical fluids[114]. In 1997, a inovative study was published dealing with the effects of ultrasound on mass transfer in SFE[115]. This coupled system has been investigated currently in the extraction of lutein esters from marigold[116] and of oil from adlay seed[117].

The number of scientific investigations published after the year 2000 comprising modern extraction techniques for obtaining antioxidants has significantly risen by 2012. Figure 1 shows this tendency, whereby searches in "Scopus" and "Web of Knowledge" database inserting the terms "SFE and antioxidant" returned together more than 780 documents in the year 2012, while less than 80 documents covering the same subject were published in the year 2000. The same search procedures were used for PLE, MAE and UAE. These novel techniques also present an important evolution in the scientific scenario, mainly in the last five years where the number of publications related to MAE and UAE in Scopus, for instance, increased from 150 and 102 to 551 and 393, respectively. The participations of SFE, PLE, MAE and UAE in obtaining natural antioxidants referent to the overall techniques in 2003 have been 5.9%, 1.0%, 1.4% and 0.9%, respectively. In 2012, these relative participations have increased to 9.5%, 4.3%, 7.5% and 5.4%, respectively. Therefore, the contribution of both techniques in 2003 has been 9.2%, while in 2012 it has been 26.7%, almost 3 times higher than ten years ago.

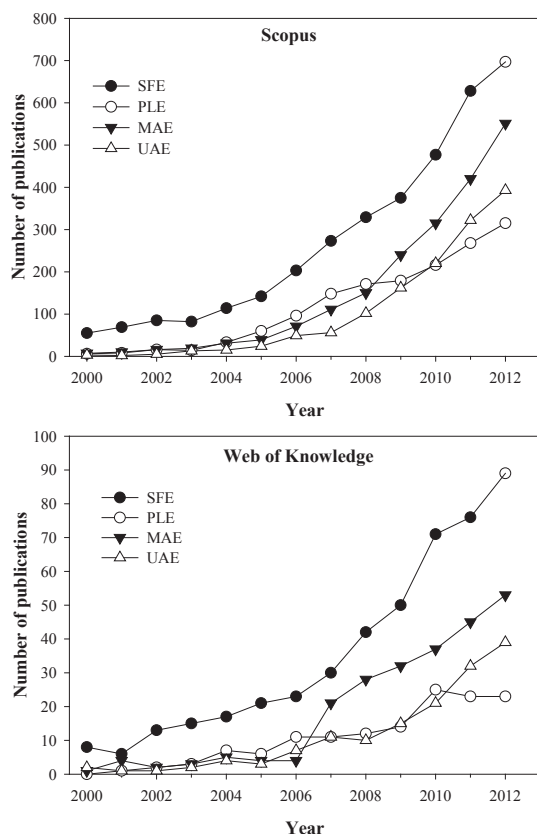


Figure 1. Number of documents published in Scopus and Web of Knowledge databases in the range of years 2000-2012 on modern techniques for the extraction of antioxidant compounds. SFE: supercritical fluid extraction; PLE: pressurized liquid extraction; MAE: microwave assisted extraction; UAE: ultrasound assisted extraction

3.2. Supercritical Fluid Extraction (SFE)

Extraction of bioactive compounds with conventional solvents is characterized by low selectivity and may require high temperature[118]. Because of these limitations, SFE has some characteristics that justify its use for obtaining natural antioxidants. CO₂, the solvent mostly used in SFE, presents critical temperature of only 304 K, which allows its use for the extraction of thermo sensitive (thermolabile) compounds. Several phytochemicals show high solubility in CO₂ around supercritical conditions (304 K/ 7.4 MPa).

Bioactive compounds extracted from botanic matrices by SFE technique present a pronounced reproduction of the sensory characteristics of the raw material when compared to conventional techniques. The thermal degradation and the decomposition of thermolabile substances are strongly reduced, since the SFE procedure occurs at low temperatures and in the absence of oxygen and light. This feature is especially useful in the extraction of antioxidants, because it guarantees the conservation of their functional properties[119]. Moreover, SFE is more selective than the conventional extraction techniques, and it is suitable for obtaining solvent-free products[118].

Extraction of antioxidants with supercritical CO₂ requires the use of high pressures. At this condition, the co-extraction of other undesirable compounds, as waxes and oleoresins, might happen. When the co-extraction of these compounds cannot be avoided, several separator vessels can be displayed in series, operating at different temperature and pressure conditions, to fractionate the extract[120].

Belonging to the Lamiaceae family, rosemary (*Rosmarinus officinalis*) is a plant with powerful antioxidant agents. Carnosic acid (CA) and carnosol are the major phenolic diterpenes present in rosemary extracts obtained by SFE, as shown by Kuo *et al.*[121]. The CA content obtained in the referred study was approximately 110 mg/g extract, resulting in IC₅₀ of 7.47 µg/cm³. The IC₅₀ is the concentration of extract or active compound needed to inhibit 50% of oxidation of a defined substance, which can be determined by the DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) test. An IC₅₀ of 7.47 µg/cm³ is very attractive, because low concentrations of CA present significant effects on the free radicals scavenging. At the concentration of 80 µg/cm³, CA presented inhibition of 84.1% of the lipid peroxidation, while the synthetic BHT antioxidant inhibited 80.8% of the lipid peroxidation.

The results obtained by Kuo *et al.*[121] corroborate the studies carried out by Vicente *et al.*[89] using rosemary leaves; the authors obtained high CA content in the extract in 1 h of extraction by SFE. The antioxidant activity of the extract increased with the extraction time because the volatile oil is depleted from the vegetal matrix at the beginning of the process, and the phenolic compounds, which present higher antioxidant activity, are only later extracted.

Antioxidants are compounds usually sensitive to light and heat. The antioxidants obtained by SFE have the advantage of being processed under the absence of light and at moderate temperatures. Furthermore, they are easily separated from the solvent and they hardly suffer undesirable oxidation reactions. Recently, natural antioxidants with high activity were obtained by SFE from mint (*Mentha spicata* L.) leaves[122],[123], coffee (*Coffea arabica*) grounds[96], green tea (*Camellia sinensis*) leaves[124], grape (*Vitis vinifera* L.) seeds[97], thyme (*Thymus vulgaris*) flowers[125], guava (*Psidium guajava* L.) seeds[86], orange (*Citrus sinensis* L.) bagasse[126] and rosemary (*Rosmarinus officinalis*) leaves[127].

The interest in SFE has been increasing in the last years, which is shown by the several studies found in literature dealing with this topic (Figure 1). One of SFE features is that the raw material must be dried prior to the extraction with supercritical CO₂. The water decreases the efficiency of this technique by limiting the contact between the CO₂ and nonpolar solutes[120]. The water present in the solid material may also compete with CO₂ to dissolve the solute, which affects the mass transfer rate. Considering these aspects, the drying of the raw material at ideal conditions, without causing degradation of the bioactive compounds, is required[109].

Supercritical CO₂ is a solvent appropriate to extract nonpolar solutes. Compounds presenting high molecular mass, as flavonoids, are poorly soluble in pure CO₂. In such case, the addition of a polar cosolvent to the CO₂, to form a mixture with it in ideal proportions, improves the solubility of polar organic compounds. Thus, the mixture CO₂ + cosolvent can increase the mass transfer rate. The solubility improvement in the supercritical region is associated with molecular interactions, mostly hydrogen bonds [128].

The extraction of polyphenolic antioxidants by SFE with cosolvents was studied by various authors. Phenolic diterpenes were obtained from rosemary using 10% (w/w) of ethanol [129] and flavones were extracted from chamomile (*Matricaria recutita*) using 20% (w/w) of ethanol [130]. Water was employed as a cosolvent for extracting phenols from sweet basil (*Ocimum basilicum*) [131] and antioxidant compounds from sunflower (*Helianthus annuus*) [132] at proportions of 20% (w/w) and 5% (w/w), respectively.

Ethanol and water are the most appropriate solvents to be applied in the food industry. Ethanol is widely used to increase the efficiency of the extraction of phenolic acids and flavonoids, and is easily removed from the final product by distillation [120], [133]. The cosolvents commonly used to extract antioxidant compounds are listed in Table 2.

Table 2. Cosolvents Used in Supercritical Fluid Extraction (SFE) of Antioxidant Compounds

Cosolvent	Class of Compounds	EYI ^a	Reference
Ethanol	Polyphenols	14.0	[96]
	Flavonoids	2.2	[130]
	Phenolic Acids	2.4	[126]
Ethyl Acetate	Phenolic Acids	3.8	[136]
Methanol	Phenols	4.0	[137]
Vegetable oils	Carotenoids	3.0-3.7	[138], [139]
Water	Phenols	25.0	[131]

^a Number of times the yield increases compared to the yield with pure CO₂.

The interactions between solute and solvent in the SFE process can be studied considering a solution of infinite dilution because the solubility of the bioactive compounds is low in supercritical CO₂, and, moreover, usually the solution is far from saturation. This fact makes the equilibrium study simple in systems where only CO₂ is used as solvent. On the other hand, the critical temperature and pressure change when cosolvent is added depending on its fraction in the mixture. As an example, for the system CO₂ + ethanol the critical point moves from 310.6 K and 7.77 MPa for 0.0044 mol% ethanol to 410.3 K and 15.17 MPa for 0.403 mol% ethanol [134]. The temperatures above 330 K are not recommended for processing thermo sensitive compounds, the existence of two phases inside the extractor is common when using high fractions of cosolvent. Despite the fact that the process can be performed using such system, in this case it presents a behaviour that cannot be predicted by the models used for CO₂ alone. Therefore, when using cosolvents the system is much more complex than for CO₂ alone and

each case should be individually studied. Increasing the cosolvent fraction above 50% changes the process to PLE, where ethanol is the solvent and CO₂ is the cosolvent, when the latter is used.

Another recent trend concerning cosolvents is using vegetable oils as modifiers. In the extraction of carotenoids by SFE, it not only allows recovering compounds that have low solubility in CO₂, but it also leads to the production of carotenoid-rich vegetable oils. Canola, olive, hazelnut, sunflower seed, soybean and rapeseed oils have been used for this purpose, among others [135].

3.3. Pressurized Liquid Extraction (PLE)

The PLE technique is an alternative that has been recently used to obtain bioactive compounds; it uses an aqueous or organic solvent at high pressure and/or temperature by circulating the solvent through the sample. High pressure is not the most important feature in PLE process. In fact, most often the purpose of raising the pressure is to keep the solvent in the liquid phase. Designations for PLE can be found in literature, as accelerated solvent extraction (ASE), pressurized hot solvent extraction (PHSE), pressurized water extraction (PWE), high pressure solvent extraction (HPSE) and subcritical solvent extraction (SSE), among others. Antioxidants can be obtained using solvents at temperatures above their boiling point. For these reasons, a generic term is used: "superheated solvent extraction" (SHSE) [140]. Liquid carbon dioxide cannot be used in this case because its critical temperature is low (at about 304 K) compared to the temperatures used in PLE. So, at pressures and temperatures above the critical point of CO₂ the process is called SFE.

Flavonoids, catechins, anthocyanins, flavanones, and flavones are some of the phenolic compounds which were obtained using PLE [107], [108], [141-144]. King and Grabel [145], in their patent, demonstrated the potential of PLE technique for extracting polyphenols from fruits and vegetables wastes. Also, a method for extraction of phenols from grape skins by ASE using ethanol-water mixtures is found in literature [146].

In PLE, high temperature is usually attractive, because it improves the extraction yield. The increase in temperature modifies the solvent dielectric constant and the solute solubility in the solvent [109]. Studies show that polyphenols extracted at temperatures above 363 K are unstable and can suffer pronounced thermal degradation, although the quantity of antioxidants extracted is high at elevated temperatures [107], [147], [148].

Comparative assays using PLE and conventional extraction techniques were carried out for obtaining the three major flavones (hesperitin, nobiletin and tangeretin) present in tangerine peels (*Citrus reticulata*). The flavones were efficiently extracted by PLE, reaching higher yields than the conventional methods. Additionally, the extraction time was lower for PLE [141].

The recovery of phenolic compounds from oregano leaves (*Origanum vulgare*) by PLE was tested by Miron *et al.* [149]. The operational conditions used in the experimental assays

were temperatures of 323 K, 373 K, 423 K and 473 K, and different proportions of ethanol/water as solvents. The extracts obtained using PLE with 100% of water in batch mode applying an 11 cm³ extractor at 323 K and 10 MPa presented the highest amount of phenols and the highest antioxidant activity. Under these conditions, the total phenols content was 184.9 mg GAE/g extract, where GAE means "gallic acid equivalents". The antioxidant activity was established as the amount of extract necessary to reduce the DPPH concentration in 50%, resulting in IC₅₀ of only 6.98 µg/cm³. When pure ethanol was used as solvent at temperature of 373 K, the total phenols content was only 102.2 mg GAE/g extract and the IC₅₀ was 11.5 µg/cm³. These results suggest that the solvent and the temperature influenced both the extract yield and its quality[149].

Recovery of anthocyanins and phenolic compounds from jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*) was studied applying PLE and Low-Pressure Solvent Extraction (LPSE). Similar yields were obtained using both techniques. However, the PLE technique was attractive because it resulted in a rapid process (≈ 9 min) and it allowed low solvent consumption. The content of anthocyanins and total phenols in PLE extract were 2.15 and 1.66 times higher, respectively, than their content in LPSE extract. Moreover, PLE extract resulted in cost of manufacturing 40 times lower than LPSE extract due to the short processing time[150].

PLE technique is usually appropriate for obtaining antioxidants from lignocellulosic materials. Some of the effects achieved under temperatures of hydrothermal treatment (for instance above 493 K) are listed as[120]:

- i) solubilization of acid-soluble lignin;
- ii) hydrolytic depolymerization of hemicellulose into compounds of high molecular mass (soluble fibers);
- iii) extraction of lipophilic compounds;
- iv) extraction of lignans;
- v) extraction of non-saccharides as terpenes, fatty acids and monomeric phenols.

The phenolic compound vanillin was the major component with antioxidant activity found in barley husks subjected to non-isothermal auto-hydrolysis in aqueous medium[151]. The solubilized portion obtained in the auto-hydrolysis of pine (*Pinus radiata*) using several tests (DPPH radical scavenging, hydroxyl radical scavenging, Trolox equivalent antioxidant capacity, α -carotene bleaching and reducing power) presented specific antioxidant activity 40 times higher than BHT, 25 times higher than α -tocopherol, 8 times higher than caffeic acid, 3.5 times higher than BHA and 3 times higher than gallic acid[152].

PLE differs from conventional techniques because PLE uses high temperature and pressure in extractive process, which may be conducted in semi-continuous (dynamic) or batch (static) modes. A wide range of temperature might be applied; it usually varies between 293 K and 473 K. The pressure commonly used varies between 3 MPa and 20 MPa[153]. Therefore, PLE is a suitable technique for extracting several solutes, both polar and nonpolar. PLE has been used as an alternative for obtaining antioxidant

substances with high molecular mass derived from the hemicellulose fragmentation[120].

3.4. Microwave Assisted Extraction (MAE)

MAE is another innovative technique that has been presenting special interest. Microwaves consist of nonionizing electromagnetic energy with a frequency from 0.3 GHz to 300 GHz that is applied directly to the raw material. They transmit energy which penetrates into the biologic matrix and interacts with polar molecules, mostly water, generating heat; the heat expands and disrupts the vegetal cell, favoring the extraction of intracellular phytochemical compounds. MAE is a technique frequently used for extracting thermolabile compounds[109].

Extraction of phenolic compounds from cherry (*Prunus cerasus*) pulp was performed using the MAE method in batch mode by Simsek *et al.*[103]. Epicatechin (flavanol) was the major phenolic compound extracted, and its concentration was higher when using the MAE technique than when using the conventional technique. The antioxidant efficiency of MAE extract was 28.32 mg DPPH/g sample[103]. Antioxidants present in deoiled rosemary (*Rosmarinus officinalis*) leaves were extracted by MAE using ethanol and water as solvents. Carnosic acid and carnosol were responsible for most of the antioxidant activity found in the extract. The IC₅₀ values using water and ethanol as solvents were 22.8 µg/cm³ and 41.0 µg/cm³, respectively[154].

Onion (*Allium cepa*) varieties are rich in quercetin (flavonol). Their flavonoids content and antioxidant activity were evaluated using MAE as the extraction technique. The red onion variety exhibited the highest antioxidant activity. According to the DPPH test, the IC₅₀ was 17.09 mg/cm³ and the total amount of quercetin extracted was 134.7 mg/100 g dried sample[155].

In a recent study, the antioxidant activity of polyphenol compounds present in pomegranate (*Punica granatum*) peels was evaluated using the MAE technique with water as solvent. Pronounced polyphenols yields were reached (210.4 mg GAE/g extract). The IC₅₀ was 14.53 µg/cm³ (DPPH test), confirming an elevated antioxidant capacity of pomegranate extract[156]. Figure 2 shows the free radical scavenging capacity of the pomegranate extract evaluated by the DPPH test. The phenolic compounds extracted by MAE have activity equivalent to the synthetic BHT antioxidant in concentrations over 40 µg/cm³. At this concentration, the antioxidant activity of pomegranate extract and BHT were over 90%, indicating MAE as a potential alternative for obtaining natural antioxidants.

The conventional solid-liquid extraction can generate undesirable residues with products. In addition, the extract can suffer oxidative transformations during the solvent removal step[119]. Several scientific investigations report MAE applicability for obtaining natural antioxidants, without generating undesirable residues, as the extraction of polyphenols from peanut skins[157], whole tomato (*Solanum* spp.) [101], grape (*Vitis vinifera*) seeds[158], sweet potato (*Ipomoea batatas*) leaves[159] and bean (*Phaseolus*

vulgaris L.)[160]. In general, the antioxidant activity of extracts obtained by MAE is higher than the activity of extracts obtained by conventional techniques, because the microwave treatment does not cause any deterioration of antioxidant properties of the extract[161].

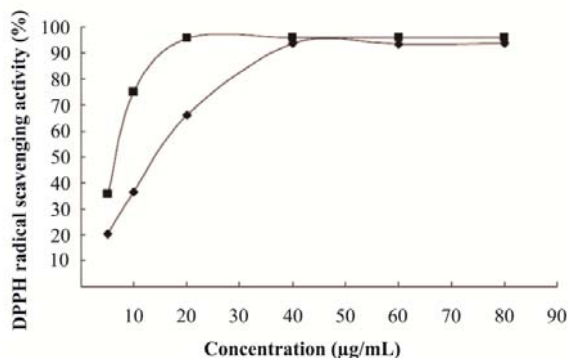


Figure 2. Free Radical Scavenging Activity of Pomegranate Polyphenols Obtained by Microwave-Assisted Extraction (—◆—) and of the Synthetic Antioxidant BHT (—■—)[156]¹

MAE process is short, usually from 2 min to 40 min. This fact makes MAE an attractive technique, since for thermolabile compounds long extraction times can result in degradation and consequent antioxidant capacity loss[101].

The results obtained using MAE are satisfactory because the microwaves cause molecular motion due to the migration of ionic species and dipole rotation. Therefore, the microwaves effect is proportional to the medium dielectric constant and to the solid matrix. In addition, the increase of the process temperature improves the solvent penetration [109].

Considering these aspects, the solvent selection should be made taking into account its dielectric constant. Polar molecules and ionic solutions have permanent dipole moment and strongly absorb the energy of microwaves. Therefore, ethanol, methanol and water are ideal solvents, while hexane and toluene have low dielectric constants and are not recommended for MAE[109],[162].

3.5. Ultrasound Assisted Extraction (UAE)

Most of extraction techniques consist of the manipulation of the solvent physical properties to reduce its superficial tension, to increase the solute solubility and to improve the mass transfer rate; in some cases, these manipulations also induce changes in the solvent polarity[109].

The UAE technique consists in using mechanic vibrations caused by sound waves with frequencies higher than 20 kHz. Sound waves are intrinsically different from electromagnetic waves, because the latter can propagate through the vacuum, while sound waves need a physical medium to propagate. The mechanic vibrations cause expansion and compression cycles in the medium, creating bubbles which collapse and cause cavitation, instantly creating a high local pressure and

intense local heating. These fast changes induce disruption and thinning of the cell membranes, consequently increasing the mass transfer rate of organic substances from the solid matrix to the solvent[109],[163].

The advantages of UAE technique include the simplicity of the equipment and the possibility of using different solvents for the extraction, including water-ethanol mixtures[163]. In food and pharmaceutical fields, UAE is used to extract several bioactive compounds from botanic matrices, as flavonoids[104],[164],[165], polyphenols[166], [167], alkaloids[168], terpenoids[169] and anthocyanins [105],[170]. The improvement of extracting bioactive compounds when applying ultrasounds is attributed to the mass transfer rate increase due to the solvent cavitation induced by the ultrasounds wave passing through the medium[154].

An efficient extraction procedure for recovering antioxidant compounds from jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*) skins was proposed in literature: 10 min of UAE + conventional agitated bed extraction (ABE). This combination maximized the extraction of polyphenols and resulted in extracts with high antioxidant activity. At 30 min of reaction (based on the couple oxidation of β -carotene and linoleic acid), the antioxidant activity of the extracts obtained using UAE + ABE was over 85%, while the ABE process presented extracts with antioxidant activity under 65%. Furthermore, UAE + ABE was the best option from the economic point of view, because the extract obtained by this combined technique presented the lowest cost of manufacturing (US\$ 387.2/kg of crude extract)[61].

Considerable concentrations of rosmarinic acid (6.36 mg/cm³) and total phenols (8,790 ppm GAE) were obtained from deoiled rosemary (*Rosmarinus officinalis*) leaves applying the UAE technique and water as solvent. The high concentration of antioxidants in the extract resulted in high antioxidant activity and the IC₅₀ was 23.6 µg/cm³. The IC₅₀ was measured by DPPH test[154].

In extraction of leek (*Allium porrum*) stem by UAE, 69.5 mg GAE/g extract was obtained. The antioxidant activity of the extract was compared to the standard antioxidants: vitamin C and BHT. The IC₅₀ value of the ethanolic extract was 61.1 µg/cm³. Although the IC₅₀ value of the ethanolic extract was higher than the IC₅₀ of vitamin C (IC₅₀ = 10.6 µg/cm³) and BHT (IC₅₀ = 39.2 µg/cm³), the inhibition composition of the ethanolic extract was very low. Thus, the leek extracts can be used in the industry as efficient agents against oxidation[171].

A certain amount of water (40% - 60%) should be added to the solvent in order to obtain satisfactory yields in UAE, because water increases the extraction of flavonoids and other polar compounds. Water addition increases the medium relative polarity and facilitates the propagation of the ultrasonic waves[110]. Using UAE with water as solvent was efficient for reaching specific hydroxylation of polyphenols and carotenoids in order to increase their bioactivity[172].

Ultrasound is also a broad method that can be done not

¹ This figure is under the terms of the creative commons attributions license.

only with solvent at atmospheric pressure. The combination of UAE followed by re-extraction of obtained extract by SFE was performed aiming to concentrate diterpenes present in sage extract. The diterpenes are generally considered to be responsible for antioxidant activity of the extracted compounds[173].

The coupled system of high-intensity ultrasound + SFE is an efficient manner of enhancing mass transfer in extraction processes. In this sense, a supercritical CO₂ extraction of oil from particulate almonds was performed using power ultrasonic transducer with a frequency of 20 kHz. The process performance was evaluated, showing that this system conducted to a 30% increased yield[174]. The same procedure was used for obtaining extract from ginger. In the presence of ultrasound within the supercritical medium, both the extraction rate and the yield increased. Generally, the initial stage of extraction, which is controlled by the external mass transfer, is not affected by ultrasound. Nevertheless, in the subsequent stage of extraction, which is controlled by the internal mass transfer, the ultrasound allows an improvement in the yield[175]. Recently, extracts of malagueta pepper containing capsaicinoids were obtained using SFE and SFE assisted by ultrasound. The assays carried out with ultrasound presented a yield 20% higher[176].

3.6. Summary of the Characteristics of SFE, PLE, MAE and UAE

Table 3 shows compiled information in operational conditions of the four techniques presented for extracting antioxidants. This Table is a compendium of the arguments discussed in the text. The distinguishing characteristics that make each technique more or less attractive for processing different raw materials are also included in Table 3. For instance, SFE technique does not need cosolvent when the target phytochemicals are nonpolar (terpenoids, tocopherols and sitosterols). To extract polyphenols, on the other hand, the use of cosolvents is essential. Thus, the extract quality and yield are closely related to the extraction technique and to the process conditions.

Figure 3 exemplifies the novel extraction techniques used for obtaining antioxidants: SFE, PLE, MAE and UAE. The basic schematic diagram of equipment used in each technique is presented. In the case of MAE, the extractor must be built of a material that allows the microwaves to propagate. This material is usually glass or teflon. MAE is mostly performed in batch mode (static), while the other techniques are usually performed in semi-continuous mode (dynamic), using constant solvent flow rate in the extraction vessel. The selection of the way to promote the extractor heating is done by the researchers; in the scheme of Figure 3, the extractors of SFE, PLE and UAE are heated using a jacket.

Table 4 shows the antioxidant capacity, expressed as IC₅₀, of compounds obtained from several raw materials using the

four novel extraction techniques discussed in the text. Several studies found out high antioxidant capacities of compounds in low concentrations. Certainly, the lower the IC₅₀ value the larger the antioxidant capacity of the extract.

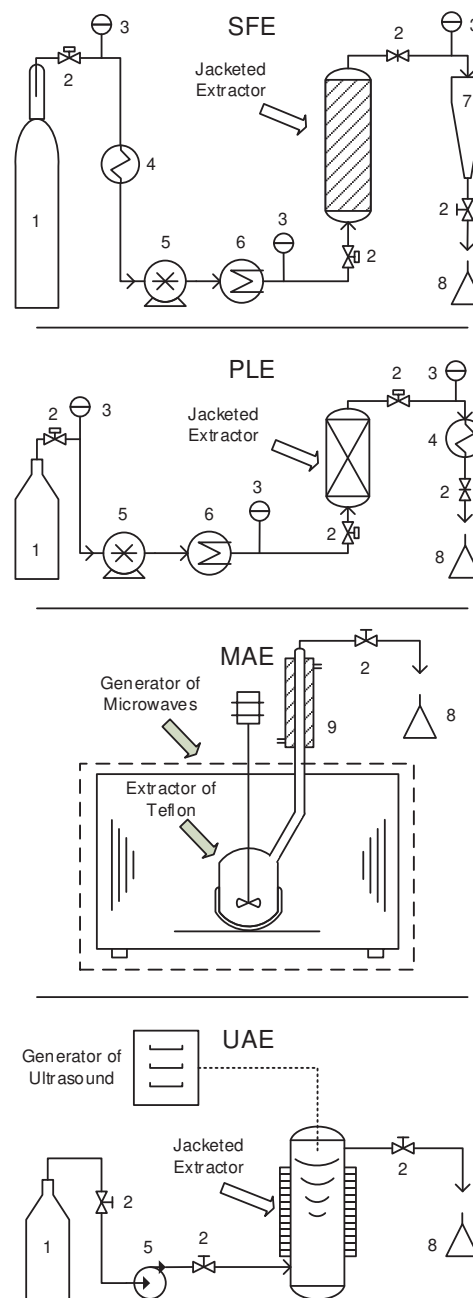


Figure 3. Basic Schematic Diagram of Equipment used for the Extraction of Natural Antioxidants. SFE: Supercritical Fluid Extraction; PLE: Pressurized Liquid Extraction; MAE: Microwave Assisted Extraction; UAE: Ultrasound Assisted Extraction; 1: Solvent Reservoir; 2: Valve; 3: Pressure Gauge; 4: Cooling Bath; 5: Pump; 6: Heating Bath; 7: Separator Vessel; 8: Extract Collecting Vessel; 9: Condenser

Table 3. Selection of the Extraction Technique and Operational Conditions Suitable for Obtaining Different Antioxidant Compounds

Technique	Characteristics	Botanic Matrix	Antioxi dants	Con ditions	Re feren ce
SFE	•Is Green and Sustainable Technology •Uses Moderate Temperatures •Extracts Light-Sensitive Compounds •Generates GRAS* Products •Facilitates the Separation and the Solvent Recycling •Allows Selective Extraction •Results in High-Purity Extracts •Presents High Yields •Is Suitable for Extracting Nonpolar Compounds •Results in High Yields of Polar Substances when Using Cosolvents	Turmeric Rhizome	Curcuminoids	T: 303; P: 30; S: CO ₂ + 6.4% (w/w) of Ethanol + Isopropanol, 1:1 v/v; Q _S : 4.2×10 ⁻⁵ ; V: 0.221	[177]
		Rosemary Leaves	Phenolic Diterpenes	T: 313;P: 15; S: CO ₂ + 10% (w/w) of Ethanol; Q _S : 1×10 ⁻³ ; V: 2	[129]
		Sweet Basil Leaves	Phenols	T: 302; P: 20; S: CO ₂ + 20% (w/w) of Water; Q _S : 8×10 ⁻⁵ ; V: 0.221	[131]
		Chamomile Flowers	Flavones	T: 323; P: 68.9; S: CO ₂ + 20% (w/w) of Ethanol; Q _S : 1.8×10 ⁻⁸	[130]
		Clove Buds	Eugenol	T: 323; P: 10; S: CO ₂ ; Q _S : 6×10 ⁻⁵ ; V: 0.032	[178]
		Tomato Peels	Carotenoids	T: 363; P: 40; S: CO ₂ ; Q _S : 9×10 ⁻⁸ ; V: 0.01	[179]
		Tomato Seeds	Lycopene	T: 343; P: 40; S: CO ₂ ; Q _S : 4.5×10 ⁻⁸ ; V: 0.01	[180]
		Melon Seeds	Tocopherols	T: 330; P: 29; S: CO ₂ ; Q _S : 6×10 ⁻⁷ ; V: 0.5	[181]
		Pressed Palm Fiber	Sitosterols	T: 313; P: 30; S: CO ₂ ; Q _S : 1.5×10 ⁻⁷ ; V: 0.1	[182]
		Ginger Rhizome	Terpenoids	T: 298; P: 20; S: CO ₂ ; Q _S : 5.9×10 ⁻⁵ ; V: 0.232	[183]
PLE	•Reduces Solvent Consumption •Shortens the Extraction Time •Allows Simple Operation •Uses Solvents Around the Supercritical Region •Operational Conditions Proportionate Low Solvent Viscosity •Extracts a Wide Range of Antioxidant Compounds •Extracts Antioxidants Coming from Hemicellulose Depolymerization	Buriti Pulp	Carotenoids, Tocopherols	T: 303; P: 30; S: CO ₂ ; Q _S : 4.3×10 ⁻⁴ ; V: 1	[184]
		Brazilian Cherry Pulp	Carotenoids	T: 333; P: 25; S: CO ₂ ; Q _S : 6.8×10 ⁻⁵ ; V: 0.005	[185]
		Grape Peels	Anthocyanins	T: 313; P: 15; S: Methanol; V: 0.011	[186]
		Spinach Leaves	Flavonoids	T: 323; P: 13.8; S: Ethanol + Water (7:3 v/v); V: 0.022	[187]
		Jabuticaba Skins	Anthocyanins	T: 353; P: 5; S: Ethanol; V: 0.007; t: 9	[7]
		Oregano Leaves	Flavonoids	T: 323; P: 10; S: Water; V: 0.011	[149]
		Potato Peels	Phenolic Acids	T: 433; P: 6.9; S: Methanol + Water (9:1 v/v); V: 0.011	[188]
		Spearmint Leaves	Flavonoids	T: 363; P: 10; S: Methanol; t: 10	[189]
		Apple Bagasse	Polyphenols	T: 374; P: 10.3; S: Ethanol + Water (6:4 v/v); V: 0.022	[190]
		MAE	•Shortens the Extraction Time •Reduces Solvent Consumption •Allows the Absence of Light During the Extraction •Presents the Capacity of Processing Several Samples Simultaneously •Uses Raw Material that can be Moist	Broccoli Stalks	Phenols
Grape Seeds	Phenols			S: Ethanol + Water (3:7 v/v); V: 0.25; Pt: 121; t: 6	[192]
Cumin Leaves	Phenols			T: 323; S: Ethanol + Water (5:5 v/v); Pt: 200; t: 18	[193]
Whole Tomatoes	Polyphenols			T: 370; S: Ethanol + Water (7:3 v/v); V: 0.1; t: 2	[101]
Peanut Skins	Polyphenols			S: Methanol + Water (3:7 v/v); V: 0.1; Pt: 855; t: 0.5	[157]
UAE	•Shows Low Cost •Exhibits Low Degradation of Phytochemicals •Shortens the Extraction Time •Reduces Solvent Consumption •Uses Simple Equipment	Soybean Grains	Isoflavones	T: 333; S: Ethanol+Water (5:5 v/v); t: 10	[110]
		Pomegranate Peels	Polyphenols	T: 333; S: Ethanol + Water (7:3 v/v); t: 30	[194]
		Marjoram Leaves	Polyphenols	T: 298; S: Water; V: 0.05; t: 15	[195]
		Star Fruits	Phenols	T: 298; S: Methanol; t: 30	[196]
		Whole Acerola	Phenols	T: 323; S: Water; V: 0.1; t: 6	[197]
* GRAS: Generally Recognized As Safe		S: Solvent	Q _S : Solvent Flow Rate (kg/s)		
T: Temperature (K)		t: Extraction Time (min)	V: Extractor Volume (L)		
P: Pressure (MPa)		Pt: Microwave Power (W)			

The lowest values of IC₅₀ were found for extracts obtained from rice dye (*Buddleia officinalis*) (3.1 µg/cm³), rosemary (*Rosmarinus officinalis*) (12.8 µg/cm³), pomegranate (*Punica granatum*) (14.5 µg/cm³) and peanut (*Arachis hypogaea*) (14.9 µg/cm³).

In summary, the antioxidant capacity is a function of process conditions which are related to the selected

extraction technique. Process parameters of extraction influence the concentration of target compounds in the extract. The solvent characteristics, the extraction time and the temperature interfere in the selectivity of compounds and in the antioxidant properties of the extract. Furthermore, the origin of the raw material employed is the most influence in the antioxidant power.

Almeida *et al.*[122] obtained mint essential oil by SFE with CO₂. The highest yield (2.38%, w/w) was obtained at 30 MPa and 323 K. The IC₅₀ in SFE extracts obtained without using cosolvent was >250 µg/cm³. However, the IC₅₀ in SFE extracts obtained using 20% (w/w) of ethanol was 43.3 µg/cm³. So, the SFE with cosolvent is an efficient method for obtaining antioxidant compounds from mint (*Mentha spicata* L.), as carvone, cineol and pulegone. Nevertheless, the SFE process without cosolvent is not capable of recovering caffeine and phenols from coffee (*Coffea arabica*). Andrade *et al.*[96] reached an IC₅₀ of 1706 µg/cm³ using SFE

(CO₂/20 MPa/313 K), while the IC₅₀ was 235 µg/cm³ using UAE with ethanol as solvent, indicating UAE as a suitable technique for obtaining caffeine and phenols from coffee. MAE has been reported as an adequate technique for obtaining phenols with antioxidant properties from pomegranate (*Punica granatum*)[156] and phenolic diterpenes from rosemary (*Rosmarinus officinalis*)[154]. PLE was used for extracting major catechins from green tea, presenting advantages such as shorter extraction time and lower energy consumption[198]

Table 4. Antioxidant Capacities of Bioactive Compounds Extracted from Botanic Matrices Applying Different Extraction Techniques

Raw Material	Raw Material Part	Inhibition Compounds	Method	Solvent	IC ₅₀ (µg·cm ⁻³)*	Reference
Rosemary (<i>Rosmarinus officinalis</i>)	Whole Fresh Leaves	Carnosic and Rosmarinic Acids	MAE	Water	47.0	[154]
			UAE		86	
	Deoiled and Milled Leaves		MAE		22.8	
			UAE		23.6	
	Leaves	Carnosic Acid	SFE	CO ₂	15.3	[89]
Coffee (<i>Coffea arabica</i>)	Ground	Caffeine and Phenols	UAE	CO ₂ + Ethanol	235.1	[96]
Daylily (<i>Hemerocallis disticha</i>)	Flowers	Lutein and Zeaxanthin	SFE	CO ₂	12.7	[199]
Mint (<i>Mentha spicata</i> L.)	Leaves	Carvone and Cineol		CO ₂ + Ethanol	43.3	[122]
(<i>Lepidium apetalum</i>)		NI	SFE	CO ₂	1.0×10 ³	[200]
Sea Buckthorn (<i>Hippophae rhamnoides</i>)	Seeds	Flavonoids	MAE	SF	710.0	[102]
Tea (<i>Camellia sinensis</i> L.)		NI	SFE	CO ₂	35.8×10 ³	[124]
Mengkudu (<i>Morinda citrifolia</i> L.)	Leaves	Phenols	UAE	Ethanol	920.0	[201]
			SFE	CO ₂ + Ethanol	2.5×10 ³	
			MAE	Ethanol	2.1×10 ³	
Orange (<i>Citrus sinensis</i> L.)	Bagasse	Phenolic Acids	UAE	Ethyl Acetate	434	[126]
			SFE	CO ₂ + Ethanol	403	
Saramjunamu (<i>Sapium japonicum</i>)	Leaves	Phenols	PLE	Ethanol + Water	109.0	[202]
Mangosteen (<i>Garcinia mangostana</i>)	Fruits	Xanthones	SFE	CO ₂ + Ethanol	41.8	[98]
Indian-mulberry (<i>Morinda citrifolia</i>)	Stem	Polyphenols		CO ₂	6.9×10 ³	[87]
Patrinia (<i>Patrinia villosa</i>)	NI	Terpenoids		CO ₂ + Methanol	32.0	[203]
Rosemary (<i>Rosmarinus officinalis</i>)	Leaves	Phenolic Diterpenes		CO ₂	12.8	[204]
Black Chokeberry (<i>Aronia melanocarpa</i>)	Seeds	Polyphenols	UAE	Ethanol + Water	200.0	[166]
Onion (<i>Allium cepa</i>)	Bulb	Quercetin	MAE	SF	17.1×10 ³	[155]
Leek (<i>Allium porrum</i> L.)	Stem	Phenols	UAE	Ethanol	61.1	[171]
	Leaves				98.9	
Wormwood (<i>Artemisia campestris</i>)	Aerial Parts	Flavonoids	UAE	Methanol	20.6	[205]
Mugwort (<i>Artemisia vulgaris</i>)					26.5	
Lemon Balm (<i>Melissa officinalis</i> L.)	Leaves	Phenols	PLE	Ethanol	134.2	[206]
Peanut (<i>Arachis hypogaea</i>)	Bark	Flavonoids	UAE		14.9	[104]
Onion (<i>Allium cepa</i>)	Bulb	Quercetin	MAE	SF	7.0×10 ³	[155]
Pomegranate (<i>Punica granatum</i>)	Peel	Phenols		Water	14.5	[156]
Rice Dye (<i>Buddleia officinalis</i>)	NI	Luteolin		Ethanol	3.1	[207]

NI = Not Informed

SF = Solvent Free

*DPPH Test

4. Conclusions

Obtaining extracts from botanic matrices using novel extraction techniques is increasing, and scientific investigations are progressively focusing on the natural antioxidants which are present in these extracts. Antioxidants have been receiving great attention because they bring benefits to the health and food fields. In this overview, the suitability of using each novel technique for obtaining different antioxidant phytochemicals, based on target compound characteristics, was emphasized.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank CAPES, CNPq and FAPESP for the financial support. Moyses N. Moraes thanks CAPES and Giovani L. Zabot thanks FAPESP (2011/23665-2) for the Ph.D. assistantships. Juliana M. Prado thanks FAPESP (2010/08684-8) for the postdoctoral fellowship.

REFERENCES

- [1] John Shi, *Functional Food Ingredients and Nutraceuticals*, CRC/Taylor & Francis, Boca Raton (Fla.), 2007.
- [2] Z. Djuric, R. K. Severson, I. Kato, "Association of Dietary Quercetin With Reduced Risk of Proximal Colon Cancer", *Nutrition and Cancer*, vol.64, no.3, pp.351-360, 2012.
- [3] P. Karna, S. Chagani, S. R. Gundala, P. C. G. Rida, G. Asif, V. Sharma, M. V. Gupta, R. Aneja, "Benefits of whole Ginger Extract in Prostate Cancer", *British Journal of Nutrition*, vol.107, no.4, pp.473-484, 2012.
- [4] B. J. Xu, S. K. C. Chang, "Comparative Study on Antiproliferation Properties and Cellular Antioxidant Activities of Commonly Consumed Food Legumes Against Nine Human Cancer Cell Lines", *Food Chemistry*, vol.134, no.3, pp.1287-1296, 2012.
- [5] B. Halliwell, "How to Characterize a Biological Antioxidant", *Free radical research communications*, vol.9, no.1, pp.1-32, 1990.
- [6] H. J. Bae, G. K. Jayaprakasha, J. Jifon, B. S. Patil, "Variation of Antioxidant Activity and the Levels of Bioactive Compounds in Lipophilic and Hydrophilic Extracts from Hot Pepper (*Capsicum* spp.) Cultivars", *Food Chemistry*, vol.134, no.4, pp.1912-1918, 2012.
- [7] Fereidoon Shahidi, Marian Naczek, *Phenolics in Food and Nutraceuticals*, CRC Press, Boca Raton, 2003.
- [8] W. Bors, C. Michel, K. Stettmaier, "Electron Paramagnetic Resonance Studies of Radical Species of Proanthocyanidins and Gallate Esters", *Archives of Biochemistry and Biophysics*, vol.374, no.2, pp.347-355, 2000.
- [9] M. Monica Giusti, Pu Jing, *Natural Pigments of Berries: Functionality and Application*, In. *Berry fruit: value-added products for health promotion*, Y Zhao, pp.105-146, CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [10] H. Van Praag, M. J. Lucero, G. W. Yeo, K. Stecker, N. Heivand, C. Zhao, E. Yip, M. Afanador, H. Schroeter, J. Hammerstone, F. H. Gage, "Plant-Derived Flavanol (-)Epicatechin Enhances Angiogenesis and Retention of Spatial Memory in Mice", *Journal of Neuroscience*, vol.27, no.22, pp.5869-5878, 2007.
- [11] T. M. Spormann, F. W. Albert, T. Rath, H. Dietrich, F. Will, J. P. Stockis, G. Eisenbrand, C. Janzowski, "Anthocyanin/Polyphenolic-Rich Fruit Juice Reduces Oxidative Cell Damage in an Intervention Study with Patients on Hemodialysis", *Cancer Epidemiology Biomarkers and Prevention*, vol.17, no.12, pp.3372-3380, 2008.
- [12] M. Kamiyama, T. Shibamoto, "Flavonoids with Potent Antioxidant Activity Found in Young Green Barley Leaves", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol.60, no.25, pp.6260-6267, 2012.
- [13] P. Thangavel, R. Muthu, M. Vaiyapuri, "Antioxidant Potential of Naringin - a Dietary Flavonoid - in N-Nitrosodiethylamine Induced Rat Liver Carcinogenesis", *Biomedicine and Preventive Nutrition*, In Press, 2012.
- [14] J. Boateng, M. Verghese, "Protective Effects of the Phenolic Extracts of Fruits Against Oxidative Stress in Human Lung Cells", *International Journal of Pharmacology*, vol.8, no.3, pp.152-160, 2012.
- [15] J. A. Joseph, B. Shukitt-Hale, G. J. Brewer, K. A. Weikel, W. Kalt, D. R. Fisher, "Differential Protection Among Fractionated Blueberry Polyphenolic Families Against DA-, A β 42- and LPS-Induced Decrements in Ca²⁺ Buffering in Primary Hippocampal Cells", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol.58, no.14, pp.8196-8204, 2010.
- [16] R. H. Mohamad, A. M. El-Bastawesy, M. G. Abdel-Monem, A. M. Noor, H. A. R. Al-Mehdar, S. M. Sharawy, M. M. El-Merzabani, "Antioxidant and Anticarcinogenic Effects of Methanolic Extract and Volatile oil of Fennel Seeds (*Foeniculum vulgare*)", *Journal of Medicinal Food*, vol.14, no.9, pp.986-1001, 2011.
- [17] A. B. Hsouna, M. Saoudi, M. Trigui, K. Jamoussi, T. Boudawara, S. Jaoua, A. E. Feki, "Characterization of Bioactive Compounds and Ameliorative Effects of Ceratonia siliqua Leaf Extract Against CCl₄ Induced Hepatic Oxidative Damage and Renal Failure in Rats", *Food and Chemical Toxicology*, vol.49, no.12, pp.3183-3191, 2011.
- [18] M. Nishizawa, T. Hara, T. Miura, S. Fujita, E. Yoshigai, H. Ue, Y. Hayashi, A. H. Kwon, T. Okumura, T. Isaka, "Supplementation with a Flavanol-Rich Lychee Fruit Extract Influences the Inflammatory Status of Young Athletes", *Phytotherapy Research*, vol.25, no.10, pp.1486-1493, 2011.
- [19] M. N. Clifford, "Chlorogenic Acids and Other Cinnamates - Nature, Occurrence and Dietary Burden", *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol.79, no.3, pp.362-372, 1999.
- [20] C. T. Yeh, G. C. Yen, "Induction of Hepatic Antioxidant Enzymes by Phenolic Acids in Rats is Accompanied by Increased Levels of Multidrug Resistance-Associated Protein 3 mRNA Expression", *Journal of Nutrition*, vol.136, no.1, pp.11-15, 2006.
- [21] M. Watabe, K. Hishikawa, A. Takayanagi, N. Shimizu, T. Nakaki, "Caffeic Acid Phenethyl Ester Induces Apoptosis by Inhibition of NF κ B and Activation of Fas in Human Breast

- Cancer MCF-7 Cells", *Journal of Biological Chemistry*, vol.279, no.7, pp.6017-6026, 2004.
- [22] T. Pluemsamran, T. Onkoksoong, U. Panich, "Caffeic Acid and Ferulic Acid Inhibit UVA-Induced Matrix Metalloproteinase-1 Through Regulation of Antioxidant Defense System in Keratinocyte HaCaT Cells", *Photochemistry and Photobiology*, vol.88, no.4, pp.961-968, 2012.
- [23] X. F. Lin, W. Min, D. Luo, "Anticarcinogenic Effect of Ferulic Acid on Ultraviolet-B Irradiated Human Keratinocyte HaCaT Cells", *Journal of Medicinal Plants Research*, vol.4, no.16, pp.1686-1694, 2010.
- [24] Charles Sell, *Chemistry Royal Society of, A fragrant Introduction to Terpenoid Chemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2003.
- [25] J. V. Rossoni Jr, G. R. Araújo, B. D. C. Pádua, M. M. Chaves, M. L. Pedrosa, M. E. Silva, D. C. Costa, "Annatto Extract and β -Carotene Modulate the Production of Reactive Oxygen Species/Nitric Oxide in Neutrophils from Diabetic Rats", *Journal of Clinical Biochemistry and Nutrition*, vol.50, no.3, pp.177-183, 2012.
- [26] J. D. Tibodeau, C. R. Isham, K. C. Bible, "Annatto Constituent Cis-Bixin Has Selective Antimyeloma Effects Mediated by Oxidative Stress and Associated with Inhibition of Thioredoxin and Thioredoxin Reductase", *Antioxidants and Redox Signaling*, vol.13, no.7, pp.987-997, 2010.
- [27] P. Palozza, R. Simone, A. Catalano, M. Russo, V. Böhm, "Lycopene Modulation of Molecular Targets Affected by Smoking Exposure", *Current Cancer Drug Targets*, vol.12, no.6, pp.640-657, 2012.
- [28] R. E. Simone, M. Russo, A. Catalano, G. Monego, K. Froehlich, V. Boehm, P. Palozza, "Lycopene Inhibits NF-KB-Mediated IL-8 Expression and Changes Redox and PPAR γ Signalling in Cigarette Smoke-Stimulated Macrophages", *PLoS ONE*, vol.6, no.5, pp.1-11, 2011.
- [29] M. Kang, K. S. Park, J. Y. Seo, H. Kim, "Lycopene Inhibits IL-6 Expression in Cerulein-Stimulated Pancreatic Acinar Cells", *Genes and Nutrition*, vol.6, no.2, pp.117-123, 2011.
- [30] V. A. Kirsh, R. B. Hayes, S. T. Mayne, N. Chatterjee, A. F. Subar, L. B. Dixon, D. Albanes, G. L. Andriole, D. A. Urban, U. Peters, Peto Trial, "Supplemental and Dietary Vitamin E, Beta-Carotene, and Vitamin C Intakes and Prostate Cancer Risk", *Journal of the National Cancer Institute*, vol.98, no.4, pp.245-254, 2006.
- [31] Y. Kim, J. H. Seo, H. Kim, "beta-Carotene and Lutein Inhibit Hydrogen Peroxide-Induced Activation of NF-Kappa B and IL-8 Expression in Gastric Epithelial AGS Cells", *Journal of Nutritional Science and Vitaminology*, vol.57, no.3, pp.216-223, 2011.
- [32] Y. Sun, A. Ma, Y. Li, X. Han, Q. Wang, H. Liang, "Vitamin E Supplementation Protects Erythrocyte Membranes from Oxidative Stress in Healthy Chinese Middle-Aged and Elderly People", *Nutrition Research*, vol.32, no.5, pp.328-334, 2012.
- [33] J. Wang, P. Sun, Y. Bao, B. Dou, D. Song, Y. Li, "Vitamin E Renders Protection to PC12 Cells Against Oxidative Damage and Apoptosis Induced by Single-Walled Carbon Nanotubes", *Toxicology in Vitro*, vol.26, no.1, pp.32-41, 2012.
- [34] G. R. Sajitha, R. Jose, A. Andrews, K. G. Ajantha, P. Augustine, K. T. Augusti, "Garlic Oil and Vitamin e Prevent the Adverse Effects of Lead Acetate and Ethanol Separately as well as in Combination in the Drinking Water of Rats", *Indian Journal of Clinical Biochemistry*, vol.25, no.3, pp.280-288, 2010.
- [35] I. M. Lee, N. R. Cook, J. M. Gaziano, D. Gordon, P. M. Ridker, J. E. Manson, C. H. Hennekens, J. E. Buring, "Vitamin E in the Primary Prevention of Cardiovascular Disease and Cancer. The Women's Health Study: A Randomized Controlled Trial", *Journal of the American Medical Association*, vol.294, no.1, pp.56-65, 2005.
- [36] S. Rahman, K. Bhatia, A. Q. Khan, M. Kaur, F. Ahmad, H. Rashid, M. Athar, F. Islam, S. Raisuddin, "Topically Applied Vitamin E Prevents Massive Cutaneous Inflammatory and Oxidative Stress Responses Induced by Double Application of 12-O-Tetradecanoylphorbol-13-Acetate (TPA) in Mice", *Chemico-Biological Interactions*, vol.172, no.3, pp.195-205, 2008.
- [37] D. Patacsil, S. Osayi, A. T. Tran, F. Saenz, L. Yimer, A. N. Shajahan, P. C. Gokhale, M. Verma, R. Clarke, S. C. Chauhan, D. Kumar, "Vitamin E Succinate Inhibits Survivin and Induces Apoptosis in Pancreatic Cancer Cells", *Genes and Nutrition*, vol.7, no.1, pp.83-89, 2012.
- [38] T. Miyazawa, K. Nakagawa, P. Sookwong, "Health Benefits of Vitamin E in Grains, Cereals and Green Vegetables", *Trends in Food Science and Technology*, vol.22, no.12, pp.651-654, 2011.
- [39] G. L. Hostetler, K. M. Riedl, S. J. Schwartz, "Endogenous Enzymes, Heat, and pH Affect Flavone Profiles in Parsley (*Petroselinum crispum* var. *neapolitanum*) and Celery (*Apium graveolens*) during Juice Processing", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol.60, no.1, pp.202-208, 2012.
- [40] A. Gironés-Vilaplana, P. Valentao, P. B. Andrade, F. Ferreres, D. A. Moreno, C. García-Viguera, "Phytochemical Profile of a Blend of Black Chokeberry and Lemon Juice with Cholinesterase Inhibitory Effect and Antioxidant Potential", *Food Chemistry*, vol.134, no.4, pp.2090-2096, 2012.
- [41] D. D. Wang, J. Wang, X. H. Huang, Y. Tu, K. Y. Ni, "Identification of Polymethoxylated Flavones from Green Tangerine Peel (*Pericarpium Citri Reticulatae Viride*) by Chromatographic and Spectroscopic Techniques", *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, vol.44, no.1, pp.63-69, 2007.
- [42] S. M. Li, T. Lambros, Z. Y. Wang, R. Goodnow, C. T. Ho, "Efficient and Scalable Method in Isolation of Polymethoxy flavones from Orange Peel Extract by Supercritical Fluid Chromatography", *Journal of Chromatography B*, vol.846, no.1-2, pp.291-297, 2007.
- [43] M. Skerget, P. Kotnik, M. Hadolin, H. R. Hras, M. Simonc, Z. Knez, "Phenols, Proanthocyanidins, Flavones and Flavonols in Some Plant Materials and their Antioxidant Activities", *Food Chemistry*, vol.89, no.2, pp.191-198, 2005.
- [44] N. S. Bai, K. He, M. Roller, C. S. Lai, X. Shao, M. H. Pan, C. T. Ho, "Flavonoids and Phenolic Compounds from *Rosmarinus officinalis*", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol.58, no.9, pp.5363-5367, 2010.
- [45] A. Marin, F. Ferreres, F. A. Tomás-Barberán, M. I. Gil,

- "Characterization and Quantitation of Antioxidant Constituents of Sweet Pepper (*Capsicum annuum* L.)", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol.52, no.12, pp.3861-3869, 2004.
- [46] C. Caristi, E. Bellocco, V. Panzera, G. Toscano, R. Vadala, U. Leuzzi, "Flavonoids Detection by HPLC-DAD-MS-MS in Lemon Juices from Sicilian Cultivars", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol.51, no.12, pp. 3528 - 3534, 2003.
- [47] A. Vallverdu-Queralt, O. Jauregui, G. Di Lecce, C. Andres-Lacueva, R. M. Lamuela-Raventos, "Screening of the Polyphenol Content of Tomato-Based Products Through Accurate-Mass Spectrometry (HPLC-ESI-QTOF)", *Food Chemistry*, vol.129, no.3, pp.877-883, 2011.
- [48] M. Bimakr, R. L. A. Rahman, F. S. Taip, A. Ganjloo, L. M. Salleh, J. Selamat, A. Hamid, I. S. M. Zaidul, "Comparison of Different Extraction Methods for the Extraction of Major Bioactive Flavonoid Compounds from Spearmint (*Mentha spicata* L.) Leaves", *Food and Bioprocess Processing*, vol.89, pp.67-72, 2011.
- [49] S. M. S. Sawalha, D. Arraez-Roman, A. Segura-Carretero, A. Fernandez-Gutierrez, "Quantification of Main Phenolic Compounds in Sweet and Bitter Orange Peel Using CE-MS/MS", *Food Chemistry*, vol.116, no.2, pp.567-574, 2009.
- [50] W. Stuetz, T. Prapamontol, S. Hongsihong, H. K. Biesalski, "Polymethoxylated Flavones, Flavanone Glycosides, Carotenoids, and Antioxidants in Different Cultivation Types of Tangerines (*Citrus reticulata* Blanco cv. Sainampung) from Northern Thailand", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol.58, no.10, pp.6069-6074, 2010.
- [51] J. R. Patil, K. N. C. Murthy, G. K. Jayaprakasha, M. B. Chetti, B. S. Patil, "Bioactive Compounds from Mexican Lime (*Citrus aurantifolia*) Juice Induce Apoptosis in Human Pancreatic Cells", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol.57, no.22, pp.10933-10942, 2009.
- [52] A. Raal, A. Orav, T. Püssa, C. Valner, B. Malmiste, E. Arak, "Content of Essential Oil, Terpenoids and Polyphenols in Commercial Chamomile (*Chamomilla recutita* L. Rauschert) Teas From Different Countries", *Food Chemistry*, vol.131, no.2, pp.632-638, 2012.
- [53] M. A. Rostagno, N. Manchon, M. D'Arrigo, E. Guillaumon, A. Villares, A. Garcia-Lafuente, A. Ramos, J. A. Martinez, "Fast and Simultaneous Determination of Phenolic Compounds and Caffeine in Teas, Mate, Instant Coffee, Soft Drink and Energetic Drink by High-Performance Liquid Chromatography Using a Fused-Core Column", *Analytica Chimica Acta*, vol.685, no.2, pp.204-211, 2011.
- [54] E. S. de Brito, M. C. Pessanha de Araújo, L. Z. Lin, J. Harnly, "Determination of the Flavonoid Components of Cashew Apple (*Anacardium occidentale*) by LC-DAD-ESI/MS", *Food Chemistry*, vol.105, no.3, pp.1112-1118, 2007.
- [55] S. F. Reis, D. K. Rai, N. Abu-Ghannam, "Water at Room Temperature as a Solvent for the Extraction of Apple Pomace Phenolic Compounds", *Food Chemistry*, vol.135, no.3, pp.1991-1998, 2012.
- [56] K. Aaby, S. Mazur, A. Nes, G. Skrede, "Phenolic Compounds in Strawberry (*Fragaria x ananassa* Duch.) Fruits: Composition in 27 Cultivars and Changes During Ripening", *Food Chemistry*, vol.132, no.1, pp.86-97, 2012.
- [57] M. Dehkharghanian, H. Adenier, M. A. Vijayalakshmi, "Study of Flavonoids in Aqueous Spinach Extract Using Positive Electrospray Ionisation Tandem Quadrupole Mass Spectrometry", *Food Chemistry*, vol.121, no.3, pp.863-870, 2010.
- [58] R. Perestrelo, Y. Lu, S. A. O. Santos, A. J. D. Silvestre, C. P. Neto, J. S. Câmara, S. M. Rocha, "Phenolic Profile of Sercial and Tinta Negra Vitis vinifera L. Grape Skins by HPLC-DAD-ESI-MS n: Novel Phenolic Compounds in Vitis vinifera L. grape", *Food Chemistry*, vol.135, no.1, pp.94-104, 2012.
- [59] R. Bobinait, P. Viškelis, P. R. Venskutonis, "Variation of Total Phenolics, Anthocyanins, Ellagic Acid and Radical Scavenging Capacity in Various Raspberry (*Rubus* spp.) Cultivars", *Food Chemistry*, vol.132, no.3, pp.1495-1501, 2012.
- [60] I. Damar, A. Ekşi, "Antioxidant Capacity and Anthocyanin Profile of Sour Cherry (*Prunus cerasus* L.) Juice", *Food Chemistry*, vol.135, no.4, pp.2910-2914, 2012.
- [61] Diego T. Santos, Priscilla C. Veggi, M. Angela A. Meireles, "Extraction of Antioxidant Compounds from Jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*) Skins: Yield, Composition and Economical Evaluation", *Journal of Food Engineering*, vol.101, no.1, pp.23-31, 2010.
- [62] E. Sentandreu, J. L. Navarro, J. M. Sendra, "Identification of New Coloured Anthocyanin-Flavanol Adducts in Pressure-Extracted Pomegranate (*Punica granatum* L.) Juice by High-Performance Liquid Chromatography/Electrospray Ionization Mass Spectrometry", *Food Analytical Methods*, vol.5, no.4, pp.702-709, 2012.
- [63] Y. Wang, X. L. Chen, Y. M. Zhang, X. S. Chen, "Antioxidant Activities and Major Anthocyanins of Myrobalan Plum (*Prunus cerasifera* Ehrh.)", *Journal of Food Science*, vol.77, no.4, pp.C388-C393, 2012.
- [64] M. J. Payne, W. J. Hurst, K. B. Miller, C. Rank, D. A. Stuart, "Impact of Fermentation, Drying, Roasting, and Dutch Processing on Epicatechin and Catechin Content of Cacao Beans and Cocoa Ingredients", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol.58, no.19, pp.10518-10527, 2010.
- [65] A. K. Biswas, J. Sahoo, M. K. Chatli, "A simple UV-Vis Spectrophotometric Method for Determination of β -Carotene Content in Raw Carrot, Sweet Potato and Supplemented Chicken Meat Nuggets", *LWT - Food Science and Technology*, vol.44, no.8, pp.1809-1813, 2011.
- [66] M. G. Dias, M. F. G. F. C. Camões, L. Oliveira, "Carotenoids in Traditional Portuguese Fruits and Vegetables", *Food Chemistry*, vol.113, no.3, pp.808-815, 2009.
- [67] C. Kurz, R. Carle, A. Schieber, "HPLC-DAD-MSn Characterisation of Carotenoids from Apricots and Pumpkins for the Evaluation of Fruit Product Authenticity", *Food Chemistry*, vol.110, no.2, pp.522-530, 2008.
- [68] L. E. Gayosso-García Sancho, E. M. Yahia, G. A. González-Aguilar, "Identification and Quantification of Phenols, Carotenoids, and Vitamin C from Papaya (*Carica papaya* L., cv. Maradol) Fruit Determined by HPLC-DAD-MS/MS-ESI", *Food Research International*, vol.44, no.5, pp.1284-1291, 2011.

- [69] C. H. Azevedo - Meleiro, D. B. Rodriguez - Amaya, "Qualitative and Quantitative Differences in Carotenoid Composition Among *Cucurbita moschata*, *Cucurbita maxima*, and *Cucurbita pepo*", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol.55, no.10, pp.4027-4033, 2007.
- [70] D. B. Rodriguez-Amaya, M. Kimura, H. T. Godoy, J. Amaya-Farfan, "Updated Brazilian Database on Food Carotenoids: Factors Affecting Carotenoid Composition", *Journal of Food Composition and Analysis*, vol.21, no.6, pp.445-463, 2008.
- [71] H. Ashrafi, M. P. Kinkade, H. L. Merk, M. R. Foolad, "Identification of Novel Quantitative Trait Loci for Increased Lycopene Content and Other Fruit Quality Traits in a Tomato Recombinant Inbred Line Population", *Molecular Breeding*, vol.30, no.1, pp.549-567, 2012.
- [72] R. M. Schweiggert, C. B. Steingass, A. Heller, P. Esquivel, R. Carle, "Characterization of Chromoplasts and Carotenoids of Red- and Yellow-Fleshed Papaya (*Carica papaya* L.)", *Planta*, vol.234, no.5, pp.1031-1044, 2011.
- [73] I. Tlili, C. Hdider, M. S. Lenucci, I. Riadh, H. Jebari, G. Dalessandro, "Bioactive Compounds and Antioxidant Activities of Different Watermelon (*Citrullus lanatus* (Thunb.) Mansfeld) Cultivars as Affected by Fruit Sampling Area", *Journal of Food Composition and Analysis*, vol.24, no.3, pp.307-314, 2011.
- [74] K. W. Kong, A. Ismail, "Lycopene Content and Lipophilic Antioxidant Capacity of By-Products from *Psidium guajava* Fruits Produced During Puree Production Industry", *Food and Bioproducts Processing*, vol.89, no.C1, pp.53-61, 2011.
- [75] L. Del Moral, J. M. Fernandez-Martínez, B. Pérez-Vich, L. Velasco, "Expression of Modified Tocopherol Content and Profile in Sunflower Tissues", *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol.92, no.2, pp.351-357, 2012.
- [76] J. Chun, J. Lee, R. R. Eitenmiller, "Vitamin E and Oxidative Stability During Storage of Raw and Dry Roasted Peanuts Packaged Under Air and Vacuum", *Journal of Food Science*, vol.70, no.4, pp.C292-C297, 2005.
- [77] Y. Y. Lee, H. M. Park, C. K. Lee, S. L. Kim, T. Y. Hwang, M. S. Choi, Y. U. Kwon, W. H. Kim, S. J. Kim, S. C. Lee, Y. H. Kim, "Comparing Extraction Methods for the Determination of Tocopherols and Tocotrienols in Seeds and Germinating Seeds of Soybean Transformed with OsHGGT", *Journal of Food Composition and Analysis*, vol.27, no.1, pp.70-80, 2012.
- [78] W. W. Ren, L. X. Zhao, Y. L. Wang, L. J. Cui, Y. L. Tang, X. F. Sun, K. X. Tang, "Overexpression of Homogentisate Phytoltransferase in Lettuce Results in Increased Content of Vitamin E", *African Journal of Biotechnology*, vol.10, no.64, pp.14046-14051, 2011.
- [79] Z. W. Sheng, W. H. Ma, Z. Q. Jin, Y. Bi, Z. G. Sun, H. T. Dou, J. H. Gao, J. Y. Li, L. N. Han, "Investigation of Dietary Fiber, Protein, Vitamin E and Other Nutritional Compounds of Banana Flower of Two Cultivars Grown in China", *African Journal of Biotechnology*, vol.9, no.25, pp.3888-3895, 2010.
- [80] L. Jakobek, M. Seruga, S. Voca, Z. Sindrak, N. Dobricevic, "Flavonol and Phenolic Acid Composition of Sweet Cherries (cv. Lapins) Produced on Six Different Vegetative Rootstocks", *Scientia Horticulturae*, vol.123, no.1, pp.23-28, 2009.
- [81] N. J. Kang, K. W. Lee, B. J. Shin, S. K. Jung, M. K. Hwang, A. M. Bode, Y. S. Heo, H. J. Lee, Z. G. Dong, "Caffeic Acid, a Phenolic Phytochemical in Coffee, Directly Inhibits Fyn Kinase Activity and UVB-Induced COX-2 Expression", *Carcinogenesis*, vol.30, no.2, pp.321-330, 2009.
- [82] R. Horax, N. Hettiarachchy, S. Islam, "Total Phenolic Contents and Phenolic Acid Constituents in 4 Varieties of Bitter Melons (*Momordica charantia*) and Antioxidant Activities of their Extracts", *Journal of Food Science*, vol.70, no.4, pp.C275-C280, 2005.
- [83] Stanley T. Omaye, *Food and Nutritional Toxicology*, CRC Press, Boca Raton-FL, 2004.
- [84] R. C. Lindenschmidt, A. F. Tryka, M. E. Goad, H. P. Witschi, "The Effects of Dietary Butylated Hydroxytoluene on Liver and Colon-Tumor Development in Mice", *Toxicology*, vol.38, no.2, pp.151-160, 1986.
- [85] K. Míková, *The Regulation of Antioxidants in Food*, Vol. 2, In: *Food Chemical Safety*, DH Watson, pp.267-283, CRC Press; Woodhead, Boca Raton, Fla.; Cambridge, 2002.
- [86] Henry I. Castro-Vargas, Luis I. Rodríguez-Varela, Sandra R. S. Ferreira, Fabián Parada-Alfonso, "Extraction of Phenolic Fraction from Guava Seeds (*Psidium guajava* L.) Using Supercritical Carbon Dioxide and Co-Solvents", *Journal of Supercritical Fluids*, vol.51, no.3, pp.319-324, 2010.
- [87] Chin-Hui Chen, Tsuey-Pin Lin, Yu-Ling Chung, Ching-Kuo Lee, Dong-Bor Yeh, Shih-Ying Chen, "Determination of Antioxidative Properties of *Morinda citrifolia* Using Near Supercritical Fluid Extraction", *Journal of Food and Drug Analysis*, vol.17, no.5, pp.333-341, 2009.
- [88] Michelle Co, Amelie Fagerlund, Lars Engman, Kerstin Sunnerheim, Per J. R. Sjöberg, Charlotta Turner, "Extraction of Antioxidants from Spruce (*Picea abies*) Bark Using Eco-Friendly Solvents", *Phytochemical Analysis*, vol.23, no.1, pp.1-11, 2012.
- [89] Gonzalo Vicente, Mónica R. García-Risco, Tiziana Fornari, Guillermo Reglero, "Supercritical Fractionation of Rosemary Extracts to Improve the Antioxidant Activity", *Chemical Engineering & Technology*, vol.35, no.1, pp.176-182, 2012.
- [90] H. H. Wijngaard, M. Ballay, N. Brunton, "The Optimisation of Extraction of Antioxidants from Potato Peel by Pressurised Liquids", *Food Chemistry*, vol.133, no.4, pp.1123-1130, 2012.
- [91] Le Ying, Ping Xu, Shuangru Huang, Yuefei Wang, "Antioxidant Activity of Bioactive Compounds Extracted from *Ampelopsis grossedentata* Leaves by Optimized Supercritical Carbon Dioxide", *Journal of Medicinal Plants Research*, vol.5, no.17, pp.4373-4381, 2011.
- [92] Hee-Ock Boo, Sung-Jin Hwang, Chun-Sik Bae, Su-Hyun Park, Buk-Gu Heo, Shela Gorinstein, "Extraction and Characterization of Some Natural Plant Pigments", *Industrial Crops and Products*, vol.40, pp.129-135, 2012.
- [93] Monika A. Olszewska, Anna Presler, Piotr Michel, "Profiling of Phenolic Compounds and Antioxidant Activity of Dry Extracts from the Selected *Sorbus* Species", *Molecules*, vol.17, no.3, pp.3093-3113, 2012.
- [94] Kanti Bhooshan Pandey, Syed Ibrahim Rizvi, "Plant Polyphenols as Dietary Antioxidants in Human Health and

- Disease", *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, vol.2, no.5, pp.270-278, 2009.
- [95] F. Agostini, R. A. Bertussi, G. Agostini, A. C. Atti dos Santos, M. Rossato, R. Vanderlinde, "Supercritical Extraction from Vinification Residues: Fatty Acids, Alpha-Tocopherol, and Phenolic Compounds in the Oil Seeds from Different Varieties of Grape", *The Scientific World Journal*, pp.1-9, 2012.
- [96] Kátia S. Andrade, Ricardo T. Gonçalves, Marcelo Maraschin, Rosa Maria Ribeiro-do-Valle, Julian Martínez, Sandra R. S. Ferreira, "Supercritical Fluid Extraction from Spent Coffee Grounds and Coffee Husks: Antioxidant Activity and Effect of Operational Variables on Extract Composition", *Talanta*, vol.88, pp.544-552, 2012.
- [97] Claudia P. Passos, Rui M. Silva, Francisco A. Da Silva, Manuel A. Coimbra, Carlos M. Silva, "Supercritical Fluid Extraction of Grape Seed (*Vitis vinifera* L.) Oil. Effect of the Operating Conditions Upon Oil Composition and Antioxidant Capacity", *Chemical Engineering Journal*, vol.160, no.2, pp.634-640, 2010.
- [98] A. S. Zarena, K. Udaya Sankar, "Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Xanthenes with Antioxidant Activity from *Garcinia mangostana*: Characterization by HPLC/ LC-ESI -MS", *Journal of Supercritical Fluids*, vol.49, no.3, pp.330-337, 2009.
- [99] M. Cam, Y. Hisil, "Pressurised Water Extraction of Polyphenols from Pomegranate Peels", *Food Chemistry*, vol.123, no.3, pp.878-885, 2010.
- [100] S. Erdogan, B. Ates, G. Durmaz, I. Yilmaz, T. Seckin, "Pressurized Liquid Extraction of Phenolic Compounds from Anatolia Propolis and their Radical Scavenging Capacities", *Food and Chemical Toxicology*, vol.49, no.7, pp.1592-1597, 2011.
- [101] Hongyan Li, Zeyuan Deng, Tao Wu, Ronghua Liu, Steven Loewen, Rong Tsao, "Microwave-Assisted Extraction of Phenolics with Maximal Antioxidant Activities in Tomatoes", *Food Chemistry*, vol.130, no.4, pp.928-936, 2012.
- [102] Sandrine Perino-Issartier, Huma Zill e, Maryline Abert-Vian, Farid Chemat, "Solvent Free Microwave-Assisted Extraction of Antioxidants from Sea Buckthorn (*Hippophae rhamnoides*) Food By-Products", *Food and Bioprocess Technology*, vol.4, no.6, pp.1020-1028, 2011.
- [103] Meric Simsek, Gulsum Sumnu, Serpil Sahin, "Microwave Assisted Extraction of Phenolic Compounds from Sour Cherry Pomace", *Separation Science and Technology*, vol.47, no.8, pp.1248-1254, 2012.
- [104] Jie Bi, Qingli Yang, Jie Sun, Jian Chen, Juan Zhang, "Study on Ultrasonic Extraction Technology and Oxidation Resistance of Total Flavonoids from Peanut Hull", *Food Science and Technology Research*, vol.17, no.3, pp.187-198, 2011.
- [105] Kashif Ghafoor, Teng Hui, Yong Hee Choi, "Optimization of Ultrasonic-Assisted Extraction of Total Anthocyanins from Grape Peel Using Response Surface Methodology", *Journal of Food Biochemistry*, vol.35, no.3, pp.735-746, 2011.
- [106] E. Vági, B. Simándi, K. P. Vászrhelyiné, H. Daoud, A. Kéry, F. Doleschall, B. Nagy, "Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Carotenoids, Tocopherols and Sitosterols from Industrial Tomato By-Products", *Journal of Supercritical Fluids*, vol.40, no.2, pp.218-226, 2007.
- [107] J. K. Monrad, L. R. Howard, J. W. King, K. Srinivas, A. Maumoustakos, "Subcritical Solvent Extraction of Anthocyanins from Dried Red Grape Pomace", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol.58, no.5, pp.2862-2868, 2010.
- [108] B. Aliakbarian, A. Fathi, P. Perego, F. Dehghani, "Extraction of Antioxidants from Winery Wastes Using Subcritical Water", *Journal of Supercritical Fluids*, vol.65, pp.18-24, 2012.
- [109] Thaís M. Takeuchi, Camila G. Pereira, Mara E. M. Braga, Mário R. Maróstica, Patrícia F. Leal, Maria Angela A. Meireles, "Low-Pressure Solvent Extraction (Solid-Liquid Extraction, Microwave Assisted and Ultrasound Assisted) from Condimentary Plants, In. Extracting bioactive compounds for food products: theory and applications, MAA Meireles, pp.137-218, CRC Press, Boca Raton, 2009.
- [110] M. A. Rostagno, M. Palma, C. G. Barroso, "Ultrasound - Assisted Extraction of Soy Isoflavones", *Journal of Chromatography A*, vol.1012, no.2, pp.119-128, 2003.
- [111] K. Zosel, "Process for Recovering Caffeine", US 3806619, Oberhausen/Rheinland (DE), 1974.
- [112] K. Zosel, "Process for the Decaffeination of Coffee", US 4247570, Oberhausen (DE), 1981.
- [113] D. Chou, Y. Wu, L. Wang, "Preparing Carotenoid Microcapsules with a Controllable Isomeric Ratio, Comprises Separating Carotenoids in Chromatographic Column, Washing with a Mobile Phase, and Adding Stationary Phase after Absorbing Isomer into a High Pressure Kettle, CN101879428-A, Kajang (MY), 2012.
- [114] C. Y. May, M. A. Ngan, Y. Basiron, D. Y. Basiron, A. N. Ma, Y. M. Choo, D. D. Y. Basiron, "Isolation of Vitamin E isomers from Tocols Useful as a Nutritional Antioxidant Involves the use of the Supercritical Fluid in the Adsorption/Desorption Chromatography", EP1122250-A, Kajang (MY), 2003.
- [115] J. Chen, K. Yang, S. Chen, T. Adschiri, K. Arai, "Effects of Ultrasound on Mass Transfer in Supercritical Extraction", in *The 4th International Symposium on Supercritical Fluids*, Sendai (JA), 1997.
- [116] Yanxiang Gao, Bence Nagy, Xuan Liu, Béla Simándi, Qi Wang, "Supercritical CO₂ Extraction of Lutein Esters from Marigold (*Tagetes erecta* L.) Enhanced by Ultrasound", *The Journal of Supercritical Fluids*, vol.49, no.3, pp.345-350, 2009.
- [117] Ai-jun Hu, Shuna Zhao, Hanhua Liang, Tai-qiu Qiu, Guohua Chen, "Ultrasound Assisted Supercritical Fluid Extraction of Oil and Coixenolide from Adlay Seed", *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.14, no.2, pp.219-224, 2007.
- [118] Beatriz Díaz-Reinoso, Andrés Moure, Hermínia Domínguez, Juan Carlos Parajó, "Antioxidant Extraction by Supercritical Fluids, In. Supercritical Fluid Extraction of Nutraceuticals and Bioactive Compounds, J.L. Martinez, pp.275-303, CRC Press, Boca Raton, FL, 2008.
- [119] Beatriz Díaz-Reinoso, A. Moure, H. Domínguez, J. C. Parajó, "Supercritical CO₂ Extraction and Purification of Compounds with Antioxidant Activity", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol.54, no.7, pp.2441-2469, 2006.

- [120] Paulo T. V. Rosa, M. A. A. Meireles, Supercritical and Pressurized Fluid Extraction Applied to the Food Industry, In. Extracting bioactive compounds for food products: theory and applications, MAA Meireles, pp.269-401, CRC Press, Boca Raton, FL, 2009.
- [121] C. F. Kuo, J. D. Su, C. H. Chiu, C. C. Peng, C. H. Chang, T. Y. Sung, S. H. Huang, W. C. Lee, C. C. Chyau, "Anti-Inflammatory Effects of Supercritical Carbon Dioxide Extract and its Isolated Carnosic Acid from *Rosmarinus officinalis* Leaves", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol.59, no.8, pp.3674-3685, 2011.
- [122] Priscilla P. Almeida, Natália Mezzomo, Sandra R. S. Ferreira, "Extraction of *Mentha spicata* L. Volatile Compounds: Evaluation of Process Parameters and Extract Composition", *Food and Bioprocess Technology*, vol.5, no.2, pp.548-559, 2012.
- [123] B. Mandana, A. R. Russly, G. Ali, S. T. Farah, "Antioxidant Activity of Spearmint (*Mentha spicata* L.) Leaves Extracts by Supercritical Carbon Dioxide (SC-CO₂) Extraction", *International Food Research Journal*, vol.18, no.2, 2011.
- [124] Yuefei Wang, Da Sun, Hao Chen, Lisheng Qian, Ping Xu, "Fatty Acid Composition and Antioxidant Activity of Tea (*Camellia sinensis* L.) Seed Oil Extracted by Optimized Supercritical Carbon Dioxide", *International Journal of Molecular Sciences*, vol.12, no.11, pp.7708-7719, 2011.
- [125] Clara Grosso, Ana Cristina Figueiredo, Jesus Burillo, Ana M. Mainar, José S. Urieta, José G. Barroso, José A. Coelho, António M. F. Palavra, "Composition and Antioxidant Activity of Thymus vulgaris Volatiles: Comparison Between Supercritical Fluid Extraction and Hydrodistillation", *Journal of Separation Science*, vol.33, no.14, pp.2211-2218, 2010.
- [126] Patricia Benelli, Carlos A. S. Riehl, Artur Smânia, Jr., Elza F. A. Smânia, Sandra R. S. Ferreira, "Bioactive Extracts of Orange (*Citrus sinensis* L. Osbeck) Pomace Obtained by SFE and Low Pressure Techniques: Mathematical Modeling and Extract Composition", *Journal of Supercritical Fluids*, vol.55, no.1, pp.132-141, 2010.
- [127] Chi-Huang Chang, Chang-Cherng Chyau, Chiu-Lan Hsieh, Yen-Ying Wu, Yaw-Bee Ker, Hau-Yang Tsen, Robert Y. Peng, "Relevance of Phenolic Diterpene Constituents to Antioxidant Activity of Supercritical CO₂ Extract from the Leaves of Rosemary", *Natural Product Research*, vol.22, no.1, pp.76-90, 2008.
- [128] F. P. Lucien, N. R. Foster, "Solubilities of Solid Mixtures in Supercritical Carbon Dioxide: A Review", *Journal of Supercritical Fluids*, vol.17, no.2, pp.111-134, 2000.
- [129] G. Vicente, S. Molina, M. González-Vallinas, M. R. García-Risco, T. Fornari, G. Reglero, A. R. de Molina, "Supercritical Rosemary Extracts, their Antioxidant Activity and Effect on Hepatic Tumor Progression, In Press", *Journal of Supercritical Fluids*, 2012.
- [130] M. Hamburger, D. Baumann, S. Adler, "Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Selected Medicinal Plants - Effects of High Pressure and Added Ethanol on Yield of Extracted Substances", *Phytochemical Analysis*, vol.15, no.1, pp.46-54, 2004.
- [131] Patricia F. Leal, Nilson B. Maia, Quirino A. C. Carmello, Rodrigo R. Catharino, Marcos N. Eberlin, M. Angela A. Meireles, "Sweet Basil (*Ocimum basilicum*) Extracts Obtained by Supercritical Fluid Extraction (SFE): Global Yields, Chemical Composition, Antioxidant Activity, and Estimation of the Cost of Manufacturing", *Food and Bioprocess Technology*, vol.1, no.4, pp.326-338, 2008.
- [132] L. Casas, C. Mantell, M. Rodríguez, A. Torres, F. A. Macías, E. Martínez de la Ossa, "Effect of the Addition of Cosolvent on the Supercritical Fluid Extraction of Bioactive Compounds from *Helianthus annuus* L.", *Journal of Supercritical Fluids*, vol.41, no.1, pp.43-49, 2007.
- [133] P. Garcia-Salas, A. Morales-Soto, A. Segura-Carretero, A. Fernández-Gutiérrez, "Phenolic-Compound-Extraction Systems for Fruit and Vegetable Samples", *Molecules*, vol.15, no.12, pp.8813-8826, 2010.
- [134] S. D. Yeo, S. J. Park, J. W. Kim, J. C. Kim, "Critical Properties of Carbon Dioxide plus Methanol, plus Ethanol, +1-Propanol, and +1-Butanol", *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol.45, no.5, pp.932-935, 2000.
- [135] Juliana M. Prado, Priscilla Carvalho Veggi, M. Angela A. Meireles, "Extraction Methods for Obtaining Carotenoids from Vegetables", *Current Analytical Chemistry*, vol. In press, 2013.
- [136] Y. N. Lee, C. R. Chen, H. L. Yang, C. C. Lin, C. M. J. Chang, "Isolation and Purification of 3,5-Diprenyl - 4 - Hydroxycinnamic Acid (Artepillin C) in Brazilian Propolis by Supercritical Fluid Extractions", *Separation and Purification Technology*, vol.54, no.1, pp.130-138, 2007.
- [137] J. D. C. Francisco, B. Danielsson, A. Kozubek, E. S. Dey, "Extraction of Rye Bran by Supercritical Carbon Dioxide: Influence of Temperature, CO₂, and Cosolvent Flow Rates", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol.53, no.19, pp.7432-7437, 2005.
- [138] John Shi, Chun Yi, Sophia Jun Xue, Yueming Jiang, Ying Ma, Dong Li, "Effects of Modifiers on the Profile of Lycopene Extracted from Tomato Skins by Supercritical CO₂", *Journal of Food Engineering*, vol.93, no.4, pp.431-436, 2009.
- [139] M. Sun, F. Temelli, "Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Carotenoids from Carrot Using Canola Oil as a Continuous Co-Solvent", *Journal of Supercritical Fluids*, vol.37, no.3, pp.397-408, 2006.
- [140] Feliciano Priego-Capote, María Del Pilar Delgado De La Torre, Accelerated Liquid Extraction, In. *Natural Product Extraction: Principles and Applications*, MA Rostagno, JM Prado, pp.157-195, Royal Soc Of Chemistry, 2013.
- [141] W. Li, Z. Wang, Y. P. Wang, C. Jiang, Q. Liu, Y. S. Sun, Y. N. Zheng, "Pressurised Liquid Extraction Combining LC-DAD -ESI/MS Analysis as an Alternative Method to Extract Three Major Flavones in *Citrus reticulata* 'Chachi' (Guangchenpi)", *Food Chemistry*, vol.130, no.4, pp.1044-1049, 2012.
- [142] P. Budrat, A. Shotipruk, "Enhanced Recovery of Phenolic Compounds from Bitter Melon (*Momordica charantia*) by Subcritical Water Extraction", *Separation and Purification Technology*, vol.66, no.1, pp.125-129, 2009.
- [143] C. I. Cheigh, E. Y. Chung, M. S. Chung, "Enhanced Extraction of Flavanones Hesperidin and Narirutin from Citrus unshiu Peel Using Subcritical Water", *Journal of Food Engineering*, vol.110, no.3, pp.472-477, 2012.
- [144] L. St'avikova, M. Polovka, B. Hohnova, P. Karasek, M. Roth, "Antioxidant Activity of Grape Skin Aqueous Extracts from Pressurized Hot Water Extraction Combined with Electron

- Paramagnetic Resonance Spectroscopy", *Talanta*, vol.85, no.4, pp.2233-2240, 2011.
- [145] J. W. King, R. D. Grabel, Isolation of Polyphenolic Compounds from Fruits or Vegetable Utilizing Sub-Critical Water Extraction, US7208181-B1, Washington, DC (USA), 2007.
- [146] J. M. Luque-Rodriguez, M. D. Luque de Castro, P. Perez-Juan, "Dynamic Superheated Liquid Extraction of Anthocyanins and other Phenolics from Red Grape Skins of Winemaking Residues", *Bioresource Technology*, vol.98, no.14, pp.2705-2713, 2007.
- [147] J. E. Cacace, G. Mazza, "Mass Transfer Process During Extraction of Phenolic Compounds from Milled Berries", *Journal of Food Engineering*, vol.59, no.4, pp.379-389, 2003.
- [148] A. Kirca, M. Özkan, B. Cemeroglu, "Effects of Temperature, Solid Content and pH on the Stability of Black Carrot Anthocyanins", *Food Chemistry*, vol.101, no.1, pp.212-218, 2006.
- [149] T. L. Miron, M. Plaza, G. Bahrim, E. Ibáñez, M. Herrero, "Chemical Composition of Bioactive Pressurized Extracts of Romanian Aromatic Plants", *Journal of Chromatography A*, vol.1218, no.30, pp.4918-4927, 2011.
- [150] D. T. Santos, P. C. Veggi, M. A. A. Meireles, "Optimization and Economic Evaluation of Pressurized Liquid Extraction of Phenolic Compounds from Jabuticaba Skins", *Journal of Food Engineering*, vol.108, no.3, pp.444-452, 2012.
- [151] G. Garrote, H. Domínguez, J. C. Parajó, "Production of Substituted Oligosaccharides by Hydrolytic Processing of Barley Husks", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol.43, no.7, pp.1608-1614, 2004.
- [152] A. Moure, H. Domínguez, J. C. Parajó, "Antioxidant Activity of Liquors from Aqueous Treatments of *Pinus radiata* Wood", *Wood Science and Technology*, vol.39, no.2, pp.129-139, 2005.
- [153] A. Mustafa, C. Turner, "Pressurized Liquid Extraction as a Green Approach in Food and Herbal Plants Extraction: A Review", *Analytica Chimica Acta*, vol.703, no.1, pp.8-18, 2011.
- [154] S. Rodríguez-Rojo, A. Visentin, D. Maestri, M. J. Cocero, "Assisted Extraction of Rosemary Antioxidants with Green Solvents", *Journal of Food Engineering*, vol.109, no.1, pp.98-103, 2012.
- [155] Zill-e Huma, Maryline Abert Vian, Anne-Sylvie Fabiano-Tixier, Mohamed Elmaataoui, Olivier Dangles, Farid Chemat, "A Remarkable Influence of Microwave Extraction: Enhancement of Antioxidant Activity of Extracted Onion Varieties", *Food Chemistry*, vol.127, no.4, pp.1472-1480, 2011.
- [156] Xueling Zheng, Benguo Liu, Limin Li, Xiaoi Zhu, "Microwave-Assisted Extraction and Antioxidant Activity of Total Phenolic Compounds From Pomegranate Peel", *Journal of Medicinal Plants Research*, vol.5, no.6, pp.1004-1011, 2011.
- [157] Tameshia S. Ballard, Parameswarakumar Mallikarjunan, Kequan Zhou, Sean O'Keefe, "Microwave - Assisted Extraction of Phenolic Antioxidant Compounds from Peanut Skins", *Food Chemistry*, vol.120, no.4, pp.1185-1192, 2010.
- [158] Yinping Li, George K. Skouroumounis, Gordon M. Else, Dennis K. Taylor, "Microwave-Assistance Provides Very Rapid and Efficient Extraction of Grape Seed Polyphenols", *Food Chemistry*, vol.129, no.2, pp.570-576, 2011.
- [159] Jiangfeng Song, Dajing Li, Chunquan Liu, Ying Zhang, "Optimized Microwave-Assisted Extraction of Total Phenolics (TP) from *Ipomoea batatas* Leaves and its Antioxidant Activity", *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, vol.12, no.3, pp.282-287, 2011.
- [160] N. Sutivisedsak, H. N. Cheng, J. L. Willett, W. C. Lesch, R. R. Tangsrud, Atanu Biswas, "Microwave-Assisted Extraction of Phenolics from Bean (*Phaseolus vulgaris* L.)", *Food Research International*, vol.43, no.2, pp.516-519, 2010.
- [161] Xiao-Juan Li, Wei Wang, Meng Luo, Chun-Ying Li, Yuan-Gang Zu, Pan-Song Mu, Yu-Jie Fu, "Solvent-Free Microwave Extraction of Essential Oil from *Dryopteris* Fragrans and Evaluation of Antioxidant Activity", *Food Chemistry*, vol.133, no.2, pp.437-444, 2012.
- [162] V. Camel, "Microwave-Assisted Solvent Extraction of Environmental Samples", *Trends in Analytical Chemistry*, vol.19, no.4, pp.229-248, 2000.
- [163] M. D. Esclapez, J. V. García-Pérez, A. Mulet, J. A. Cárcel, "Ultrasound-Assisted Extraction of Natural Products", *Food Engineering Reviews*, vol.3, no.2, pp.108-120, 2011.
- [164] Li Yang, Ya-Lan Cao, Jian-Guo Jiang, Qing-Sheng Lin, Jian Chen, Liang Zhu, "Response Surface Optimization of Ultrasound-Assisted Flavonoids Extraction from the Flower of *Citrus aurantium* L. var. *Amara* Engl", *Journal of Separation Science*, vol.33, no.9, pp.1349-1355, 2010.
- [165] Guangyan Pan, Guoyong Yu, Chuanhe Zhu, Julin Qiao, "Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction (UAE) of Flavonoids Compounds (FC) from Hawthorn Seed (HS)", *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.19, no.3, pp.486-490, 2012.
- [166] L. Galvan D'Alessandro, K. Kriaa, I. Nikov, K. Dimitrov, "Ultrasound Assisted Extraction of Polyphenols from Black Chokeberry", *Separation and Purification Technology*, vol.93, pp.42-47, 2012.
- [167] Reza Tabaraki, Ashraf Nateghi, "Optimization of Ultrasonic-Assisted Extraction of Natural Antioxidants from Rice Bran Using Response Surface Methodology", *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.18, no.6, pp.1279-1286, 2011.
- [168] L. Yang, H. Wang, Y. G. Zu, C. Zhao, L. Zhang, X. Chen, Z. Zhang, "Ultrasound-Assisted Extraction of the Three Terpenoid Indole Alkaloids Vindoline, Catharanthine and Vinblastine from *Catharanthus roseus* Using Ionic Liquid Aqueous Solutions", *Chemical Engineering Journal*, vol.172, no.2-3, pp.705-712, 2011.
- [169] P. N. Diouf, T. Stevanovic, Y. Boutin, "The effect of Extraction Process on Polyphenol Content, Triterpene Composition and Bioactivity of Yellow Birch (*Betula alleghaniensis* Britton) Extracts", *Industrial Crops and Products*, vol.30, no.2, pp.297-303, 2009.
- [170] C. Y. Lien, C. F. Chan, Y. C. Lai, C. L. Huang, W. C. Liao, "Ultrasound-Assisted Anthocyanin Extraction of Purple Sweet Potato Variety TNG73, *Ipomoea batatas*, L.", *Separation Science and Technology*, vol.47, no.8, pp.1241-1247, 2012.

- [171] Jelena D. Mladenovic, Pavle Z. Maskovic, Rados M. Pavlovic, Blaga C. Radovanovic, Gordana Acamovic-Dokovic, Milica S. Cvijovic, "Antioxidant Activity of Ultrasonic Extracts of Leek *Allium porrum* L", *Hemijska Industrija*, vol.65, no.4, pp.473-477, 2011.
- [172] K. Vilku, R. Mawson, L. Simons, D. Bates, "Applications and Opportunities for Ultrasound Assisted Extraction in the Food Industry - A Review", *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, vol.9, no.2, pp.161-169, 2008.
- [173] Sandra B. Glisic, Mihajlo Ristic, Dejan U. Skala, "The Combined Extraction of Sage (*Salvia officinalis* L.): Ultrasound Followed by Supercritical CO₂ Extraction", *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.18, no.1, pp.318-326, 2011.
- [174] E. Riera, Y. Golas, A. Blanco, J. A. Gallego, M. Blasco, A. Mulet, "Mass Transfer Enhancement in Supercritical Fluids Extraction by Means of Power Ultrasound", *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.11, no.3-4, pp.241-244, 2004.
- [175] S. Balachandran, S. E. Kentish, R. Mawson, M. Ashokkumar, "Ultrasonic Enhancement of the Supercritical Extraction from Ginger", *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.13, no.6, pp. 471 - 479, 2006.
- [176] Philipe dos Santos, Ana C. Aguiar, Camila A. Rezende, Julian Martinez, "Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Oleoresin from Malagueta Pepper (*Capsicum frutescens* L.) Enhanced by Ultrasound", in *III Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids*, Cartagena de Indias (CO), 2013.
- [177] M. E. M. Braga, P. F. Leal, J. E. Carvalho, M. A. A. Meireles, "Comparison of Yield, Composition, and Antioxidant Activity of Turmeric (*Curcuma longa* L.) Extracts Obtained Using Various Techniques", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol.51, no.22, pp.6604-6611, 2003.
- [178] W. Guan, S. Li, R. Yan, S. Tang, C. Quan, "Comparison of Essential Oils of Clove Buds Extracted with Supercritical Carbon Dioxide and Other Three Traditional Extraction Methods", *Food Chemistry*, vol.101, no.4, pp.1558-1564, 2007.
- [179] S. Machmudah, Zakaria, S. Winardi, M. Sasaki, M. Goto, N. Kusumoto, K. Hayakawa, "Lycopene Extraction from Tomato Peel By-Product Containing Tomato Seed Using Supercritical Carbon Dioxide", *Journal of Food Engineering*, vol.108, no.2, pp.290-296, 2012.
- [180] C. Yi, J. Shi, S. J. Xue, Y. M. Jiang, D. Li, "Effects of Supercritical Fluid Extraction Parameters on Lycopene Yield and Antioxidant Activity", *Food Chemistry*, vol.113, no.4, pp.1088-1094, 2009.
- [181] K. L. Nyam, C. P. Tan, R. Karim, O. M. Lai, K. Long, Y. B. C. Man, "Extraction of Tocopherol-Enriched Oils from Kalahari Melon and Roselle Seeds by Supercritical Fluid Extraction (SFE-CO₂)", *Food Chemistry*, vol.119, no.3, pp.1278-1283, 2010.
- [182] H. L. N. Lau, Y. M. Choo, A. N. Ma, C. H. Chuah, "Selective Extraction of Palm Carotene and Vitamin E from Fresh Palm-Pressed Mesocarp Fiber (*Elaeis guineensis*) Using Supercritical CO₂", *Journal of Food Engineering*, vol.84, no.2, pp.289-296, 2008.
- [183] K. C. Zancan, M. O. M. Marques, A. J. Petenate, M. A. A. Meireles, "Extraction of Ginger (*Zingiber officinale* roscoe) Oleoresin with CO₂ and Co-Solvents: A Study of the Antioxidant Action of the Extracts", *Journal of Supercritical Fluids*, vol.24, no.1, pp.57-76, 2001.
- [184] L. F. De França, G. Reber, M. A. A. Meireles, N. T. Machado, G. Brunner, "Supercritical Extraction of Carotenoids and Lipids from Buriti (*Mauritia flexuosa*), a Fruit from the Amazon Region", *Journal of Supercritical Fluids*, vol.14, no.3, pp.247-256, 1999.
- [185] G. L. Filho, V. V. De Rosso, M. A. A. Meireles, P. T. V. Rosa, A. L. Oliveira, A. Z. Mercadante, F. A. Cabral, "Supercritical CO₂ Extraction of Carotenoids from Pitanga Fruits (*Eugenia uniflora* L.)", *Journal of Supercritical Fluids*, vol.46, no.1, pp.33-39, 2008.
- [186] M. Polovka, L. Šťavíková, B. Hohnová, P. Karásek, M. Roth, "Offline Combination of Pressurized Fluid Extraction and Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy for Antioxidant Activity of Grape Skin Extracts Assessment", *Journal of Chromatography A*, vol.1217, no.51, pp.7990-8000, 2010.
- [187] L. Howard, N. Pandjaitan, "Pressurized Liquid Extraction of Flavonoids from Spinach", *Journal of Food Science*, vol.73, no.3, pp.C151-C157, 2008.
- [188] D. L. Luthria, "Optimization of Extraction of Phenolic Acids from a Vegetable Waste Product Using a Pressurized Liquid Extractor", *Journal of Functional Foods*, no.4, pp.842-850, 2012.
- [189] P. Dobiáš, P. Pavlíková, M. Adam, A. Eisner, B. Beňová, K. Ventura, "Comparison of Pressurised Fluid and Ultrasonic Extraction Methods for Analysis of Plant Antioxidants and their Antioxidant Capacity", *Central European Journal of Chemistry*, vol.8, no.1, pp.87-95, 2010.
- [190] H. Wijngaard, N. Brunton, "The Optimization of Extraction of Antioxidants from Apple Pomace by Pressurized Liquids", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol.57, no.22, pp.10625-10631, 2009.
- [191] S. Jokić, M. Cvjetko, D. Božić, S. Fabek, N. Toth, J. Vorkapić-Furač, I. R. Redovniković, "Optimisation of Microwave-Assisted Extraction of Phenolic Compounds from Broccoli and its Antioxidant Activity", *International Journal of Food Science and Technology*, 2012.
- [192] K. Krishnaswamy, V. Orsat, Y. Gariépy, K. Thangavel, "Optimization of Microwave-Assisted Extraction of Phenolic Antioxidants from Grape Seeds (*Vitis vinifera*)", *Food and Bioprocess Technology*, pp.1-15, 2012.
- [193] Monica Gallo, Rosalia Ferracane, Giulia Graziani, Alberto Ritieni, Vincenzo Fogliano, "Microwave Assisted Extraction of Phenolic Compounds from Four Different Spices", *Molecules*, vol.15, no.9, pp.6365-6374, 2010.
- [194] R. Tabaraki, E. Heidarizadi, A. Benvidi, "Optimization of Ultrasonic-Assisted Extraction of Pomegranate (*Punica granatum* L.) Peel Antioxidants by Response Surface Methodology", *Separation and Purification Technology*, vol.98, pp.16-23, 2012.
- [195] M. B. Hossain, N. P. Brunton, A. Patras, B. Tiwari, C. P. O'Donnell, A. B. Martin-Diana, C. Barry-Ryan, "Optimization of Ultrasound Assisted Extraction of Antioxidant Compounds from Marjoram (*Origanum majorana* L.) Using Response Surface Methodology", *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.19, no.3, pp.582-590, 2012.

- [196] H. V. Annegowda, R. Bhat, L. Min-Tze, A. A. Karim, S. M. Mansor, "Influence of Sonication Treatments and Extraction Solvents on the Phenolics and Antioxidants in Star Fruits", *Journal of Food Science and Technology*, vol.49, no.4, pp.510-514, 2012.
- [197] H. V. Le, V. M. L. Van, "Comparison of Enzyme-Assisted and Ultrasound-Assisted Extraction of Vitamin C and Phenolic Compounds from Acerola (*Malpighia emarginata* DC.) Fruit", *International Journal of Food Science and Technology*, vol.47, no.6, pp.1206-1214, 2012.
- [198] X. Jun, Z. Shuo, L. Bingbing, Z. Rui, L. Ye, S. Deji, Z. Guofeng, "Separation of major catechins from green tea by ultrahigh pressure extraction", *International Journal of Pharmaceutics*, vol.386, no.1-2, pp.229-231, 2010.
- [199] Yu-Wen Hsu, Chia-Fang Tsai, Wen-Kang Chen, Yung-Chyuan Ho, Fung-Jou Lu, "Determination of Lutein and Zeaxanthin and Antioxidant Capacity of Supercritical Carbon Dioxide Extract from Daylily (*Heemerocallis disticha*)", *Food Chemistry*, vol.129, no.4, pp.1813-1818, 2011.
- [200] Wei Xu, Kedan Chu, Huang Li, Lidian Chen, Yuqin Zhang, Xuchong Tang, "Extraction of *Lepidium apetalum* Seed Oil Using Supercritical Carbon Dioxide and Anti-Oxidant Activity of the Extracted Oil", *Molecules*, vol.16, no.12, pp.10029-10045, 2011.
- [201] Mohd Sabri Pak-Dek, Azizah Osman, Najla Gooda Sahib, Nazamid Saari, Masturah Markom, Azizah Abdul Hamid, Farooq Anwar, "Effects of Extraction Techniques on Phenolic Components and Antioxidant Activity of Mengkudu (*Morinda citrifolia* L.) Leaf Extracts", *Journal of Medicinal Plants Research*, vol.5, no.20, pp.5050-5057, 2011.
- [202] Mi-Bo Kim, Jae-Sung Park, Sang-Bin Lim, "Antioxidant Activity and Cell Toxicity of Pressurised Liquid Extracts from 20 Selected Plant Species in Jeju, Korea", *Food Chemistry*, vol.122, no.3, pp.546-552, 2010.
- [203] Ying Xie, Jinyong Peng, Guorong Fan, Yutian Wu, "Chemical Composition and Antioxidant Activity of Volatiles from *Patrinia Villosa* Juss Obtained by Optimized Supercritical Fluid Extraction", *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, vol.48, no.3, pp.796-801, 2008.
- [204] Aziza Kamal Genena, Haiko Hense, Artur Smânia Junior, Simone Machado de Souza, "Rosemary (*Rosmarinus officinalis*) - A Study of the Composition, Antioxidant and Antimicrobial Activities of Extracts Obtained with Supercritical Carbon Dioxide", *Ciencia E Tecnologia De Alimentos*, vol.28, no.2, pp.463-469, 2008.
- [205] Ivana Karabegovic, Milena Nikolova, Dragan Velickovic, Sasa Stojicevic, Vlada Veljkovic, Midorag Lazic, "Comparison of Antioxidant and Antimicrobial Activities of Methanolic Extracts of the *Artemisia* sp Recovered by Different Extraction Techniques", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol.19, no.3, pp.504-511, 2011.
- [206] Keyvan Dastmalchi, H. T. Damien Dorman, Paivi P. Oinonen, Yusrida Darwis, Into Laakso, Raimo Hiltunen, "Chemical Composition and in Vitro Antioxidative Activity of a Lemon Balm (*Melissa officinalis* L.) Extract", *Lwt-Food Science and Technology*, vol.41, no.3, pp.391-400, 2008.
- [207] Yingming Pan, Chunhuan He, Hengshan Wang, Xiaowen Ji, Kai Wang, Peizhen Liu, "Antioxidant Activity of Microwave-Assisted Extract of *Buddleia officinalis* and its Major Active Component", *Food Chemistry*, vol.121, no.2, pp.497-502, 2010.

CAPÍTULO 4 –

EXTRACTION OF TOCOTRIENOLS FROM ANNATTO SEEDS BY A PSEUDO CONTINUOUSLY OPERATED SFE PROCESS INTEGRATED WITH LOW-PRESSURE SOLVENT EXTRACTION FOR BIXIN PRODUCTION

Com as definições de como proceder com o processo pseudocontínuo, definição de tempos de extração, tempo estático, temperatura nos extratores que promovessem uma temperatura média na saída de ambos os extratores iguais, foi validado o processo de SFE em modo pseudocontínuo com a utilização do cravo-da-índia como matéria-prima modelo e seus parâmetros no processo de extração foram de acordo com Prado et al (2011). Posteriormente, utilizou-se o urucum para a extração de óleo rico em tocotrienol com base nos parâmetros recomendados por Albuquerque et al (2012) em que se maximiza a extração do óleo rico em tocotrienol ao mesmo tempo em que o máximo de bixina é deixado na semente, de modo a propiciar a integração de processo que possibilitou então extrair das sementes desengorduradas a bixina, composto importante como corante natural.

*Artigo aceito para publicação no periódico: Journal Supercritical Fluid in press, 2014 .
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2014.09.007>*



Extraction of tocotrienols from annatto seeds by a pseudo continuously operated SFE process integrated with low-pressure solvent extraction for bixin production

Moyses N. Moraes, Giovani L. Zabot, M. Angela A. Meireles*

LASEFI/DEA/FEA (School of Food Engineering)/UNICAMP (University of Campinas), Rua Monteiro Lobato, 80, Campinas, SP, 13083-862 Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 May 2014

Received in revised form 3 September 2014

Accepted 7 September 2014

Available online 16 September 2014

Keywords:

Supercritical fluid extraction

Annatto

Clove

Process integration

Bixa orellana

Eugenia caryophyllus

ABSTRACT

A process to obtain tocotrienols from annatto seeds was studied in a supercritical fluid extraction (SFE) system containing two 1 L extractor vessels with height (H_B) to internal diameter (D_B) ratios of 7.1 (E-1) and 2.7 (E-2). Pseudo continuous operation of the SFE system was validated by producing clove volatile oil at 40 °C and 15 MPa. To obtain tocotrienols, the system was operated in pseudo continuous mode at 40 °C, 20 MPa and CO₂ flow rate of 20.7 g/min. The extraction time, from a technical perspective, was set to 60 min, according to kinetic parameters obtained from an overall extraction curve (OEC) with processing time of 360 min. OECs were initially measured in batch mode (BM) and the kinetic parameters for the constant extraction rate (CER) period were determined to be lengths of the CER period (t_{CER}) equal to 43 ± 1 and 42 ± 2 min for E-1 and E-2, respectively; mass transfer rates (M_{CER}) of 0.22 ± 0.01 g/min for both E-1 and E-2; and total yields (R_{CER}) of 50 ± 1 and 49 ± 1 g of extract/100 g of extractable mass for E-1 and E-2, respectively. No differences were observed between each group of kinetic parameters (t_{CER} ; M_{CER} ; R_{CER}) obtained in BM. Following the measurement of OECs, the SFE system was operated in pseudo continuous mode for four extraction stages of 60 min each with the extractors organized in parallel. This organization improved the productivity of the process. We also proposed the integration of SFE with low-pressure solvent extraction (LPSE) using water and ethanol as solvents to remove bixin from the defatted annatto seeds. LPSE conditions were: 60 °C and solvent mass to feed mass ratio (S/F) of 8 g solvent/g annatto for ethanol and 50 °C and S/F of 8 g solvent/g annatto for water. LPSE assays were performed in an agitated bed over a 95 min time period. Using partially defatted annatto seeds as the feedstock for LPSE resulted in increased bixin extraction. LPSE with ethanol was found to increase the bixin content in the extract. Thus, the proposed process integration appears to be useful, mainly due to three aspects: (1) the initial removal of the oil layer via supercritical CO₂ favors bixin extraction, (2) LPSE is a low-cost methodology for extracting bixin and (3) the cost of raw material in the second step is null.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Annatto (*Bixa orellana*) contains tocotrienols-rich lipid fraction [1–4] as well as geranylgeraniol [5,6], which can be used as nutritional supplements in food and beverages. Recently, annatto was identified as a rich resource of δ -tocotrienols, surpassing two other known resources, palm oil and rice bran [1,3]. Additionally, annatto extract is effective for preventing lipid peroxidation [7] and as an

antioxidant agent by combining the action of tocotrienols and bixin [8] to protect unsaturated fats against oxidative damages [9].

Tocotrienols have been reported to possess anticancer activity by delaying the development of mammary tumors [10] and have been used to reduce the risk of heart diseases. The compound δ -tocotrienol is a promising chemotherapy agent, as it is a potential angiogenic inhibitor [11]. The content of δ -tocotrienol in annatto was shown to be 140–147 mg/100 g of dry seeds (using Soxhlet extraction with *n*-hexane). No other vegetable species appears to contain comparable amounts of this bioactive compound [3]. Similarly, the amounts of δ -tocotrienol and α -tocotrienol in Soxhlet extract obtained with petroleum ether were 131 ± 1 mg/100 g of dry seeds and 21 ± 1 mg/100 g of dry seeds, respectively. Using supercritical CO₂ extraction, the amount of δ -tocotrienol and

* Corresponding author. Tel.: +55 19 3788 4033; fax: +55 19 3788 4027.

E-mail addresses: meireles@fea.unicamp.br, maameireles@gmail.com (M.A.A. Meireles).

γ -tocotrienol extracted were 146 ± 4 mg/100 g of dry seeds and 20 ± 1 mg/100 g of dry seeds, respectively [1].

Bixin and norbixin are widely used in the food industry as coloring agent in foods such as in ice creams, dairy products, margarines, butters, sausages and meat products [12–19]. Bixin and norbixin are also used in the textile industry [20]. The benefits of bixin include the ability to reduce glycaemia, LDL cholesterol and triglycerides. Bixin prevents retinal degeneration and suppresses the development of hyperlipidemia and hepatic lipid accumulation in obese mice [21–23]. The amount of bixin that can be extracted is a function of the solvent used in the process. High bixin contents were reported when using acetone at 68.5 wt.% [24] and 30 wt.% [25].

Bixin is the major colorant compound present in annatto seeds, being found as *cis*-bixin. *Trans*-bixin, *trans*-norbixin and *cis*-norbixin are also found [26]. At specific conditions of temperature and pH, *cis*-bixin can be transformed in *cis*-norbixin, which is a water-soluble compound [27]. Therefore, obtaining a significant amount of bixin using ethanol suggests that bixin isomers are more soluble in ethanol than in water. Bixin-rich extracts can be used as a natural colorant in food such as ice creams, dairy products, margarines, butters, sausages and meat products [12,15,16,19,27,28] and textile [20] industries. Some studies also mention the use of bixin as an antioxidant agent for meat processing [29] and for preventing retinal degeneration [23], strengthening the applications for bixin-rich extracts.

Obtaining extracts in pseudo continuous mode using supercritical technology has great potential because processes involving this technology are reliable and produce high quality extracts that are free of solvents. Furthermore, as Meireles [30] mentioned, natural extracts do not compete with synthetic products with respect to cost. Natural extracts compete with synthetic products because they are generated from a natural resource. Moreover, natural extracts keep their original sensory quality.

Regarding process engineering, supercritical fluid extraction (SFE) of bioactive compounds from vegetal raw materials in batch mode is industrially undesirable. The pauses required between batches result in increased operation time and decreased productivity. Pseudo continuous SFE of target compounds using supercritical CO₂ is recommended because using n ($n \geq 2$) extractor vessels at an industrial plant enables a pseudo continuous operation to be simulated by intercalating the charge/extraction/discharge steps of each vessel.

It is possible to find computational simulations of processes in which process operations are performed with countercurrent flow and multiple stages to represent pseudo continuous extractions [31]. However, the lack of experimental information limits the performance of sequential studies aiming to scale up these processes; the limitations were experienced by Núñez et al. [31], Zabot et al. [32], Prado et al. [33], Prado et al. [34] and Pronyk et al. [35]. First, information about pseudo continuous operation should be obtained at the laboratory scale to verify technical and economic feasibility. Afterwards, the knowledge acquired might be used to encourage the transference of the studied technology to industrial scale. Regarding economic feasibility, simulations of the cost of manufacturing products from several vegetal raw materials have been performed [1,34,36–38]; however, information about pseudo continuous operation involving supercritical technology continues to remain scarce.

An implemented industrial plant operating in batch mode can be modified for pseudo continuous operation by adding valves, piping and extractor vessels. Indeed, the cooling, heating and pumping devices must be able to support a larger amount of solvent and extract. In such case, coupling additional pumps to the system is favorable to avoid pressure oscillation inside the beds during the extraction step. Before performing a pseudo continuous extraction, we need to know the effective operation time on each bed (time of

each stage) to obtain satisfactory yields and maximum productivity while considering economic aspects (e.g., labor and materials). This information is acquired by performing experiments in batch mode to determine overall extraction curves (OECs) with respect to variables such as temperature, pressure and solvent mass (S) to feed mass (F) ratio (S/F). Afterwards, this information should be translated to a pseudo continuous operation. Because the solubility of solutes is generally limited in CO₂ and due to the lack of experimental data, we proposed that a parallel disposition of extractor vessels would be much better than a countercurrent assembly. However, such a parallel assembly will require clever design for the cycle time of each vessel as well as the switching time between vessels.

The choice of raw material is important when validating the pseudo continuous SFE process. Clove is a suitable raw material that can be used for this validation. Clove extract contains a large quantity of volatile oil, mostly composed of four compounds: eugenol, eugenyl acetate, β -caryophyllene and α -humulene [32]. Thus, the oil can be easily evaluated by measuring its composition. Several studies have already been performed using this vegetal raw material [39–45], and a great amount of information about the process in batch mode can be found in the literature. This information is useful for obtaining the best values of process parameters to yield a reliable pseudo continuous operating mode, similar to the schematic depicted in Fig. 1. After validating the process in pseudo continuous mode, other raw materials should be studied. As mentioned previously, the challenge is to improve process productivity and to increase the feasibility of producing bioactive compounds by SFE.

Annatto offers a great opportunity for process integration because the two target compounds can be extracted with different solvents. The major compounds of interest in annatto are the carotenoids bixin and norbixin; but annatto seeds are also an incredible source of tocotrienols. However, as reported by Albuquerque and Meireles [1], the presence of the lipid fraction in the seeds makes the extraction of bixin and its associated form difficult. Thus, the removal of the tocotrienols-rich fraction prior to bixin extraction can improve process productivity, as discussed by Rodrigues et al. [46]. The residue obtained after removing the tocotrienols-rich oil (defatted seeds) can be used as the raw material for bixin extraction. Thus, the process is improved and more products are attained from this botanic matrix. In this process, the raw material for bixin extraction is the residue from the first extraction step (which generates tocotrienols), essentially a raw material with zero cost.

Thus, this study aimed to maximize the use of annatto seeds to: (1) obtain tocotrienol-rich oil via pseudo continuous SFE in a homemade laboratorial unit; and (2) develop an integrated process to generate bixin-rich extract by LPSE with ethanol and water using the defatted seeds from step 1.

2. Material and methods

2.1. Raw materials

Clove (*Eugenia caryophyllus*) buds and annatto (*B. orellana* L.) seeds were obtained from a local market in Campinas, Brazil. Both buds and seeds were packed in air impermeable bags and stored against light incidence at -18°C .

The clove was comminuted in a knife mill (Marconi, MA-340, Piracicaba, Brazil) and the particle size distribution was determined using a vibratory system (Bertel, 1868, Caieiras, Brazil) with sieves of mesh sizes 8–80 (Tyler series, Wheeling, USA). The mean particle diameter (d_p) was determined according to the ASAE method [47]. The moisture (U) content of the comminuted samples was determined in duplicate using the xylene distillation method [48]. This method is recommended for solids that contain volatile oil,

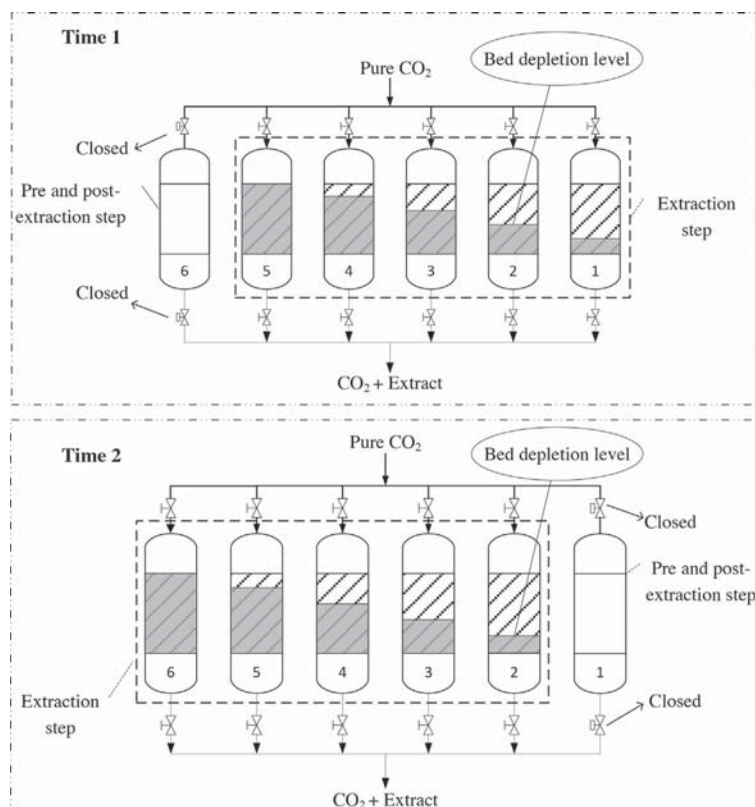


Fig. 1. Representative model of a pseudo continuous operation with six extractors; time 2 > time 1.

because it discriminates between water and volatile materials. The preparation of clove buds was done according to the literature [33].

Annatto seeds were not comminuted because the tocotrienol-rich oils as well as bixin are majoritarily located on particle surface. In fact, the work by Silva et al. [49] demonstrated that any pretreatment of annatto seeds results in decreased efficiency of extraction. Therefore, for annatto, the d_p was determined according to Silva et al. [49]. The length, width and thickness of 20 randomly selected seeds were measured, and the geometric mean of these three measurements was calculated. The U was determined in duplicate by drying the samples at 105 °C until a constant mass was attained. The procedure is described in AOAC [50].

The true densities (ρ_r) of annatto seeds and clove buds were determined by pycnometry with helium gas at the Analytical Center of the Institute of Chemistry/UNICAMP (Campinas, Brazil). The bed apparent densities (ρ_a) for both raw materials were calculated as the ratio of feed mass to the extraction vessel volume occupied by the sample. The total porosity of the bed (ε) was calculated as $\varepsilon = 1 - [\rho_a/\rho_r]$.

2.2. Validation of the pseudo continuous mode

Clove extract was obtained in the homemade SFE-2 × 1 L unit operating in pseudo continuous mode, assembled and described by Zabet et al. [32]. This unit is comprised of two extractors of 1 L each with height (H_B) to internal diameter (D_B) ratios of 7.1 (E-1) and 2.7 (E-2). It is important to notice that there is no intrinsic risk for the SFE system operating as batch process or as pseudo continuous process is the same. Because, the system was built for supporting high-pressures and contains several items to control as well as to be checked before the system is pressurized; for instance,

there are safety valves for solvent releasing if necessary. Compression and decompression stages are all programmed and controlled. For industrial operations, since the process will run automatically switching off the pumps and closing the valves if the maximum pressure (user defined) is reached are ready done.

For pseudo continuous operation, selecting the ideal time of extraction for each stage requires an analysis of the cost of manufacturing extracts rich in volatile oil, as it is desired to finish the extraction at an optimal time for each stage. Commonly, the length of this period is close to length of the constant extraction rate period (t_{CER}); nevertheless, it can be different from t_{CER} when extraction of a specific substance is desired.

Because economic analysis was not performed by Zabet et al. [32], the time of obtaining total extract was selected based on the batch mode OECs profiles (directly linked to the kinetic parameters). Maintaining S/F ratio constant for a given extraction time was the criterion used in this study for scaling-up the SFE process for clove oil. Although this criterion is not suitable for rosemary [51] and peach [52], it has been successfully used for clove oil extraction [32,33]. In such case, the extraction time was fixed in 60 min ($S/F = 1.9 \text{ g CO}_2/\text{g clove}$), resulting in a cycle time of 120 min. The cycle time was then divided as follows: 5 min for loading; 5 min for pressurizing; 20 min static time; 60 min for dynamic extraction; 25 min for depressurizing; and 5 min for unloading.

A mass of 0.7 kg of comminuted clove buds were used in each stage of the pseudo continuously operated system. CO_2 (99.0% purity, Air Liquide, Campinas, Brazil) flow rate was fixed at $21 \times 10^{-3} \text{ kg/min}$, resulting in a S/F of approximately $1.9 \text{ g CO}_2/\text{g clove}$ on each stage. The process was maintained at constant temperature of 40 °C and pressure of 15 MPa. For each stage, twelve samples of extract were collected in 0.1 L glass flasks (separation

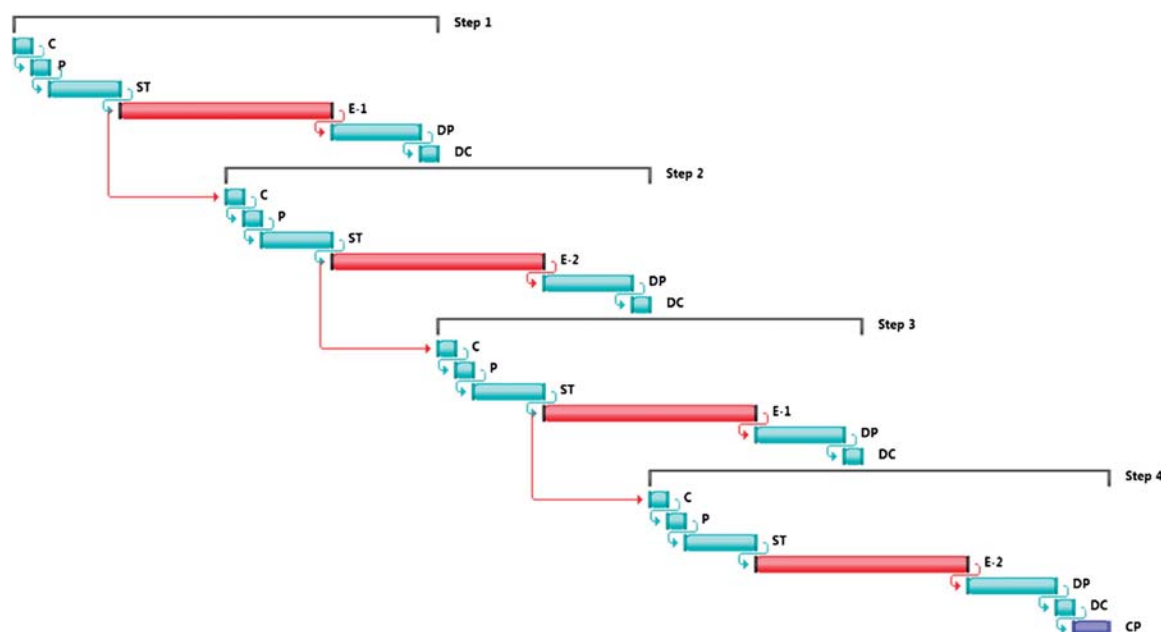


Fig. 2. Gantt chart of pseudo continuous operation for the SFE-2 $\times$ 1 L unit: charge (C), pressurization (P), static time (ST), extraction in the extractor E-1 (E-1), extraction in the extractor E-2 (E-2), depressurization (DP), discharge (DC) and cleaning period (CP).

at ambient pressure) in gradual intervals. The assays were duplicated. Fig. 2 illustrates the sequence of operation to obtain extract; stages 2, 3 and 4 always start when the preceding stage has run for half of its total processing time. Therefore, the total operating time with four stages was 310 min, including an initial period for charging, pressurizing and reaching thermal equilibrium as well as a cleaning period at the end of the process.

To compare the yields obtained in pseudo continuous mode with those obtained in batch mode, two duplicated runs were performed in batch mode over 210 min using the same conditions as the pseudo continuous mode with respect to temperature, pressure, CO₂ flow rate, bed porosity, particle average size and raw material lot.

2.3. Kinetic curves for annatto oil

SFE to obtain tocotrienols-rich oil from annatto was performed at 40 °C and 20 MPa: the best condition for extracting annatto oil while maintaining the maximum amount of bixin in the seeds as determined by Albuquerque and Meireles [1]. CO₂ was used as the solvent. First, the global yield of annatto extract (X_0) was obtained using the commercial Spe-ed unit (Applied Separations, 7071, Allentown-USA). The extraction was performed at S/F of 250 g CO₂/g annatto. The 10 mL extractor was filled completely with 7.1×10^{-3} kg of annatto, and the CO₂ flow rate was maintained constant at 4.9×10^{-3} kg/min. In SFE-2 $\times$ 1 L unit [32], the beds were filled completely with 0.7 kg of annatto for the experimental assays. All the experimental runs were duplicated. The extraction relative yield (R, g extract/100 g of extractable) was calculated using the following equation:

$$R \text{ (g extract/100 g of extractable)} = \frac{\text{mass}_{\text{extract}}(S/F)}{\text{mass}_{\text{extract}}(S/F = 250)} \times 100 \quad (1)$$

The experimental OEC data were fitted to a spline with three straight lines using SAS 9.2® to estimate: the length of the CER

period (t_{CER}); the mass transfer rate for the CER period (M_{CER}); the yield for the CER period (R_{CER}); the mass ratio of solute in the fluid phase at the extractor outlet for the CER period (Y_{CER}); the length of the falling extraction rate period—FER (t_{FER}); the mass transfer rate for the FER period (M_{FER}); the yield for the FER period (R_{FER}); and the mass ratio of solute in the fluid phase at the extractor outlet for the FER period (Y_{FER}).

According to Jesus et al. [53], the spline model can be divided into three time periods:

(1) For $t \leq t_1$:

$$m_{\text{Ext}}(t) = b_0 + a_1 t \quad (2)$$

(2) For $t_{\text{CER}} \leq t \leq t_{\text{FER}}$:

$$m_{\text{Ext}}(t) = (b_0 - t_{\text{CER}} a_2) + (a_1 + a_2) t \quad (3)$$

(3) For $t \geq t_{\text{FER}}$:

$$m_{\text{Ext}} = (b_0 - t_{\text{CER}} a_2 - t_{\text{FER}} a_3) + (a_1 + a_2 + a_3) t \quad (4)$$

where b_0 is the linear coefficient of the first line and for a_i and $i = 1, 2, 3$ are the slopes of lines 1, 2 and 3; t_{CER} are the times at the intercepts of lines 1 and 2 and lines 2 and 3, respectively; $m_{\text{Ext}}(t)$ is the mass of extract (or the yield) and t is time. The kinetic parameters were used to establish the pseudo continuous operating times for annatto oil extraction (Section 2.4).

2.4. SFE for obtaining the tocotrienols-rich oil in pseudo continuous operation

By analyzing the results obtained in batch mode (experimental part described in the Section 2.3), we selected the condition which yielded similar kinetic behaviors between the beds. Thus, an S/F of approximately 2 g CO₂/g annatto was used to extract annatto oil for 60 min, resulting in a CO₂ flow rate of 21×10^{-3} kg/min. This condition yields the best process productivity for each stage based on an evaluation of the kinetic parameters. The beds were also filled completely with 0.7 kg of annatto for each stage.

Process variables were maintained constant and equal to the batch mode at a temperature and pressure of 40 °C and 20 MPa, respectively. For each stage, eight extract samples were collected in 0.1 L glass flasks (separation at ambient pressure) in gradual intervals. The assays were also duplicated. The sequence of operations described in Fig. 2 was used.

2.5. Obtaining bixin-rich extract by LPSE

Bixin-rich extract was obtained by low-pressure solvent extraction (LPSE) with ethanol and water as solvents. As Rodrigues et al. [46] concluded, the bixin yields were larger for $S/F = 8$ g solvent/g annatto than for $S/F = 4$ g solvent/g annatto; then, $S/F = 8$ g solvent/g annatto was used. Assays were carried out in an agitated bed for 95 min. The process temperature was 60 °C for ethanol and 50 °C for water [46].

The operational procedure consisted of loading 8×10^{-3} kg of annatto seeds into Erlenmeyer flasks and adding 64×10^{-3} kg of solvent. The flasks were placed in a shaker (Marconi, MA 420, Piracicaba, Brazil) at 297 rpm. After 95 min, the solution was filtered and ethanol was removed from the extracted mixture using a rotary vacuum evaporator (Logen Scientific, LSCS-1/52C, Diadema, Brazil) at 40 °C. The aqueous extracts were freeze-dried (Liotop, L101, São Carlos, Brazil). The extract mass was determined with an analytical scale (Radwag, AS200/C/2, Radom, Poland). The assays were duplicated.

The extraction yield (R_{extract}) was calculated as the ratio of the extracted mass to the mass of raw material used (dry basis). The bixin total yield (B_{TY}) was obtained by exhaustive extraction using acetone (Êxodo Científica, Hortolândia, Brazil) until the defatted seeds became colorless. B_{TY} was used to calculate the bixin relative yield (B_{RY}), considering the bixin extracted ($B_{\text{extracted}}$) in the experimental assays, the following equation.

$$B_{\text{RY}} \text{ (g bixin/100 g annatto)} = \frac{R_{\text{extract}} \times B_{\text{extracted}}}{B_{\text{TY}}} \quad (5)$$

2.6. Content of bixin

The bixin content in the extracts was measured according to the FAO/WHO methodology [54] adapted by Albuquerque and Meireles [1]. The extracts (≈ 5 mg of each sample) were diluted in acetone to yield suitable concentrations of bixin. Sample absorbance was measured at 487 nm with an UV–vis spectrophotometer (FEMTO spectrophotometer 800 XI, São Paulo, Brazil), and the bixin content was calculated according to the Lambert–Beer law (Eq. (6)), using $E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 3090$ [54].

$$B_{\text{extracted}} \text{ (g/g extract)} = \frac{A \times 10^4}{E_{1\text{ cm}}^{1\%}} \times \frac{V_1 \times V_2}{m \times v_a} \quad (6)$$

where A is the absorbance; $E_{1\text{ cm}}^{1\%}$ is the specific absorbance [54], V_1 and V_2 are the volumes of the dilutions (mL); v_a is the volume of the aliquot (mL); and m is the mass of extract (μg).

2.7. Composition of the extracts

2.7.1. Composition of clove oil

Compositions of clove extracts were determined using a gas chromatograph with a flame ionization detector (Shimadzu, CG17A, Kyoto, Japan) equipped with a capillary column of fused silica $D_{\text{B-5}}$ (J&W Scientific, 30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm , Folsom, USA). Each sample was diluted to 5 mg/mL in ethyl acetate (Synth, Diadema, Brazil), and 1 μL was injected into the chromatograph. The sample split ratio was 1:20. The carrier gas (Helium, 99.9% purity, White Martins, Campinas, Brazil) flow rate was 1.1 mL/min. The injector and the detector temperatures were 220 °C and 240 °C,

Table 1

Parameters defined for each extraction bed of SFE-2 $\times$ 1 L for obtaining extracts from clove and annatto in pseudo continuous process.

Extractor	E-1	E-2
Raw material (kg)	0.7	0.7
ρ_a (kg/m ³)	700 ± 1	700 ± 1
ε (–)	0.49	0.49
CO ₂ flow rate $\times 10^3$ (kg/min)	20.8 ± 0.2	20.6 ± 0.1
S/F (g CO ₂ /g raw material)	2.1 ± 0.1	2.0 ± 0.1

respectively. The column was heated from 60 °C to 246 °C at 3 °C/min using the Kovats method for volatile oil analysis [55].

Major compounds present in clove extracts were identified by comparing the retention indices of the samples with that of standards. According to the literature, clove oil contains eugenol ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ —CAS 97-53-0), eugenyl acetate ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3$ —CAS 93-28-7), β -caryophyllene ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ —CAS 87-44-5) and α -humulene ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ —CAS 116-04-1) [33,56,57]. Quantification was performed using external standard calibration curves.

2.7.2. Composition of annatto oil

High-performance liquid chromatography (HPLC) analysis of annatto oil was carried out at Institute of Food Technology (ITAL), Campinas, Brazil. The compounds γ -tocotrienol and δ -tocotrienol were identified using the methodology described by Panfili et al. [58].

3. Results and discussion

3.1. Validation of the pseudo continuous operation in the SFE-2 $\times$ 1 L unit

Comminuted clove exhibited a $U = 8.3 \pm 0.4$ (g/100 g of clove), $\rho_r = 1.33 \pm 0.01$ (g/cm³) and $d_p = 0.77 \pm 0.01$ (mm). Table 1 shows the information used for pseudo continuous operation.

Fig. 3 presents the extraction kinetics obtained for batch and pseudo continuous operation. A mass of approximately 0.53 kg of extract was produced for pseudo continuous operation with four stages (total mass of raw material equal to 2.8 kg), comprising 240 min of process time. Under the same conditions, only 0.13 kg of extract was generated for batch operation (total mass of raw material equal to 0.7 kg), comprising 210 min of process time. Based on these observations, the proportional costs linked to the pseudo continuous operation are lower than that of the

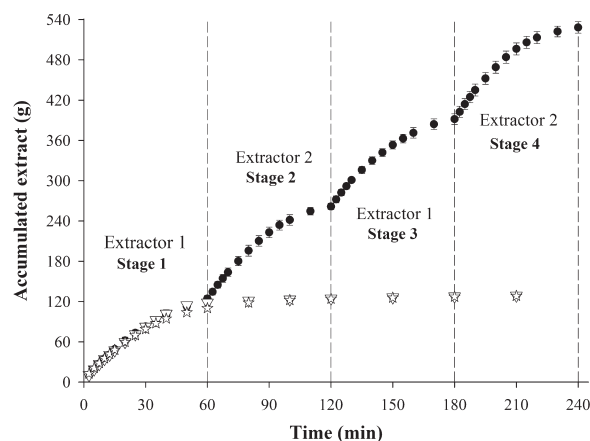


Fig. 3. Extraction kinetics of clove extract performed in pseudo continuously (●) with four stages and in batch for E-1 (★) and E-2 (▽): 40 °C, 15 MPa and solvent flow rate of 21×10^{-3} kg/min.

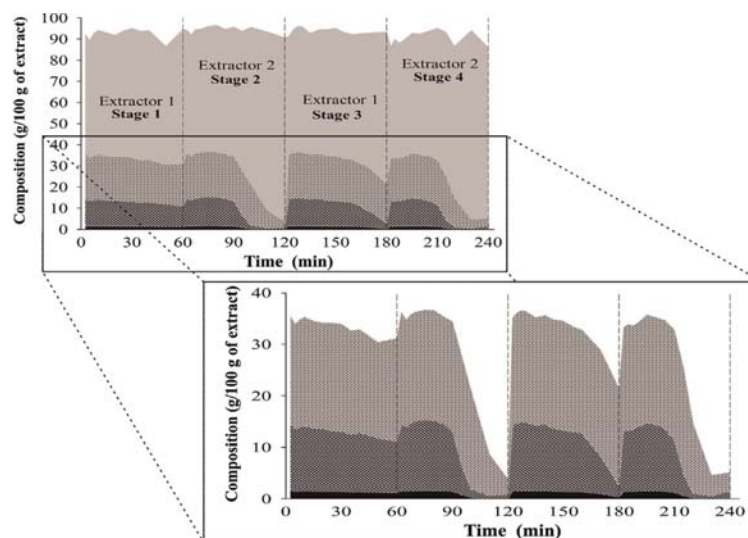


Fig. 4. Chemical composition profile of clove extracts obtained in the pseudo continuous extraction: eugenol (light gray); eugenyl acetate (hatched); β -caryophyllene (checkered); α -humulene (black).

batch operation, as larger quantities of extract can be obtained for a given time. By comparing the amount of extracts for both types of operations for a processing time of 210 min, it was possible to calculate average mass transfer rates of 2.38×10^{-3} kg/min and 0.67×10^{-3} kg/min for pseudo continuous and batch operations, respectively. We therefore infer that the average mass transfer rate was approximately 3.6-fold higher for the pseudo continuous operation.

In this context, the proposed process was successfully validated. The scale up criterion (maintaining a constant S/F ratio during a given extraction time) used in this study was applied to obtain similar kinetic yields in both bed geometries (extractors) of the SFE-2 $\times$ 1 L unit. A mass of approximately 0.13 kg of extract was produced for each stage using $S/F \approx 2$ g CO_2 /g clove, because the major part of the extract is obtained at the beginning of the process ($S/F \leq 2$).

3.2. Chemical composition of clove oil

The composition of clove extracts obtained during the measurement of extraction kinetics for pseudo continuous operation in both bed geometries (E-1 and E-2) was determined. Fig. 4 shows the profiles of the major identified compounds for each stage and Table 2 presents their average composition in the extracts.

There was some variation in the extract composition among the stages. This difference was mostly observed in the second half of processing time for each stage, or in the E-2 bed geometry. In this period, eugenyl acetate, β -caryophyllene and α -humulene contents decreased over time. However, the proportion of eugenol in the extract increased, reaching 89.5 wt.% of the total composition. The behaviors shown in Fig. 4 are linked to the transport properties of each bed, which are influenced by the shape of the extractor. One of these transport properties is the heat transfer rate. Non-isothermal distributions (either radial or axial) in the beds might lead to brief differences in composition [32]. Guan et al. [56] also reported that extraction temperature influences the amount of eugenol that can be obtained.

3.3. Obtaining tocotrienols in pseudo continuous operation

Annatto seeds exhibited $U = 16.0 \pm 0.4$ (g/100 g of annatto), $\rho_r = 1.37 \pm 0.01$ (g/cm³) and $d_p = 3.69 \pm 0.04$ (mm). The X_0 was found to be 3.05 ± 0.03 g/100 g of annatto. The same operational condition for obtaining clove extracts were used for obtaining annatto oil in pseudo continuous operation, as show in Table 1.

Before performing the pseudo continuous operation, a series of trials was conducted in batch mode to obtain kinetic parameters, which are useful for defining the ideal time of each stage of the pseudo continuous operation. Therefore, Fig. 5 presents the extraction kinetics of annatto oil in batch mode for the two beds of SFE-2 $\times$ 1 L unit. Although the H_B/D_B ratios are different, the accumulated yields in E-1 and E-2 during the CER period are equal. Table 3 displays the kinetic parameters obtained for each experimental run. No differences were observed between each group of parameters, indicating that for this raw material the chosen scale-up criterion for the geometry shift was valid. Other information

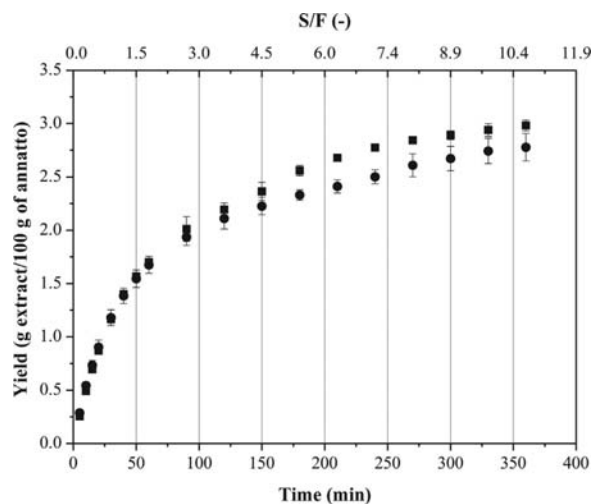


Fig. 5. OEC for tocotrienols-rich oil obtained in SFE-2 $\times$ 1 L unit: (■) E-1; (●) E-2.

Table 2

Average composition of clove extracts obtained in each stage of the pseudo continuous system.

Stage	Compound (g/100 g of extract)			
	Eugenol (^a 24.8 min)	Eugenyl acetate (^a 32.1 min)	β-Caryophyllene (^a 27.6 min)	α-Humulene (^a 29.0 min)
1	57.1	20.0	11.1	1.3
2	65.0	20.8	11.1	1.3
3	57.0	21.0	11.5	1.3
4	62.8	20.6	11.0	1.3

^a Retention time.**Table 3**

Data estimated for the kinetic of extraction of tocotrienol-rich oil in batch mode.

Extractor	t_{CER} (min)	M_{CER} (g/min)	R_{CER} (%) ^a	Y_{CER} (g extract/kg CO ₂)
E-1	43 ± 1	0.22 ± 0.01	50 ± 0	10.4 ± 0.2
E-2	42 ± 2	0.22 ± 0.01	49 ± 1	10.5 ± 0.7
Extractor	t_{FER} (min)	M_{FER} (g/min)	R_{FER} (%) ^a	Y_{FER} (g extract/kg CO ₂)
E-1	170 ± 40	0.09 ± 0.01	83 ± 5	4.5 ± 0.8
E-2	131 ± 35	0.10 ± 0.02	71 ± 2	5.0 ± 1

^a % Means g of extract/100 g of extractable; the term “extractable” means the amount of extract obtained at 40 °C, 20 MPa and S/F = 250 g CO₂/g annatto.**Table 4**

Tocotrienols content in annatto extracts obtained over time.

Extraction period (min)	Gama-tocotrienol (g/100 g extract)	Delta-tocotrienol (g/100 g extract)	Total of tocotrienols (g/100 g extract)	Relative yield (%) ^a
	E-1	E-1	E-1	E-1
0–10	0.8 ± 0.1	5.2 ± 0.2	6.1	16 ± 1
10–20	1.3 ± 0.1	7.8 ± 0.1	9.0	12.6 ± 0.1
20–40	1.9 ± 0.1	11.9 ± 0.4	13.8	17.4 ± 0.3
40–60	2.1 ± 0.1	14.1 ± 0.3	16.2	10.0 ± 0.5
60–120	3.0 ± 0.4	24.7 ± 0.7	27.8	16.3 ± 0.2
120–180	3.3 ± 0.4	25 ± 3	27.8	12.0 ± 0.4
180–240	3.1 ± 0.8	23 ± 7	25.6	7 ± 3
240–300	0.7 ± 0.2	5 ± 1	5.8	3.8 ± 0.3
	E-2	E-2	E-2	E-2
0–10	0.7 ± 0.1	5.0 ± 0.1	5.7	18 ± 1
10–20	1.2 ± 0.1	7.8 ± 0.5	9.0	12 ± 1
20–40	1.7 ± 0.1	11.5 ± 0.1	13.2	15.9 ± 0.2
40–60	2.2 ± 0.2	15 ± 2	17.6	9.6 ± 0.2
60–120	3.2 ± 0.2	22 ± 1	25.3	14.3 ± 0.7
120–180	3.7 ± 0.2	25 ± 1	28.9	7 ± 2
180–240	3.3 ± 0.4	22 ± 1	25.3	5.6 ± 0.5
240–300	2.9 ± 0.1	20.4 ± 0.5	23.3	6 ± 2

^a % Means g of extract/100 g of extractable; the term “extractable” means the amount of extract obtained at 40 °C, 20 MPa and S/F = 250 g CO₂/g annatto.

gathered during the batch process was the composition of annatto oil. Table 4 shows the results for both extractors, E-1 and E-2, in terms of extracts obtained over time.

SFE–CO₂ occurs under two different mass transport steps. The first step is dominated by the external mass transfer rate, when the solute is available on the particles surface during the CER period to be solubilized by the solvent. During extraction, the kinetic for obtaining bioactive compounds change over time due to the solute depletion inside the bed. Thus, the second step consists of a falling extraction rate, which represents solute depletion. In pseudo continuous operation, it is desirable to maintain the extraction duration for each stage close to that of the first step (CER period) to reach maximum productivity. As shown in Fig. 5 and Table 3, the yields during the CER period were approximately 50%, which implies the extraction of 50% of the extractable solute ($X_0 = 3.05 \pm 0.03$ g/100 g of annatto) from the biological matrix. Based on these results, an extraction stage consisted of 60 min and an operation cycle of 120 min. The results of two cycles are shown in Fig. 6. In this figure, we can see an extraction of 2.5-fold more extract with pseudo continuous operation than in batch operation for a defined time (240 min).

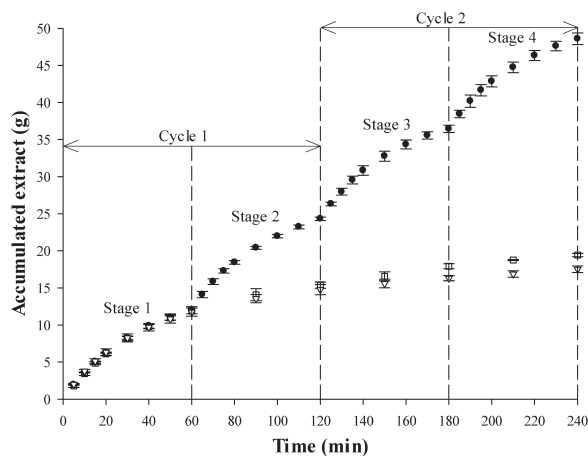


Fig. 6. Extraction kinetics of tocotrienols-rich oil performed pseudo continuously (●) with four stages and in batch operation for E-1 (□) and E-2 (▽).

Núñez et al. [31] simulated an extraction unit containing multiple extractors (≥ 3). The extractor vessels were connected together using a simulated moving bed system operating in countercurrent mode. In this plant, supercritical CO_2 is contacted first with the more exhausted substrate and then successively with progressively fresher substrate. The proposed configuration presents some restrictions because the solute is removed from the bed only up to its maximum mass ratio of solute in the solvent. Commonly, the mass ratio of bioactive compounds in supercritical CO_2 is low. For instance, in this study the average Y_{CER} was 10.4 ± 0.1 g extract/kg of CO_2 , indicating a low value ($\approx 1\%$). Likewise, considering the molar mass of the major clove compounds presented in Section 3.2, the molar composition of the solutes varied in the range of 1–3%. These results suggest that the system extract consisted of at least 97% (molar) CO_2 .

Considering that CO_2 might be recycled in both configurations (parallel, this study; countercurrent, Núñez et al. [31]), the lower CO_2 requirement of the countercurrent mode is not of great importance. Comparing both cited configurations, the driving forces for mass transfer are larger for the parallel mode. Therefore, the mass transfer rates are more pronounced in this configuration, because the solutes are removed from the vegetal matrix using fresher solvent than in countercurrent mode. Thus, the solute concentration gradient between the phases is higher for the parallel model.

3.4. Process integration: obtaining bixin

Process integration for obtaining bixin and tocotrienols-rich oil succeeded. Using ethanol ($S/F = 8.0$ g ethanol/g annatto; $T = 60^\circ\text{C}$; $t = 95$ min) we obtained 3.4 ± 0.3 g of bixin/100 g of annatto. However, the recovery of bixin was lower when water was used, yielding only 0.08 ± 0.02 g of bixin/100 g of annatto. As cited on literature, annatto seeds contain from 1.0 to 6.3 g of bixin/100 g [1,49,59]. The results obtained in this study are therefore in agreement with the literature. As Albuquerque and Meireles [25] discussed, the bixin concentration in the extract is approximately 30% (w/w). According to our results, the bixin contents were 30% (30 ± 2 g/100 g of extract) and 1.2% (1.2 ± 0.3 g/100 g of extract) when using ethanol and water, respectively.

Process integration was chosen instead of process intensification, that is, the use of the same equipment for obtaining annatto oil and bixin-rich extract, because bixin is better-extracted using atmospheric pressures [46]. Integrating processes like LPSE using another equipment for which there is no need for supporting high-pressures results in lower manufacturing costs due to two reasons: (1) First, after the first SFE cycle the solid residue (partially defatted annatto seeds) is transferred from the extractor vessels designed to support high pressure to extractor vessels designed to operate at ambient pressure, that is, the LPSE process. (2) As soon as the first SFE cycle is ended, the LPSE cycle can start, therefore, the integrated system productivity will be higher as compared to the intensified system productivity. Thus, from an economic point of view, using high-pressure extractor vessels exclusively for high-pressure processes is preferable than using them for both SFE and LPSE; this not yet a knowledge that can be generalized, therefore, this is true for annatto seeds. Further studies with different types of raw materials and different process can give quite different answers. For instance, turmeric is a source of volatile oil and the colorant substances denoted as curcuminoids. For this raw material, the best process strategy was to use process intensification: (1) First, the volatile oil is removed from turmeric using SFE and (2) Afterwards, curcuminoids are obtained by pressurized liquid extraction (PLE) using ethanol as solvent [61]. So far, the intensification of SFE and PLE was successfully performed. Presently, we are studying the integration of PLE and supercritical antisolvent (SAS) processes for the same system. Curcuminoids particles were obtained using SAS,

nonetheless, the integration of PLE and SAS requires a clever process design since the truly integration will need a combination of discharging pressure, temperature and solute solution flow rate from the PLE system with the entrance pressure, temperature and solute solution flow rate into the SAS system.

4. Conclusion

The results shown in this study allow us to conclude that it is possible to obtain tocotrienol-rich oil from annatto seeds by pseudo continuous SFE- CO_2 using the proposed process and the appropriate criterion for scale-up (equal S/F ratio and constant extraction time). Furthermore, process integration was succeeded by integrating SFE with LPSE to generate tocotrienol-rich oil and bixin. The future goal is to perform economic studies to encourage companies to implement industrial plants to produce the cited natural products at large scale, emphasizing the use of green technologies.

5. Perspective and future trends

Process integration advances a recent trend for obtaining bioactive compounds involving supercritical and LPSE. The target substance (bixin) is extracted from defatted seeds; likewise, defatted seeds come from the extraction of tocotrienol-rich oil. In this sense, it is possible to improve process economics by achieving high yields of desirable components using a low-cost raw material. The case study of process integration for annatto can be applied to several raw material such as for instance pressed palm fiber (PPF) [60]: PPF is a residue from palm industry very rich in carotenoids. SFE was applied to obtain these substances and the SFE residue was used to obtain fermentable sugars by subcritical water hydrolysis (SubWH).

The perspectives for industrial application of such integrated technologies are huge because the cost of manufacturing (COM) of several botanic extracts at industrial size extractors vessels is heavily dictated by the cost of raw material (CRW) as can be observed from data in literature, for instance, for annatto oil [1] CRW for extractor vessels of 0.5 m^3 can represent up to 90% of COM. Therefore, using the integrated process will dilute CRW on the various products, thus, resulting in more attractive COM from the industrial perspective.

Integrating processes is different from intensifying processes. In the first case, the best process for each product is searched while in the second case the same equipment is used for different, nonetheless similar, unit operations. The choice between integration and intensification will depend on raw material and the products. For instance, for annatto, the best choice was the integration of SFE and LPSE, the next step considering that ethanol was the best solvent for LPSE, would be integrate LPSE with supercritical antisolvent micronization (SAS), a technically feasible process as indicated by Santos and Meireles [62]. In another case, for instance, for rosemary, ideally, the fractionated SFE would be better. First, rosemary volatile oil is extracted by SFE, in the sequence, the polar compounds such as carnolic acid are extracted in the same equipment using pressurized water and/or ethanol. Afterwards, the solid residue can be partially hydrolyzed using low-temperature SubWH to produce oligosaccharides; another step of SubWH using higher temperature can be added to produce C_5 and C_6 carbohydrates.

Ultimately, to translate the science to industrial applications additional experimental data are required. The opportunities for research in the area of SFE are related to developing robust scale up criteria, developing of integrated processes, applying economic engineering to decide the best operating conditions considering the products quality as well as the COM and applying life-cycle assessment (LCA) to demonstrate the huge savings on pollution provided

by supercritical technology integrated to other clean technologies, such as LPSE using water or ethanol as solvent.

Conflict of interest statement

The authors confirm that there are no conflicts of interest regarding this paper.

Acknowledgments

The authors thank CAPES (DEA/FEA/PROEX), CNPq (472023/2006-3) and FAPESP (2012/10685-8) for their financial support. M. N. Moraes thanks CAPES and G. L. Zabot thanks FAPESP (2011/23665-2) for their Ph.D. assistantships; M. A. A. Meireles thanks CNPq for the productivity grant (301301/2010-7).

References

- [1] C.L.C. Albuquerque, M.A.A. Meireles, Defatting of annatto seeds using supercritical carbon dioxide as a pretreatment for the production of bixin: experimental, modeling and economic evaluation of the process, *J. Supercritical Fluids* 66 (2012) 86–95.
- [2] C.K. Costa, C.B. Silva, A.L.L. Lordello, S.M.W. Zanin, J.F.G. Dias, M.D. Miguel, O.G. Miguel, Identificação de δ tocotrienol e de ácidos graxos no óleo fixo de urucum (*Bixa orellana* Linné), *Revista Brasileira de Plantas Medicinais* 15 (2013) 508–512.
- [3] N. Frega, M. Mozzon, F. Bocci, Identification and estimation of tocotrienols in the annatto lipid fraction by gas chromatography-mass spectrometry, *J. American Oil Chemists' Society* 75 (1998) 1723–1727.
- [4] B. Tan, J. Llobera, Annatto extract compositions including tocotrienols and tocopherols and methods of use, Patent number WO2005009135-A1, 03 Feb. 2005.
- [5] R.R. Chao, S.J. Mulvaney, D.R. Sanson, F.H. Hsieh, M.S. Tempesta, Supercritical CO₂ extraction of annatto (*Bixa orellana*) pigments and some characteristics of the color extracts, *J. Food Science* 56 (1991) 80–83.
- [6] A.Z. Mercadante, A. Steck, H. Pfander, Three minor carotenoids from annatto (*Bixa orellana*) seeds, *Phytochemistry* 52 (1999) 135–139.
- [7] R.C. Chisté, A.Z. Mercadante, A. Gomes, E. Fernandes, J.L.F.d.C. Lima, N. Braganolo, In vitro scavenging capacity of annatto seed extracts against reactive oxygen and nitrogen species, *Food Chemistry* 127 (2011) 419–426.
- [8] S. Kiokias, M.H. Gordon, Antioxidant properties of annatto carotenoids, *Food Chemistry* 83 (2003) 523–529.
- [9] W.F. Castro, L.R.B. Mariutti, N. Braganolo, The effects of colorifico on lipid oxidation, colour and vitamin E in raw and grilled chicken patties during frozen storage, *Food Chemistry* 124 (2011) 126–131.
- [10] E. Pierpaoli, V. Viola, A. Barucca, F. Orlando, F. Galli, M. Provinciali, Effect of annatto-tocotrienols supplementation on the development of mammary tumors in HER-2/neu transgenic mice, *Carcinogenesis* 34 (2013) 1352–1360.
- [11] A. Shibata, K. Nakagawa, P. Sookwong, T. Tsuzuki, S. Oikawa, T. Miyazawa, Tumor anti-angiogenic effect and mechanism of action of (γ -tocotrienol, *Biochemical Pharmacology* 76 (2008) 330–339.
- [12] K. Balaswamy, P.G.P. Rao, M.B. Prabhavathy, A. Satyanarayana, Application of annatto (*Bixa orellana* L.) dye formulations in Indian traditional sweetmeats: jilebi and jangri, *Indian J. Traditional Knowledge* 11 (2012) 103–108.
- [13] C.E.R. Garcia, V.J. Bolognesi, J.d.F.G. Dias, O.G. Miguel, C.K. Costa, Carotenoides bixina e norbixina extraídos do urucum (*Bixa orellana* L.) como antioxidantes em produtos cárneos, *Ciência Rural* 42 (2012) 1510–1517.
- [14] L.R.P. Lima, T.T.D. Oliveira, T.J. Nagem, A.D.S. Pinto, P.C. Stringheta, A.L.A. Tinoco, J.F.D. Silva, Bixina, Norbixina e Quercetina e seus efeitos no metabolismo lipídico de coelhos, *Brazilian J. Veterinary Research and Animal Science* 38 (2001) 196–200.
- [15] K. Parvin, M.G. Aziz, Y.A. Yusof, M.S.H. Sarker, H.P. Sill, Degradation kinetics of water-soluble annatto extract and sensory evaluation of annatto colored yoghurt, *J. Food Agriculture & Environment* 9 (2011) 139–142.
- [16] P.G.P. Rao, T. Jyothirmayi, K. Balaswamy, A. Satyanarayana, D.G. Rao, Effect of processing conditions on the stability of annatto (*Bixa orellana* L.) dye incorporated into some foods, *LWT—Food Science and Technology* 38 (2005) 779–784.
- [17] K. Sathiyala, P. Prabhakara Rao, M.B. Prabhavathy, A. Satyanarayana, Studies on application of annatto (*Bixa orellana* L.) dye formulations in dairy products, *J. Food Science and Technology* (2013) 1–8, 10.1007/s13197-013-1038-3.
- [18] T.J. Smith, X.E. Li, M.A. Drake, Short communication: Norbixin and bixin partitioning in Cheddar cheese and whey, *J. Dairy Science* 97 (2014) 3321–3327.
- [19] J. Tummala, P.R. Pamidighantam, P.M. Babu, S. Akula, Selection and application of annatto (*Bixa orellana* L.) dye formulations in some traditional sweetmeat and savoury products, *J. Scientific and Industrial Research* 71 (2012) 788–793.
- [20] P. das Saha, K. Sinha, Natural dye from bixa seeds as a potential alternative to synthetic dyes for use in textile industry, *Desalination and Water Treatment* 40 (2012) 298–301.
- [21] T. Goto, N. Takahashi, S. Kato, Y.I. Kim, T. Kusudo, A. Taimatsu, K. Egawa, M.S. Kang, T. Hiramatsu, T. Sakamoto, T. Uemura, S. Hirai, M. Kobayashi, F. Horio, T. Kawada, Bixin activates PPAR α and improves obesity-induced abnormalities of carbohydrate and lipid metabolism in mice, *J. Agricultural and Food Chemistry* 60 (2012) 11952–11958.
- [22] M. Roehrs, C.G. Figueiredo, M.M. Zanchi, G.V. Bochi, R.N. Moresco, A. Quatrin, S. Somacal, L. Conte, T. Emanuelli, Bixin and norbixin have opposite effects on glycemia, lipidemia, and oxidative stress in streptozotocin-induced diabetic rats, *Int. J. Endocrinol.* (2014), <http://dx.doi.org/10.1155/2014/839095>.
- [23] K. Tsuruma, H. Shimazaki, K. Nakashima, M. Yamauchi, S. Sugitani, M. Shimazawa, M. Iinuma, H. Hara, Annatto prevents retinal degeneration induced by endoplasmic reticulum stress in vitro and in vivo, *Molecular Nutrition & Food Research* 56 (2012) 713–724.
- [24] H. Van Chuyen, N.T.N. Hoi, J.B. Eun, Improvement of bixin extraction yield and extraction quality from annatto seed by modification and combination of different extraction methods, *International J. Food Science and Technology* 47 (2012) 1333–1338.
- [25] C.L.C. Albuquerque, M.A.A. Meireles, Trends in annatto agroindustry: bixin processing technologies and market, *Recent Patents on Engineering* 5 (2011) 94–102.
- [26] J. Smith, Annatto extracts: chemical and technical assessment, available in: <http://www.fao.org/fileadmin/templates/agns/pdf/jecfa/cta/67/annatto.pdf>, Accessed in: September 2014.
- [27] M. Scotter, The chemistry and analysis of annatto food colouring: a review, *Food Additives & Contaminants: A* 26 (2009) 1123–1145.
- [28] P.R. Pamidighantam, N.R. Galla, S. Akula, G.R. Dubasi, *Bixa orellana* Seeds Bixin Dye Preparation, Involves Annatto Extracts Obtained from Seeds of Tropical Shrub *Bixa orellana* are Used in Food Industry for Coloring many Commodities, Council Sci&Ind Res India (Coi), India, 2010.
- [29] C.E.R. Garcia, V.J. Bolognesi, J.D.G. Dias, O.G. Miguel, C.K. Costa, Carotenoides bixin e norbixin from annatto (*Bixa orellana* L.) as antioxidants in meat products, *Ciência Rural* 42 (2012) 1510–1517.
- [30] M.A.A. Meireles, Supercritical extraction from solid: process design data (2001–2003), *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 7 (2003) 321–330.
- [31] G.A. Núñez, C.A. Gelmi, J.M. del Valle, Simulation of a supercritical carbon dioxide extraction plant with three extraction vessels, *Computers & Chemical Engineering* 35 (2011) 2687–2695.
- [32] G.L. Zabot, M.N. Moraes, A.J. Petenate, M.A.A. Meireles, Influence of the bed geometry on the kinetics of the extraction of clove bud oil with supercritical CO₂, *J. Supercritical Fluids* 93 (2014) 56–66.
- [33] J.M. Prado, G.H.C. Prado, M.A.A. Meireles, Scale-up study of supercritical fluid extraction process for clove and sugarcane residue, *J. Supercritical Fluids* 56 (2011) 231–237.
- [34] J.M. Prado, I. Dalmolin, N.D.D. Carareto, R.C. Basso, A.J.A. Meireles, J. Vladimir Oliveira, E.A.C. Batista, M.A.A. Meireles, Supercritical fluid extraction of grape seed: Process scale-up, extract chemical composition and economic evaluation, *J. Food Engineering* 109 (2012) 249–257.
- [35] C. Pronyk, G. Mazza, Design and scale-up of pressurized fluid extractors for food and bioproducts, *J. Food Engineering* 95 (2009) 215–226.
- [36] R.N. Cavalcanti, P.C. Veggi, M.A.A. Meireles, Supercritical fluid extraction with a modifier of antioxidant compounds from jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) byproducts: economic viability, *Procedia Food Science* 1 (2011) 1672–1678.
- [37] A.M. Farias-Campomanes, M.A. Rostagno, M.A.A. Meireles, Production of polyphenol extracts from grape bagasse using supercritical fluids: Yield, extract composition and economic evaluation, *J. Supercritical Fluids* 77 (2013) 70–78.
- [38] N.C.M.C.S. Leitão, G.H.C. Prado, P.C. Veggi, M.A.A. Meireles, C.G. Pereira, *Anacardium occidentale* L. leaves extraction via SFE: global yields, extraction kinetics, mathematical modeling and economic evaluation, *J. Supercritical Fluids* 78 (2013) 114–123.
- [39] D.F. Cortés-Rojas, C.R.F. Souza, W.P. Oliveira, Encapsulation of eugenol rich clove extract in solid lipid carriers, *J. Food Engineering* 127 (2014) 34–42.
- [40] B.F. Murbach Teles Andrade, L. Nunes Barbosa, I. Da Silva Probst, A. Fernandes Júnior, Antimicrobial activity of essential oils, *J. Essential Oil Research* 26 (2014) 34–40.
- [41] S. Shende, S. Patel, S. Arora, V. Sharma, Oxidative stability of ghee incorporated with clove extracts and BHA at elevated temperatures, *International J. Food Properties* 17 (2014) 1599–1611.
- [42] B.Y.K. Sruthi, B.M. Gurupadayya, K. Venkata Sairam, T. Narendra Kumar, Development and validation of GC method for the estimation of eugenol in clove extract, *International J. Pharmacy and Pharmaceutical Sciences* 6 (2014) 473–476.
- [43] L.O. Viteri Jumbo, L.R.A. Faroni, E.E. Oliveira, M.A. Pimentel, G.N. Silva, Potential use of clove and cinnamon essential oils to control the bean weevil, *Acanthoscelides obtectus* Say, in small storage units, *Industrial Crops and Products* 56 (2014) 27–34.
- [44] M.K. Yadav, S.W. Park, S.W. Chae, J.J. Song, H.C. Kim, Antimicrobial activities of *Eugenia caryophyllata* extract and its major chemical constituent eugenol against *Streptococcus pneumoniae*, *Acta pathologica, microbiologica, et immunologica Scandinavica* 121 (2013) 1198–1206.
- [45] Y.C. Yang, M.C. Wei, S.J. Hong, Ultrasound-assisted extraction and quantitation of oils from *Syzygium aromaticum* flower bud (clove) with supercritical carbon dioxide, *J. Chromatography A* 1323 (2014) 18–27.
- [46] L.M. Rodrigues, S.C. Alcázar-Alay, A.J. Petenate, M.A.A. Meireles, Bixin extraction from defatted annatto seeds, *Comptes Rendus Chimie* 17 (2014) 268–283.

- [47] American Society of Agricultural Engineers (ASAE), Method of determining and expressing fineness of feed materials by sieving, in: A. Standards, American Society of Agricultural Engineers, 1998.
- [48] M.B. Jacobs, The Chemical Analysis of Foods and Food Products, Van Nostrand, Princeton, NJ, 1958.
- [49] G.F. Silva, F.M.C. Gamarra, A.L. Oliveira, F.A. Cabral, Extraction of bixin from annatto seeds using supercritical carbon dioxide, Brazilian J. Chemical Engineering 25 (2008) 419–426.
- [50] AOAC International, Official Methods of Analysis of AOAC International, AOAC International, Gaithersburg, MD, 1997.
- [51] G.L. Zabet, M.N. Moraes, M.A.A. Meireles, Influence of the bed geometry on the kinetics of rosemary compounds extraction with supercritical CO₂, J. Supercritical Fluids 94 (2014) 234–244.
- [52] Y. Sanchez-Vicente, A. Cabanas, J.A.R. Renuncio, C. Pando, Supercritical fluid extraction of peach (*Prunus persica*) seed oil using carbon dioxide and ethanol, J. Supercritical Fluids 49 (2009) 167–173.
- [53] S.P. Jesus, M.N. Calheiros, H. Hense, M.A.A. Meireles, A simplified model to describe the kinetic behavior of supercritical fluid extraction from a rice bran oil byproduct, Food and Public Health 3 (2013) 215–222.
- [54] Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, Compendium of food additive specifications: Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives: 67th Meeting 2006, 2006.
- [55] R.P. Adams, Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectroscopy, Allured Pub. Corp., Carol Stream, IL, 2007.
- [56] W. Guan, S. Li, R. Yan, S. Tang, C. Quan, Comparison of essential oils of clove buds extracted with supercritical carbon dioxide and other three traditional extraction methods, Food Chemistry 101 (2007) 1558–1564.
- [57] B. Teixeira, A. Marques, C. Ramos, N.R. Neng, J.M.F. Nogueira, J.A. Saraiva, M.L. Nunes, Chemical composition and antibacterial and antioxidant properties of commercial essential oils, Industrial Crops and Products 43 (2013) 587–595.
- [58] G. Panfili, A. Fratianni, M. Irano, Normal phase high-performance liquid chromatography method for the determination of tocopherols and tocotrienols in cereals, J. Agricultural and Food Chemistry 51 (2003) 3940–3944.
- [59] P.R.N. Carvalho, M.G.d. Silva, E.G. Fabri, P.E.d.R. Tavares, A.L.M. Martins, L.R. Spatti, Concentração de bixina e lipídios em sementes de urucum da coleção do instituto agrônômico (IAC), Bragantia 69 (2010) 519–524.
- [60] F.P. Cardenas-Toro, T. Forster-Carneiro, M.A. Rostagno, A.J. Petenate, F. Maugeri Filho, M.A.A. Meireles, Integrated supercritical fluid extraction and subcritical water hydrolysis for the recovery of bioactive compounds from pressed palm fiber, J. Supercritical Fluids (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2014.02.009>.
- [61] J.F. Osorio-Tóbon, P.I.N. Carvalho, M.A. Rostagno, A.J. Petenate, M.A.A. Meireles, Extraction of curcuminoids from deflavored turmeric (*Curcuma longa* L.) using pressurized liquids: process integration and economic evaluation, J. Supercritical Fluids 95 (2014) 167–174.
- [62] D.T. Santos, M.A.A. Meireles, Micronization and encapsulation of functional pigments using supercritical carbon dioxide, J. Food Process Engineering 36 (2013) 36–49.

CAPÍTULO 5 –

CONCLUSÃO GERAL

Os capítulos precedentes são sumarizados e alguns resultados resumidos de forma a condensar as informações de cunho técnico consideradas de maior importância.

Ao optar por escrever a tese no formato de artigos, assumiu-se a responsabilidade de propor uma revisão bibliográfica de modo mais aplicado, a qual foi apresentada no capítulo 2 e no capítulo 3. Esses artigos de revisão foram importantes não apenas por estreitar o contato com outras técnicas de extração e suas aplicações, mas também por instigar a busca de informações sobre como a área de SFE vem se desenvolvendo nos últimos anos, principalmente na América Latina. Essa etapa foi de extrema importância, pois o contato com alguns trabalhos levou à introdução de melhorias na unidade de extração (SFE 2×1L) e, logicamente, propiciou novas ideias para investigações futuras, caracterizando o verdadeiro espírito da pesquisa: a busca por respostas de assuntos ainda pouco ou não abordados.

Para saber qual era a situação do Brasil na área de supercrítico na América Latina fez-se o capítulo 2 – **Applications of Supercritical Fluids in Latin America: Past, Present and Future Trends** – que mostrou uma deficiência em desenvolvimento de novos processos, e que a grande maioria das pesquisas tem se concentrado em extração e sua modelagem. E principalmente a parte de processo tem sido investigada mudando apenas parâmetros de processo como temperatura, pressão, tempo estático, vazão de solvente, os quais são importantes para a extração, mas que não necessariamente precisam ser fixos, caso tenha interesse em substâncias ou compostos diferentes, podendo-se aplicar a intensificação de processo. Já para o resíduo da extração ainda é interessante o estudo do seu uso para um aproveitamento completo, empregando-se a integração de processos.

Já no capítulo 3 – **Obtaining Antioxidants from Botanic Matrices Applying Novel Extraction Techniques** –, houve um estudo mais detalhado das diferentes técnicas e suas limitações foi feito para vislumbrar qual técnica seria mais aconselhada para promover a extração do óleo das sementes de urucum, e paralelamente já se pensou qual seria a outra técnica a ser integrada ao processo para aproveitamento do resíduo da extração. Então, juntamente com a revisão das técnicas fez-se uma avaliação do que se sabia a respeito da extração de urucum e quais eram suas peculiaridades, como por exemplo, não é aconselhável a trituração das sementes, uma vez que a bixina está na superfície da semente e essa moagem não promove aumento no rendimento.

Com o conhecimento adquirido nos capítulos 2 e 3, conseguiu-se interligar o ineditismo da pesquisa de um processo pseudocontínuo utilizando SFE integrado com o

processo LPSE, o que culminou no capítulo 4, no qual a análise dos dados experimentais permitiu comprovar algumas suspeitas levantadas durante a etapa de revisão bibliográfica. Além disso, propiciou o entendimento de alguns fatores importantes para SFE quando se está trabalhando com extratores de geometria (H_b/D_b) diferentes, a saber:

- I) a manutenção da razão S/F e de tempo de extração iguais pode ser usada satisfatoriamente para mudança de escala para algumas matérias-primas, quando se utilizam extratores que possuam relação H_b/D_b distintas;
- II) a temperatura do leito durante a extração é de extrema importância, o que levou a incorporar na unidade termopares na entrada e na saída de ambos os extratores para melhor controle desse parâmetro;
- III) partículas muito finas, consequentemente resultando em leitos com maior grau de compactação, podem interferir significativamente nas curvas de extração, pois interferem na taxa de transferência de massa, por isso foi necessário padronizar o processo de empacotamento dos leitos de modo a evitar grandes variações oriundas de causas especiais;
- IV) em comparação à operação em batelada a operação pseudocontínua, como era esperado, apresentou uma taxa média de extração de óleo de cravo-da-índia aproximadamente 3,6 vezes maior;
- V) houve diferença significativa na composição química dos óleos de cravo-da-índia obtidos nos dois extratores, acredita-se que essas alterações são devidas a diferenças de temperatura nos leitos de extração, em função da geometria diferente (H_b/D_b).

CAPÍTULO 6 –

MEMÓRIA DO PERÍODO DE DOUTORADO

Neste capítulo é apresentado um resumo da trajetória executada ao longo do doutorado além da apresentação dos artigos publicados, das disciplinas cursadas e das participações em congressos. Documentos considerados relevantes gerados ao longo desse período foram disponibilizados no Apêndice, sendo essa uma tradição no Laboratório de Tecnologia Supercrítica: Extração, fracionamento e identificação de extratos vegetais (LASEFI).

O doutorando Moysés Naves de Moraes ingressou na UNICAMP em março de 2011 através de processo seletivo do Departamento de Engenharia de Alimentos (DEA). Com auxílio financeiro da CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), durante o primeiro ano como é de se esperar, cursou as 4 disciplinas obrigatórias oferecidas pelo programa do DEA: TP-320 Termodinâmica; TP-322 Fenômenos de Transporte I; TP-323 Fenômenos de Transporte II; TP-199 Seminários, e para completar o número mínimo de créditos necessários cursou-se mais 2 disciplinas optativas oferecidas no respectivo departamento: TP-121 Tópicos Especiais em Engenharia de Alimentos – ciclo de aprendizagem PDSA (Plan, Do, Study, Act) – TP-132 Métodos Matemáticos na Engenharia de Alimentos, totalizando 18 créditos.

Durante a participação nessas duas disciplinas optativas (TP-121 e TP-132) foram desenvolvidos dois trabalhos que demandaram bastante estudo e tempo para desenvolvê-los e pela importância de ambos, estes trabalhos se encontram no Apêndice.

Sabe-se que a pós-graduação também tem uma função de formação além de intelectual, mas também técnica, então se optou por cursar em 2012 e 2013 outros 6 créditos: TP-121 Tópicos Especiais em Engenharia de Alimentos (Estatística Experimental); e participação no Programa de Estágio Docente grupo C (PED C) com atividades de apoio parcial à docência da disciplina TA-331 Termodinâmica, atuando como voluntário entre fev/12 a jul/12 (8 h semanais, 0% carga didática) e entre fev/13 a jul/13 (8 h semanais, 5% carga didática). Além disso, fez o curso Metodologia Seis Sigma – Formação Green Belt, com 100 h de carga horária, ministrada pelo Prof. Dr. Ademir J. Petenate, no IMECC/UNICAMP.

Em 2013 o doutorando teve a oportunidade de participar de dois eventos de grande visibilidade na área supercrítica: PROSCIBA 2013 (III Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids) realizado em Cartagena das Índias – Colômbia e do Workshop on Supercritical Fluids and Energy SFE'13 realizado em Campinas – Brasil.

No ano de 2014 passou a ser integrante do grupo que em parceria com a PETROBRAS vem estudando a utilização da cromatografia supercrítica (SFC) na determinação de classes de compostos presentes no petróleo, como: Saturados (S), Aromáticos (A), Resina (R) e Asfaltenos (A), utilizando o Light Scattering Detector (LSD).

As pesquisas, em parceria, e referentes ao projeto de doutorado de Giovani Leone Zabet bolsista da FAPESP (processo nº 2011/23665-2), do mesmo grupo de pesquisa, resultaram em dois artigos de revisão publicados um no periódico *Recent Patents on Engineering* e outro no periódico *Food and Public Health* e outros três artigos experimentais dois no *Journal Supercritical Fluids* e um na *Analytical Methods*. Oito trabalhos publicados em anais de eventos, sendo cinco trabalhos completos e três resumo em anais de congressos.

6.1 Artigos completos publicados em periódicos:

- 1- **Moraes, M. N.;** Zabet, G. L.; Prado, J. M.; Meireles, M. A. A. Obtaining antioxidants from botanic matrices applying novel extraction techniques. *Food and Public Health*, v. 3, n. 4, p. 195-214, 2013.
- 2- **Moraes, M. N.;** Zabet, G. L.; Meireles, M. A. A. Applications of Supercritical Fluids in Latin America: Past, Present and Future Trends. *Food and Public Health* v. 4, n. 3, p. 162-179, 2014.
- 3- Zabet, G. L.; **Moraes, M. N.;** Meireles, M. A. A. Supercritical fluid extraction of bioactive compounds from botanic matrices: experimental data, process parameters and economic evaluation. *Recent Patents on Engineering*, v. 6, n. 3, p. 182-206, 2012.
- 4- Zabet, G. L.; **Moraes, M. N.;** Meireles, M. A. A. Supercritical technology applied to the production of bioactive compounds: research studies conducted at LASEFI from 2009 to 2013. *Food and Public Health*, v. 4, p. 36-48, 2014.
- 5- Zabet, G. L.; **Moraes, M. N.;** Meireles, M. A. A. Influence of the bed geometry on the kinetics of rosemary compounds extraction with supercritical CO₂. *J. Supercritical Fluids*, v. 94, p. 234-244, 2014.
- 6- Zabet, G. L.; **Moraes, M. N.;** Petenate, A. J.; Meireles, M. A. A. Influence of the bed geometry on the kinetics of the extraction of clove bud oil with supercritical CO₂. *J. Supercritical Fluids*, v. 93, p. 56-66, 2014.

- 7- Zabet, G. L.; **Moraes, M. N.**; Rostagno, M. A.; Meireles, M. A. A. Fast analysis of phenolic terpenes by high-performance liquid chromatography using a fused-core column. *Analytical Methods*, v. 6, p.7457-7468, 2014.
- 8- **Moraes, M. N.**; Zabet, G. L.; Meireles, M. A. A. Extraction of tocotrienols from annatto seeds by a pseudo continuously operated SFE process integrated with low-pressure solvent extraction for bixin production. *J. Supercritical fluids*, 2015.

6.2 Trabalhos completos publicados em anais de congressos:

- 1- **Moraes, M. N.**; Zabet, G. L.; Meireles, M. A. A. Obtaining tocotrienols from annatto seeds by SFE operating in continuous mode and integration with PLE/LPSE to obtain bixin. In: 14th European Meeting on Supercritical Fluids, Marseille - FR. Proceedings of 14th EMSF, 2014.
- 2- Zabet, G. L.; **Moraes, M. N.**; Meireles, M. A. A. The influence of bed geometry in obtaining volatile compounds from rosemary by SFE. In: 14th European Meeting on Supercritical Fluids, Marseille - FR. Proceedings of 14th EMSF, 2014.
- 3- **Moraes, M. N.**; Zabet, G. L.; Meireles, M. A. A. Assembling of a supercritical fluid extraction equipment to operate in continuous mode. III Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids (PROSCIBA). Cartagena de Indias – Colombia, abril/2013.
- 4- **Moraes, M. N.**; Zabet, G. L.; Meireles, M. A. A. Applications of supercritical fluids in Latin America: past, present, and future trends. III Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids (PROSCIBA). Cartagena de Indias – Colombia, abril/2013.
- 5- Zabet, G. L.; **Moraes, M. N.**; Meireles, M. A. A. Supercritical technology applied to obtain bioactive compounds from botanic matrices: compilation of researches done at LASEFI from 2009-2012. III Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids (PROSCIBA). Cartagena de Indias – Colombia, abril/2013.

6.3 Resumos publicados em anais de congressos:

- 1- Zabet, G. L.; **Moraes, M. N.**; Meireles, M. A. A. Producing vegetable extracts by supercritical fluid and pressurized liquid extractions. International Congress on Green Extraction of Natural Products (GENP). Avignon – França, abril/2013.
- 2- **Moraes, M. N.**; Zabet, G. L.; Meireles, M. A. A. Obtaining extracts from clove (*Eugenia caryophyllus*) and annatto (*Bixa orellana* L.) using supercritical fluid extraction in continuous mode. In: Workshop on Supercritical Fluids and Energy, 2013, Campinas. Anais do Workshop on Supercritical Fluids and Energy, 2013.
- 3- Zabet, G. L.; **Moraes, M. N.**; Meireles, M. A. A. The influence of bed geometry on the kinetics of the extraction of vegetal compounds with supercritical CO₂ and biomass hydrolysis. In: Workshop on Supercritical Fluids and Energy, 2013, Campinas. Anais do Workshop on Supercritical Fluids and Energy, 2013.

APÊNDICE

APÊNDICE A –

UTILIZAÇÃO DA FERRAMENTA PDSA NA ELABORAÇÃO DE UM ARTIGO DE REVISÃO

Nesse apêndice é apresentado um modelo de como utilizar a ferramenta PDSA para elaborar um artigo de revisão, mas é possível, obviamente, utilizar essa ferramenta para elaborar projetos de pesquisa e outros documentos técnicos, sendo necessário apenas sua correta adequação. Para mais informações basta consultar o livro: Modelo de melhoria – Uma abordagem prática para melhorar o desempenho organizacional, e informações interessantes podem ser obtidas no site <http://www.edti.com.br/> onde há também disponível material útil para download.

Com o intuito não apenas de aprender a utilizar a ferramenta de melhoria PDSA, mas também de colocá-la em prática de modo que paralelamente à montagem da unidade SFE-2×1L fosse feito um artigo de revisão.

É bem interessante a utilização dessa ferramenta de melhoria, uma vez que além de promover um aperfeiçoamento na parte de planejamento, ela também auxilia em como prosceder quando a predição se apresenta muito discrepante da realidade. O que acaba por modificar a visão de quem utiliza essa ferramenta, tornando-o mais organizado e metódico, o que acaba por minimizar possíveis erros por falta de planejamento ou desatenção.

E por fim com a leitura e busca por artigos relacionados ao tema do artigo de revisão aumentou-se o conhecimento técnico na área de SFE, uma vez que naquele momento ter o conhecimento mínimo necessário era de extrema importância, pois paralelamente a unidade SFE-2×1L estava sendo montada e qualquer conceito mal entendido poderia resultar em um erro de projeto na unidade e comprometer todo o cronograma.

Assim, nesse apêndice é apresentado um exemplo do uso da ferramenta PDSA para a confecção de um artigo de revisão.

UNICAMP
Programa Black Belt
CICLO DE MELHORIA
PDSA



Data: 18/08/2011

Equipe: Moysés Naves, Giovani Zobot, Maria Ângela Meireles

Ciclo n: 01: Pesquisa Bibliográfica



PLANEJAR

OBJETIVO DO CICLO

Fazer a Pesquisa Bibliográfica para o processo de extração com fluidos supercríticos (SFE), contínua e com reciclo, de matéria vegetal contendo dois grupos de compostos bioativos: óleo volátil e óleo fixo.

• Que conhecimento adicional é necessário para levar a ação?

QUESTÕES A SEREM RESPONDIDAS A PARTIR DOS DADOS OBTIDOS NESTE CICLO

1. Existem informações experimentais ou teóricas publicadas sobre o assunto?
2. As publicações estão em fontes referenciáveis?
3. Os dados disponíveis são provenientes de laboratórios cuja credibilidade já está estabelecida?
4. Quem são os autores mais importantes da área? Em que países estes autores realizaram o trabalho?
5. Existem patentes sobre o tema? De que locais são elas?
6. As publicações aconteceram num período determinado? Qual é a situação atual?
7. Qual é o cenário futuro?
8. Há algum incentivo institucional (governamental e/ou ONG's) para pesquisa sobre o tema?

PREDIÇÕES

Para fazer as predições será necessário decidir sobre o tema da pesquisa bibliográfica!

A extração com fluidos supercríticos (SFE) tem se destacado por ser uma tecnologia limpa, além de propiciar características diferentes aos extratos quando comparado com outros métodos de extração. Espera-se encontrar inúmeros artigos que abordem temas como: curvas de extração em diferentes condições de extração, otimização do processo de extração, modelagem matemática da extração, caracterização dos extratos obtidos por diferentes métodos de extração. No entanto estudo voltado para uma extração fracionada em processo contínuo não tem sido muito abordado o que nos faz prever que referências bibliográficas com esse tema serão escassas, o que pode ser estendido para modelos matemáticos que façam predição de tal processo.

• *Há dados históricos disponíveis para responder às questões acima? Sim*

DESENVOLVA UM PLANO PARA RESPONDER ÀS QUESTÕES (Quem, O que, Onde, Quando, Como)

8. Quais bases de dados serão consultadas?

O tema será pesquisado nos seguintes bancos de dados:

a) ISI Web of Knowledge:

http://apps.webofknowledge.com/UA_GeneralSearch_input.do?product=UA&search_mode=GeneralSearch&SID=R2D5CenONEdmPIIH7@c&preferencesSaved=. Essa pesquisa ocorrerá dia 08/10/2011.

Caso esse banco de dados não seja suficiente usar-se-á o Scopus.

b) Scopus: <http://www.scopus.com/home.url>.

A busca de patentes será efetuada usando o banco de dados do Instituto Nacional da Propriedade Industrial INPI, Derwent Innovation Index (Web of knowledge):

9. Há necessidade de treinamento para utilizar as bases de dados especificadas? Caso positivo, quando e como será esse treinamento?

Sim. Entender os modos de buscas e se familiarizar com a interface de busca dos bancos de dados utilizados será necessário. Uma atenção especial deve ser dada para a área de patentes, visto que a experiência nesse tipo de busca ainda é reduzida.

Uma hora antes de iniciar a busca em alguma das bases de dados efetuará o treinamento e familiarização com a interface de busca da base de dados de interesse.

10. Qual o período a ser pesquisado?

10.1) Inicialmente optou-se por fazer uma pesquisa mais restrita delimitando o período de consulta para os últimos 8 anos (2004-2011). Em caso do período pesquisado não atender as expectativas utilizar-se-á um período de 12 anos. Se mesmo assim não for satisfatório, serão averiguados os últimos 16 anos, sendo que esta progressão aritmética (de razão 4) cessará quando obtiver-se volume satisfatório de informação.

Para concluir que o volume de informação foi satisfatório será utilizada uma quantidade de, no máximo, 120 artigos. Caso verifique-se a necessidade de mais informações, serão buscados outros artigos e serão descartados os artigos que abordam temas semelhantes, de modo que não haja volume muito grande de informação repetitiva de um determinado assunto.

10.2) É interessante ressaltar que ao fazer o levantamento das referências, os autores de renome na área e referências clássicas serão tratadas segundo o item 10.3.

10.3) Autores de renome, ou seja, autores que são citados repetidas vezes por vários artigos com relação ao assunto tratado nesta pesquisa, serão tratados individualmente. Será utilizada a busca por nome de autor independente do ano da publicação. O mesmo será feito para referências clássicas.

11. Quais palavras chaves serão usadas? Em qual idioma estarão estas palavras?

As palavras: Extração supercrítica; funcho; *Foeniculum vulgare*; cravo; *Eugenia caryophyllus*; geometria de extrator; serão utilizadas em língua portuguesa (Brasil) para a busca na Base *Alimentarum* da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Unicamp. Nesse site é possível obter as dissertações e teses defendidas na referida faculdade.

Já na base de dados ISI Web of Science as palavras utilizadas nas buscas serão em língua inglesa e são as seguintes: Carbon dioxide extraction, CO₂ extraction, supercritical carbon dioxide extraction, supercritical extraction, clove, fennel, cell geometry, continuous.

12. Como serão selecionados os textos a serem analisados?

Os textos serão selecionados analisando-se o resumo e, caso este seja pertinente ao tema, serão analisadas as seções “Materiais e Métodos” e “Resultado e Discussão”.

13. Como serão agrupados os conhecimentos? Será usada ordem cronológica? Os temas serão agrupados por grandes áreas?

Os temas serão agrupados por grandes áreas e por tipo, para alguns casos, como pode ser visto adiante. Utilizar-se-á um gerenciador de bibliografia (EndNote) e as referências serão dispostas segundo a lista abaixo:

- | | | |
|----------------------|------------------------|--|
| * Extração | * Funcho | * Tese e Dissertações |
| * Cravo | * Análise econômica | * Autores renomados e livros clássicos |
| * Geometria de leite | * Modelagem matemática | |

• *O seu plano considerou os seguintes métodos:*

- | | |
|--|--|
| () Sim (x) Não - Formulários Coleta de Dados; | () Sim (x) Não - Gráficos de Controle; |
| () Sim (x) Não - Experimentação Planejada; | () Sim (x) Não - Simulação/Modelagem; |
| () Sim (x) Não - Diagramas de Dispersão; | () Sim (x) Não - Análise de Engenharia; |
| () Sim (x) Não - Diagramas de Pareto; | (x) Sim () Não – Histogramas; |
| () Sim (x) Não - Métodos de Pesquisa; | (X) Sim () Não – Gráfico de Gantt; |
| () Sim (x) Não - Gráficos de Tendências; | () Sim (x) Não – Cronograma das atividades; |

• *Você definiu responsabilidades para a coleta e análise dos dados?* **Sim**, a responsabilidade de coleta e execução dos dados é do Moysés Naves de Moraes sendo que uma primeira análise dos dados será feita pelo Giovani Zabot e finalmente a versão final será analisada pela Profª M. Angela A. Meireles .

• *É necessário treinamento?* **Sim**, o treinamento ocorrerá via internet na própria página de busca da base de dados em que será feita a busca.

• *O plano é consistente com o contrato?* **Sim**

**OBSERVAÇÕES AO CONDUZIR O PLANO****1. Use a consulta a teses, relatórios e trabalhos em congresso como uma informação inicial;**

Utilizou-se como uma primeira consulta a busca por teses na base alimentarium da Unicamp e na biblioteca digital da USP.

Base *Alimentarium* da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA/Unicamp):

Nessa busca encontrou-se 11 documentos de interesse para a presente pesquisa entre teses e dissertações, sendo que 8 desses são frutos de pesquisa oriunda do LASEFI (Laboratório de Tecnologia Supercrítica, Extração, Fracionamento e Identificação de Extratos Vegetais – DEA/Unicamp) ao utilizar as palavras chaves: fluido, supercrítico e extração.

Na biblioteca de teses digitais da USP (Universidade de São Paulo):

Encontrou-se apenas uma dissertação e a mesma não apresentou grande relevância para a pesquisa em questão.

2. Lembre-se que teses, relatórios, trabalhos em congresso são fontes de informações de circulação restrita, portanto, não são consideradas fontes referenciáveis pela maioria dos editores;

Por muitos editores não considerarem teses, relatórios e trabalhos em congressos como fontes referenciáveis essas teses e dissertações serão utilizadas para se ter uma visão inicial sendo apenas um ponto de partida para a pesquisa.

3. Procure usar uma base de dados consistente como, por exemplo, a ISI Web of Science. Caso o número de referências seja insuficiente, conduza um novo ciclo usando uma base de dados aberta como, por exemplo, a Scirus for Scientific Information.

Utilizou-se o banco de dados ISI Web Science para busca de artigos sendo a busca conduzida com auxílio do software EndNote. Escolheu esse método de busca por ser mais prático, uma vez que o EndNote já gerencia e insere as referências bibliográficas no editor de texto Word do pacote Office da Microsoft. Além disso, possibilita o download do artigo completo desde que o artigo esteja disponibilizado.

O seguintes resultados foram encontrados ao utilizar a busca no banco de dados da ISI Web of Science:

a) Os termos utilizados na busca: supercritical extraction AND clove:

O resultado da busca foi de 18 artigos como mostrado na Figura A.1:

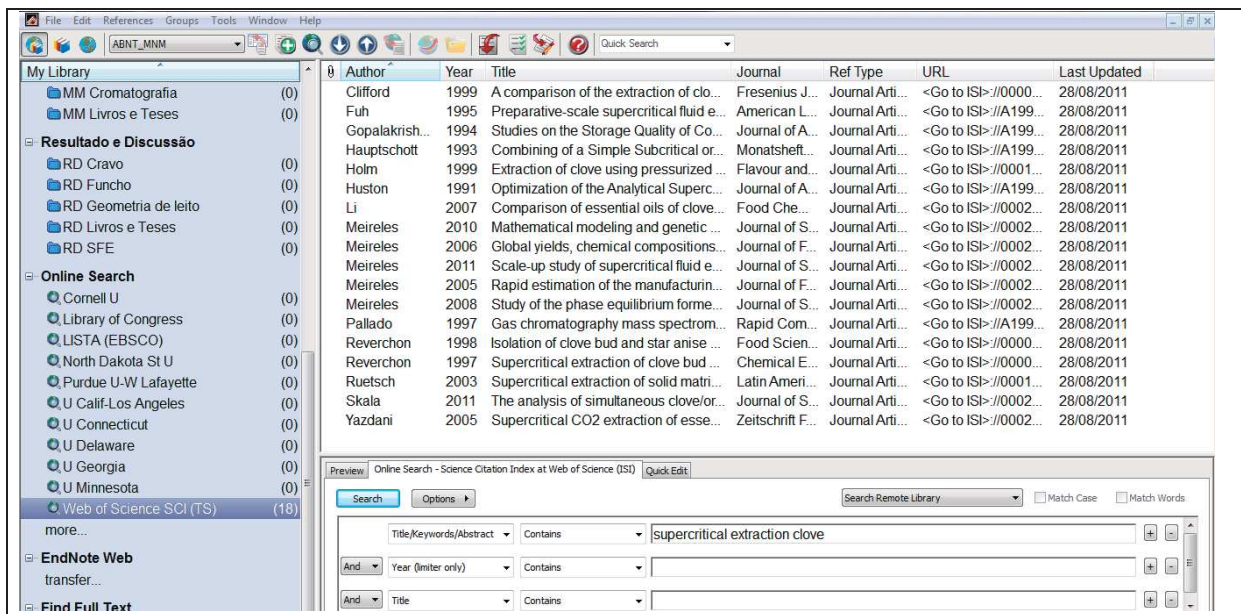


Figura A.1 – Interface do EndNote com os artigos encontrados utilizando as palavras “supercritical extraction” e “clove” na busca.

Os autores de maior relevância nesta busca foram:

- 1º Meireles, M. A. A.; com cinco artigos;
- 2º Reverchon, E.; com dois artigos.

b) Palavras utilizadas na busca: supercritical extraction AND fennel:

O resultado da busca foi de 16 artigos como mostrado na Figura A.2:

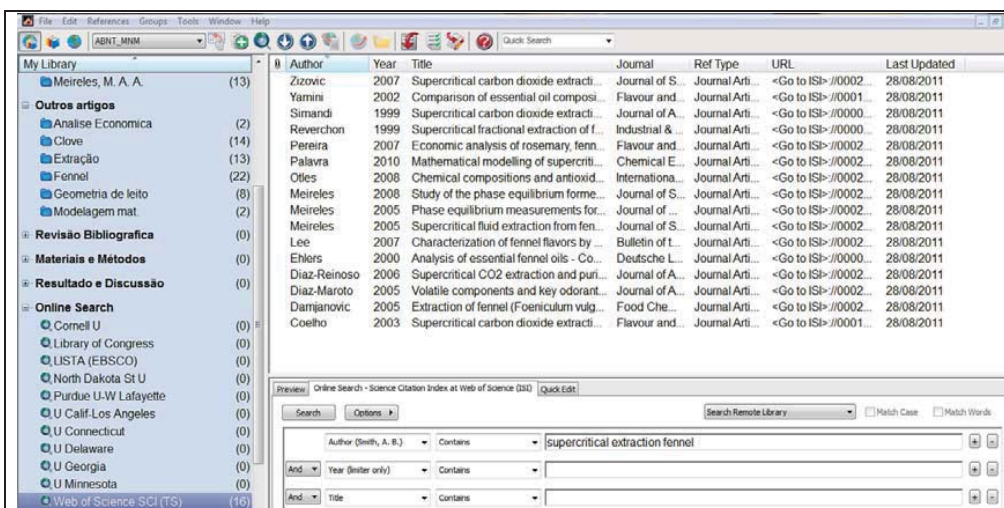


Figura A.2 - Interface do EndNote com os artigos encontrados utilizando as palavras supercritical extraction e fennel na busca.

Os autores de maior relevância nesta busca foram:

1º Meireles, M. A. A.; com quatro artigos;

2º Palavra, A. F. e Coelho, J. P. com dois artigos;

3º Reverchon, E.; com um artigo. Este autor foi considerado de importância, pois apresentou dois artigos referentes a cravo o que nos levou a adicioná-lo aos autores relevantes da área.

c) Palavras utilizadas na busca: supercritical extraction AND cell geometry:

Os autores de maior relevância nesta busca foram:

1º Furton, K. G.; com cinco artigos;

2º Camel, V.; com dois artigos;

2º Langenfeld, J.J.; com dois artigos.

O resultado da busca foi de 12 artigos como mostrado na Figura A.3:

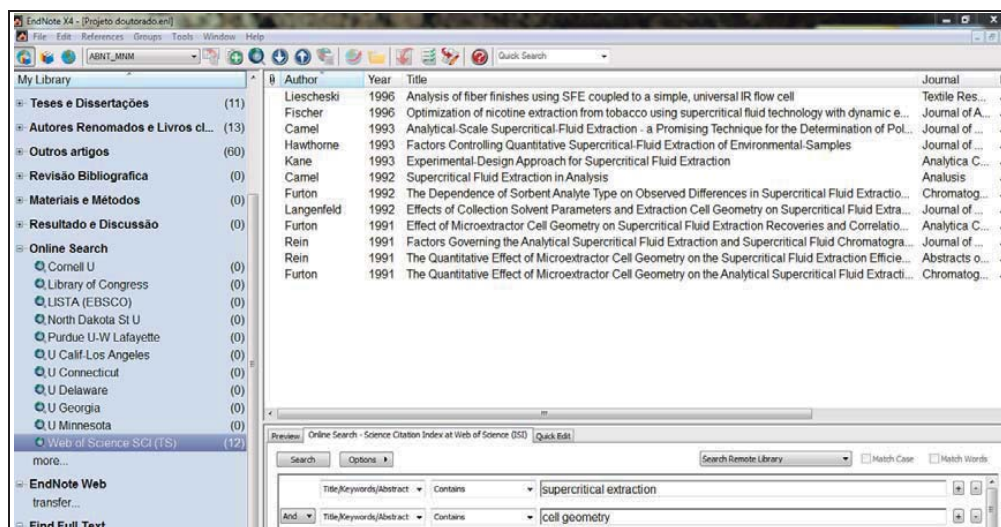


Figura A.3 - Interface do EndNote com os artigos encontrados utilizando as palavras supercritical extraction e cell geometry na busca.

A norma a ser seguida será a NBR 6023 da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). e então, todas as listas de referências foram formatadas seguindo esta norma.

4. Crie uma lista de prováveis artigos a serem utilizados como referência bibliográfica já obedecendo a norma de citação a ser seguida.

BRAVI, M. et al. Process optimisation in sunflower oil extraction by supercritical CO₂. **Chemical Engineering Science**, v. 57, n. 14, p. 2753-2764, 2002.

BRUNNER, G. Counter-current separations. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 47, n. 3, p. 574-582, Jan 2009.

BURCK, J. et al. Monitoring of technical oils in supercritical CO₂ under continuous flow conditions by NIR spectroscopy and multivariate calibration. **Talanta**, v. 68, n. 5, p. 1497-1504, Feb 28 2006.

CALVO, L.; TORRES, E. Microbial inactivation of paprika using high-pressure CO₂. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 52, n. 1, p. 134-141, Feb 2010.

CAMEL, V.; TAMBUTE, A.; CAUDE, M. Supercritical Fluid Extraction in Analysis. **Analisis**, v. 20, n. 9, p. 503-528, Nov 1992.

CAMEL, V.; TAMBUTE, A.; CAUDE, M. Analytical-Scale Supercritical-Fluid Extraction - a Promising Technique for the Determination of Pollutants in Environmental Matrices. **Journal of Chromatography**, v. 642, n. 1-2, p. 263-281, Jul 16 1993.

CHANG, L.-P. et al. Application of continuous supercritical anti-solvents for rapid recrystallization and purification of zeaxanthin dipalmitates from de-glycosides of Lycium barbarum fruits. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 57, n. 2, p. 155-161, Jun 2011.

CHEN, P.-Y. et al. Demonstration of continuous supercritical carbon dioxide anti-solvent purification and classification of nano/micro-sized precipitates of algal zeaxanthin from *Nannochloropsis oculata*. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, n. 4, p. 598-603, Jul 2011.

CLIFFORD, A. A.; BASILE, A.; AL-SAIDI, S. H. R. A comparison of the extraction of clove buds with supercritical carbon dioxide and superheated water. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 364, n. 7, p. 635-637, Aug 1999.

CLIFFORD, A. A. et al. Extraction of natural products with superheated water. In: DAHMEN, N. D. E. (Ed.). **High Pressure Chemical Engineering**, v.6271, 1999. p.189-192. (Forschungszentrum Karlsruhe - Technik Und Umwelt, Wissenschaftliche Berichte (Fzka)).

COELHO, J. A. P. et al. Supercritical carbon dioxide extraction of *Foeniculum vulgare* volatile oil. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 18, n. 4, p. 316-319, Jul-Aug 2003.

CRETNIK, L.; SKERGET, M.; KNEZ, Z. Separation of parthenolide from feverfew: performance of conventional and high-pressure extraction techniques. **Separation and Purification Technology**, v. 41, n. 1, p. 13-20, Jan 2005.

DAMJANOVIC, B. et al. Extraction of fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.) seeds with supercritical CO₂: Comparison with hydrodistillation. **Food Chemistry**, v. 92, n. 1, p. 143-149, Aug 2005.

DE AZEVEDO, A. B. A. et al. Extraction of green coffee oil using supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 44, n. 2, p. 186-192, Mar 2008.

DELLA PORTA, G.; FALCO, N.; REVERCHON, E. Continuous Supercritical Emulsions Extraction: A New Technology for Biopolymer Microparticles Production. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 108, n. 3, p. 676-686, Mar 2011.

DELLA PORTA, G. et al. Isolation of clove bud and star anise essential oil by supercritical CO₂ extraction. **Food Science and Technology-Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie**, v. 31, n. 5, p. 454-460, 1998 1998.

DIAZ-MAROTO, M. C. et al. Volatile components and key odorants of fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.) and thyme (*Thymus vulgaris* L.) oil extracts obtained by simultaneous distillation-extraction and supercritical fluid extraction. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 13, p. 5385-5389, Jun 29 2005.

DIAZ-REINOSO, B. et al. Supercritical CO₂ extraction and purification of compounds with antioxidant activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 7, p. 2441-2469, Apr 5 2006.

EHLERS, D. et al. Analysis of essential fennel oils - Comparison of CO₂ extracts and steam-distilled oils. **Deutsche Lebensmittel-Rundschau**, v. 96, n. 9, p. 330-335, Sep 2000.

ELLER, F. J. et al. Counter-current liquid carbon dioxide purification of a model reaction mixture. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 43, n. 3, p. 510-514, Jan 2008.

ESTAY, H. et al. Modeling and simulation of mass transfer in near-critical extraction using a hollow fiber membrane contactor. **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 21, p. 5794-5808, Nov 2007.

FIORI, L.; BASSO, D.; COSTA, P. Supercritical extraction kinetics of seed oil: A new model bridging the 'broken and intact cells' and the 'shrinking-core' models. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 48, n. 2, p. 131-138, Mar 2009.

FISCHER, M.; JEFFERIES, T. M. Optimization of nicotine extraction from tobacco using supercritical fluid technology with dynamic extraction modeling. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, n. 5, p. 1258-1264, May 1996.

FUH, M. R. S. et al. Preparative-scale supercritical fluid extraction of essential oils from *Syzygium aromaticum* (clove bud). **American Laboratory**, v. 27, n. 18, p. 36-8, Dec 1995.

FURTON, K. G.; LIN, Q. The Dependence of Sorbent Analyte Type on Observed Differences in Supercritical Fluid Extraction Efficiencies Employing Extraction Vessels of Different Dimensions. **Chromatographia**, v. 34, n. 3-4, p. 185-187, Aug 1992.

FURTON, K. G.; REIN, J. Effect of Microextractor Cell Geometry on Supercritical Fluid Extraction Recoveries and Correlations with Supercritical Fluid Chromatographic Data. **Analytica Chimica Acta**, v. 248, n. 1, p. 263-270, Jul 15 1991a.

FURTON, K. G.; REIN, J. The Quantitative Effect of Microextractor Cell Geometry on the Analytical Supercritical Fluid Extraction Efficiencies of Environmentally Important Compounds. **Chromatographia**, v. 31, n. 5-6, p. 297-299, Mar 1991b.

GÁMIZ-GRACIA, L.; LUQUE DE CASTRO, M. D. Continuous subcritical water extraction of medicinal plant essential oil: comparison with conventional techniques. **Talanta**, v. 51, n. 6, p. 1179-1185, 2000.

GIRONI, F.; MASCHIETTI, M. Continuous countercurrent deterpenation of lemon essential oil by means of supercritical carbon dioxide: Experimental data and process modelling. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 3, p. 651-661, Feb 2008.

GOPALAKRISHNAN, N. Studies on the Storage Quality of Co₂-Extracted Cardamom and Clove Bud Oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, n. 3, p. 796-798, Mar 1994.

GRACIA, I. et al. Modelling of the phase behaviour for vegetable oils at supercritical conditions. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 48, n. 3, p. 189-194, Apr 2009.

GROSSO, C. et al. Mathematical modelling of supercritical CO₂ extraction of volatile oils from aromatic plants. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 11, p. 3579-3590, Jun 1 2010.

GUAN, W. et al. Comparison of essential oils of clove buds extracted with supercritical carbon dioxide and other three traditional extraction methods. **Food Chemistry**, v. 101, n. 4, p. 1558-1564, 2007 2007.

HATAMI, T.; MEIRELES, M. A. A.; ZAHEDI, G. Mathematical modeling and genetic algorithm optimization of clove oil extraction with supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 51, n. 3, p. 331-338, Jan 2010.

HAUPTSCHOTT, J.; LENTZ, H. Combining of a Simple Subcritical or Supercritical Extraction with Common Methods of Analysis. **Monatshefte Fur Chemie**, v. 124, n. 11-12, p. 1083-1087, Nov-Dec 1993.

HAWTHORNE, S. B. et al. Factors Controlling Quantitative Supercritical-Fluid Extraction of Environmental-Samples. **Journal of Chromatography**, v. 642, n. 1-2, p. 301-317, Jul 16 1993.

- HUSTON, C. K.; HONG, J. Optimization of the Analytical Supercritical Fluid Extraction of Cloves Via an on-Column Interface to an Ion Trap Gc/Ms System. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 39, n. 7, p. 1229-1233, Jul 1991.
- IVANOVIC, J. et al. The analysis of simultaneous clove/oregano and clove/thyme supercritical extraction. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 55, n. 3, p. 983-991, Jan 2011.
- KANE, M. et al. Experimental-Design Approach for Supercritical Fluid Extraction. **Analytica Chimica Acta**, v. 271, n. 1, p. 83-90, Jan 8 1993.
- KIDENA, K. et al. Hydrous pyrolysis of two kinds of low-rank coal for relatively long duration. **Fuel**, v. 87, n. 3, p. 388-394, Mar 2008.
- KOH, M. et al. Continuous Supercritical CO₂ Process using Nanofiltration by Inorganic Membrane. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 11, p. 5406-5414, Jun 3 2009.
- LANGENFELD, J. J. et al. Effects of Collection Solvent Parameters and Extraction Cell Geometry on Supercritical Fluid Extraction Efficiencies. **Journal of Chromatography**, v. 594, n. 1-2, p. 297-307, Mar 6 1992.
- LEAL, P. F. et al. Global yields, chemical compositions and antioxidant activities of clove basil (*Ocimum gratissimum* L.) extracts obtained by supercritical fluid extraction. **Journal of Food Process Engineering**, v. 29, n. 5, p. 547-559, Oct 2006.
- LIAU, B.-C. et al. Supercritical fluids extraction and anti-solvent purification of carotenoids from microalgae and associated bioactivity. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 55, n. 1, p. 169-175, Nov 2010.
- LIESCHESKI, P. B.; SEEMUTH, P. D.; TRASK, T. O. Analysis of fiber finishes using SFE coupled to a simple, universal IR flow cell. **Textile Research Journal**, v. 66, n. 7, p. 436-441, Jul 1996.
- LUTERMANN, C.; DOTT, W.; HOLLENDER, J. Combined modifier in situ derivatization effects on supercritical fluid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil. **Journal of Chromatography A**, v. 811, n. 1-2, p. 151-156, Jun 19 1998.
- MEIRELES, M. A. A.; HATAMI, T.; ZAHEDI, G. Mathematical modeling and genetic algorithm optimization of clove oil extraction with supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 51, n. 3, p. 331-338, Jan 2010.
- MOURA, L. S. et al. Supercritical fluid extraction from fennel (*Foeniculum vulgare*): global yield, composition and kinetic data. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 35, n. 3, p. 212-219, Oct 2005.
- MOURA, L. S. et al. Phase equilibrium measurements for the system fennel (*Foeniculum vulgare*) extract plus CO₂. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 50, n. 5, p. 1657-1661, Sep-Oct 2005.
- NARA, O. An eco-friendly efficient extractor. **Talanta**, v. 68, n. 3, p. 522-526, Jan 15 2006.
- PALLADO, P. et al. Gas chromatography mass spectrometry in aroma chemistry: a comparison of essential oils and flavours extracted by classical and supercritical techniques. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 11, n. 12, p. 1335-1341, 1997.

PASSOS, C. P. et al. Modelling the supercritical fluid extraction of edible oils and analysis of the effect of enzymatic pre-treatments of seed upon model parameters. **Chemical Engineering Research & Design**, v. 89, n. 7A, p. 1118-1125, Jul 2011.

PEREIRA, C. G.; MEIRELES, M. A. A. Economic analysis of rosemary, fennel and anise essential oils obtained by supercritical fluid extraction. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 22, n. 5, p. 407-413, Sep-Oct 2007.

PRADO, J. M.; PRADO, G. H. C.; MEIRELES, M. A. A. Scale-up study of supercritical fluid extraction process for clove and sugarcane residue. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 56, n. 3, p. 231-237, Apr 2011.

PRONYK, C.; MAZZA, G. Design and scale-up of pressurized fluid extractors for food and bioproducts. **Journal of Food Engineering**, v. 95, n. 2, p. 215-226, Nov 2009.

REIN, J.; CORK, C. M.; FURTON, K. G. Factors Governing the Analytical Supercritical Fluid Extraction and Supercritical Fluid Chromatographic Retention of Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons. **Journal of Chromatography**, v. 545, n. 1, p. 149-160, May 24 1991.

REIN, J.; FURTON, K. G. The Quantitative Effect of Microextractor Cell Geometry on the Supercritical Fluid Extraction Efficiencies of Environmentally Important Compounds. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 201, p. 43-Envr, Apr 14 1991.

REVERCHON, E. et al. Supercritical fractional extraction of fennel seed oil and essential oil: Experiments and mathematical modeling. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, n. 8, p. 3069-3075, Aug 1999.

REVERCHON, E.; MARRONE, C. Supercritical extraction of clove bud essential oil: isolation and mathematical modeling. **Chemical Engineering Science**, v. 52, n. 20, p. 3421-3428, Oct 1997.

ROOSEN, C. et al. Reactor concept for continuous reactions and extractions in supercritical fluids at minimum flow rates. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 48, n. 1, p. 33-35, Feb 2009.

ROSA, P. T. V.; MEIRELES, M. A. A. Rapid estimation of the manufacturing cost of extracts obtained by supercritical fluid extraction. **Journal of Food Engineering**, v. 67, n. 1-2, p. 235-240, Mar 2005.

ROVIO, S. et al. Extraction of clove using pressurized hot water. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 14, n. 6, p. 399-404, Nov-Dec 1999.

RUETSCH, L.; DAGHERO, J.; MATTEA, M. Supercritical extraction of solid matrices. Model formulation and experiments. **Latin American Applied Research**, v. 33, n. 2, p. 103-107, Apr 2003.

RUIVO, R. et al. Dynamic model of a countercurrent packed column operating at high pressure conditions. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 32, n. 1-3, p. 183-192, Dec 2004.

SHI, B. et al. Concentration of Natural Vitamin E Using a Continuous Countercurrent Supercritical CO₂ Extraction-Distillation Dual Column. **Chemical Engineering & Technology**, v. 34, n. 6, p. 914-920, Jun 2011.

SHIN, Y.-J. et al. Characterization of fennel flavors by solid phase trapping-solvent extraction and gas chromatography-mass spectrometry. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 28, n. 12, p. 2389-2395, Dec 20 2007.

SIMANDI, B. et al. Supercritical carbon dioxide extraction and fractionation of fennel oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, n. 4, p. 1635-1640, Apr 1999.

SOTO, C. et al. Supercritical extraction of borage seed oil coupled to conventional solvent extraction of antioxidants. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 110, n. 11, p. 1035-1044, Nov 2008.

STAMENIC, M. et al. Swelling of plant material in supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 52, n. 1, p. 125-133, Feb 2010.

SU, M. et al. Antiproliferative Effects of Volatile Oils from Centipeda minima on Human Nasopharyngeal Cancer CNE Cells. **Natural Product Communications**, v. 5, n. 1, p. 151-156, Jan 2010.

TAKEUCHI, T. M. et al. Study of the phase equilibrium formed inside the flash tank used at the separation step of a supercritical fluid extraction unit. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 43, n. 3, p. 447-459, Jan 2008.

TOPAL, U. et al. Chemical compositions and antioxidant properties of essential oils from nine species of Turkish plants obtained by supercritical carbon dioxide extraction and steam distillation. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v. 59, n. 7-8, p. 619-634, 2008 2008.

VASZQUEZ, L. et al. Deacidification of olive oil by countercurrent supercritical carbon dioxide extraction: Experimental and thermodynamic modeling. **Journal of Food Engineering**, v. 90, n. 4, p. 463-470, Feb 2009.

VISENTIN, A.; CISMONDI, M.; MAESTRI, D. Supercritical CO₂ fractionation of rosemary ethanolic oleoresins as a method to improve carnosic acid recovery. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 12, n. 2, p. 142-145, Apr 2011.

YAMINI, Y.; SEFIDKON, F.; POURMORTAZAVI, S. M. Comparison of essential oil composition of Iranian fennel (*Foeniculum vulgare*) obtained by supercritical carbon dioxide extraction and hydrodistillation methods. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 17, n. 5, p. 345-348, Sep-Oct 2002.

YAZDANI, F. et al. Supercritical CO₂ extraction of essential oil from clove bud: Effect of operation conditions on the selective isolation of eugenol and eugenyl acetate. **Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences**, v. 60, n. 11, p. 1197-1201, Nov 2005.

ZAIDUL, I. S. M.; NORULAINI, N. A. N.; OMAR, A. K. M. Separation/fractionation of triglycerides in terms of fatty acid constituents in palm kernel oil using supercritical CO₂. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, n. 7, p. 1138-1145, May 2006.

ZAIDUL, I. S. M. et al. Separation of palm kernel oil from palm kernel with supercritical carbon dioxide using pressure swing technique. **Journal of Food Engineering**, v. 81, n. 2, p. 419-428, Jul 2007.

ZIZOVIC, I. et al. Supercritical carbon dioxide extraction of essential oils from plants with secretory ducts: Mathematical modelling on the micro-scale. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 39, n. 3, p. 338-346, Jan 2007.

5. Criar uma lista de todas as referências de patentes encontradas obedecendo a norma de citação a ser seguida.

AHN, K. et al. **Extracting neohesperidin for use in food and drug, involves using supercritical fluid extraction process, which includes extracting neohesperidin from orange rind, where solvent is used to extract neohesperidin:** Korea Res Inst Bioscience & Biotechnolog (Krib).

AHN, T.; LEE, S.; SHIN, T. **Extracting pigment and capsaicin from Capsicum species using supercritical carbon dioxide, useful in foodstuffs, involves processing capsicum species into powder or pellet and performing extraction using carbon dioxide:** ONETECK CO LTD (ONET-Non-standard).

AHN, T.; LEE, S.; SHIN, T. **Extraction of functional lipid useful in hydrogel for moisturizing skin, by extracting neutral lipid from vegetable oil meal using supercritical fluid, concentrating extract and obtaining functional lipid from supernatant:** ONETECK CO LTD (ONET-Non-standard).

AJIAIKEBAIER, A. et al. **Extraction of volatile oil from Ziziphora clinopodioides in carbon dioxide supercritical fluid extraction involves putting Ziziphora clinopodioides powder into extracting tank, extracting, and discharging volatile oil:** XINJIANG INST PHYSICAL&CHEM TECHNOLOGY (XINJ-Non-standard).

ANITESCU, G.; COMAN, T. **Production of eg. food materials by supercritical fluids extraction consists of controlled heating, with condensation from supercritical fluid utilising the Joule Thomson effect:** ANITESCU G (ANIT-Individual) COMAN T (COMA-Individual).

ARAKI, Y.; KASEMURA, K.; TAZAWA, S. **Supercritical extract useful in preparing food/beverage products, cosmetics and pharmaceuticals, is obtained by extracting raw material including propolis original mass using supercritical fluid extraction and hydrolyzing ester bond:** API KK (APIA-Non-standard).

ARAKI, Y.; TAZAWA, S. **New fatty-acid ester compound used for brazing filler metals, and in preparation of cosmetics, is obtained by extracting specific acid using supercritical fluid extraction, by making propolis original lump into extraction feed:** API KK (APIA-Non-standard).

ARAKI, Y.; TAZAWA, S.; URUSHIZAKI, T. **Propolis composition used for e.g. food/beverage products, pharmaceutical or cosmetics comprises supercritical extraction residue obtained by extracting propolis original lump using solvent having water as main component:** API KK (APIA-Non-standard).

ASANO, Y. et al. **Preparing Aloe powder useful in e.g. cosmetics and feed, by processing dry Aloe mesophyll with supercritical fluid extraction, removing extract from dry Aloe mesophyll, and pulverizing obtained residue using pneumatic pulverizer:** Morinaga Milk Ind Co Ltd (Morg).

BUTTERS, D. E. et al. **New celery seed extract composition produced by supercritical fluid extraction, useful for the treatment and prevention of acute and chronic pain, inflammation and gastrointestinal irritation:** INT CELERY DEV ALLIANCE PTY LTD (ITCE-Non-standard) BUTTERS D E (BUTT-Individual) DAVIS C K C (DAVI-Individual) MCGEARY R P (MCGE-Individual) POWANDA M C (POWA-Individual) RAINSFORD K D (RAIN-Individual) WHITEHOUSE M W (WHIT-Individual): 1140125-A1140121.

CATCHPOLE, O. **Extraction of polygodial for e.g. food preservative comprises contacting polygodialcontaining plant with supercritical fluid:** FOREST HERBS RES LTD (FORE-Non-standard).

CHEN J, C. N.; GAO X, C. N. **Preparing Schizandra functional monomer used for processing health-care food and drug, involves separating lignanoid, volatile oil and polyoses through supercritical carbon dioxide fluid extraction process:** UNIV BEIHUA (UYBE-Non-standard).

CHEN, M. **Anti-oxidation process for natural bee glue, involves advanced technological processes of enzyme-promoted controlled decomposition, supercritical solvent concentration and extraction, and other process:** CHEN M (CHEN-Individual).

CHEN, M. **Process for preparing bee larva products, involves enzymolysis, supercritical extraction with solvent, adsorption and delution with ion exchange resin, low temperature evaporative concentration with membrane, vacuum freeze drying:** CHEN M (CHEN-Individual).

CHEN, S.; GAO, J. **Supercritical extraction process of producing cordyceps oil:** CHEN S (CHEN-Individual).

CHEN, Y. et al. **Extraction of astaxanthin from Haematococcus pluvialis for, e.g. for use in health food, by pulverizing Haematococcus pluvialis, extracting powder in supercritical extraction device, and subjecting extract to separation kettle:** Univ Zhejiang (Uyzh).

CHO, O. G. et al. **Method for preparing high purity yeast glucan by using supercritical fluid extraction:** DMJ BIOTECH CORP (DMJB-Non-standard) GREENTEK21 CO LTD (GREE-Non-standard).

CHOO, Y. M. et al. **Extraction of carotene, Vitamin E and other minor components from natural oils and fats, for use in pharmaceuticals and food products, involves extraction of a concentrate with supercritical fluid, preferably carbon dioxide:** MALAYSIAN PALM OIL BOARD (MAPA-Non-standard) MALAYSIA PALM NUT OIL BUREAU (MAPA-Non-standard).

CREA, R. **Production of hydroxytyrosol-rich composition useful as chemoprotective food additive comprising incubation or supercritical extraction of vegetation water from olives:** CREAGRI INC (CREA-Non-standard) CREA R (CREA-Individual) CREAGRI I (CREA-Individual): 1315691-A1315691.

DESWARTE, F.; CLARK, J.; HARDY, J. **Extraction of wax from wheat straw for use in product, e.g. medicament, cosmetic, nutraceutical, agrochemical, polish, or coating, comprises using subcritical or supercritical fluid:** UNIV YORK (UYYO-Non-standard) CSL REPRESENTING UK SEC ENVIRONMENT FOOD & RURAL AFFAIRS (CSLR-Non-standard).

DIAS, S. A.; SHAPKA, W. **Extraction of leachable contaminants from commercial ion exchange resins for use in critical applications involves exposing resin to supercritical carbon dioxide:** ONTARIO POWER GENERATION INC (ONTA-Non-standard) DIAS S A (DIAS-Individual) SHAPKA W (SHAP-Individual).

DOCK ROK, L. et al. **Preparing cereal such as rice composition comprising nutrition capsule for pregnant women, by encapsulating nutrient component e.g. cereal, resin, vitamins, iron, calcium and iodine after passing through supercritical extraction:** U-MAX CO LTD (UMAX-Non-standard).

_____. **Preparing cereal such as rice composition comprising nutrition capsule for teenagers, by encapsulating nutrient component selected from cereal, DHA and growth hormone more than one after passing through supercritical extraction:** U-MAX CO LTD (UMAX-Non-standard).

DUAN, Z. et al. **Hypericum perforatum extract useful for preventing e.g. depression, treating injury and for preparing reference substance of hyperforin, prepared by extracting Hypericum perforatum using supercritical carbon dioxide extraction:** BEIJING BEIDAWWEIXIN BIOTECHNOLOGY CO LTD (BEIJ-Non-standard).

FAN, G.; FENG, W. **CO₂ supercritical extraction of fat compounds from pollen pini**: YUNNAN ACAD FORESTRY SCI (YUNN-Non-standard).

GAO, Y.; MA, Q.; XU, X. **Marigold lutein supercritical carbon dioxide extraction method**: UNIV CHINA AGRIC (UYCH-Non-standard).

GOMEZ PRIETO, M. S. et al. **Selective extraction of pure lycopene from natural sources, for use in food, cosmetic or pharmaceutical applications, by extracting with supercritical fluid then fractionating**: Consejo Superior Investigaciones Cientif (Cnsj) Consejo Sup Investig Cientificas (Cnsj).

GU, F. et al. **Extraction of xanthohumol used as pharmaceutical, involves extracting hop raffinate using supercritical carbon dioxide with organic solvent under ultrasonic condition, condensing and purifying**: CHINA NAT ACAD FOOD&FERMENTATION IND (CHNA-Non-standard).

HARADA, O.; HASEGAWA, Y. **Extraction of collagen and preparation of hydroxyapatite, useful as raw materials in foodstuffs, cosmetics and dentifrice agent, involves using subcritical water or supercritical water for collagen extraction from fish scales**: HYOGO-KEN PREFECTURE (HYOG-Non-standard) TEIKOKU DENKI SEISAKUSHO KK (TEIK-Non-standard).

HIGUERA CIAPARA, I. et al. **Low cholesterol shrimp, prepared by dehydration, supercritical extraction, rehydration and cooking**: CENT INVESTIGACION EN ALIMENTACION Y DES (INVE-Non-standard) AC CENT INVESTIGACION EN ALIMENTACION Y (ACIN-Non-standard) HIGUERA C I (HIGU-Individual) TOLEDO G A R (TOLE-Individual) NORIEGA O L O (NORI-Individual) MARTINEZ R K G (MART-Individual).

HOU, X.; QI, Y.; DU, J. **Deep processing method of seabuckthorn fruit mud includes supercritical CO₂ extraction of mashed sea-buckthorn fruit to obtain sea-buckthorn fruit oil and defatted sea-buckthorn fruit paste**: Shanxi Coal Chem Acad Sinica (Shan).

INAMI, M.; OGUCHI, K. **Method for extracting brown algae belonging to Phaeophyceace class for obtaining functional components including fucoxanthin and fucosterol, involves subjecting brown algae to extraction using supercritical fluid**: SOUTH PROD KK (SSSS-Non-standard).

JU, Y. W.; KANG, M. H.; MYUNG HWA, K. **Method of making bread having improved sensory quality using defatted grain or defatted oil crops obtained through supercritical extraction**: U-MAX CO LTD (UMAX-Non-standard) KANG M H (KANG-Individual) MYUNG H K (MYUN-Individual).

KANAKUBO, M. et al. **Extraction and separation of extract, such as food component from food, involves dissolving extract in supercritical fluid, extracting extract, heating formed matrix with microwave irradiation, and extract-separating target substance**: Dokuritsu Gyosei Hojin Sangyo Gijutsu So (Niit).

KIM, C. J. et al. **Method for lycopene extraction for use as antioxidant, which prevents cancer, aging, damage of blood vessel and cardiac disease and used in food, involves utilizing supercritical carbon dioxide**: KOREA FOOD RES INST (KOFO-Non-standard) NUTRA R & BT INC (NUTR-Non-standard) NUTRA R&BT INC (NUTR-Non-standard).

KOXHOLT, M. et al. **Purification of starches by removing off-flavors, odors and colors by extraction of volatile components causing these using a fluid in the supercritical or liquid phase, useful as an ingredient in a range of food**

products: NAT STARCH & CHEM INVESTMENT HOLDING COR (NATT) KOXHOLT M (KOXH-Individual) ALTIERI P A (ALTI-Individual) MARENTIS R T (MARE-Individual) TRZASKO P T (TRZA-Individual).

KUANG, C. et al. **Extraction and separation of curcuma oil for cosmetics, involves extracting curcuma oil from curcuma raw material using supercritical carbon dioxide in distillation column operated at preset pressure and temperature:** Univ Cent South Forestry & Technology (Uyys).

KVASENKOV, O. I. **Food cross-linking agent is prepared by extraction of biomass of micromycetus pythium grasile with nonpolar extractant at supercritical state, water, alkaline, water, acid, alkaline and water combination of first extract with solid residue:** UNIV KUBAN TECHN (UYKU-Soviet Institute).

KVASENKOV, O. I. **Food cross-linking agent is prepared by successive extraction of biomass of micromycetus Mortierella beljakovae with nonpolar extractant at supercritical state, followed by combination of first extract with solid residue:** KRASD AGRIC PROD STORAGE AND PROCESSING (KDAG-Soviet Institute).

KVASENKOV, O. I. **Food cross-linking agent is prepared by successive extraction of biomass of micromycetus Mortierella parvispora with nonpolar extractant at supercritical state, water, alkali, water, acid, alkali and water:** UNIV KUBAN TECHN (UYKU-Soviet Institute).

KVASENKOV, O. I. **Food cross-linking agent is prepared by successive extraction of biomass of micromycetus Mortierella spinosa with nonpolar extractant at supercritical state, water, alkali, water, acid, alkali and water:** UNIV KUBAN TECHN (UYKU-Soviet Institute).

KVASENKOV, O. I. **Method for production of curdy product is prepared by successive extraction of biomass of micromycetus pythium catenulatum with nonpolar extractant taken in supercritical state, water, alkali, water, acid, water, alkali and water:** UNIV KUBAN TECHN (UYKU-Soviet Institute).

KVASENKOV, O. I.; GORENKOV EH, S. **Food cross-linking agent is prepared by successive extraction of biomass of micromycetus Mortierella exigua with nonpolar extractant at supercritical state, alkali and water:** CONSERVE FRUIT DRYING IND INST (CONS-Soviet Institute).

KVASENKOV, O. I.; LOMACHINSKII, V. A. **Food cross-linking agent is prepared by successive extraction of biomass of micromycetus Mortierella minutissima with nonpolar extractant at supercritical state, water, alkali, water, acid, water, alkali and water:** CONSERVE FRUIT DRYING IND INST (CONS-Soviet Institute).

KVASENKOV, O. I.; SHAZZO, R. I.; SHAZZO, F. R. **Food cross-linking agent is prepared by successive extraction of biomass of micromycetus Mortierella globalpinaw with nonpolar extractant at supercritical state, water, alkali, water, acid, alkali and water:** KRASD AGRIC PROD STORAGE AND PROCESSING (KDAG-Soviet Institute).

KVASENKOV, O. I.; YUSHINA, E. A. **Food cross-linking agent preparation method involves successive extraction of biomass of micromycetus Mortierella pulchella with nonpolar extractant at supercritical state followed by combination of first extract with solid residue:** UNIV KUBAN TECHN (UYKU-Soviet Institute).

LANSBARKIS, J. R.; GINRICH, J. S. **Purification of gaseous carbon dioxide useful for foodstuffs, supercritical extraction, chromatography, involves passing carbon dioxide stream through silver-exchanged faujasite and molecular sieve:** Uop Llc (Unvo).



LI J, C. N. **Composite soft capsule used e.g. for preventing cancer, prepared by extracting sea buckthorn seed and evening primrose seed using carbon dioxide supercritical extraction method to prepare oil, mixing and stirring:** LI J (LIJJ-Individual).

LI J, C. N. **Composite soft capsule used for e.g. preventing cancer, prepared by extracting sea buckthorn seed using carbon dioxide supercritical extraction method, drying and crushing wild forest frog oil and adding to seed oil, and stirring:** LI J (LIJJ-Individual).

LI, X. et al. **Bran oil of highland barley useful in food, health products, medicines and cosmetics, is obtained from bran of highland barley by supercritical extraction:** LANZHOU QIZHENG HEALTH CO LTD (LANZ-Non-standard).

LU, B.; LU, X.; PAN, S. **Extraction of cherry seed oil used for medicine, cosmetic, food and health care products comprises extracting crushed cherry seed kernel with supercritical carbon dioxide extracting machine at regulated temperature and pressure:** LU B (LUBB-Individual).

LV, G.; XU, W.; HU, S. **Supercritical CO extraction of Angelica dehurical oil resin:** TANGCHAO FOOD IND CO LTD (TANG-Non-standard).

MARENTIS, R. T. **Fractionating oil seed (corn germ extraction material) comprises establishing oil seed extraction material, delivering in supercritical carbon dioxide to separation zone, maintaining, adjusting pressure and separating phosphatide fraction:** MOR TECHNOLOGY LLC (MORT-Non-standard).

MOMPON, B.; SURBLED, M.; LEMAIRE, B. **Extraction and/or fractionating process using a supercritical fluid:** EXTRACTIVE SA (EXTR-Non-standard) EXTRACTIVE (EXTR-Non-standard).

PLASCHKE, K. **Preparation of smoke extract useful for flavoring of food products involves extracting fraction of wood tar with extraction solvent in supercritical state, and retrieving at least some of the extracted fraction or fractions of the wood tar:** PLASCHKE K (PLAS-Individual).

PLASCHKE, K. **Preparing smoke extract for flavoring of food products involves extracting fraction of wood tar with extraction solvent in its supercritical state, and retrieving some of extracted fraction(s) of wood tar to obtain smoke extract:** PLASCHKE K (PLAS-Individual): 1753308-A1753301.

RASPUTIN, V. Y. **Producing crystalline carotene from salt lake algae comprises extraction with supercritical carbon dioxide:** RASPUTIN V Y (RASP-Individual).

RESCIO, L.; LEONARDO, R. **High quality food supplements or pharmaceutical or cosmetic product, based on biological lycopene, is extracted from an extraction matrix and co-extraction matrix, by supercritical carbon dioxide and co-extraction technology:** PIERRE SRL (PIER-Non-standard) RESCIO L (RESC-Individual): 2073646-A2073641.

SADANO, S. et al. **Preparation of marigold oleoresin useful for filling in soft capsule involves supercritical fluid extraction of marigold oleoresin, dissolving the marigold oleoresin in ketone solvent, cooling the solution followed by removal:** RIKEN VITAMIN CO (RIKV) SADANO S (SADA-Individual) FUJIWARA K (FUJI-Individual) HARADA K (HARA-Individual) RIKEN VITAMIN OIL CO LTD (RIKV): 1400509-B1400501.

SHI, J. **Separation of carotenoids from fruits and vegetables for use in food and pharmaceutical industry involves supercritical carbon dioxide fluid extraction of a mixture of edible oil, fruits and vegetables:** CANADA DEPT AGRIC &

AGRI-FOOD CANADA (MIAC) CANADA MIN AGRICULTURE (MIAC) CANADA MIN AGRIC & AGRI-FOOD CANADA (MIAC) SHI J (SHIJ-Individual).

SHIMATANI, M. **Manufacturing a composition richly containing polar lipid e.g. phospholipid derived from milk, useful e.g. in food products, comprises performing supercritical extraction of polar lipids with carbon dioxide and adding ethanol as entrainer:** Molkerei Meggle Wasserburg Gmbh & Co Kg (Megg) Meggle Japan Co Ltd (Megg): 2163160-A2163161.

TABERA GALVAN, J. J. et al. **Isolating compounds from olive leaves, e.g. sterols or terpene alcohols useful in food, pharmaceuticals and cosmetics, by extraction with organic solvent then fractionation with supercritical carbon dioxide:** CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACIONES CIENTIF (CNSJ) UNIV AUTONOMA MADRID (UYMA-Non-standard) CONSEJO SUP INVESTIG CIENTIFICAS (CNSJ).

TRAN, K. V.; TRAN KHANH, V. **Extracting natural products from plant sources using supercritical fluid, includes causing rapid, cyclic pressure variations to increase extraction yield:** TRAN K V (TRAN-Individual) TRAN KHANH V (KHAN-Individual).

VASILEVA, T. A. et al. **Method for stabilization of food products where extraction is carried out with nonpolar extragent in supercritical state, water, alkali, water, acid, water, alkali and water with subsequent combination of first extract and solid residue:** FOOD CONCENTRATES IND RES INST (FOOD-Soviet Institute).

WANG, D. et al. **Method of producing corn albumen oil mimics involves the Extraction the gained maize by embryo supercritical fluid, extrude, dry, grind and get maize embryo meal with proper amount of hydrophobins:** Univ Jilin Agric (Uyji).

WANG, D.; ZHANG, Y.; LIU, T. **Extraction of maize free radical scavenger for use in health food, involves drying maize embryo, degreasing with supercritical carbon-dioxide liquid, extraction of maize free radical scavenger, and high-speed centrifugal separation:** Univ Jilin Agric (Uyji).

WANG, Y.; YU, X.; LI, S. **Plant peptone preparing method, involves hydrolyzing plant protein material into peptone with fungus culture in solid reaction system and supercritical extraction to obtain high purity plant peptone:** LI S (LISS-Individual).

XIANG, Z.; YAO, Y.; JIN, B. **Supercritical CO₂ extraction and separation method of effective components of curcuma longae rhizome:** GUANGZHOU MEICHEN PHARM CO LTD (GUAN-Non-standard).

XU, X. et al. **Using supercritical carbon dioxide for wall-broken extraction of bee pollen oil, involves placing bee pollen into extraction kettle with extraction plant of supercritical carbon dioxide, and inletting carbon dioxide to extraction kettle:** BEE INST CHINESE ACAD AGRIC SCI (BEEC-Non-standard).

YANG, S. A. et al. **Preparing silver vine fruit extract used in pharmaceutical composition and functional food for preventing and/or treating inflammation and allergy, by subjecting silver vine fruit to supercritical extraction using distilled water:** UNIV KEIMYUNG IND ACADEMIC COOP FOUND (UYKE-Non-standard).

YANG, Y.; LI, Y.; LI, K. **Extraction of bee pollen powder for medicine or health-care food for preventing prostate diseases involves leaching bee pollen powder by using supercritical carbon dioxide, and collecting supercritical leached part:** HAIZHENG PHARM CO LTD ZHEJIANG PROV (HAIZ-Non-standard).

YANG, Z. et al. **Use of vegetable anthraquinone derivatives and vegetable polysaccharides such as emodins and Rheum hotaoense obtained by carbon-dioxide supercritical extraction in treating human immunodeficiency virus, in producing drugs and health foods:** SHENZHEN WU DA JIN QIU RES CENT MODERN ENG & TECHNOLOGY CHIN (SHEN-Non-standard) WUDA JINQIU CHINESE MEDICINE MODERNIZED ENG TECHNOLOGY RES C (WUDA-Non-standard) YANG Z (YANG-Individual) XIAO H (XIAO-Individual) ZHU S (ZHUS-Individual) PENG X (PENG-Individual).

YOON, G. S. et al. **Antifungal extract without cytotoxicity through supercritical fluid extraction of antifungal plant, pharmaceutical composition comprising antifungal food comprising same and skin external preparation:** KMH CO LTD (KMHK-Non-standard).

ZHANG, Q. et al. **Preparing Haematococcus pluvialis extract, useful e.g. for preparing antioxidant, increasing immunological function and inhibiting tumor, comprises carrying out supercritical fluid extraction using carbon dioxide as extraction medium:** YUNNAN GREEN A BIOENGINEERING CO LTD (YUNN-Non-standard).

ZHU L, C. N. et al. **Biological supercritical fluid extraction device for extracting strong polar material in e.g. food industry, has pressure meter fixed between flow meter and purifier that is coupled with filter, and valve placed between purifier and filter:** BEIJING SYSTEM INTEGRATION TECHNOLOGY DE (BEIJ-Non-standard).

6. Crie uma lista de prováveis livros a serem utilizados como referência bibliográfica já obedecendo a norma de citação a ser seguida.

BRUNNER, G. **Gas extraction : an introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes.** New York: Springer-Verlag, 1994. 387 p.

GUPTA, R. B.; SHIM, J.-J. **Solubility in supercritical carbon dioxide.** Boca Raton: CRC Press 2007.

IBARZ, A.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. **Unit operations in food engineering.** Food preservation technology series. Boca Raton: CRC Press 2003.

LEUNG, A. Y.; KHAN, I. A.; ABOURASHED, E. A. **Leung's encyclopedia of common natural ingredients.** New York: J. Wiley, 2010.

MARTINEZ, J. L. **Supercritical fluid extraction of nutraceuticals and bioactive compounds.** Boca Raton, FL: CRC Press 2008.

MEIRELES, M. A. A. **Extracting bioactive compounds for food products: theory and applications.** Boca Raton: CRC Press, 2009.

MUKHOPADHYAY, M. **Natural extracts using supercritical carbon dioxide.** Boca Raton, Fla.: CRC Press 2000.

SIMÕES, C. M. O. et al. **Farmacognosia: da planta ao medicamento.** 6ª ed. Florianópolis, SC; : Editora da UFSC, 2007. 1102 p.

STATIONERY, O. **British pharmacopoeia 2009.** London: Stationery Office, 2008.

TREYBAL, R. E. **Mass-transfer operations.** New York: McGraw-Hill, 1980.

WILLIAMS, J. R.; CLIFFORD, T. **Supercritical fluid methods and protocols**. Methods in biotechnology,. Totowa, N.J.: Humana Press 2000.

YORK, P.; KOMPELLA, U. B.; SHEKUNOV, B. Y. **Supercritical fluid technology for drug product development**. New York: M. Dekker, 2004. xiii, 666 p.

7. Crie uma lista de prováveis teses ou dissertações a serem utilizadas como referência bibliográfica na redação do projeto de tese.

BRAGA, M. E. M. **Obtenção de compostos bioativos de *Curcuma longa* L. e *Lippia alba* M. por tecnologia supercrítica: rendimento global, cinética de extração, composição química e aproveitamento do resíduo amiláceo**. 2005. 156 (Doutorado em Engenharia de Alimentos). DEA/FEA, UNICAMP, Campinas, SP.

CARVALHO JÚNIOR, R. N. **Obtenção de extrato de alecrim (*Rosmarinus officinalis*) por extração supercrítica: determinação do rendimento global, de parâmetros cinéticos e de equilíbrio e outras variáveis do processo**. 2004. 151 (Doutorado em Engenharia de Alimentos). DEA/FEA, UNICAMP, Campinas, SP.

LEAL, P. F. **Estudo comparativo entre os custos de manufatura e as propriedades funcionais de óleos voláteis obtidos por extração supercrítica e destilação por arraste a vapor**. 2008. 275 (Doutorado em Engenharia de Alimentos). DEA/FEA, UNICAMP, Campinas, SP.

MARTÍNEZ, J. **Extração de óleos voláteis e outros compostos com CO₂ supercrítico: desenvolvimento de uma metodologia de aumento de escala a partir da modelagem matemática do processo e avaliação dos extratos obtidos**. 2005. 172 (Doutorado em Engenharia de Alimentos). DEA/FEA, UNICAMP, Campinas, SP.

MORESCHI, S. R. M. **Hidrólise, com água subcrítica e CO₂, do amido e celulose presentes no resíduo de extração supercrítica de gengibre (*Zingiber officinale Roscoe*): produção de oligossacarídeos**. 2004. 115 (Doutorado em Engenharia de Alimentos). DEA/FEA, UNICAMP, Campinas, SP.

MOURA, L. S. D. **Obtenção por extração supercrítica do extrato de funcho (*Foeniculum vulgare*): determinação das isotermas de rendimento global, de parâmetros cinéticos e do equilíbrio de fases**. 2004. 149 (Doutorado em Engenharia de Alimentos). DEA/FEA, UNICAMP, Campinas, SP.

PRADO, J. M. **Estudo do aumento de escala do processo de extração supercrítica em leito fixo**. 2010. 250 (Doutorado em Engenharia de Alimentos). DEA/FEA, UNICAMP, Campinas, SP.

VASCONCELLOS, C. M. C. **Extração supercrítica dos óleos voláteis de *Achyrocline satureioides* (Macela) e *Vetiveria zizanioides* (Vetiver): determinação da cinética de extração e estimativa de custos de manufatura**. 2007. 101 (Mestrado em Engenharia de Alimentos). DEA/FEA, UNICAMP, Campinas, SP.

• *Identifique as coisas observadas que não fazem parte do plano.*

Alguns artigos referentes à modelagem matemática de extração supercrítica foram encontrados, sendo interessante adicionar esse tema às buscas.

• *Documento o que saiu errado durante a coleta de dados.*

Encontraram-se poucos artigos referentes à extração supercrítica de cravo e funcho quando comparado com o número encontrado de artigos referentes a SFE, o que acabou por dificultar uma análise gráfica de tendência ao longo dos anos.

A busca por material bibliográfico demandou mais tempo do que se imaginava na fase de planejamento, o que ocasionou um atraso no cronograma. Por isso no gráfico de Gantt (Figura 04), que foi feito na fase de planejamento, além dos dias estipulados no gráfico trabalhou-se algumas horas do sábado e domingo dos dois finais de semana.

Na Figura A.4 é apresentada a interface do Microsoft Project 2010 com o respectivo gráfico de Gantt.

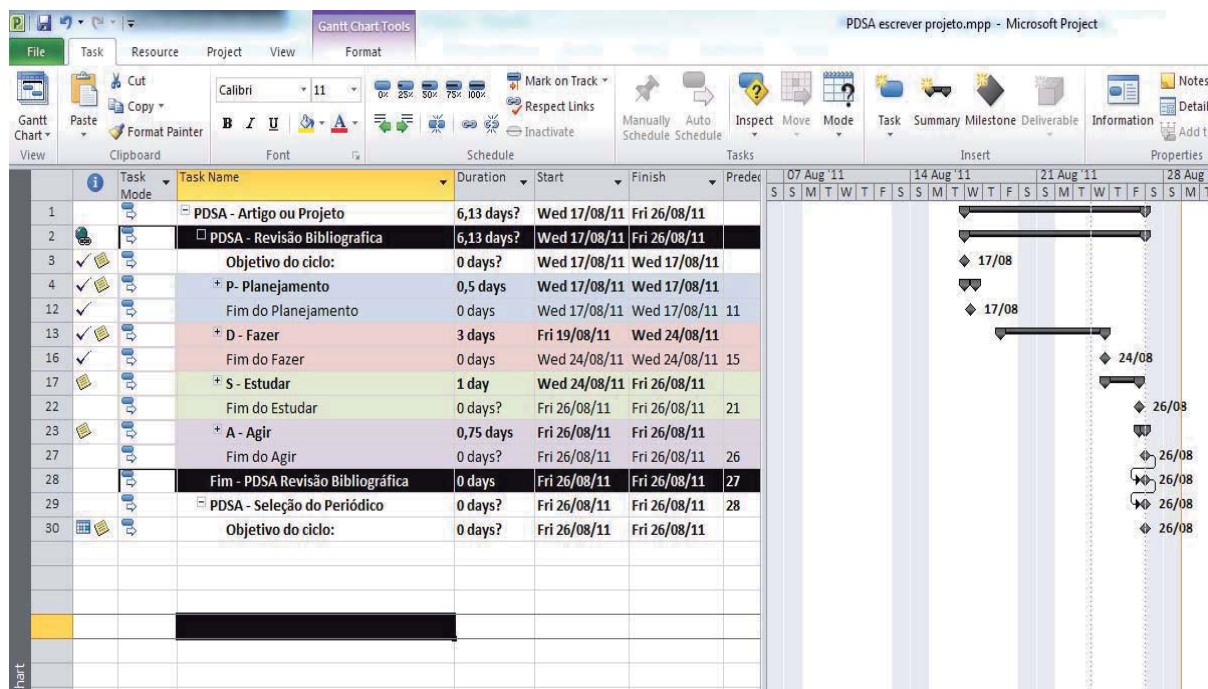


Figura A.4 – Gráfico de Gantt com as atividades e as respectivas datas que haviam sido estipuladas na fase de planejamento.

• *Avalie os dados quanto a mudanças ao longo do tempo (gráfico de controle ou gráfico de tendência).*

Na Figura A.5 é apresentado um histograma de extração supercrítica ao longo dos últimos 11 anos (gráfico A) e quantos por cento a extração de funcho (gráfico C) e cravo (gráfico B) representam desse total.

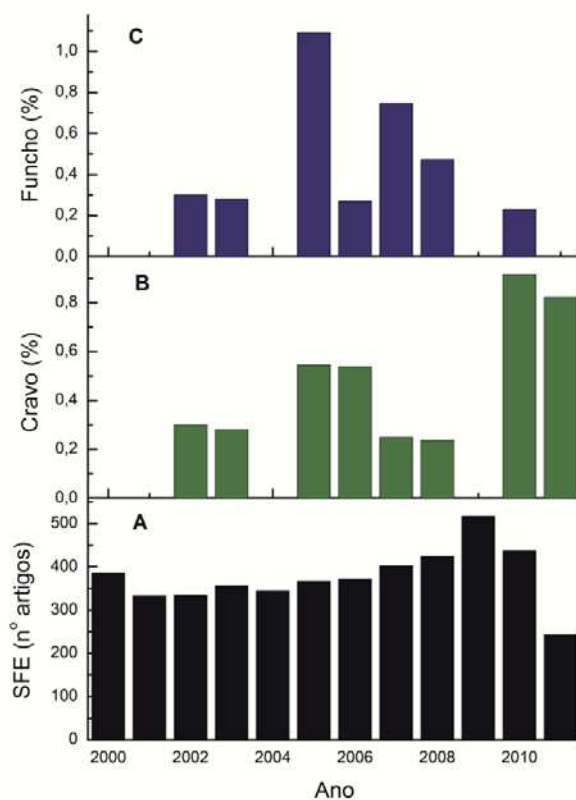


Figura A.5 – Histograma do número de artigos publicados sobre extração supercrítica: A - números absolutos de artigos publicados sobre extração supercrítica de várias matrizes ao longo dos anos; B - porcentagem de artigos publicados de extração de óleo de cravo em relação às publicações sobre extração supercrítica geral ; e C - porcentagem de artigos publicados de extração de óleo de funcho em relação às publicações sobre extração supercrítica geral.

Para a construção dos gráficos presentes na Figura 05 utilizou-se a busca na base de dados ISI Web of Science.



ESTUDAR

O QUE FOI APRENDIDO COM OS DADOS?

1. O tema selecionado representa uma oportunidade para o avanço do conhecimento?

Certamente o tema representa, pois, dos artigos analisados, não se encontrou nenhum cujo o objetivo fosse a extração supercrítica em modo contínuo dos extratores (relação diâmetro/ comprimento) para as matrizes vegetais funcho (*Foeniculum vulgare*) e cravo (*Eugenia caryophyllus*).

2. Você considera que as ferramentas necessárias para a realização deste trabalho estão disponíveis ou poderiam ser disponibilizadas para a execução da pesquisa proposta?

Visto que o acesso aos periódicos da CAPES foi conseguido utilizando-se a rede da Unicamp e o uso do EndNote web é gratuito para quem tem acesso aos periódicos da CAPES, não houve dificuldades para a coleta das informações descritas nas etapas anteriores.

Outros softwares que foram utilizados são:

- a) O Microsoft Word para a criação do corpo do texto;
- b) O Microsoft Project foi utilizado para organização e planejamento das atividades na fase de “P” deste ciclo;
- c) Na construção do histograma utilizou o software Origin;

3. Quais referências de artigos foram eliminadas?

CALVO, L.; TORRES, E. Microbial inactivation of paprika using high-pressure CO₂. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 52, n. 1, p. 134-141, Feb 2010.

CAMEL, V.; TAMBUTE, A.; CAUDE, M. Supercritical Fluid Extraction in Analysis. **Analisis**, v. 20, n. 9, p. 503-528, Nov 1992.

CAMEL, V.; TAMBUTE, A.; CAUDE, M. Analytical-Scale Supercritical-Fluid Extraction - a Promising Technique for the Determination of Pollutants in Environmental Matrices. **Journal of Chromatography**, v. 642, n. 1-2, p. 263-281, Jul 16 1993.

CLIFFORD, A. A. et al. Extraction of natural products with superheated water. In: DAHMEN, N. D. E. (Ed.). **High Pressure Chemical Engineering**, v.6271, 1999. p.189-192

DE AZEVEDO, A. B. A. et al. Extraction of green coffee oil using supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 44, n. 2, p. 186-192, Mar 2008.

ELLER, F. J. et al. Counter-current liquid carbon dioxide purification of a model reaction mixture. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 43, n. 3, p. 510-514, Jan 2008.

- ESTAY, H. et al. Modeling and simulation of mass transfer in near-critical extraction using a hollow fiber membrane contactor. **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 21, p. 5794-5808, Nov 2007.
- FIORI, L.; BASSO, D.; COSTA, P. Supercritical extraction kinetics of seed oil: A new model bridging the 'broken and intact cells' and the 'shrinking-core' models. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 48, n. 2, p. 131-138, Mar 2009.
- FISCHER, M.; JEFFERIES, T. M. Optimization of nicotine extraction from tobacco using supercritical fluid technology with dynamic extraction modeling. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, n. 5, p. 1258-1264, May 1996.
- FUH, M. R. S. et al. Preparative-scale supercritical fluid extraction of essential oils from *Syzygium aromaticum* (clove bud). **American Laboratory**, v. 27, n. 18, p. 36-8, Dec 1995.
- GOPALAKRISHNAN, N. Studies on the Storage Quality of Co₂-Extracted Cardamom and Clove Bud Oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, n. 3, p. 796-798, Mar 1994.
- HAUPTSCHOTT, J.; LENTZ, H. Combining of a Simple Subcritical or Supercritical Extraction with Common Methods of Analysis. **Monatshefte Fur Chemie**, v. 124, n. 11-12, p. 1083-1087, Nov-Dec 1993.
- HAWTHORNE, S. B. et al. Factors Controlling Quantitative Supercritical-Fluid Extraction of Environmental-Samples. **Journal of Chromatography**, v. 642, n. 1-2, p. 301-317, Jul 16 1993.
- HUSTON, C. K.; HONG, J. Optimization of the Analytical Supercritical Fluid Extraction of Cloves Via an on-Column Interface to an Ion Trap Gc/Ms System. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 39, n. 7, p. 1229-1233, Jul 1991.
- KIDENA, K. et al. Hydrous pyrolysis of two kinds of low-rank coal for relatively long duration. **Fuel**, v. 87, n. 3, p. 388-394, Mar 2008.
- LIESCHESKI, P. B.; SEEMUTH, P. D.; TRASK, T. O. Analysis of fiber finishes using SFE coupled to a simple, universal IR flow cell. **Textile Research Journal**, v. 66, n. 7, p. 436-441, Jul 1996.
- LUTERMANN, C.; DOTT, W.; HOLLENDER, J. Combined modifier in situ derivatization effects on supercritical fluid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil. **Journal of Chromatography A**, v. 811, n. 1-2, p. 151-156, Jun 19 1998.
- NARA, O. An eco-friendly efficient extractor. **Talanta**, v. 68, n. 3, p. 522-526, Jan 15 2006.
- PASSOS, C. P. et al. Modelling the supercritical fluid extraction of edible oils and analysis of the effect of enzymatic pre-treatments of seed upon model parameters. **Chemical Engineering Research & Design**, v. 89, n. 7A, p. 1118-1125, Jul 2011.
- ROOSEN, C. et al. Reactor concept for continuous reactions and extractions in supercritical fluids at minimum flow rates. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 48, n. 1, p. 33-35, Feb 2009.
- ROVIO, S. et al. Extraction of clove using pressurized hot water. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 14, n. 6, p. 399-404, Nov-Dec 1999.

RUETSCH, L.; DAGHERO, J.; MATTEA, M. Supercritical extraction of solid matrices. Model formulation and experiments. **Latin American Applied Research**, v. 33, n. 2, p. 103-107, Apr 2003.

STAMENIC, M. et al. Swelling of plant material in supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 52, n. 1, p. 125-133, Feb 2010

SU, M. et al. Antiproliferative Effects of Volatile Oils from Centipeda minima on Human Nasopharyngeal Cancer CNE Cells. **Natural Product Communications**, v. 5, n. 1, p. 151-156, Jan 2010

TAKEUCHI, T. M. et al. Study of the phase equilibrium formed inside the flash tank used at the separation step of a supercritical fluid extraction unit. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 43, n. 3, p. 447-459, Jan 2008

TOPAL, U. et al. Chemical compositions and antioxidant properties of essential oils from nine species of Turkish plants obtained by supercritical carbon dioxide extraction and steam distillation. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v. 59, n. 7-8, p. 619-634, 2008 2008.

VASZQUEZ, L. et al. Deacidification of olive oil by countercurrent supercritical carbon dioxide extraction: Experimental and thermodynamic modeling. **Journal of Food Engineering**, v. 90, n. 4, p. 463-470, Feb 2009.

4. Quais referências de patentes foram eliminadas?

AHN, K. et al. **Extracting neohesperidin for use in food and drug, involves using supercritical fluid extraction process, which includes extracting neohesperidin from orange rind, where solvent is used to extract neohesperidin**: Korea Res Inst Bioscience & Biotechnolog (Krib).

AHN, T.; LEE, S.; SHIN, T. **Extracting pigment and capsaicin from Capsicum species using supercritical carbon dioxide, useful in foodstuffs, involves processing capsicum species into powder or pellet and performing extraction using carbon dioxide**: ONETECK CO LTD (ONET-Non-standard).

AHN, T.; LEE, S.; SHIN, T. **Extraction of functional lipid useful in hydrogel for moisturizing skin, by extracting neutral lipid from vegetable oil meal using supercritical fluid, concentrating extract and obtaining functional lipid from supernatant**: ONETECK CO LTD (ONET-Non-standard).

AJIAIKEBAIER, A. et al. **Extraction of volatile oil from Ziziphora clinopodioides in carbon dioxide supercritical fluid extraction involves putting Ziziphora clinopodioides powder into extracting tank, extracting, and discharging volatile oil**: XINJIANG INST PHYSICAL&CHEM TECHNOLOGY (XINJ-Non-standard).

ARAKI, Y.; KASEMURA, K.; TAZAWA, S. **Supercritical extract useful in preparing food/beverage products, cosmetics and pharmaceuticals, is obtained by extracting raw material including propolis original mass using supercritical fluid extraction and hydrolyzing ester bond**: API KK (APIA-Non-standard).

ARAKI, Y.; TAZAWA, S. **New fatty-acid ester compound used for brazing filler metals, and in preparation of cosmetics, is obtained by extracting specific acid using supercritical fluid extraction, by making propolis original lump into extraction feed**: API KK (APIA-Non-standard).

ARAKI, Y.; TAZAWA, S.; URUSHIZAKI, T. **Própolis composition used for e.g. food/beverage products, pharmaceutical or cosmetics comprises supercritical extraction residue obtained by extracting propolis original lump using solvent having water as main component**: API KK (APIA-Non-standard).

ASANO, Y. et al. **Preparing Aloe powder useful in e.g. cosmetics and feed, by processing dry Aloe mesophyll with supercritical fluid extraction, removing extract from dry Aloe mesophyll, and pulverizing obtained residue using pneumatic pulverizer:** Morinaga Milk Ind Co Ltd (Morg).

BUTTERS, D. E. et al. **New celery seed extract composition produced by supercritical fluid extraction, useful for the treatment and prevention of acute and chronic pain, inflammation and gastrointestinal irritation:** INT CELERY DEV ALLIANCE PTY LTD (ITCE-Non-standard) BUTTERS D E (BUTT-Individual) DAVIS C K C (DAVI-Individual) MCGEARY R P (MCGE-Individual) POWANDA M C (POWA-Individual) RAINSFORD K D (RAIN-Individual) WHITEHOUSE M W (WHIT-Individual): 1140125-A1140121.

CATCHPOLE, O. **Extraction of polygodial for e.g. food preservative comprises contacting polygodialcontaining plant with supercritical fluid:** FOREST HERBS RES LTD (FORE-Non-standard).

CHEN J, C. N.; GAO X, C. N. **Preparing Schizandra functional monomer used for processing health-care food and drug, involves separating lignanoid, volatile oil and polyoses through supercritical carbon dioxide fluid extraction process:** UNIV BEIHUA (UYBE-Non-standard).

CHEN, M. **Anti-oxidation process for natural bee glue, involves advanced technological processes of enzyme-promoted controlled decomposition, supercritical solvent concentration and extraction, and other process:** CHEN M (CHEN-Individual).

CHEN, M. **Process for preparing bee larva products, involves enzymolysis, supercritical extraction with solvent, adsorption and delution with ion exchange resin, low temperature evaporative concentration with membrane, vacuum freeze drying:** CHEN M (CHEN-Individual).

CHEN, S.; GAO, J. **Supercritical extraction process of producing cordyceps oil:** CHEN S (CHEN-Individual).

CHEN, Y. et al. **Extraction of astaxanthin from Haematococcus pluvialis for, e.g. for use in health food, by pulverizing Haematococcus pluvialis, extracting powder in supercritical extraction device, and subjecting extract to separation kettle:** Univ Zhejiang (Uyzh).

CHO, O. G. et al. **Method for preparing high purity yeast glucan by using supercritical fluid extraction:** DMJ BIOTECH CORP (DMJB-Non-standard) GREENTEK21 CO LTD (GREE-Non-standard).

CREA, R. **Production of hydroxytyrosol-rich composition useful as chemoprotective food additive comprising incubation or supercritical extraction of vegetation water from olives:** CREAGRI INC (CREA-Non-standard) CREA R (CREA-Individual) CREAGRI I (CREA-Individual): 1315691-A1315691.

DESWARTE, F.; CLARK, J.; HARDY, J. **Extraction of wax from wheat straw for use in product, e.g. medicament, cosmetic, nutraceutical, agrochemical, polish, or coating, comprises using subcritical or supercritical fluid:** UNIV YORK (UYYO-Non-standard) CSL REPRESENTING UK SEC ENVIRONMENT FOOD & RURAL AFFAIRS (CSLR-Non-standard).

DIAS, S. A.; SHAPKA, W. **Extraction of leachable contaminants from commercial ion exchange resins for use in critical applications involves exposing resin to supercritical carbon dioxide:** ONTARIO POWER GENERATION INC (ONTA-Non-standard) DIAS S A (DIAS-Individual) SHAPKA W (SHAP-Individual).

DOCK ROK, L. et al. **Preparing cereal such as rice composition comprising nutrition capsule for pregnant women, by encapsulating nutrient component e.g. cereal, resin, vitamins, iron, calcium and iodine after passing through supercritical extraction:** U-MAX CO LTD (UMAX-Non-standard).

_____. **Preparing cereal such as rice composition comprising nutrition capsule for teenagers, by encapsulating nutrient component selected from cereal, DHA and growth hormone more than one after passing through supercritical extraction:** U-MAX CO LTD (UMAX-Non-standard).

DUAN, Z. et al. **Hypericum perforatum extract useful for preventing e.g. depression, treating injury and for preparing reference substance of hyperforin, prepared by extracting Hypericum perforatum using supercritical carbon dioxide extraction:** BEIJING BEIDAWEXIN BIOTECHNOLOGY CO LTD (BEIJ-Non-standard).

FAN, G.; FENG, W. **CO₂ supercritical extraction of fat compounds from pollen pini:** YUNNAN ACAD FORESTRY SCI (YUNN-Non-standard).

GAO, Y.; MA, Q.; XU, X. **Marigold lutein supercritical carbon dioxide extraction method:** UNIV CHINA AGRIC (UYCH-Non-standard).

GOMEZ PRIETO, M. S. et al. **Selective extraction of pure lycopene from natural sources, for use in food, cosmetic or pharmaceutical applications, by extracting with supercritical fluid then fractionating:** Consejo Superior Investigaciones Científ (Cnsj) Consejo Sup Investig Científicas (Cnsj).

GU, F. et al. **Extraction of xanthohumol used as pharmaceutical, involves extracting hop raffinate using supercritical carbon dioxide with organic solvent under ultrasonic condition, condensing and purifying:** CHINA NAT ACAD FOOD&FERMENTATION IND (CHNA-Non-standard).

HARADA, O.; HASEGAWA, Y. **Extraction of collagen and preparation of hydroxyapatite, useful as raw materials in foodstuffs, cosmetics and dentifrice agent, involves using subcritical water or supercritical water for collagen extraction from fish scales:** HYOGO-KEN PREFECTURE (HYOG-Non-standard) TEIKOKU DENKI SEISAKUSHO KK (TEIK-Non-standard).

HIGUERA CIAPARA, I. et al. **Low cholesterol shrimp, prepared by dehydration, supercritical extraction, rehydration and cooking:** CENT INVESTIGACION EN ALIMENTACION Y DES (INVE-Non-standard) AC CENT INVESTIGACION EN ALIMENTACION Y (ACIN-Non-standard) HIGUERA C I (HIGU-Individual) TOLEDO G A R (TOLE-Individual) NORIEGA O L O (NORI-Individual) MARTINEZ R K G (MART-Individual).

HOU, X.; QI, Y.; DU, J. **Deep processing method of seabuckthorn fruit mud includes supercritical CO₂ extraction of mashed sea-buckthorn fruit to obtain sea-buckthorn fruit oil and defatted sea-buckthorn fruit paste:** Shanxi Coal Chem Acad Sinica (Shan).

INAMI, M.; OGUCHI, K. **Method for extracting brown algae belonging to Phaeophyceae class for obtaining functional components including fucoxanthin and fucosterol, involves subjecting brown algae to extraction using supercritical fluid:** SOUTH PROD KK (SSSS-Non-standard).

JU, Y. W.; KANG, M. H.; MYUNG HWA, K. **Method of making bread having improved sensory quality using defatted grain or defatted oil crops obtained through supercritical extraction:** U-MAX CO LTD (UMAX-Non-standard) KANG M H (KANG-Individual) MYUNG H K (MYUN-Individual).

KIM, C. J. et al. **Method for lycopene extraction for use as antioxidant, which prevents cancer, aging, damage of blood vessel and cardiac disease and used in food, involves utilizing supercritical carbon dioxide:** KOREA FOOD RES INST (KOFO-Non-standard) NUTRA R & BT INC (NUTR-Non-standard) NUTRA R&BT INC (NUTR-Non-standard).

KOXHOLT, M. et al. **Purification of starches by removing off-flavors, odors and colors by extraction of volatile components causing these using a fluid in the supercritical or liquid phase, useful as an ingredient in a range of food products:** NAT STARCH & CHEM INVESTMENT HOLDING COR (NATT) KOXHOLT M (KOXH-Individual) ALTIERI P A (ALTI-Individual) MARENTIS R T (MARE-Individual) TRZASKO P T (TRZA-Individual).

KUANG, C. et al. **Extraction and separation of curcuma oil for cosmetics, involves extracting curcuma oil from curcuma raw material using supercritical carbon dioxide in distillation column operated at preset pressure and temperature:** Univ Cent South Forestry & Technology (Uyys).

KVASENKOV, O. I. **Food cross-linking agent is prepared by extraction of biomass of micromycetus pythium grasile with nonpolar extractant at supercritical state, water, alkaline, water, acid, alkaline and water combination of first extract with solid residue:** UNIV KUBAN TECHN (UYKU-Soviet Institute).

KVASENKOV, O. I. **Food cross-linking agent is prepared by successive extraction of biomass of micromycetus Mortierella beljakovae with nonpolar extractant at supercritical state, followed by combination of first extract with solid residue:** KRASD AGRIC PROD STORAGE AND PROCESSING (KDAG-Soviet Institute).

KVASENKOV, O. I. **Food cross-linking agent is prepared by successive extraction of biomass of micromycetus Mortierella parvispora with nonpolar extractant at supercritical state, water, alkali, water, acid, alkali and water:** UNIV KUBAN TECHN (UYKU-Soviet Institute).

KVASENKOV, O. I. **Food cross-linking agent is prepared by successive extraction of biomass of micromycetus Mortierella spinosa with nonpolar extractant at supercritical state, water, alkali, water, acid, alkali and water:** UNIV KUBAN TECHN (UYKU-Soviet Institute).

KVASENKOV, O. I. **Method for production of curdy product is prepared by successive extraction of biomass of micromycetus pythium catenulatum with nonpolar extractant taken in supercritical state, water, alkali, water, acid, water, alkali and water:** UNIV KUBAN TECHN (UYKU-Soviet Institute).

KVASENKOV, O. I.; GORENKOV EH, S. **Food cross-linking agent is prepared by successive extraction of biomass of micromycetus Mortierella exigua with nonpolar extractant at supercritical state, alkali and water:** CONSERVE FRUIT DRYING IND INST (CONS-Soviet Institute).

KVASENKOV, O. I.; LOMACHINSKII, V. A. **Food cross-linking agent is prepared by successive extraction of biomass of micromycetus Mortierella minutissima with nonpolar extractant at supercritical state, water, alkali, water, acid, water, alkali and water:** CONSERVE FRUIT DRYING IND INST (CONS-Soviet Institute).

KVASENKOV, O. I.; SHAZZO, R. I.; SHAZZO, F. R. **Food cross-linking agent is prepared by successive extraction of biomass of micromycetus Mortierella globalpinaw with nonpolar extractant at supercritical state, water, alkali, water, acid, alkali and water:** KRASD AGRIC PROD STORAGE AND PROCESSING (KDAG-Soviet Institute).

KVASENKOV, O. I.; YUSHINA, E. A. **Food cross-linking agent preparation method involves successive extraction of biomass of micromycetus Mortierella pulchella with nonpolar extractant at supercritical state followed by combination of first extract with solid residue:** UNIV KUBAN TECHN (UYKU-Soviet Institute).

LANSBARKIS, J. R.; GINRICH, J. S. **Purification of gaseous carbon dioxide useful for foodstuffs, supercritical extraction, chromatography, involves passing carbon dioxide stream through silver-exchanged faujasite and molecular sieve:** Uop Llc (Unvo).

LI J, C. N. **Composite soft capsule used e.g. for preventing cancer, prepared by extracting sea buckthorn seed and evening primrose seed using carbon dioxide supercritical extraction method to prepare oil, mixing and stirring:** LI J (LIJJ-Individual).

LI J, C. N. **Composite soft capsule used for e.g. preventing cancer, prepared by extracting sea buckthorn seed using carbon dioxide supercritical extraction method, drying and crushing wild forest frog oil and adding to seed oil, and stirring:** LI J (LIJJ-Individual).

LI, X. et al. **Bran oil of highland barley useful in food, health products, medicines and cosmetics, is obtained from bran of highland barley by supercritical extraction:** LANZHOU QIZHENG HEALTH CO LTD (LANZ-Non-standard).

LU, B.; LU, X.; PAN, S. **Extraction of cherry seed oil used for medicine, cosmetic, food and health care products comprises extracting crushed cherry seed kernel with supercritical carbon dioxide extracting machine at regulated temperature and pressure:** LU B (LUBB-Individual).

PLASCHKE, K. **Preparation of smoke extract useful for flavoring of food products involves extracting fraction of wood tar with extraction solvent in supercritical state, and retrieving at least some of the extracted fraction or fractions of the wood tar:** PLASCHKE K (PLAS-Individual).

PLASCHKE, K. **Preparing smoke extract for flavoring of food products involves extracting fraction of wood tar with extraction solvent in its supercritical state, and retrieving some of extracted fraction(s) of wood tar to obtain smoke extract:** PLASCHKE K (PLAS-Individual): 1753308-A1753301.

RASPUTIN, V. Y. **Producing crystalline carotene from salt lake algae comprises extraction with supercritical carbon dioxide:** RASPUTIN V Y (RASP-Individual).

RESCIO, L.; LEONARDO, R. **High quality food supplements or pharmaceutical or cosmetic product, based on biological lycopene, is extracted from an extraction matrix and co-extraction matrix, by supercritical carbon dioxide and co-extraction technology:** PIERRE SRL (PIER-Non-standard) RESCIO L (RESC-Individual): 2073646-A2073641.

SADANO, S. et al. **Preparation of marigold oleoresin useful for filling in soft capsule involves supercritical fluid extraction of marigold oleoresin, dissolving the marigold oleoresin in ketone solvent, cooling the solution followed by removal:** RIKEN VITAMIN CO (RIKV) SADANO S (SADA-Individual) FUJIWARA K (FUJI-Individual) HARADA K (HARA-Individual) RIKEN VITAMIN OIL CO LTD (RIKV): 1400509-B1400501.

SHI, J. **Separation of carotenoids from fruits and vegetables for use in food and pharmaceutical industry involves supercritical carbon dioxide fluid extraction of a mixture of edible oil, fruits and vegetables:** CANADA DEPT AGRIC & AGRI-FOOD CANADA (MIAC) CANADA MIN AGRICULTURE (MIAC) CANADA MIN AGRIC & AGRI-FOOD CANADA (MIAC) SHI J (SHIJ-Individual).

SHIMATANI, M. **Manufacturing a composition richly containing polar lipid e.g. phospholipid derived from milk, useful e.g. in food products, comprises performing supercritical extraction of polar lipids with carbon dioxide and adding**

ethanol as entrainer: Molkerei Meggle Wasserburg Gmbh & Co Kg (Megg) Meggle Japan Co Ltd (Megg): 2163160-A2163161.

TABERA GALVAN, J. J. et al. **Isolating compounds from olive leaves, e.g. sterols or terpene alcohols useful in food, pharmaceuticals and cosmetics, by extraction with organic solvent then fractionation with supercritical carbon dioxide:** CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACIONES CIENTIF (CNSJ) UNIV AUTONOMA MADRID (UYMA-Non-standard) CONSEJO SUP INVESTIG CIENTIFICAS (CNSJ).

TRAN, K. V.; TRAN KHANH, V. **Extracting natural products from plant sources using supercritical fluid, includes causing rapid, cyclic pressure variations to increase extraction yield:** TRAN K V (TRAN-Individual) TRAN KHANH V (KHAN-Individual).

VASILEVA, T. A. et al. **Method for stabilization of food products where extraction is carried out with nonpolar extragent in supercritical state, water, alkali, water, acid, water, alkali and water with subsequent combination of first extract and solid residue:** FOOD CONCENTRATES IND RES INST (FOOD-Soviet Institute).

WANG, D. et al. **Method of producing corn albumen oil mimics involves the Extraction the gained maize by embryo supercritical fluid, extrude, dry, grind and get maize embryo meal with proper amount of hydrophobins:** Univ Jilin Agric (Uyji).

WANG, D.; ZHANG, Y.; LIU, T. **Extraction of maize free radical scavenger for use in health food, involves drying maize embryo, degreasing with supercritical carbon-dioxide liquid, extraction of maize free radical scavenger, and high-speed centrifugal separation:** Univ Jilin Agric (Uyji).

WANG, Y.; YU, X.; LI, S. **Plant peptone preparing method, involves hydrolyzing plant protein material into peptone with fungus culture in solid reaction system and supercritical extraction to obtain high purity plant peptone:** LI S (LISS-Individual).

XU, X. et al. **Using supercritical carbon dioxide for wall-broken extraction of bee pollen oil, involves placing bee pollen into extraction kettle with extraction plant of supercritical carbon dioxide, and inletting carbon dioxide to extraction kettle:** BEE INST CHINESE ACAD AGRIC SCI (BEEC-Non-standard).

YANG, S. A. et al. **Preparing silver vine fruit extract used in pharmaceutical composition and functional food for preventing and/or treating inflammation and allergy, by subjecting silver vine fruit to supercritical extraction using distilled water:** UNIV KEIMYUNG IND ACADEMIC COOP FOUND (UYKE-Non-standard).

YANG, Y.; LI, Y.; LI, K. **Extraction of bee pollen powder for medicine or health-care food for preventing prostate diseases involves leaching bee pollen powder by using supercritical carbon dioxide, and collecting supercritical leached part:** HAIZHENG PHARM CO LTD ZHEJIANG PROV (HAIZ-Non-standard).

YANG, Z. et al. **Use of vegetable anthraquinone derivatives and vegetable polysaccharides such as emodins and Rheum hotaoense obtained by carbon-dioxide supercritical extraction in treating human immunodeficiency virus, in producing drugs and health foods:** SHENZHEN WU DA JIN QIU RES CENT MODERN ENG & TECHNOLOGY CHIN (SHEN-Non-standard) WUDA JINQIU CHINESE MEDICINE MODERNIZED ENG TECHNOLOGY RES C (WUDA-Non-standard) YANG Z (YANG-Individual) XIAO H (XIAO-Individual) ZHU S (ZHUS-Individual) PENG X (PENG-Individual).

YOON, G. S. et al. **Antifungal extract without cytotoxicity through supercritical fluid extraction of antifungal plant, pharmaceutical composition comprising antifungal food comprising same and skin external preparation: KMH CO LTD (KMHK-Non-standard).**

ZHANG, Q. et al. **Preparing Haematococcus pluvialis extract, useful e.g. for preparing antioxidant, increasing immunological function and inhibiting tumor, comprises carrying out supercritical fluid extraction using carbon dioxide as extraction medium: YUNNAN GREEN A BIOENGINEERING CO LTD (YUNN-Non-standard).**

ZHU L, C. N. et al. **Biological supercritical fluid extraction device for extracting strong polar material in e.g. food industry, has pressure meter fixed between flow meter and purifier that is coupled with filter, and valve placed between purifier and filter: BEIJING SYSTEM INTEGRATION TECHNOLOGY DE (BEIJ-Non-standard).**

5. Quais referências de livros foram descartadas das prováveis referências utilizadas na elaboração do projeto de tese?

SIMÕES, C. M. O. et al. **Farmacognosia: da planta ao medicamento.** 6ª ed. Florianópolis, SC; Editora da UFSC, 2007. 1102.

6. Quais referências de dissertações ou teses foram descartadas das prováveis referências utilizadas na elaboração do projeto de tese?

BRAGA, M. E. M. **Obtenção de compostos bioativos de *Curcuma longa* L. e *Lippia alba* M. por tecnologia supercrítica: rendimento global, cinética de extração, composição química e aproveitamento do resíduo amiláceo.** 2005. 156 (Doutorado em Engenharia de Alimentos). DEA/FEA, UNICAMP, Campinas, SP.

MORESCHI, S. R. M. **Hidrólise, com água subcrítica e CO₂, do amido e celulose presentes no resíduo de extração supercrítica de gengibre (*Zingiber officinale Roscoe*): produção de oligossacarídeos.** 2004. 115 (Doutorado em Engenharia de Alimentos). DEA/FEA, UNICAMP, Campinas, SP.

• Os resultados deste ciclo estão de acordo com as predições feitas na fase de planejamento?

Os resultados estão de acordo com as predições, só a quantificação de tais predições foram falhas. Na predição esperava-se encontrar mais artigos sobre: extração supercrítica de funcho, de cravo e em processo contínuo.

Nas predições não havia previsto artigos sobre modelagem e sobre análise econômica.

• Quais são as implicações das observações e problemas não planejados durante a coleta de dados?

O uso do VPN no acesso residencial atrasou um pouco a busca por periódicos, pois a conexão muitas vezes caía ou até mesmo não era possível fazer a conexão.

O tempo atribuído na fase de planejamento para algumas tarefas foi muito curto o que acabou por promover um atraso geral no cronograma. E não foi considerado a correção do documento, o que atrasou ainda mais o cronograma.



- *Os dados ajudam a responder as questões colocadas no plano?* Com certeza.

RESUMA O NOVO CONHECIMENTO OBTIDO NESTE CICLO:

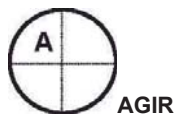
Neste ciclo alguns aprendizados foram constatados:

Ao estipular o tempo para uma tarefa colocar um Δt de modo que se ocorrer algum imprevisto ou caso a tarefa demore mais que o previsto não comprometa todo o cronograma das atividades.

Nas buscas por artigos sempre começar do mais geral e ir restringindo de modo que obtenhamos os artigos que mais se encaixam no perfil da pesquisa que se pretende fazer.

Evitar o uso de termos muito gerais ou muito restritos na busca por referências bibliográficas.

Uma dificuldade encontrada foi a de construir um gráfico de tendência, pois as informações a respeito do tema pesquisado não propiciava um gráfico com resultado confiável.



1. Quais áreas devem ser estudadas?

A influência das diferentes geometrias de leito dos extratores na extração supercrítica.

A alteração na viabilidade econômica devido às diferentes geometrias de leito.

A possibilidade do uso da extração contínua e, se possível, extração fracionada como meio de separar os óleos voláteis dos óleos fixos de funcho.

2. Que outras áreas poderiam ser estudadas?

A modelagem matemática do processo de extração supercrítica do óleo de cravo levando em consideração as geometrias do leito.

Já para a modelagem do óleo de funcho pode-se ainda optar por modelar a extração do óleo volátil e do óleo fixo em modo contínuo, o que permitiria ter uma estimativa inicial desse processo de extração e até mesmo ajudar na separação entre o óleo volátil e fixo dessa matriz vegetal.

3. Quais áreas não devem ser estudadas, pois o conhecimento sobre o assunto é satisfatório?

A parte de caracterização de extrato por cromatografia gasosa já está bem difundida no meio e o conhecimento atual já é satisfatório para a execução da presente pesquisa.

4. Quais referências de artigos foram selecionadas para compor a lista final de referências utilizadas para auxiliar a redigir o projeto de tese?

BRAVI, M. et al. Process optimisation in sunflower oil extraction by supercritical CO₂. **Chemical Engineering Science**, v. 57, n. 14, p. 2753-2764, 2002.

BRUNNER, G. Counter-current separations. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 47, n. 3, p. 574-582, Jan 2009.

BURCK, J. et al. Monitoring of technical oils in supercritical CO₂ under continuous flow conditions by NIR spectroscopy and multivariate calibration. **Talanta**, v. 68, n. 5, p. 1497-1504, Feb 28 2006.

CHANG, L.-P. et al. Application of continuous supercritical anti-solvents for rapid recrystallization and purification of zeaxanthin dipalmitates from de-glycosides of Lycium barbarum fruits. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 57, n. 2, p. 155-161, Jun 2011.

CHEN, P.-Y. et al. Demonstration of continuous supercritical carbon dioxide anti-solvent purification and classification of nano/micro-sized precipitates of algal zeaxanthin from *Nannochloropsis oculata*. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, n. 4, p. 598-603, Jul 2011.

CLIFFORD, A. A.; BASILE, A.; AL-SAIDI, S. H. R. A comparison of the extraction of clove buds with supercritical carbon dioxide and superheated water. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 364, n. 7, p. 635-637, Aug 1999.

COELHO, J. A. P. et al. Supercritical carbon dioxide extraction of *Foeniculum vulgare* volatile oil. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 18, n. 4, p. 316-319, Jul-Aug 2003.

CRETNIK, L.; SKERGET, M.; KNEZ, Z. Separation of parthenolide from feverfew: performance of conventional and high-pressure extraction techniques. **Separation and Purification Technology**, v. 41, n. 1, p. 13-20, Jan 2005.

DAMJANOVIC, B. et al. Extraction of fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.) seeds with supercritical CO₂: Comparison with hydrodistillation. **Food Chemistry**, v. 92, n. 1, p. 143-149, Aug 2005.

DELLA PORTA, G.; FALCO, N.; REVERCHON, E. Continuous supercritical emulsions extraction: a new technology for biopolymer microparticles production. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 108, n. 3, p. 676-686, Mar 2011.

DELLA PORTA, G. et al. Isolation of clove bud and star anise essential oil by supercritical CO₂ extraction. **Food Science and Technology-Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie**, v. 31, n. 5, p. 454-460, 1998 1998.

DIAZ-MAROTO, M. C. et al. Volatile components and key odorants of fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.) and thyme (*Thymus vulgaris* L.) oil extracts obtained by simultaneous distillation-extraction and supercritical fluid extraction. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 13, p. 5385-5389, Jun 29 2005.

DIAZ-REINOSO, B. et al. Supercritical CO₂ extraction and purification of compounds with antioxidant activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 7, p. 2441-2469, Apr 5 2006.

EHLERS, D. et al. Analysis of essential fennel oils - comparison of CO₂ extracts and steam-distilled oils. **Deutsche Lebensmittel-Rundschau**, v. 96, n. 9, p. 330-335, Sep 2000.

FURTON, K. G.; LIN, Q. The dependence of sorbent analyte type on observed differences in supercritical fluid extraction efficiencies employing extraction vessels of different dimensions. **Chromatographia**, v. 34, n. 3-4, p. 185-187, Aug 1992.

FURTON, K. G.; REIN, J. Effect of microextractor cell geometry on supercritical fluid extraction recoveries and correlations with supercritical fluid chromatographic data. **Analytica Chimica Acta**, v. 248, n. 1, p. 263-270, Jul 15 1991a.

FURTON, K. G.; REIN, J. The Quantitative effect of microextractor cell geometry on the analytical supercritical fluid Extraction Efficiencies of Environmentally Important Compounds. **Chromatographia**, v. 31, n. 5-6, p. 297-299, Mar 1991b.

GÁMIZ-GRACIA, L.; LUQUE DE CASTRO, M. D. Continuous subcritical water extraction of medicinal plant essential oil: comparison with conventional techniques. **Talanta**, v. 51, n. 6, p. 1179-1185, 2000.

GIRONI, F.; MASCHIETTI, M. Continuous countercurrent deterpenation of lemon essential oil by means of supercritical carbon dioxide: Experimental data and process modelling. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 3, p. 651-661, Feb 2008.

- GRACIA, I. et al. Modelling of the phase behaviour for vegetable oils at supercritical conditions. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 48, n. 3, p. 189-194, Apr 2009.
- GROSSO, C. et al. Mathematical modelling of supercritical CO₂ extraction of volatile oils from aromatic plants. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 11, p. 3579-3590, Jun 1 2010.
- GUAN, W. et al. Comparison of essential oils of clove buds extracted with supercritical carbon dioxide and other three traditional extraction methods. **Food Chemistry**, v. 101, n. 4, p. 1558-1564, 2007 2007.
- HATAMI, T.; MEIRELES, M. A. A.; ZAHEDI, G. Mathematical modeling and genetic algorithm optimization of clove oil extraction with supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 51, n. 3, p. 331-338, Jan 2010.
- IVANOVIC, J. et al. The analysis of simultaneous clove/oregano and clove/thyme supercritical extraction. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 55, n. 3, p. 983-991, Jan 2011.
- KANE, M. et al. Experimental-design approach for supercritical fluid extraction. **Analytica Chimica Acta**, v. 271, n. 1, p. 83-90, Jan 8 1993.
- KOH, M. et al. Continuous supercritical CO₂ process using nanofiltration by inorganic membrane. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 11, p. 5406-5414, Jun 3 2009.
- LANGENFELD, J. J. et al. Effects of Collection Solvent Parameters and Extraction Cell Geometry on Supercritical Fluid Extraction Efficiencies. **Journal of Chromatography**, v. 594, n. 1-2, p. 297-307, Mar 6 1992.
- LEAL, P. F. et al. Global yields, chemical compositions and antioxidant activities of clove basil (*Ocimum gratissimum* L.) extracts obtained by supercritical fluid extraction. **Journal of Food Process Engineering**, v. 29, n. 5, p. 547-559, Oct 2006.
- LIAU, B.-C. et al. Supercritical fluids extraction and anti-solvent purification of carotenoids from microalgae and associated bioactivity. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 55, n. 1, p. 169-175, Nov 2010.
- MEIRELES, M. A. A.; HATAMI, T.; ZAHEDI, G. Mathematical modeling and genetic algorithm optimization of clove oil extraction with supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 51, n. 3, p. 331-338, Jan 2010.
- MOURA, L. S. et al. Supercritical fluid extraction from fennel (*Foeniculum vulgare*): global yield, composition and kinetic data. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 35, n. 3, p. 212-219, Oct 2005.
- MOURA, L. S. et al. Phase equilibrium measurements for the system fennel (*Foeniculum vulgare*) extract plus CO₂. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 50, n. 5, p. 1657-1661, Sep-Oct 2005.
- PALLADO, P. et al. Gas chromatography mass spectrometry in aroma chemistry: a comparison of essential oils and flavours extracted by classical and supercritical techniques. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 11, n. 12, p. 1335-1341, 1997.
- PEREIRA, C. G.; MEIRELES, M. A. A. Economic analysis of rosemary, fennel and anise essential oils obtained by supercritical fluid extraction. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 22, n. 5, p. 407-413, Sep-Oct 2007.

- PRADO, J. M.; PRADO, G. H. C.; MEIRELES, M. A. A. Scale-up study of supercritical fluid extraction process for clove and sugarcane residue. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 56, n. 3, p. 231-237, Apr 2011.
- PRONYK, C.; MAZZA, G. Design and scale-up of pressurized fluid extractors for food and bioproducts. **Journal of Food Engineering**, v. 95, n. 2, p. 215-226, Nov 2009.
- REIN, J.; CORK, C. M.; FURTON, K. G. Factors governing the analytical supercritical fluid extraction and supercritical fluid chromatographic retention of polycyclic aromatic-hydrocarbons. **Journal of Chromatography**, v. 545, n. 1, p. 149-160, May 24 1991.
- REIN, J.; FURTON, K. G. The quantitative effect of microextractor cell geometry on the supercritical fluid extraction efficiencies of environmentally important compounds. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 201, p. 43-Envr, Apr 14 1991.
- REVERCHON, E. et al. Supercritical fractional extraction of fennel seed oil and essential oil: Experiments and mathematical modeling. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, n. 8, p. 3069-3075, Aug 1999.
- REVERCHON, E.; MARRONE, C. Supercritical extraction of clove bud essential oil: isolation and mathematical modeling. **Chemical Engineering Science**, v. 52, n. 20, p. 3421-3428, Oct 1997.
- ROSA, P. T. V.; MEIRELES, M. A. A. Rapid estimation of the manufacturing cost of extracts obtained by supercritical fluid extraction. **Journal of Food Engineering**, v. 67, n. 1-2, p. 235-240, Mar 2005.
- RUIVO, R. et al. Dynamic model of a countercurrent packed column operating at high pressure conditions. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 32, n. 1-3, p. 183-192, Dec 2004.
- SHI, B. et al. Concentration of natural vitamin e using a continuous countercurrent supercritical CO₂ extraction-distillation dual column. **Chemical Engineering & Technology**, v. 34, n. 6, p. 914-920, Jun 2011.
- SHIN, Y.-J. et al. Characterization of fennel flavors by solid phase trapping-solvent extraction and gas chromatography-mass spectrometry. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 28, n. 12, p. 2389-2395, Dec 20 2007.
- SIMANDI, B. et al. Supercritical carbon dioxide extraction and fractionation of fennel oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, n. 4, p. 1635-1640, Apr 1999.
- SOTO, C. et al. Supercritical extraction of borage seed oil coupled to conventional solvent extraction of antioxidants. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 110, n. 11, p. 1035-1044, Nov 2008.
- VISENTIN, A.; CISMONDI, M.; MAESTRI, D. Supercritical CO₂ fractionation of rosemary ethanolic oleoresins as a method to improve carnosic acid recovery. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 12, n. 2, p. 142-145, Apr 2011.
- YAMINI, Y.; SEFIDKON, F.; POURMORTAZAVI, S. M. Comparison of essential oil composition of Iranian fennel (*Foeniculum vulgare*) obtained by supercritical carbon dioxide extraction and hydrodistillation methods. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 17, n. 5, p. 345-348, Sep-Oct 2002.
- YAZDANI, F. et al. Supercritical CO₂ extraction of essential oil from clove bud: Effect of operation conditions on the selective isolation of eugenol and eugenyl acetate. **Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences**, v. 60, n. 11, p. 1197-1201, Nov 2005.

ZAIDUL, I. S. M.; NORULAINI, N. A. N.; OMAR, A. K. M. Separation/fractionation of triglycerides in terms of fatty acid constituents in palm kernel oil using supercritical CO₂. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, n. 7, p. 1138-1145, May 2006.

ZAIDUL, I. S. M. et al. Separation of palm kernel oil from palm kernel with supercritical carbon dioxide using pressure swing technique. **Journal of Food Engineering**, v. 81, n. 2, p. 419-428, Jul 2007.

ZIZOVIC, I. et al. Supercritical carbon dioxide extraction of essential oils from plants with secretory ducts: Mathematical modelling on the micro-scale. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 39, n. 3, p. 338-346, Jan 2007.

5. Quais referências de patentes foram selecionadas para compor a lista final de referências utilizadas para auxiliar a redigir o projeto de tese?

ANITESCU, G.; COMAN, T. **Production of eg. food materials by supercritical fluids extraction consists of controlled heating, with condensation from supercritical fluid utilising the Joule Thomson effect:** ANITESCU G (ANIT-Individual) COMAN T (COMA-Individual).

CHOO, Y. M. et al. **Extraction of carotene, Vitamin E and other minor components from natural oils and fats, for use in pharmaceuticals and food products, involves extraction of a concentrate with supercritical fluid, preferably carbon dioxide:** MALAYSIAN PALM OIL BOARD (MAPA-Non-standard) MALAYSIA PALM NUT OIL BUREAU (MAPA-Non-standard).

KANAKUBO, M. et al. **Extraction and separation of extract, such as food component from food, involves dissolving extract in supercritical fluid, extracting extract, heating formed matrix with microwave irradiation, and extract-separating target substance:** Dokuritsu Gyosei Hojin Sangyo Gijutsu So (Niit).

LV, G.; XU, W.; HU, S. **Supercritical CO extraction of Angelica dehurical oil resin:** TANGCHAO FOOD IND CO LTD (TANG-Non-standard).

MARENTIS, R. T. **Fractionating oil seed (corn germ extraction material) comprises establishing oil seed extraction material, delivering in supercritical carbon dioxide to separation zone, maintaining, adjusting pressure and separating phosphatide fraction:** MOR TECHNOLOGY LLC (MORT-Non-standard).

MOMPON, B.; SURBLED, M.; LEMAIRE, B. **Extraction and/or fractionating process using a supercritical fluid:** EXTRACTIVE SA (EXTR-Non-standard) EXTRACTIVE (EXTR-Non-standard).

XIANG, Z.; YAO, Y.; JIN, B. **Supercritical CO₂ extraction and separation method of effective components of curcuma longae rhizome:** GUANGZHOU MEICHEN PHARM CO LTD (GUAN-Non-standard).

6. Quais referências de livros foram selecionadas para compor a lista final de referências utilizadas para auxiliar a redigir o projeto de tese?

BRUNNER, G. **Gas extraction : an introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes.** New York: Springer-Verlag, 1994. 387 p.

GUPTA, R. B.; SHIM, J.-J. **Solubility in supercritical carbon dioxide.** Boca Raton: CRC Press 2007.

IBARZ, A.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. **Unit operations in food engineering**. Food preservation technology series. Boca Raton: CRC Press 2003.

LEUNG, A. Y.; KHAN, I. A.; ABOURASHED, E. A. **Leung's encyclopedia of common natural ingredients**. New York: J. Wiley, 2010.

MARTINEZ, J. L. **Supercritical fluid extraction of nutraceuticals and bioactive compounds**. Boca Raton, FL: CRC Press 2008.

MEIRELES, M. A. A. **Extracting bioactive compounds for food products: theory and applications**. Boca Raton: CRC Press, 2009.

MUKHOPADHYAY, M. **Natural extracts using supercritical carbon dioxide**. Boca Raton, Fla.: CRC Press 2000.

STATIONERY, O. **British pharmacopoeia 2009**. London: Stationery Office, 2008.

TREYBAL, R. E. **Mass-transfer operations**. New York: McGraw-Hill, 1980.

WILLIAMS, J. R.; CLIFFORD, T. **Supercritical fluid methods and protocols**. Methods in biotechnology, Totowa, N.J.: Humana Press 2000.

YORK, P.; KOMPELLA, U. B.; SHEKUNOV, B. Y. **Supercritical fluid technology for drug product development**. New York: M. Dekker, 2004. xiii, 666 p.

7. Quais referências de teses e dissertações foram selecionadas compor a lista final de referências utilizadas para auxiliar a redigir o projeto de tese?

CARVALHO JÚNIOR, R. N. **Obtenção de extrato de alecrim (*Rosmarinus officinalis*) por extração supercrítica: determinação do rendimento global, de parâmetros cinéticos e de equilíbrio e outras variáveis do processo**. 2004. 151 (Doutorado em Engenharia de Alimentos). DEA/FEA, UNICAMP, Campinas, SP.

LEAL, P. F. **Estudo comparativo entre os custos de manufatura e as propriedades funcionais de óleos voláteis obtidos por extração supercrítica e destilação por arraste a vapor**. 2008. 275 (Doutorado em Engenharia de Alimentos). DEA/FEA, UNICAMP, Campinas, SP.

MARTÍNEZ, J. **Extração de óleos voláteis e outros compostos com CO₂ supercrítico: desenvolvimento de uma metodologia de aumento de escala a partir da modelagem matemática do processo e avaliação dos extratos obtidos**. 2005. 172 (Doutorado em Engenharia de Alimentos). DEA/FEA, UNICAMP, Campinas, SP.

MOURA, L. S. D. **Obtenção por extração supercrítica do extrato de funcho (*Foeniculum vulgare*): determinação das isotermas de rendimento global, de parâmetros cinéticos e do equilíbrio de fases**. 2004. 149 (Doutorado em Engenharia de Alimentos). DEA/FEA, UNICAMP, Campinas, SP.

PRADO, J. M. **Estudo do aumento de escala do processo de extração supercrítica em leito fixo**. 2010. 250 (Doutorado em Engenharia de Alimentos). DEA/FEA, UNICAMP, Campinas, SP.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS/ UNICAMP
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS/FEA

Moysés Naves de Moraes / R.A. 114658
TP 121 – Tópicos em Eng. de Alimentos



VASCONCELLOS, C. M. C. **Extração supercrítica dos óleos voláteis de *Achyrocline satureioides* (Macela) e *Vetiveria zizanioides* (Vetiver): determinação da cinética de extração e estimativa de custos de manufatura.** 2007. 101 (Mestrado em Engenharia de Alimentos). DEA/FEA, UNICAMP, Campinas, SP.

• *As mudanças ou ações melhorarão o desempenho no futuro?*

(x) Sim () Não

UNICAMP
Programa Black Belt
CICLO DE MELHORIA
PDSA

Data: 18/08/2011

Equipe: Moysés Naves, Giovani Zabot, Maria Ângela Meireles

Ciclo n: 01: Pesquisa Bibliográfica



OBJETIVO DO CICLO

Determinar o conhecimento atual na área de interesse e quais são as áreas com possibilidades e/ ou necessidades de novas informações.

- Que conhecimento adicional é necessário para levar a ação?

QUESTÕES A SEREM RESPONDIDAS A PARTIR DOS DADOS OBTIDOS NESTE CICLO

1. Existem informações experimentais ou teóricas publicadas sobre o assunto?

Sim.

2. As publicações estão em fontes referenciáveis?

Sim.

3. Os dados disponíveis são provenientes de laboratórios cuja credibilidade já está estabelecida?

Sim.

4. Quem são os autores mais importantes da área?

Meireles, M. A. A.;

Reverchon, E.;

Furton, K. G.

Langenfeld, J. J.;

Palavra, A. F.

6. As publicações aconteceram num período determinado? Qual é a situação atual?

A extração supercrítica (SFE) tem o comportamento entre estável e uma ascensão sutil nos últimos 10 anos, como pode ser constatado pelo gráfico A da Figura 05. Já para a SFE de cravo (gráfico B) e funcho (gráfico A) da mesma figura, não é notado nenhuma tendência visto que poucas pesquisas foram feitas a respeito do tema sendo um campo para maiores pesquisas futuras.

7. Qual é o cenário futuro?

Por cobrança cada vez maior dos consumidores por fontes mais saudáveis e que não agredam o meio ambiente o número de estudos sobre extração supercrítica tende a aumentar, o que consequentemente reduzirá seu custo de operação.

8. Há algum incentivo institucional (governamental e/ou ONG's) para pesquisa sobre o tema?

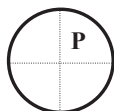
Há incentivos por tecnologias limpas, ou seja, que não agredam o meio ambiente. Porém, não encontrou-se nenhum órgão ou entidade que contribua financeiramente, ou de modo mais formal, exclusivamente a favor dessa causa.

Essa primeira parte da fase de planejamento foi colocada outra vez apenas para responder as questões anteriormente elaboradas, propiciando meio de averiguar se foi possível ou não esqueceu-se de responder todas as questões.

OBJETIVOS DO PRÓXIMO CICLO

Seleção do Periódico

UNICAMP Programa Black Belt CICLO DE MELHORIA PDSA Data: 18/09/11 Autor do ciclo PDSA: Moysés Naves de Mores. Equipe: Moysés Naves, Giovani Zabot e M. Angela A. Meireles Ciclo nº 2: – Escolha do periódico para publicação de artigo de revisão.	 Associates in Process Improvement
---	--



PLANEJAR

Objetivo do ciclo

Escolher o periódico mais adequado à publicação de um artigo de revisão de modelagem matemática em extração supercrítica, e sua aplicabilidade no processo de extração contínua.

- Que conhecimento adicional é necessário para levar a ação?

O artigo será de revisão de modelos matemáticos usados em processos de extração supercrítica e suas aplicações em processos contínuos.

Questões a serem respondidas a partir dos dados obtidos neste ciclo:

- 1) Qual é o público alvo?
- 2) Quais periódicos são destinados a este público?
- 3) Quais periódicos abordam temas semelhantes ao abordado no manuscrito a ser escrito? (Escopo do periódico).
- 4) Qual é o índice de impacto dos periódicos que se encaixam no perfil desejado?
- 5) O seu grupo de pesquisa e os grupos de pesquisas que são considerados bons por vocês publicam sobre esse tema em qual periódico?
- 6) Qual o periódico que mais apareceu em sua revisão bibliográfica?
- 7) Qual o tipo do artigo: revisão ou experimental? O periódico aceita esse tipo de artigo?
- 8) Há alguma sugestão de periódico pelo grupo de pesquisa ou pelo orientador?
- 9) Para qual periódico será destinado o artigo?
- 10) Em qual periódico seu orientador publica artigos relacionados ao tema do artigo?
- 11) Há "templates" para o Microsoft Word e/ou "Output Style" do EndNote para o periódico escolhido?



Predições

- 1) **Aspira-se encontrar vários periódicos na área de alimentos os quais tenham delimitado em seu escopo temas de engenharia.**
- 2) **As revistas mais conhecidas, e consequentemente com maior índice de impacto, terão fortes tendências a ser escolhidas. Isso se deve mais por uma questão emocional que por análise do escopo do periódico em si. Então deve-se ter cautela em relação a isso, pois o foco do periódico pode não coincidir com o objetivo do artigo de revisão.**

Desenvolva um plano para responder às questões (quem, o que, onde, quando, como)

Quem: Moysés Naves de Moraes ajudado, através de discussão, por Giovani Zabot e orientado por Maria Ângela de Almeida Meireles de como proceder no PDSA e qual foco dar para o artigo, o que influenciará significativamente nos periódicos selecionados.

O que: Buscar periódicos da área de engenharia de alimentos e/ou química, preferencialmente especializados em revisão, e que aceitem artigos relacionados à modelagem matemática. Secundariamente, analisar se no escopo do periódico há alguma alusão a: fluido supercrítico, extração a altas pressões e sustentabilidade.

Onde: As pesquisas serão realizadas em Campinas/SP – Brasil.

Quando: Utilizar-se-á as sextas, quartas, sábados e domingos que se encontram entre os dias 20 e 30 de setembro de 2010. Um Gráfico de Gantt utilizando o software Project da Microsoft é apresentado para que o planejamento das tarefas e datas de execução fique mais claro.

Como: Utilizando o levantamento bibliográfico feito no ciclo de revisão bibliográfica e acessando os sites dos periódicos em busca de informações que possam ajudar na escolha do periódico mais adequado para o tema do artigo. Para melhor escolher um periódico será necessário:

- 1) **Verificar, a partir dos resultados da pesquisa bibliográfica, em quais periódicos são publicados os artigos que abordam temas semelhantes.**
- 2) **Verificar a quantidade de vezes que esses artigos são citados.**
- 3) **Verificar o índice de impacto atual e de anos anteriores (últimos cinco anos) dos periódicos para investigar se os mesmos se encontram em ascensão, estáveis ou em queda.**
- 4) **Verificar em quais periódicos são publicados artigos, com temas semelhantes, do seu grupo de pesquisa ou de grupos de pesquisa renomados.**
- 5) **Verificar se o periódico é especializado em revisão, caso não seja, certificar-se que a revisão é inovadora o suficiente para que uma revista que não seja especializada em revisão o aceite.**



- O seu plano considerou os seguintes métodos:

- Formulários Coleta de Dados:	()Sim	(x)Não	- Simulação/Modelagem:	()Sim	(x)Não
- Diagramas de Pareto:	()Sim	(x)Não	- Diagramas de Dispersão:	()Sim	(x)Não
- Gráficos de Controle:	()Sim	(x)Não	- Gráficos de Tendências:	()Sim	(x)Não
- Histogramas:	(x)Sim	()Não	- Análise de Engenharia:	()Sim	(x)Não
- Experimentação Planejada:	()Sim	(x)Não	- Métodos de Pesquisa:	()Sim	(x)Não
- Tabelas:	(x)Sim	()Não	- Gráfico de Gantt:	(x)Sim	()Não

Informações que serão apresentadas nos gráficos:

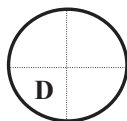
*Histograma: dados do fator de impacto dos periódicos atualmente e dos últimos 5 anos.

*Gráfico de Gantt: planejamento da execução das tarefas ao longo do tempo.

*Tabelas: 1) Nome dos periódicos com seu fator de impacto e sua classificação no Qualis (CAPES).

2) Quantidade de vezes que alguns artigos, que julgar importantes, foram citados e juntamente indicar o nome do periódico que mais o citou, seu fator de impacto e o fator h do primeiro autor e do autor correspondente.

- É necessário treinamento? Sim, para uso e melhor entendimento das informações fornecidas no site do Journal Citation Report (JCR).
- O plano é consistente com o contrato? Sim.



FAZER

Observações ao conduzir o plano

- 1) Usaram-se o ISI Web of Science e o Q UALIS Ciência e Tecnologia de Alimentos. Fez-se uma tabela para condensar as informações obtidas.

Segundo o último QUALIS Periódicos da CAPES em 2009 a tabela referente às classificações dos periódicos ficou da seguinte forma:

Tabela A.1 - Classificação dos periódicos segundo o QUALIS de 2009

Classificação	Critérios
A1	Fator de impacto JCR maior ou igual a 2,60
A2	Fator de impacto JCR entre 2,00 e 2,59
B1	Fator de impacto JCR entre 0,9 e 1,99
B2	Fator de impacto JCR entre 0,01 e 0,89; ou Indexado em quatro das bases indexadoras* ou Indexado em três base indexadoras*, sendo 1 = FSTA,
B3	Indexado em três bases indexadoras*, ou Indexado em duas bases indexadoras*, sendo 1 = FSTA
B4	Indexado em duas bases indexadoras*, ou Indexado apenas na FSTA
B5	Indexado em uma base indexadora*
C	Impróprios ou que não atendam aos critérios explicitados para os outros estratos

JCR – Journal of Citation Reports.

* Bases indexadoras:

ISI - Science Citation Index, Current Contents (ISI – USA)

CAB – Commonwealth Agricultural Bureau (CAB – UK)

BIOSIS – Biological Abstracts (BIOSIS – USA)

SCIELO – Scientific Eletronic Library Online

FSTA – Food Science and Technology Abstracts (FSTA – USA)

Os periódicos considerados mais interessantes com relação ao tema do artigo estão dispostos na Tabela 02 seguidos do seu fator de impacto e classificação QUALIS:

A escolha desses periódicos foi a seguinte:

- 1) Periódicos já publicados pelo grupo de trabalho com temas afins;
- 2) Periódicos que aceitem artigos de revisão que sejam especializados nesse ramo;
- 3) Periódicos indicados pela orientadora;
- 4) Periódicos em que apareceu grande número de artigos presentes na revisão bibliográfica.

Tabela A.2 - Periódicos com seus fatores de impacto e classificação QUALIS de 2009

	Título do periódico	Fator de impacto	Aceita revisão?	Fator impacto em 5 anos	QUALIS (CAPES)
01)	Food and Bioprocess Technology	3,576	Aceita	3,696	A1
02)	Innovative Food Science & Emerging Technologies	2,825	Aceita	2,861	A1
03)	Journal of Agricultural and Food Chemistry	2,816	Aceita	3,209	A1
04)	Food Research International	2,416	Aceita	2,899	A2
05)	Journal of Food Engineering	2,168	Aceita	2,616	A2
06)	Industrial & Engineering Chemistry Research	2,071	Aceita	2,31	A2
07)	Journal of Food Process Engineering	0,875	Aceita	1,077	B2
08)	Food Engineering Reviews	.	Aceita	.	.
09)	Recent Patents on Engineering	.	Aceita	.	.
10)	The Open Chemical Engineering Journal	.	Aceita	.	.
11)	The Journal of Supercritical Fluids	2,986	Por convite	3,112	A1
12)	Chemical Engineering Science	2,379	Por convite	2,533	A2

Dos doze periódicos presentes na Tabela A.2 escolheram-se cinco, em negrito, nos quais o objetivo do artigo melhor se encaixou no escopo da revista. Vale ressaltar que dos cinco periódicos selecionados apenas três possuem fator de impacto.

Para uma análise visual e comparativa fez-se um gráfico de barras (Figura A.6) com todos periódicos, que possuem fator de impacto, presentes na Tabela A.2.

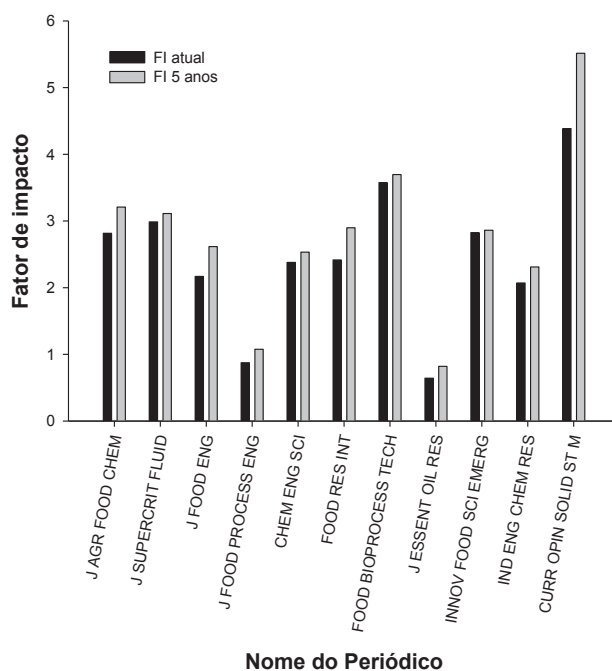


Figura A.6 – Gráfico dos periódicos segundo seus fatores de impacto: atual e durante 5 anos.

O gráfico de Gantt com o planejamento para o PDSA – Seleção do periódico está apresentado na Figura A.7.

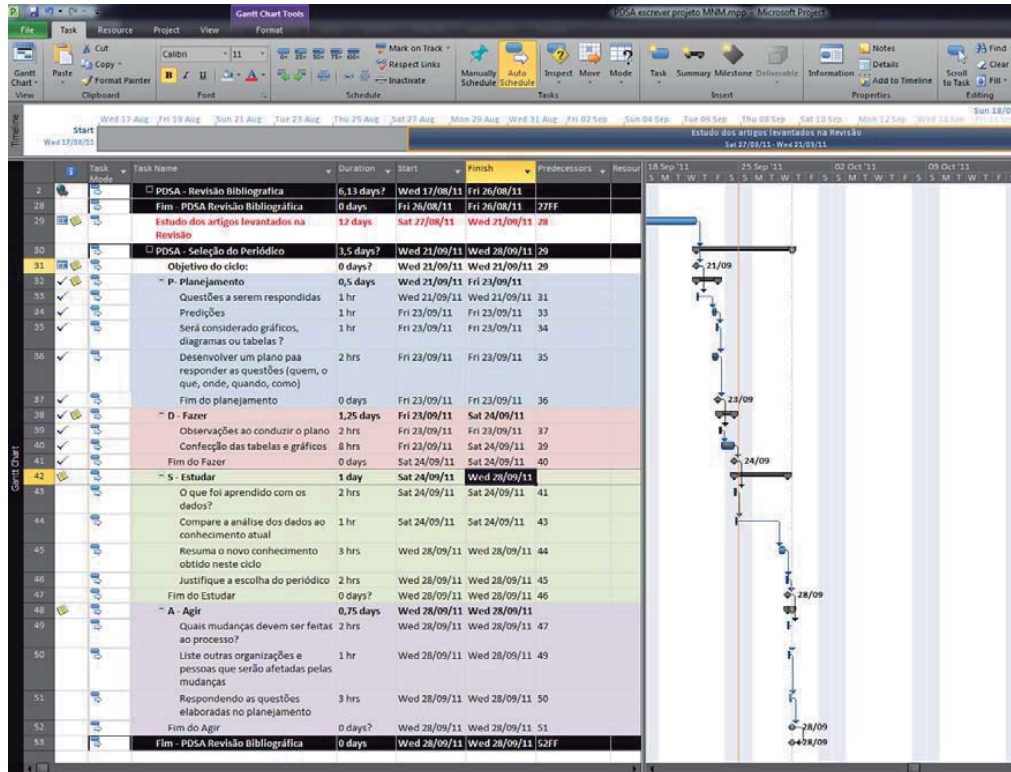


Figura A.7 – Gráfico de Gantt para referente ao PDSA – Seleção do Periódico.

- Identifique as coisas observadas que não fazem parte do plano.

No plano não havia pensado na hipótese de que os artigos pertencentes a revisão bibliográfica seriam em sua grande maioria referentes a jornais que não aceitam ou aceitam apenas por convite artigos de revisão.

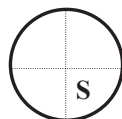
- Documente o que saiu errado durante a coleta de dados.

Três periódicos não possuem fator de impacto, e dentre esses dois foram indicados pela orientadora, o que causou certa dificuldade para avaliá-los em relação aos demais periódicos. Como o escopo desses periódicos era condizente com o estudo do artigo de revisão, eles foram incorporados como prováveis periódicos.

- Comece a análise inicial dos dados assim que forem coletados. ok

- Avalie os dados quanto a mudanças ao longo do tempo (gráfico de controle ou gráfico de tendência).

Optou-se pelo uso do gráfico de barras para comparar o índice de impacto atual e dos últimos cinco anos entre os diferentes periódicos.



ESTUDAR

O que foi aprendido com os dados?

1) O periódico selecionado pertence a qual base de dados? E qual seu fator de impacto?

O periódico selecionado, *Food Engineering Reviews*, não possui fator de impacto, pois o seu primeiro volume foi lançado em junho de 2009. Seus resumos estão indexados ao: Chemical Abstracts Service (CAS), Current Contents/ Agriculture, Biology & Environmental Sciences, EI-Compendex, Food Science and Technology Abstract, Google Scholar, Journal Citation Reports/Science Edition, OCLC, Science Citation Index Expanded (SciSearch), SCOPUS, Summon by serial Solutions, o que nos dá segurança da seriedade do periódico.

2) Seu grupo de pesquisa já publicou nele?

Devido o *Food Engineering Reviews* ser um periódico ainda recente não houve oportunidade de publicarmos nele.

3) Há “templates” para o Microsoft Word e/ou “Output Style” para o EndNote para auxiliar na formatação do artigo para o periódico escolhido?

O site disponibiliza o “template” e o “output style” para o autor interessado em enviar seu artigo para o periódico.

4) Quais informações desse periódico são tão disponíveis para os autores que você julga serem importantes?

- O resumo deve ter entre 150 e 250 palavras, e não deve conter nenhuma abreviação que não foi definida ou referência não especificada;
- Deve ser especificadas entre 4 e 6 palavras-chaves.
- Salvar o manuscrito em *doc* e não *docx*. As configurações de fonte estão presentes no template disponibilizado no site (<http://www.springer.com/food+science/journal/12393>) do periódico.
- Na divisão de níveis do artigo são permitidos apenas três níveis.
- Abreviações são definidas na primeira vez que é mencionada no corpo do texto.
- As linhas nas tabelas devem ser pelo menos 0,1 mm (0,3 pt) de largura.
- Gráficos e figuras digitalizados em formato bitmap devem ter uma resolução mínima de 1200 dpi.
- Gráficos vetoriais contendo fontes devem ter suas fontes incorporadas ao mesmo.
- Arte colorida é gratuita para a publicação online, mas na versão impressa será utilizado preto e branco, então aconselha que certifique que haja visibilidade adequada no arquivo (gráfico, figura, foto). Recomenda-se tirar uma cópia xerográfica para averiguar se as necessárias distinções entre as diferentes cores são aparentes.
- A configuração das cores deve ser RGB (8 bits por canal).
- Usar tamanho de fonte entre 8 e 12 pt e fonte Helvetica ou Arial e manter um padrão no uso. Evitar efeitos como sombreado, não incluir títulos ou legendas dentro das ilustrações.
- A numeração das figuras deve ser em algarismos arábicos e caso faça distinção em partes devem ser indicadas por letras minúsculas (a, b, c, etc.).
- Cada figura deve ter uma legenda concisa descrevendo com precisão o que a figura retrata. Incluir as legendas no arquivo de texto do manuscrito, e não no arquivo da figura.
- As legendas das figuras devem começar com “Fig.” em negrito, seguido do número da figura também em negrito.

- As figuras devem ser 39 mm, 84 mm, 129 mm ou 174 mm de largura e não superior a 234 mm.
- Indicar o programa gráfico que foi usado para criar a figura (obra de arte). Para gráficos vetoriais, o formato preferido é EPS caso contrário use o formato TIFF.
- Nomeie suas figuras com "Fig" e o número da figura, por exemplo, Fig1.eps.

Compare a análise dos dados ao conhecimento atual

Na busca por um periódico observou-se a escassez de revisão com foco em modelagem de extração supercrítica. Recentemente Oliveira (2011) publicou um artigo que trata de modelagem matemática com uma abordagem em modelos para extração por fluido supercrítico, o que levará a discussão com a orientadora sobre mudança no foco do artigo de revisão.

-
- *Os resultados deste ciclo estão de acordo com as predições feitas na fase de planejamento?*
 - *Sob quais condições as conclusões deste ciclo poderiam ser diferentes?*
 - *Quais são as implicações das observações e problemas não planejados durante a coleta de dados?*
 - *Os dados ajudam a responder as questões colocadas no plano?*
-

Resuma o novo conhecimento obtido neste ciclo

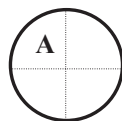
O conhecimento obtido neste ciclo foi majoritariamente referente aos escopos dos periódicos, informações relevantes para o autor como, por exemplo: formatação do artigo, configuração das referências e número limite de palavras e páginas. O outro conhecimento obtido foi o referente à classificação dos periódicos segundo a QUALIS (CAPES) para a área de Ciência de Alimentos.

O estudo e entendimento do índice fator de impacto e fator h se mostraram interessantes como meio de classificar a importância de um periódico e autor, respectivamente, em uma área de interesse.

As informações coletadas nesse ciclo serão imprescindíveis nas etapas de redação do artigo, principalmente no que se refere à formatação, *layout* do periódico e no modo de citar as referências bibliográficas (formato autor-data ou numerado), o que evitará retrabalho.

Outra importância é a capacidade, caso o artigo seja rejeitado pelo periódico escolhido, de uma escolha ágil de outro periódico, haja vista, que a pesquisa dos periódicos mais adequados para a publicação do tema já está pronta.

-
- *Revise o conhecimento atual para refletir este aprendizado (atualize fluxogramas e diagramas de causa e efeito).*
 - *Este novo conhecimento se aplicará em todos os lugares?*
-



AGIR

QUAIS MUDANÇAS DEVEM SER FEITAS AO PROCESSO

Para a seleção de periódicos em que serão publicados artigos de revisão utilizar como fatores para escolha principalmente o fator de impacto e o escopo da revista. Ao considerarmos o número de artigos de cada periódico presente na revisão de literatura como fator de escolha, deparávamos com o seguinte problema: os artigos considerados de melhor qualidade e/ou maior importância eram de periódicos onde o escopo da revista não era abrangente o suficiente para englobar o estudo presente no artigo que está sendo escrito, ou até mesmo não aceitavam artigo de revisão.

-
- | | | |
|--|---------|---------|
| • O sistema de causas é suficientemente compreendido? | () Sim | () Não |
| • As mudanças foram testadas em pequena escala? | () Sim | () Não |
| • As responsabilidades para implementar e avaliar as mudanças foram comunicadas? | () Sim | () Não |
| • Uma mudança ou ação apropriada foi desenvolvida ou selecionada? | () Sim | () Não |
| • Há forças na organização que ajudarão ou dificultarão as mudanças? | () Sim | () Não |
| • As mudanças ou ações melhorarão o desempenho no futuro? | () Sim | () Não |

Respondendo as questões elaboradas no planejamento:

1. Qual é o público alvo?

Pesquisadores interessados em artigos de revisão de modelos de extração supercrítica.

2. Quais periódicos são destinados a este público?

Os periódicos citados na Tabela A.3 são alguns exemplos de periódicos que são destinados a este público.

Tabela A.3: Periódicos com seus fatores de impacto e classificação QUALIS de 2009

	Título do periódico	Fator de impacto	Aceita revisão?	Fator impacto em 5 anos	QUALIS (CAPES)
01)	Food and Bioprocess Technology	3,576	Aceita	3,696	A1
02)	Innovative Food Science & Emerging Technologies	2,825	Aceita	2,861	A1
03)	Journal of Agricultural and Food Chemistry	2,816	Aceita	3,209	A1
04)	Food Research International	2,416	Aceita	2,899	A2
05)	Journal of Food Engineering	2,168	Aceita	2,616	A2
06)	Industrial & Engineering Chemistry Research	2,071	Aceita	2,31	A2
07)	Journal of Food Process Engineering	0,875	Aceita	1,077	B2
08)	Food Engineering Reviews	.	Aceita	.	.
09)	Recent Patents on Engineering	.	Aceita	.	.
10)	The Open Chemical Engineering Journal	.	Aceita	.	.
11)	The Journal of Supercritical Fluids	2,986	Por convite	3,112	A1
12)	Chemical Engineering Science	2,379	Por convite	2,533	A2

3. Quais periódicos abordam temas semelhantes ao abordado no artigo a ser escrito?

Os periódicos em negrito apresentados na Tabela 02 são os periódicos com abordagem mais semelhante a do artigo de revisão que será escrito.

4. Qual o índice de impacto dos periódicos que se encaixam no perfil desejado?

Os fatores de impacto são apresentados na Tabela 02 juntamente com os dados considerados pertinentes de cada periódico.

5. O seu grupo de pesquisa e os grupos de pesquisas que são renomados publicam sobre esse tema em qual periódico?

Principalmente no *The Journal of Supercritical Fluids*.

6. Qual o periódico que mais apareceu em sua revisão bibliográfica?

The Journal of Supercritical Fluids

7. Qual o tipo do artigo: revisão ou experimental? O periódico aceita esse tipo de artigo?

O artigo é de revisão, como o *The Journal of Supercritical Fluids* só aceita revisão quando requisitado pelo editor, esse periódico teve que ser descartado.

8. Há alguma sugestão de periódico pelo grupo de pesquisa ou pelo orientador?

Food Engineering Reviews e *Recent Patents on Engineering*. Como houve uma dificuldade por busca em patentes optou-se pela escolha do periódico *Food Engineering Reviews*.

9. Para qual periódico será destinado o artigo?

O periódico escolhido para o envio de um artigo de revisão de modelagem matemática de extração supercrítica foi o *Food Engineering Reviews*.



- *Há dados históricos disponíveis para responder às questões acima?*
 - *A equipe concorda com estas predições?*
-

Objetivos do próximo ciclo

Redigir a introdução para o projeto de pesquisa de doutorado intitulado “Obtenção de extrato de funcho (*Foeniculum vulgare*) por extração supercrítica utilizando extratores com diferentes geometrias de leito: operação contínua”.

CICLO DE MELHORIA PDSA

Data: 21/10/11

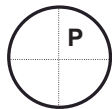
Autor do ciclo PDSA: Moysés Naves de Moraes

Equipe: Moysés Naves, Giovani Zabot e M, Angela A. Meireles

Ciclo nº: 03 – Redação da introdução



Associates in Process Improvement



PLANEJAR

OBJETIVO DO CICLO

Redigir a introdução do projeto de pesquisa de doutorado cujo título provisório é: **Obtenção de extrato de funcho (*Foeniculum vulgare*) por extração supercrítica utilizando extratores com diferentes geometrias de leito em operação contínua.**

- Que conhecimento adicional é necessário para levar a ação?

QUESTÕES A SEREM RESPONDIDAS A PARTIR DOS DADOS OBTIDOS NESTE CICLO

- 1) Qual informação é essencial na seção introdução de um projeto de pesquisa?
- 2) Qual o objetivo da seção introdução em um projeto?
- 3) Quais normas serão seguidas durante a redação da introdução?
- 4) Em qual sistema operacional e software a redação será feita?
- 5) Usar-se-á algum outro software no desenvolvimento dessa seção do projeto?
- 6) Em caso de documento digital os possíveis leitores terão acesso ao software de leitura e caso seja necessário fazer anotações esse software disponibiliza tal recurso?

PREDIÇÕES

- 7) A introdução será redigida em português (BR) respeitando o limite máximo de duas laudas e seguindo as normas de formatação textual e de corpo de texto da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas);
- 8) A introdução deve oferecer ao leitor informação suficiente para justificar e convencer da necessidade de realizar o estudo proposto;
- 9) Serão utilizados estudos realizados anteriormente para justificar as escolhas da matéria prima, do processo de extração e das metodologias usadas;
- 10) A redação será planejada em tópicos para facilitar a conexão entre os assuntos e principalmente não esquecer de incluir no texto os argumentos considerados mais importantes.

- Há dados históricos disponíveis para responder às questões acima?
- A equipe concorda com estas predições?

DESENVOLVA UM PLANO PARA RESPONDER ÀS QUESTÕES (Quem, O que, Onde, Quando, Como)

Quem → Moysés Naves de Moraes :

O que → Responsável pela parte de elaboração, formatação, correção do texto e entrega do mesmo. Para melhor entendimento essas tarefas foram divididas da seguinte forma:

- 1) Realizará a redação da introdução utilizando informações coletadas no ciclo PDSA de revisão de literatura;
- 2) Executará a formatação do texto e adequação do mesmo as normas a serem seguidas;
- 3) Fará duas revisões, uma primeira gramatical e uma segunda geral;
- 4) Encaminhamento do mesmo para o Giovani Leone Zabot (24/10/2011);
- 5) Correção das observações que achar pertinentes;
- 6) Encaminhamento da versão final para M. Angela A. Meireles (25/10/2011).

Onde → Na sala 32 do Departamento de Engenharia de Alimentos (DEA) da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) da Unicamp;

Quando → De 19 a 25 de outubro de 2011 tendo uma carga horária média de aproximadamente 4 horas por dia;

Como → Para a escrita, correção e encaminhamento utilizará computador próprio que possui os softwares necessários e o acesso à internet será feito utilizando a rede da Unicamp o que permite buscar informações que se julgarem importantes para a redação da introdução.

O plano desenvolvido para escrever é o seguinte:

- 1) Ler cuidadosamente os artigos e destacar informações que forem julgadas relevantes sobre os assuntos: SFE, Funcho, geometria de leite, processo contínuo de extração;
- 2) Assinalar descobertas importantes relacionadas a área;
- 3) Buscar informações que justifiquem o interesse na área, através de resultados já obtidos ou de expectativas sobre possíveis benefícios relacionados;
- 4) Organizar as informações em grupos, para facilitar a consulta quando for necessário;
- 5) Estabelecer uma ordem em que os tópicos serão citados e como eles serão inter-relacionados;
- 6) Escrever a introdução contendo informações assinaladas, respeitando as normas a serem seguidas e respeitando a sequência da organização em tópicos;
- 7) Corrigir erros de ortografia e concordância;

Quem → Giovani Leone Zabot :

O que → Responsável por uma revisão e uma primeira avaliação subjetiva do texto:

- 1) Realizará a leitura e quando necessário adicionará comentários a respeito do mesmo;

Onde → Na sala 32 do Departamento de Engenharia de Alimentos (DEA) da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) da Unicamp;

Quando → 24 de outubro de 2011;

Como → Utilizará computador próprio que possui os softwares necessários para leitura e inserção de comentários quando julgar pertinente.

Quem → M. Angela A. Meireles :

O que → Responsável pela correção e avaliação do texto:

- 1) Realizará a leitura e, quando necessário, adicionará comentários a respeito do mesmo;

Onde → Em sua sala particular no Departamento de Engenharia de Alimentos (DEA) da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) da Unicamp;

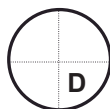
Quando → Provavelmente de 26 de outubro à 2 de novembro de 2011;

Como → Utilizará computador próprio que possui os softwares necessários para leitura e inserção de comentários quando julgar pertinente e os textos corrigidos serão devolvidos, em formato digital, utilizando o ambiente de ensino a distância TelEduc da Unicamp.

• O seu plano considerou os seguintes métodos:

- | | | |
|---|--|--|
| - Formulários Coleta de Dados: ☐ Sim ☒ Não | - Experimentação Planejada: ☐ Sim ☒ Não | - Diagramas de Dispersão: ☐ Sim ☒ Não |
| - Diagramas de Pareto: ☐ Sim ☒ Não | - Métodos de Pesquisa: ☐ Sim ☒ Não | - Gráficos de Tendências: ☐ Sim ☒ Não |
| - Gráficos de Controle: ☐ Sim ☒ Não | - Simulação/Modelagem: ☐ Sim ☒ Não | - Análise de Engenharia: ☐ Sim ☒ Não |
| - Histogramas: ☐ Sim ☒ Não | - Diagrama do planejamento: ☒ Sim ☐ Não | - Gráfico de Gantt: ☒ Sim ☐ Não |

- Você definiu responsabilidades para a coleta e análise dos dados?
- É necessário treinamento?
- O plano é consistente com o contrato?
- O plano pode ser conduzido em pequena escala?
- Você considerou as pessoas de fora da equipe que serão afetadas por este plano?



FAZER

OBSERVAÇÕES AO CONDUZIR O PLANO

- 1) Os artigos utilizados como fonte de informação para escrever a introdução já estavam pré-selecionados, sendo que esse material bibliográfico foi levantado no ciclo de revisão bibliográfica. No entanto observou-se carência de algumas informações, desta forma houve a necessidade de realizar novas buscas para sanar tais deficiências;
- 2) Houve dificuldade em elaborar um diagrama que fosse elegante e ao mesmo tempo útil. Deste modo optou-se por fazer o diagrama do planejamento da redação da introdução como se fosse um diagrama de causa e efeito (Diagrama de Ishikawa) conforme pode ser constatado na Figura 2.

- Identifique as coisas observadas que não fazem parte do plano.
- Documente o que saiu errado durante a coleta de dados.
- Comece a análise inicial dos dados assim que forem coletados.
- Avalie os dados quanto a mudanças ao longo do tempo (gráfico de controle ou gráfico de tendência).

Como previsto na fase de planejamento elaborou-se um gráfico de Gantt e uma diagrama de causa e efeito. Estas duas figuras são mostradas a seguir.

A Figura A.8 foi feita utilizando o software Microsoft Project 2010 e a para a confecção da Figura A.9 utilizou-se o Visio 2010.

Na Figura A.9 cada linha de categoria corresponde a um assunto e a linha do efeito faz alusão ao corpo do texto, assim pode-se mostrar onde cada assunto será incluído no corpo do texto facilitando o entendimento da organização estrutural do mesmo. As linhas de causa correspondem a assuntos específicos da categoria em que está inclusa.

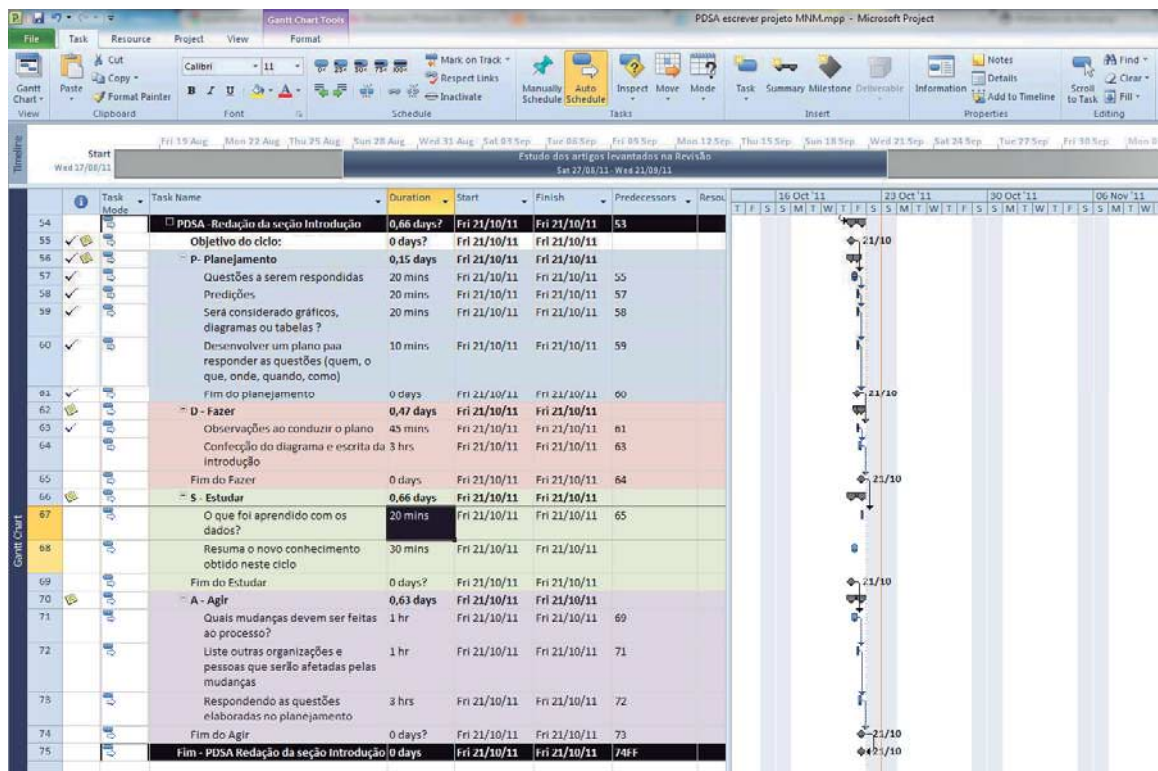


Figura A.8 – Gráfico de Gantt para o PDSA de redação da seção introdução.

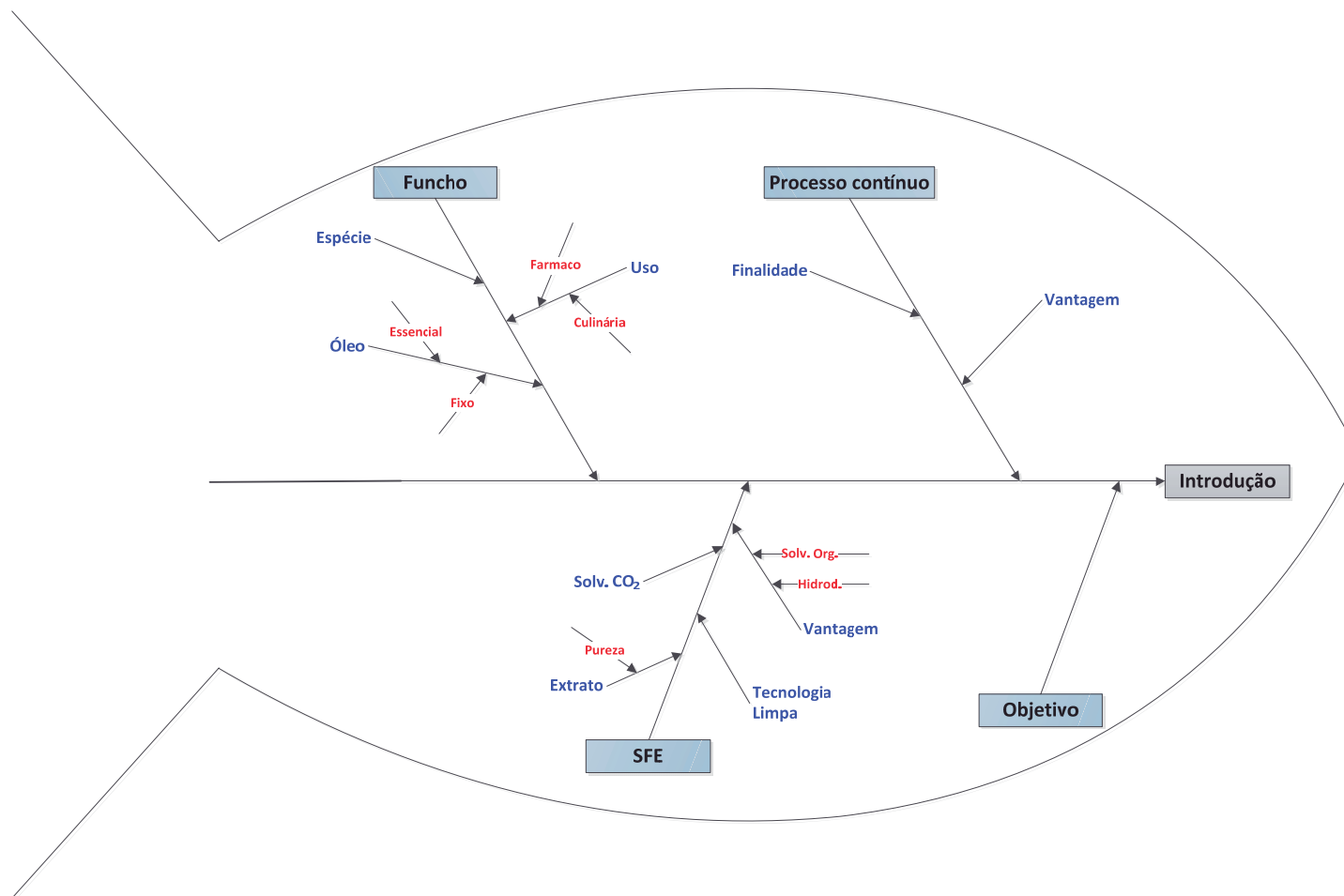


Figura A.9 – Diagrama do planejamento da redação da introdução.

Introdução

A escolha do funcho como matéria prima para esta pesquisa se deve ao seu uso difundido em diversos ramos, como o fármaco e o alimentício. O funcho (*Foeniculum vulgare*) pertencente à família Apeaceae é uma planta aromática cujas sementes são utilizadas na culinária em formulações salgadas, molhos e produtos de confeitaria (GUILLÉN e MANZANOS, 1996). Também tem sido usado para o tratamento de problemas de estômago e obesidade, além de haver produtos farmacêuticos com fórmulas à base de óleo essencial de funcho (GÁMIZ-GRACIA e LUQUE DE CASTRO, 2000).

O óleo volátil do funcho representa 3% em peso do fruto, o componente de destaque é o trans-anetol (70,1%) e os compostos de aroma mais intenso são: trans-anisole, estragol, fenchone e l-octen-3-ol (HE e HUANG, 2011). Napoli et al. (2010) identificaram 78 compostos, que representam 98%, do óleo de funcho utilizando GC-FID-MS (cromatografia gasosa com detector de ionização de chama acoplados a um espectrômetro de massa).

A sociedade, nos últimos anos, tem buscado cada vez mais produtos naturais que apresentem elevado grau de pureza, e obtidos por processos que não agredam o meio ambiente. Assim, o processo de extração por fluido supercrítico (SFE – *Supercritical Fluid Extraction*) vem ganhando espaço por ser uma tecnologia limpa e por propiciar extratos singulares e de qualidade superior aos obtidos pelos processos convencionais de extração. O resíduo, ou melhor, o coproduto obtido da SFE é a matriz vegetal livre do extrato de interesse, sendo que este coproduto pode ser utilizado como matéria prima em outros processos, como por exemplo, a hidrotermólise.

Quando comparada com a destilação por arraste a vapor a SFE utilizando CO₂ como solvente apresenta temperaturas amenas, o que possibilita a extração de produtos termolábeis e se comparada com a extração por solvente orgânico a SFE apresenta a vantagem de não necessitar da etapa de remoção do solvente presente no extrato, o que acaba por não alterar as características organolépticas do extrato.

A extração supercrítica é um processo que permite a operação em modo contínuo. A escolha do CO₂ como solvente se deve às seguintes vantagens: possuir temperatura crítica amena, não ser inflamável, ser atóxico e ter grande disponibilidade (BRUNNER, 1994).

Devido a estas vantagens o desenvolvimento técnico e científico da SFE vem crescendo. Porém, um ponto crítico da sua implantação é o alto investimento inicial, o que requer não apenas a otimização das

condições de extração, mas também um estudo voltado para o processo contínuo da extração. Isto reduz os custos operacionais e consequentemente diminui o tempo de retorno do capital investido, pois o custo de alguns extratores a mais não é tão dispendioso quando comparado ao valor total da unidade de extração e essa modificação propicia que a unidade de extração trabalhe em modo contínuo.

Em virtude do que foi explanado o presente trabalho tem como objetivo validar uma unidade de extração supercrítica com dois extratores, em paralelo, de diferentes geometrias de leito, de forma que a unidade opere em modo contínuo.



ESTUDAR

RESUMA O NOVO CONHECIMENTO OBTIDO NESTE CICLO

- 1) Foi possível estabelecer um plano sistemático para a redação da introdução do projeto de pesquisa;
- 2) Mesmo os ciclos já executados e finalizados poderão ser alterados ao longo da escrita do projeto, visto que muitas vezes percebe-se uma deficiência em ciclos passados o que nos obriga a alterá-los e corrigi-los.

- Os resultados deste ciclo estão de acordo com as previsões feitas na fase de planejamento?
- Sob quais condições as conclusões deste ciclo poderiam ser diferentes?
- Quais são as implicações das observações e problemas não planejados durante a coleta de dados?
- Os dados ajudam a responder as questões colocadas no plano? SIM
- Revise o conhecimento atual para refletir este aprendizado (atualize fluxogramas e diagramas de causa e efeito).
- Este novo conhecimento se aplicará em todos os lugares? SIM



AGIR

QUAIS MUDANÇAS DEVEM SER FEITAS AO PROCESSO?

- 1) Especificar no início do planejamento qual é a melhor estratégia para escrever, sair do mais geral e ir especificando ou vice-versa, assim no momento de fazer o diagrama do planejamento e durante a escrita terá menos dificuldade;
- 2) Desenvolver ou pesquisar um diagrama que seja menos confuso e consiga transmitir a organização do texto de forma parecida ao diagrama de causa efeito (espinha de peixe ou ainda diagrama de Ishikawa).

RESPONDA AS QUESTÕES ELABORADAS NA FASE DE PLANEJAMENTO:

1) Qual informação é essencial na seção introdução de um projeto de pesquisa?

A introdução deve conter informações importantes a respeito do tema do projeto e condensá-las de modo a explicar da melhor forma possível os porquês de tal pesquisa. Por exemplo, o porquê de usar uma matéria prima, um método de extração e por fim o porquê do processo contínuo.

2) Qual o objetivo da seção introdução em um projeto?

É a seção onde o autor informa o leitor sobre do que se trata a pesquisa, dando enfoque dos porquês de haver escolhido tais parâmetros para estudo. De modo mais simplista é nesta seção que o autor faz o marketing de sua pesquisa.

3) Quais normas serão seguidas durante a redação da introdução?

Usou-se a norma da ABNT no que se refere à citação e à formatação do texto.

4) Em qual sistema operacional e software a redação será feita?

Foi escrito utilizando o sistema operacional Windows 7 e o software utilizado foi: Microsoft Word 2010.

5) Usar-se-á algum outro software no desenvolvimento dessa seção do projeto?

Para a confecção do diagrama de causa efeito utilizou-se o Microsoft Visio 2010 e para a criação do gráfico de Gantt usou-se o Microsoft Project 2010.

6) Em qual sistema operacional e software a redação será feita?

Foi escrito utilizando o sistema operacional Windows 7 e o software utilizado foi: Microsoft Word 2010.

7) Usar-se-á algum outro software no desenvolvimento dessa seção do projeto?

Para a confecção do diagrama de causa efeito utilizou-se o Microsoft Visio 2010 e para a criação do gráfico de Gantt usou-se o Microsoft Project 2010.

8) Em caso de documento digital os possíveis leitores terão acesso ao software de leitura e caso seja necessário fazer anotações esse software disponibiliza tal recurso?

Os formatos digitais serão disponibilizados nas extensões docx e pdf, haja visto que todos os colaboradores considerados nesse ciclo possuem os softwares necessários para fazerem a leitura e comentários.

- | | |
|--|--|
| • O sistema de causas é suficientemente compreendido? | ☒ Sim ☐ Não |
| • As mudanças foram testadas em pequena escala? | ☐ Sim ☒ Não |
| • As responsabilidades para implementar e avaliar as mudanças foram comunicadas? | ☒ Sim ☐ Não |
| • Uma mudança ou ação apropriada foi desenvolvida ou selecionada? | ☐ Sim ☒ Não |
| • Há forças na organização que ajudarão ou dificultarão as mudanças? | ☐ Sim ☒ Não |
| • As mudanças ou ações melhorarão o desempenho no futuro? | ☒ Sim ☐ Não |

OBJETIVOS DO PRÓXIMO CICLO

Escrever a seção de material e métodos do projeto de pesquisa de doutorado cujo título provisório é: **Obtenção de extrato de funcho (*Foeniculum vulgare*) por extração supercrítica utilizando extratores com diferentes geometrias de leito em operação contínua.**

CICLO DE MELHORIA PDSA

Data: 21/10/11

Autor do ciclo PDSA: Moysés Naves de Moraes

Equipe: Moysés Naves, Giovani Zabet e M, Angela A. Meireles

Ciclo nº: 03 – Redação da seção Material e Métodos



Associates in Process Improvement



PLANEJAR

OBJETIVO DO CICLO

Redigir a seção Material e Métodos do projeto de pesquisa de doutorado cujo título provisório é: **Obtenção de extrato de funcho (*Foeniculum vulgare*) por extração supercrítica utilizando extratores com diferentes geometrias de leito em operação contínua.**

QUESTÕES A SEREM RESPONDIDAS A PARTIR DOS DADOS OBTIDOS NESTE CICLO

- 1) Qual informação é essencial na seção Material e Métodos de um projeto de pesquisa?
- 2) Qual o objetivo da seção Material e Métodos em um projeto?
- 3) Quais normas serão seguidas durante a redação da seção Material e Métodos?
- 4) Existe alguma organização destes métodos que permita um melhor entendimento da linha de raciocínio que se pretende seguir?
- 5) Como organizar os dados das especificações? As informações necessárias estão disponíveis?
- 6) Em qual sistema operacional e software a redação será feita?
- 7) Usar-se-á algum outro software no desenvolvimento dessa seção do projeto?
- 8) Em caso de documento digital os possíveis leitores terão acesso ao software de leitura e caso seja necessário fazer anotações esse software disponibiliza tal recurso?

PREDIÇÕES

- 9) A redação será redigida em português (BR) e seguindo as normas de formatação textual e de corpo de texto da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas);
- 10) A seção Material e Métodos deve fornecer ao leitor informação suficiente para que este entender e reproduzir a técnica utilizada no estudo proposto;
- 11) Os equipamentos deverão ser especificados quanto ao nome, modelo e fabricante;
- 12) Os materiais deverão ser especificados quanto à procedência, características gerais (como grau de pureza por exemplo), número de lote e fabricante.

DESENVOLVA UM PLANO PARA RESPONDER ÀS QUESTÕES (Quem, O que, Onde, Quando, Como)

Quem → Moysés Naves de Moraes :

O que → Responsável pela parte de elaboração, formatação, correção do texto e entrega do mesmo. Para melhor entendimento essas tarefas foram divididas da seguinte forma:

- 1) Realizará a redação da seção de Material e Métodos utilizando informações coletadas no ciclo PDSA de revisão de literatura;
- 2) Executará a formatação do texto e adequação do mesmo as normas a serem seguidas;
- 3) Fará duas revisões, uma primeira gramatical e uma segunda geral;
- 4) Encaminhamento do mesmo para o Giovani Leone Zabot (01/11/2011);
- 5) Correção das observações que julgar pertinentes;
- 6) Encaminhamento da versão final para M. Angela A. Meireles (03/11/2011).

Onde → Na sala 32 do Departamento de Engenharia de Alimentos (DEA) da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) da Unicamp;

Quando → De 30 a 03 de novembro de 2011 tendo uma carga horária média de aproximadamente 4 horas por dia;

Como → Para a escrita, correção e encaminhamento utilizará computador próprio que possui os softwares necessários e o acesso à internet será feito utilizando a rede da Unicamp o que permite buscar informações que se julgarem importantes para a redação.

O plano desenvolvido para escrever é o seguinte:

- 1) Ler cuidadosamente os artigos e destacar informações que forem julgadas relevantes sobre as metodologias a serem utilizadas;
- 2) Assinalar metodologias interessantes relacionadas a área;
- 3) Buscar informações que justifiquem o uso de uma determinada metodologia;
- 4) Estabelecer uma ordem em que as metodologias serão citadas e como elas serão inter-relacionadas;
- 5) Escrever a seção Materiais e Métodos contendo as informações assinaladas, respeitando as normas a serem seguidas e respeitando a sequência da organização em tópicos;
- 6) Corrigir erros de ortografia e concordância;

Quem → Giovani Leone Zabot :

O que → Responsável por uma revisão e uma primeira avaliação subjetiva do texto:

- 1) Realizará a leitura e quando necessário adicionará comentários a respeito do mesmo;

Onde → Na sala 32 do Departamento de Engenharia de Alimentos (DEA) da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) da Unicamp;

Quando → 01 de novembro de 2011;

Como → Utilizará computador próprio que possui os softwares necessários para leitura e inserção de comentários quando julgar pertinente.

Quem → M. Angela A. Meireles :

O que → Responsável pela correção e avaliação do texto:

- 1) Realizará a leitura e, quando necessário, adicionará comentários a respeito do mesmo;

Onde → Em sua sala particular no Departamento de Engenharia de Alimentos (DEA) da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) da Unicamp;

Quando → Provavelmente de 03 à 22 de novembro de 2011;

Como → Utilizará computador próprio que possui os softwares necessários para leitura e inserção de comentários quando julgar pertinente e os textos corrigidos serão devolvidos, em formato digital, utilizando o ambiente de ensino a distância TelEduc da Unicamp.

- O seu plano considerou os seguintes métodos:

- | | | |
|---|--|--|
| - Formulários Coleta de Dados: ☐ Sim ☒ Não | - Experimentação Planejada: ☐ Sim ☒ Não | - Diagramas de Dispersão: ☐ Sim ☒ Não |
| - Diagramas de Pareto: ☐ Sim ☒ Não | - Métodos de Pesquisa: ☐ Sim ☒ Não | - Gráficos de Tendências: ☐ Sim ☒ Não |
| - Gráficos de Controle: ☐ Sim ☒ Não | - Simulação/Modelagem: ☐ Sim ☒ Não | - Análise de Engenharia: ☐ Sim ☒ Não |
| - Histogramas: ☐ Sim ☒ Não | - Diagrama do planejamento: ☐ Sim ☒ Não | - Organograma: ☒ Sim ☐ Não |

- Você definiu responsabilidades para a coleta e análise dos dados?
- É necessário treinamento?
- O plano é consistente com o contrato?
- O plano pode ser conduzido em pequena escala?
- Você considerou as pessoas de fora da equipe que serão afetadas por este plano?



FAZER

OBSERVAÇÕES AO CONDUZIR O PLANO

- 1) Os artigos utilizados como fonte de informação para redigir a seção Material e Métodos já estavam pré-selecionados, sendo que esse material bibliográfico foi levantado no ciclo de revisão bibliográfica. No entanto observou-se carência de algumas informações, desta forma houve a necessidade de realizar novas buscas para sanar tais deficiências e também ir ao LASEFI para efetuar a coleta de informações referente aos equipamentos e reagentes a serem utilizados;

- Identifique as coisas observadas que não fazem parte do plano.
- Documente o que saiu errado durante a coleta de dados.
- Comece a análise inicial dos dados assim que forem coletados.
- Avalie os dados quanto a mudanças ao longo do tempo (gráfico de controle ou gráfico de tendência).

Conforme descrito na fase de planejamento na Figura 1 é apresentada o organograma com a divisão da seção Material e Métodos.

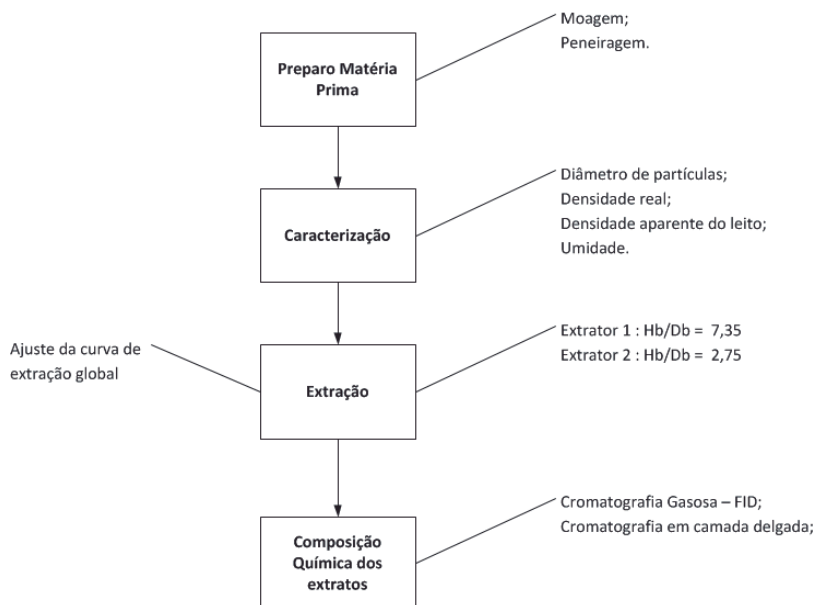


Figura A.10 – Divisão das metodologias por área.

1 MATERIAL E MÉTODOS

1.1 Matéria prima

A matéria prima será adquirida em grande quantidade para evitar variações referentes a lotes diferentes. O cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus*) será adquirido em lote de 10 kg no Mercado Municipal de Campinas – SP. O funcho (*Foeniculum vulgare*) será proveniente da empresa Nutry Brasil, igualmente em lote de 10 kg para experimentos na unidade SFE-2×1L.

1.1.1 Limpeza e acondicionamento

Tanto os botões de cravo quanto o funcho passarão por um processo manual de seleção e limpeza para retirada de impurezas e sujidades grosseiras. Após esta etapa, os mesmos serão acondicionados em embalagens plásticas e estocados em freezer doméstico a -18 °C.

1.1.2 Moagem e classificação

A moagem da matéria-prima acontecerá com a mesma congelada para evitar a perda de óleo durante esta operação devido ao aumento de temperatura pelo atrito. O tritramento acontecerá em moinho de facas (Marconi, modelo MA 340, Piracicaba).

A classificação do material moído será conforme o tamanho de partículas em um sistema vibratório (Bertel, modelo 1868, Caieiras, SP) com peneiras de abertura 8 mesh a 80 mesh (série Tyler, Wheeling, EUA). As massas retidas sobre cada peneira serão pesadas em balança analítica (Radwag, modelo AS 220/C/2, São Paulo - SP), separadas e acondicionadas em embalagens plásticas sob vácuo e novamente estocadas em freezer doméstico a -18 °C.

1.1.3 Diâmetro médio geométrico

O diâmetro médio geométrico das partículas será determinado de acordo com o método recomendado pela ASAE Standard (1998) para o qual se utilizará a Equação A1:

$$d_{mp} = \text{Exp} \left[\frac{\sum_{i=1}^n (w_i \cdot \log(d_i \cdot d_{i+1})^{0,5})}{\sum_{i=1}^n w_i} \right] \quad \text{Eq. A.1}$$

Onde:

d_i é o tamanho da abertura nominal da i-ésima peneira em mm;

d_{i+1} é a abertura nominal da peneira maior que a i-ésima peneira em mm;

d_{gw} é o diâmetro geométrico médio ou tamanho médio das partículas por massa em milímetros (mm);

w_i é a massa do i-ésimo termo em gramas (g);

n é o número de peneiras .

1.1.4 Determinação de umidade

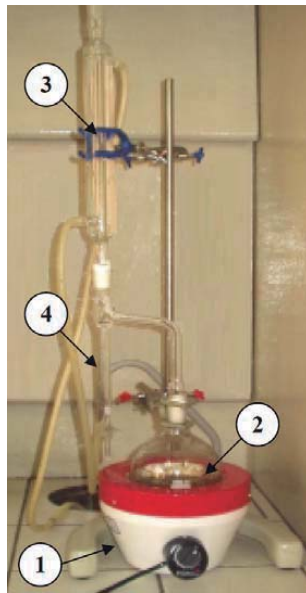
A umidade das matérias primas será determinada utilizando-se o método de destilação com xilol (JACOBS, 1973). Este método é recomendado para produtos que contêm óleo volátil, permitindo a distinção entre a água e o material volátil.

O sistema constituirá de um a manta de aquecimento com controlador de voltagem (Fisaton, modelo 102, SP), um balão volumétrico de 250 mL, um condensador e um tubo coletor graduado para o recebimento da água evaporada e condensada da amostra. Será adicionada uma massa de 30 g de matéria-prima em 75 mL de xilol. O sistema será deixado em refluxo até o total esgotamento da água da amostra. A Figura A.11 é apresentada para que possa visualizar os equipamentos utilizados para tal análise.

O cálculo da umidade expresso em percentagem (% base úmida) está indicado na Equação A.2:

$$U = \left(\frac{V_{H_2O} \cdot \rho_{H_2O}}{m} \right) \cdot 100 \quad \text{Eq. A.2}$$

onde: U é a umidade (%); V_{H_2O} é o volume de água extraída e condensada da amostra (m^3); ρ_{H_2O} é a densidade da água na correspondente temperatura (kg/m^3); e m é a massa da amostra alimentada (kg).



Onde os números indicam:

- 1 – manta de aquecimento com controlador de voltagem (Fisaton, modelo 102, São Paulo);
- 2 – Balão de 250 mL;
- 3 – Condensador;
- 4 – Tubo coletor.

Figura A.11: Aparato para determinação de umidade. Fonte: (QUISPE-CONDORI, 2005).

1.1.5 Determinação de densidade real

A densidade real das partículas (ρ_r) será determinada por picnometria com gás hélio na Central Analítica do Instituto de Química da Unicamp, utilizando densímetro (Micrometrics, modelo Multivolume Pycnometer 1305, Norcross, EUA).

1.1.6 Cálculo da densidade aparente e da porosidade do leito

A densidade aparente do leito (ρ_a), em kg/m^3 , será calculada (Eq.A.3) considerando-se o volume total da célula de extração (V), em m^3 , e a massa total de matéria-prima empacotada (m), em kg :

$$\rho_a = \frac{m}{V} \quad \text{Eq. A.3}$$

A porosidade do leito (ϵ) será calculada segundo a Equação A.4:

$$\epsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_r} \quad \text{Eq. A.4}$$

1.2 Unidade experimental supercrítica-SFE

A unidade SFE-2×1L é apresentada conforme o diagrama esquemático demonstrado na Figura A.12. Esta unidade possui 2 extratores de 1 L cada (2x1L). Esses extratores, E-1 e E-2, possuem as seguintes dimensões: 0,419 m de altura/0,057 m de diâmetro e 0,212 m de altura/0,077 m de diâmetro. O leito dos extratores será preenchido integralmente com matéria prima e usar-se-á cesta de nylon com 80 mesh de abertura para facilitar o processo de carga e descarga dos extratores.

1.3 Cinética de extração supercrítica

A SFE do cravo será realizada à temperatura de 40 °C e pressão de 15 MPa. Estes dados foram obtidos na literatura, de acordo com Prado e colaboradores (2011). A escolha desta matéria prima como modelo fundamenta-se na facilidade de manuseio e operação e na disponibilidade de informações já existentes sobre a mesma. A SFE de funcho será realizada a temperatura de 40 °C e pressão de 25 MPa, conforme estudo desenvolvido por Moura (2004). O solvente empregado será CO₂ e todos os ensaios serão realizados em duplicata.

Para a construção das OEC precisam-se dados cinéticos obtidos ao longo do processo de extração. Assim, serão coletadas amostras de extrato de cada extrator em frascos de 50 mL em intervalos de 10 minutos, no início do processo até 1 hora de extração, e em intervalos de 20 minutos após esse período. Antes de iniciar a cinética de extração o leito pressurizado será submetido a um período estático de 30 minutos para estabilização das condições.

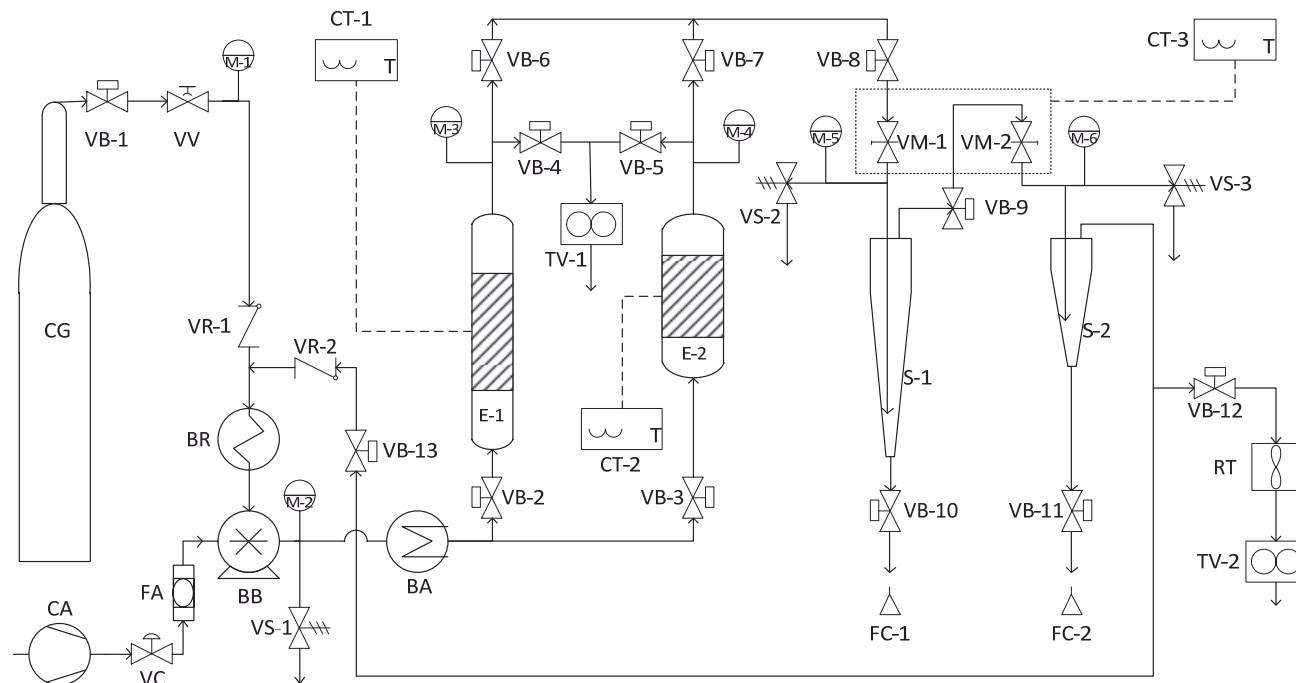


Figura A.12: Diagrama da unidade de extração supercrítica SFE-2×1L. CG – Cilindro de CO₂; CA – Compressor de ar; FA – Filtro de ar; BB – Bomba de CO₂; BR – Banho de resfriamento; BA – Banho de Aquecimento; E – Extrator; S – Separador; CT – Controlador de temperatura; TV – Totalizador de vazão; VC – Válvula de controle de vazão de ar; VB - Válvula de bloqueio de passagem; VV – Válvula de controle de vazão de CO₂; VS – Válvula de segurança; VM – Válvula micrométrica; VR – Válvula anti-retorno; M – Manômetro; RT – Rotâmetro

1.4 Operação em modo contínuo

Com os dados obtidos nos testes cinéticos será comparado o comportamento das curvas de extração entre as duas geometrias de extratores. A geometria de leito que apresentar melhor curva de extração, com relação ao rendimento de extrato, será selecionada. Desse modo, a unidade SFE-2×1L será modificada para conter dois extratores com dimensões iguais às de melhor geometria.

Esta modificação visa transformar o processo para modo contínuo. Enquanto o extrator E-1 estiver operando, o extrator E-2 estará em processo de carga/descarga. Da mesma maneira, enquanto o extrator E-2 estiver operando, o extrator E-1 estará em processo de carga/descarga.

Na Figura A.13 esquematiza-se um processo SFE, sendo que: após o preenchimento e pressurização do extrator 1 em condições pré-determinadas inicia-se a extração, ao passo que o extrator 2 fica disponível para o carregamento com matéria-prima. Após a extração em 1, pressuriza e imediatamente inicia-se a extração em 2. Enquanto isso o extrator 1 está sendo recarregado, e ao finalizar a extração em 2, inicia-se novamente a extração em 1 e recarrega-se 2, ocorrendo esses passos sucessivamente, constituindo um ciclo. O processo global em 2 ou mais extratores se torna contínuo, aproveitando consideravelmente o tempo de operação.

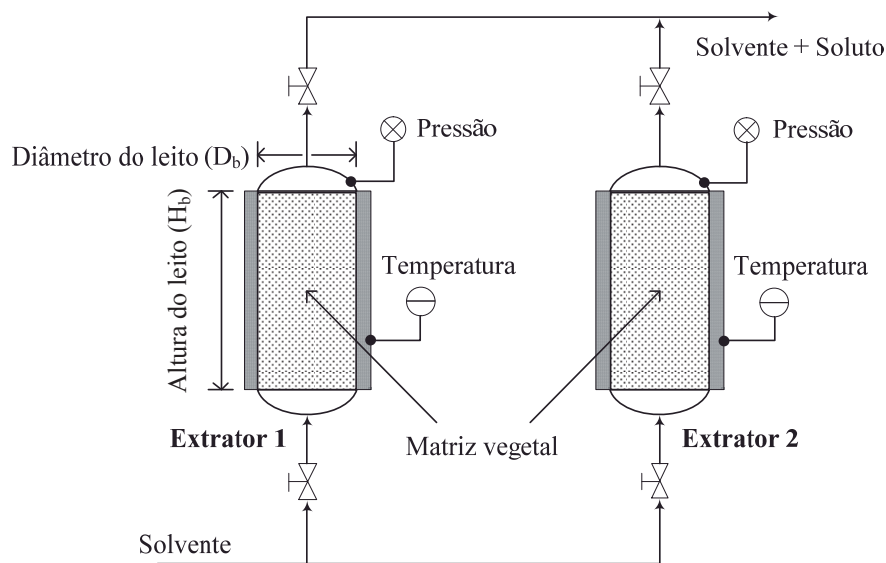


Figura A.13: Esquema de uma SFE com dois extratores operando em paralelo e modo contínuo.

1.5 Determinação da composição química dos extratos por cromatografia gasosa (GC)

As composições químicas da fração volátil dos extratos de cravo e funcho serão determinadas por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama. O cromatógrafo (Shimadzu, CG 17A, Kyoto, Japão) é equipado com coluna capilar de sílica fundida DB-5 (J&W Scientific, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm, Folsom, EUA). O gás de arraste será o Hélio.

As condições de operação como vazão do gás de arraste e temperaturas do injetor e do detector seguirão a metodologia de Prado e colaboradores (2011) para os extratos de cravo e Quispe-Condori (2005) para os extratos de funcho. A identificação dos compostos majoritários presentes no cravo e no funcho será feita através da comparação dos tempos de retenção destes com os dos padrões comerciais.

1.6 Fracionamento dos extratos por cromatografia em camada delgada (CCD)

As análises de cromatografia em camada delgada (CCD) serão realizadas segundo a descrição de Wagner e Bladt (1996). A fase estacionária consistirá de uma placa de alumínio coberta por uma fina camada de sílica gel normal (Merck, CCF-C/25, Darmstadt, Alemanha). Para as amostras de cravo, conforme Prado e colaboradores (2011), a fase móvel será composta de tolueno:acetato de etila (93:7). Para as amostras de funcho, conforme Moura (2004), a fase móvel será composta de hexano:acetato de etila (60:40). Em ambas as amostras a revelação acontecerá em solução de anisaldeído.



ESTUDAR

RESUMA O NOVO CONHECIMENTO OBTIDO NESTE CICLO

- 1) Liste os métodos utilizados no projeto especificado;
Para extração utilizar-se-á o método descrito por Prado (2010) para o cravo e por Quispe-Condori (2005) para o funcho. A determinação de umidade da matéria prima seguirá o método descrito por Jacobs (1973) no qual se baseia na destilação com xilou devido a presença de óleos voláteis na matéria prima o que pode interferir no resultado caso seja usada a técnica convencional de determinação de umidade. O método utilizado para determinar o diâmetro médio de partículas será o recomendado pela ASAE (1998) e a cromatografia em camada delgada seguirá a metodologia de Wagner e Bladt (2001).
- 2) As normas foram respeitadas na seção de Material e Métodos? E a escrita está de forma direta e concisa?
Sim, seguii as normas da ABNT para a escrita do projeto de pesquisa. A escrita foi o mais direta possível de modo que não interferisse na qualidade do texto e evitou-se delongar muito em tal seção deixando para se detalhar melhor na seção de revisão de literatura ou discussão de resultado.
- 3) A ordem de apresentação das metodologias e dos materiais a serem utilizados estão apresentados de uma forma lógica?
A disposição que se considerou mais conveniente é a apresentada por manter uma sequência lógica e cronológica de quais as metodologias serão utilizadas primeiro mantendo assim uma ordem sequencial.

- Os resultados deste ciclo estão de acordo com as previsões feitas na fase de planejamento? *Sim*
- Os dados ajudam a responder as questões colocadas no plano? *SIM*
- Revise o conhecimento atual para refletir este aprendizado (atualize fluxogramas e diagramas de causa e efeito).
- Este novo conhecimento se aplicará em todos os lugares? *SIM*



AGIR

QUAIS MUDANÇAS DEVEM SER FEITAS AO PROCESSO?

- 1) Especificar no início do planejamento qual é a melhor disposição e sequência das metodologias para facilitar no momento de escrever, uma ordem cronológica das metodologias é uma forma clássica de elaborar a seção Material e Métodos. Na fase do planejamento é aconselhável fazer o diagrama do planejamento, pois durante a escrita terá um suporte para ter uma escrita mais objetiva;

RESPONDA AS QUESTÕES ELABORADAS NA FASE DE PLANEJAMENTO:

1) Qual informação é essencial na seção Material e Métodos de um projeto de pesquisa?

As descrições dos materiais utilizados e das metodologias e sua fonte para que o leitor possa ter acesso a metodologia original e consiga reproduzir os resultados desde que respeite as condições de operações;

2) Qual o objetivo da seção Material e Métodos em um projeto?

Descrever detalhadamente os materiais utilizados e as metodologias a serem seguidas;

3) Quais normas serão seguidas durante a redação da seção Material e Métodos?

Seguiu as normas da ABNT;

4) Existe alguma organização destes métodos que permita um melhor entendimento da linha de raciocínio que se pretende seguir?

Optou-se pela organização cronológica ou seja os métodos que serão utilizados do primeiro são dispostos primeiramente e assim sucessivamente;

5) Como organizar os dados das especificações? As informações necessárias estão disponíveis?

As especificações foram colocadas logo após a citação do material em questão e as informações necessárias foram levantadas no próprio LASEFI ou em metodologias utilizadas no laboratório especificado;

6) Em qual sistema operacional e software a redação será feita?

Utilizou-se o sistema operacional Windows 7 de 64 bits, o software utilizado para a redação foi o Microsoft Word 2010;

7) Usar-se-á algum outro software no desenvolvimento dessa seção do projeto?

Os diagramas e esquemas apresentados foram desenvolvidos no software Microsoft Visio 2010;

8) Em caso de documento digital os possíveis leitores terão acesso ao software de leitura e caso seja necessário fazer anotações esse software disponibiliza tal recurso?

Os formatos digitais serão disponibilizados nas extensões docx e pdf, haja visto que todos os colaboradores considerados nesse ciclo possuem os softwares necessários para fazerem a leitura e comentários.

• O sistema de causas é suficientemente compreendido?

☒ Sim ☐ Não

• As mudanças foram testadas em pequena escala?

☐ Sim ☒ Não

• As responsabilidades para implementar e avaliar as mudanças foram comunicadas?

☒ Sim ☐ Não

• Uma mudança ou ação apropriada foi desenvolvida ou selecionada?

☐ Sim ☒ Não

• Há forças na organização que ajudarão ou dificultarão as mudanças?

☐ Sim ☒ Não

• As mudanças ou ações melhorarão o desempenho no futuro?

☒ Sim ☐ Não

OBJETIVOS DO PRÓXIMO CICLO

Elaborar um ciclo PDSA para a construção da lista de tabelas e figuras.

CICLO DE MELHORIA PDSA

Data: 21/10/11

Autor do ciclo PDSA: Moysés Naves de Moraes

Equipe: Moysés Naves, Giovani Zabot e M, Angela A. Meireles

Ciclo nº: 06 – Confeção da Figuras e Tabelas



Associates in Process Improvement



PLANEJAR

OBJETIVO DO CICLO

Confeção das Tabelas e Figuras para o manuscrito de revisão cujo enfoque é “Extração Supercrítica de Matérias primas vegetais em modo contínuo” a ser submetido no periódico “*Food Engineering Reviews*”.

QUESTÕES A SEREM RESPONDIDAS A PARTIR DOS DADOS OBTIDOS NESTE CICLO

- 1) As informações apresentadas nas tabelas e figuras se apresentadas no corpo do texto ficam claras?
- 2) O modo de apresentação das Tabelas e Figuras são os corretos? Qual tamanho e formato aceito pelo periódico?
- 3) Os tamanhos das fontes nos eixos são legíveis para que o leitor não tenha dificuldade?

PREDIÇÕES

- 4) Montar-se-á o esqueleto das tabelas haja vista que muitas informações ainda serão coletadas para a escrita do artigo de revisão.
- 5) Confeccionará um diagrama de como será dividida a estrutura do artigo de revisão e este será apresentado como figura.

DESENVOLVA UM PLANO PARA RESPONDER ÀS QUESTÕES (Quem, O que, Onde, Quando, Como)

Quem → Moysés Naves de Moraes :

O que → Responsável pela parte de elaboração, formatação, correção das Figuras e Tabelas.

Onde → Na sala 32 do Departamento de Engenharia de Alimentos (DEA) da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) da Unicamp;

Quando → De 01 a 04 de dezembro de 2011 tendo uma carga horária média de aproximadamente 4 horas por dia;

Como → Para a elaboração, correção e encaminhamento das Figuras e Tabelas utilizará computador próprio que possui os softwares necessários e o acesso à internet será feito utilizando a rede da Unicamp o que permite buscar informações que se julgarem importantes para a confecção.

O plano desenvolvido para elaborar as Figuras e Tabelas é o seguinte:

- 1) Ler cuidadosamente os artigos e destacar informações que forem julgadas relevantes para compor uma Tabela;
- 2) Assinalar Figuras e Tabelas interessantes relacionadas a área para serem utilizadas como padrão;
- 3) Montar Fluxograma que defina claramente para o leitor como as informações serão agrupadas no corpo do artigo;
- 4) O período abordado será inicialmente de 5 anos adicionando um ano caso seja necessário.
- 5) A numeração será apresentada em ordem sequencial e com numerais arábicos tanto para as Tabelas, quanto para as Figuras;
- 6) As Figuras e Tabelas oriundas de terceiros serão referenciadas precedidas da palavra “adaptado de”, quando necessário;
- 7) As ilustrações serão salvas em extensões (padrão do CorelDraw ou Photoshop) que permitam futuramente serem salvas com a qualidade exigida pelo periódico (tanto extensão “TIFF” por exemplo, quanto qualidade 600 dpi);
- 8) O padrão de cores utilizado nas Tabelas e Figuras serão o preto e branco, pois facilitará para a publicação do formato impresso pelo periódico;
- 9) Os eixos e as legendas serão de fonte Arial de tamanho 14 a 16;
- 10) Não serão inclusos títulos e legendas interna as Figuras, estes serão adicionados após o nome das figuras;
Conforme norma do periódico “Food Engineering Reviews” as Figuras serão nomeadas como “Fig. 1”, por exemplo, e não haverá pontuação no final da legenda. Esta mesma regra serve para as Tabelas.

Quem → M. Angela A. Meireles :

O que → Responsável pela correção e avaliação do texto como um todo:

- 11) Realizará a leitura e, quando necessário, adicionará comentários a respeito do mesmo;

Onde → Em sua sala particular no Departamento de Engenharia de Alimentos (DEA) da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) da Unicamp;

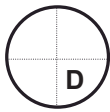
Quando → Provavelmente de 07 à 15 de dezembro de 2011;

Como → Utilizará computador próprio que possui os softwares necessários para leitura e inserção de comentários quando julgar pertinente e os textos corrigidos serão devolvidos, em formato digital, utilizando o ambiente de ensino a distância TelEduc da Unicamp.

• O seu plano considerou os seguintes métodos:

- | | | | | | |
|--------------------------------|--|-----------------------------|--|---------------------------|--|
| - Formulários Coleta de Dados: | ☐ Sim ☒ Não | - Experimentação Planejada: | ☐ Sim ☒ Não | - Diagramas de Dispersão: | ☐ Sim ☒ Não |
| - Diagramas de Pareto: | ☐ Sim ☒ Não | - Métodos de Pesquisa: | ☐ Sim ☒ Não | - Gráficos de Tendências: | ☐ Sim ☒ Não |
| - Gráficos de Controle: | ☐ Sim ☒ Não | - Simulação/Modelagem: | ☐ Sim ☒ Não | - Análise de Engenharia: | ☐ Sim ☒ Não |
| - Tabelas: | ☒ Sim ☐ Não | - Diagrama do planejamento: | ☐ Sim ☒ Não | - Organograma: | ☒ Sim ☐ Não |

- Você definiu responsabilidades para a coleta e análise dos dados?
- É necessário treinamento?
- O plano é consistente com o contrato?
- O plano pode ser conduzido em pequena escala?
- Você considerou as pessoas de fora da equipe que serão afetadas por este plano?



FAZER

OBSERVAÇÕES AO CONDUZIR O PLANO

- 1) Os artigos utilizados como fonte de informação para compor as informações das Tabelas e Figuras já estavam pré-selecionados, sendo que esse material bibliográfico foi levantado no ciclo de revisão bibliográfica. No entanto observou-se carência de algumas informações, desta forma haverá a necessidade de realizar novas buscas para sanar tais deficiências;

- *Identifique as coisas observadas que não fazem parte do plano.*
- *Documente o que saiu errado durante a coleta de dados.*
- *Comece a análise inicial dos dados assim que forem coletados.*
- *Avalie os dados quanto a mudanças ao longo do tempo (gráfico de controle ou gráfico de tendência).*

Conforme descrito na fase de planejamento na Figura A.14 é apresentado o organograma de uma proposta de como agrupar os assuntos no artigo de revisão.

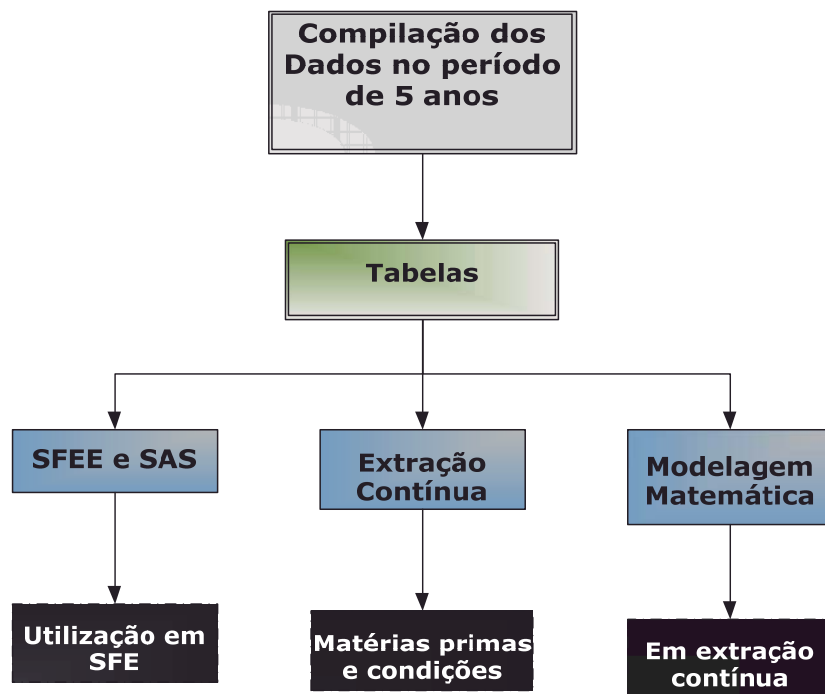


Figura A.14 – Organograma do agrupamento das informações do artigo de revisão.

Um exemplo de estilo de tabela a ser seguido é o apresentado por Meireles (2003) parte dessa tabela é apresentada na Tabela A.14. Preferiu-se não alterar a tabela em nada para ter como padrão também o tamanho de fonte e outros detalhes que julgar interessante futuramente.

Tabela A.4 – Exemplo de formatação de tabela a ser utilizada em artigos de revisão

Table 1
Experimental data obtained in process design SFE units ($V_E > 50$ ml) containing overall extraction curves (OEC)

Raw material	Botanic name (or variety)	Target component	$V_E \times 10^3$ (m ³)	$d_p \times 10^3$ (m)	$H_B \times 10^3$ (m)	$F \times 10^3$ (kg)	$d_p \times 10^3$ (m)	ρ_B (kg/m ³)	T (°C)	P (bar)	$Q_{CO_2} \times 10^3$ (kg/s)	Yield ^a (%)	References
Anise seed ^b	<i>Pimpinella anisum</i> L.	Volatile oil	385	64	130	191	0.355–0.71		30	80–140	1.23–6.12	3.1–10.7	[11]
Black pepper	<i>Peper nigrum</i> L.	Oleoresin	26.4	10.5	305	29	0.08–0.11	1100	30–40	150–300	0.12–1.05		[14]
Borage seeds ^c	<i>Borago officinalis</i>	Borage oil	47	n.a.	n.a.	10	n.a.	212.8	40	100–350	1.48	95 ^d	[15]
Borage seeds	<i>Borago officinalis</i>	Borage oil	75	n.a.	n.a.	40	0.75	533.3	10–60	50–350	1.48–5.92	29 ^d	[16]
Cashew nut shell	<i>Anacardium occidentale</i> L.	Extract	500	n.a.	n.a.	6–50	n.a.	100	40–60	147–300	1.48	60–65 ^d	[17]
Celery roots	<i>Aptium graveolens</i> L.	Extract	200	n.a.	n.a.	50	n.a.	250.0	40	250–350	n.a.	~1.70	[18]
Chamomile ^b	<i>Chamomilla recutita</i> L. Rauschert	Volatile oil	203	39.6	165.5	75.4	0.27–0.54	370	30–40	100–200	3.33–6.66	2.5–4.33	[19]
Cocoa beans ^c	<i>Theobroma cacao</i>	Caffeine	50	n.a.	n.a.	3	0.3–2	60.0	70	400	9.5	37.4–66.4 ^d	[13]
		Theobromine										13.9–29.9	
		Cocoa butter										27–48	
Cocoa beans ^c	<i>Theobroma cacao</i>	Methyl-xanthines	50	n.a.	n.a.	3	0.315–2.00	60.0	50–70	400	9.5	~20 ^d	[20]
Cocoa beans ^c	<i>Theobroma cacao</i>	Cocoa butter	300	46	180	115	n.a.	383.3	50	152–248	2.2	~4–7 ^d	[21]
Dandelion ^f	<i>Taraxacum officinale</i> Weber et Wiggers	β -amyrin	5000	n.a.	n.a.	1000	0.228	200.0	35–65	150–450	205.56	1.6–4.0	[22]
		β -sitosterol											
Echinacea dried ^e	<i>Echinacea angustifolia</i>	Alkylamides	143	27	250	6	0.150–1.19	41.9	45–60	340–550	5.03	~17.5–32.5	[4]
Echinacea fresh ^f	<i>Echinacea angustifolia</i>	Alkylamides	143	27	250	25	0.150–1.19	174.7	45–60	340–550	5.03	~2.5–7.5	[4]

Optou-se por esse estilo de tabela por essa ferramenta conseguir condensar um grande número de informação em um espaço pequeno, o que é extremamente de bom grado em artigos de revisão para que estes não se tornem maçantes.

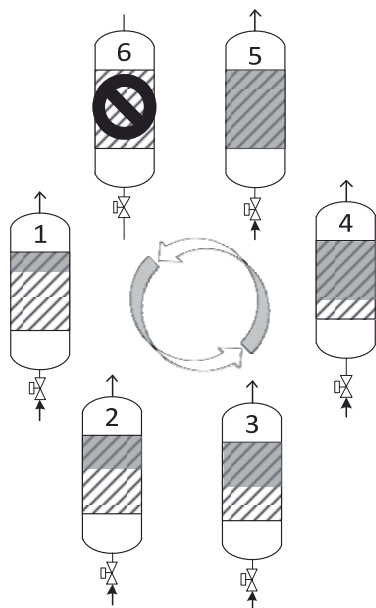


Figura A.15 – Exemplo de figura que representa um esquema de extração em modo contínuo: ↑ CO₂, ↑ CO₂ + extrato e ■ quantidade de extrato presente no extrator

É importante salientar que a utilização das figuras será discutida previamente com os autores envolvidos (M. Angela A. Meireles e Giovani Zabot) se realmente há a necessidade de tal figura no artigo.



ESTUDAR

RESUMA O NOVO CONHECIMENTO OBTIDO NESTE CICLO

O planejamento de Tabelas e Figuras é de extrema importância, pois atualmente os periódicos são extremamente exigentes quanto a qualidade das figuras e a responsabilidade quando figuras são publicadas de forma errada recai toda sobre o autor, assim sendo conseguir criar figuras de fácil compreensão e de boa qualidade é imprescindível para que o manuscrito seja aceito rapidamente.

Assim o conhecimento adquirido de como organizar uma Tabela e Figura , além de nos despertar a atenção para observarmos Tabelas e Figuras dos artigos que julgarmos interessantes para usarmos como base na elaboração de nossos artigos.

- *Os resultados deste ciclo estão de acordo com as previsões feitas na fase de planejamento? Sim*
- *Os dados ajudam a responder as questões colocadas no plano? SIM*
- *Revise o conhecimento atual para refletir este aprendizado (atualize fluxogramas e diagramas de causa e efeito).*
- *Este novo conhecimento se aplicará em todos os lugares? SIM*



AGIR

QUAIS MUDANÇAS DEVEM SER FEITAS AO PROCESSO?

- 1) Deverá buscar mais referências bibliográficas para que as Tabelas tenham um conteúdo mais completo e represente os últimos 5 anos;

RESPONDA AS QUESTÕES ELABORADAS NA FASE DE PLANEJAMENTO:

1) As informações apresentadas nas tabelas e figuras se apresentadas no corpo do texto ficam claras?

Pelo volume de informação presentes no tipo de tabela proposto se essa informação for colocada no corpo do texto além de tornar o texto maçante não dá a facilidade de comparação apresentada quando disposto em tabela.

2) O modo de apresentação das Tabelas e Figuras são os corretos? Qual tamanho e formato aceito pelo periódico?

O tamanho e tipo das figuras serão deixados para serem avaliados antes da submissão tomando o cuidado de trabalhar em softwares que possibilitem salvar as figuras em alta resolução e em formato exigido pelo periódico.

3) Os tamanhos das fontes nos eixos são legíveis para que o leitor não tenha dificuldade?

Predefiniu como padrão dos eixos fontes entre 14 e 16 Arial, o que possibilita uma redução no tamanho da Figura sem que prejudique a visibilidade dos eixos das mesma em caso de gráficos.

- | | |
|--|--|
| • O sistema de causas é suficientemente compreendido? | ☒ Sim ☐ Não |
| • As mudanças foram testadas em pequena escala? | ☐ Sim ☒ Não |
| • As responsabilidades para implementar e avaliar as mudanças foram comunicadas? | ☒ Sim ☐ Não |
| • Uma mudança ou ação apropriada foi desenvolvida ou selecionada? | ☐ Sim ☒ Não |
| • Há forças na organização que ajudarão ou dificultarão as mudanças? | ☐ Sim ☒ Não |
| • As mudanças ou ações melhorarão o desempenho no futuro? | ☒ Sim ☐ Não |

OBJETIVOS DO PRÓXIMO CICLO

Elaborar os demais ciclos PDSA's para o artigo de revisão.

Referências Bibliográficas

MEIRELES, M. A. A. Supercritical extraction from solid: process design data (2001–2003). **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 7, n. 4-5, p. 321-330, 2003.

APÊNDICE B –

DISCRETIZAÇÃO E IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO DE SOVOVÁ UTILIZANDO DIFERENÇAS FINITAS

Esse apêndice é composto pelo trabalho apresentado à disciplina TP-132 onde se utilizou o método explícito, diferenças finitas, para discretizar e modelar o modelo de Sovová (1994) a dados obtidos em literatura. Esse trabalho foi de extrema importância para o entendimento dos mecanismos de transferência de massa presentes no processo de extração e como estes são incorporados ao modelo de Sovová. Houve também o aprendizado da utilização do método numérico para a modelagem e suas limitações e dificuldades de implementação computacional.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS



**Discretização e implementação do modelo de Sovová (1994)
utilizando o método matemático de diferenças finitas**

Giovani Leone Zabet

RA – 114648

Moysés Naves de Moraes

RA - 114658

Disciplina: Métodos Matemáticos na
Engenharia de Alimentos

Prof. Dr. Julian Martínez

Campinas - SP, 2011

SUMÁRIO

SUMÁRIO	I
LISTA DE SÍMBOLOS	II
1 INTRODUÇÃO	3
2 OBJETIVOS	4
2.1 Objetivo geral	4
2.2 Objetivos específicos	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Equações diferenciais parciais	5
3.1.1 <i>Definição da malha e discretização</i>	9
3.1.2 <i>A equação do calor</i>	14
3.2 Curva de extração supercrítica	21
3.3 Modelos para SFE	22
3.3.1 <i>Modelo de Sovová</i>	23
4 MATERIAL E MÉTODOS	25
4.1 Discretização do modelo de Sovová (1994)	26
5 RESULTADO E DISCUSSÃO	32
6 CONCLUSÃO	41
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	42

LISTA DE SÍMBOLOS

k_{XA} : coeficientes de transferência de massa para a fase sólida (s^{-1});

k_{YA} : coeficientes de transferência de massa para a fase supercrítica (s^{-1});

x_k : fração mássica de soluto de difícil acesso (-);

x_p : fração mássica de soluto de fácil acesso (-);

t_{CER} : tempo no qual a taxa de extração é constante (s);

U : velocidade intersticial do solvente ($m.s^{-1}$);

ε : porosidade do leito (-);

u : velocidade superficial do solvente ($m.s^{-1}$);

H : altura do leito (m);

D : diâmetro do leito (m);

Q_{CO_2} : vazão mássica de CO_2 ($kg.s^{-1}$);

ρ_s : densidade da fase sólida ($kg.m^{-3}$);

ρ : densidade do solvente ($kg.m^{-3}$);

h : coordenada axial (m);

x : fração mássica de soluto na fase sólida (-);

y : fração mássica de soluto na fase fluida (-);

y_r : solubilidade (-);

m : massa de extrato (kg);

X_0 : rendimento global (kg de extrato/kg de sólido alimentado);

1 INTRODUÇÃO

A demanda crescente por produtos naturais e de qualidade tem potencializado a extração com fluido supercrítico (SFE) com o eficiente técnica na obtenção de compostos de valor comercial encontrados em matérias-primas vegetais. Mercados promissores neste ramo são: alimentício, farmacêutico e químico.

A maioria das pesquisas que envolvem a SFE refere-se ao estudo das melhores condições de extração, como temperatura e pressão, do equilíbrio de fases (solubilidade do soluto na fase supercrítica) e da comparação do rendimento da extração, para determinada matriz vegetal, entre a SFE e métodos convencionais. Contudo, as informações são escassas para estas extrações. Os sistemas são formados por misturas multicomponentes nas quais o soluto é composto de diversas substâncias químicas que dificultam o conhecimento dos parâmetros do processo.

Fundamentando-se neste contexto, surge a necessidade de se modelar curvas de extração supercrítica a partir de dados experimentais. A modelagem matemática e a simulação permitem conhecer o comportamento cinético do processo SFE com o objetivo de aumento de escala sem a necessidade de excessivos experimentos, os quais envolvem custo e tempo. Os modelos publicados para este processo são estabelecidos a partir da aplicação de balanços mássicos diferenciais para um volume de controle específico, ao longo do leito fixo extrativo.

Sovova (1994) propôs um modelo que possui alguns parâmetros ajustáveis como: k_{XA} , k_{YA} e x_k . Este modelo é conhecido por apresentar as melhores correlações em grande parte dos casos SFE empregando diversas matérias-primas. Assim sendo, neste trabalho foi utilizado este modelo para representar curvas cinéticas de extração de alecrim (*Rosmarinus officinalis*) e funcho (*Foeniculum vulgare*) em diferentes condições operacionais.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Modelar curvas cinéticas de extração supercrítica de cravo-de-índia (*Eugenia caryophyllus*) em diferentes condições operacionais através dos dados obtidos do trabalho de Martínez (2005).

2.2 Objetivos específicos

Fazer pequenas variações em k_{xa} , k_{ya} , U e ε e avaliar a sensibilidade do modelo a esses parâmetros.

Avaliar a influência do tamanho de passo no ajuste das curvas aos dados experimentais;

Verificar o desvio padrão entre os dados experimentais e os calculados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Equações diferenciais parciais

A maioria dos fenômenos físicos é descrita matematicamente através de equações, ou sistemas de equações, que envolvem derivadas parciais da função incógnita. Isto ocorre porque as entidades físicas que procuramos (como, por exemplo, distribuição de pressão ou de temperatura em um meio) são funções de mais de uma variável. Por exemplo, no caso tridimensional teríamos como incógnita uma função $u(x, y, z, t)$.

As taxas de variação destas entidades são representadas por suas derivadas parciais. Se elas estão presentes na modelagem matemática do fenômeno, o resultado poderá ser um conjunto de equações diferenciais parciais.

No vasto campo das equações diferenciais parciais, nos restringiremos às equações diferenciais de primeira e segunda ordens que envolvem funções de duas variáveis independentes.

Para efeito de classificação das equações diferenciais parciais lineares de segunda ordem podemos usar a representação geral

$$au_{xx} + 2bu_{xy} + cu_{yy} + eu_y + fu = g$$

onde a, b, c, d, e, f e g são constantes ou funções conhecidas das variáveis independentes x e y .

As funções a, b e c são tais que

$$a^2 + b^2 + c^2 \neq 0,$$

e $u(x, y)$ representa a função procurada.

Se os coeficientes a , b e c são constantes, é útil usá-los numa classificação básica das equações diferenciais parciais lineares de segunda ordem. Assim, em analogia às cônicas, dizemos que a equação é

$$\begin{array}{lll} \textit{Elítica} & \textit{se} & b^2 - ac < 0 \\ \textit{Parabólica} & \textit{se} & b^2 - ac = 0 \\ \textit{Hiperbólica} & \textit{se} & b^2 - ac > 0 \end{array}$$

Se os coeficientes variam com (x,y) , esta classificação é feita ponto a ponto. Em alguns casos, podemos ter uma das desigualdades verificadas em todo o domínio.

Classificar equações diferenciais parciais em três grandes grupos tem importância nas aplicações, na análise teórica do problema e na elaboração de algoritmos numéricos convenientes para cada grupo.

Esta classificação tem também um respaldo físico, uma vez que as equações diferenciais modelam fenômenos distintos. Por exemplo, os três tipos acima são modelos lineares no estudo do potencial associado ao escoamento estacionário de um fluido incompressível, da difusão do calor num corpo e da propagação de ondas em um meio elástico, respectivamente. Por outro lado, os procedimentos utilizados na análise, tanto matemática quanto numérica, são também distintos nos três tipos catalogados nesta classificação.

O matemático Hadamard introduziu o conceito de problema bem posto: aquele que apresenta exatamente uma solução (existência e unicidade), a qual varia continuamente com os dados (estabilidade). Num certo sentido, este conceito fornece uma indicação de adequação do modelo matemático ao sistema real que se pretende estudar. O fenômeno efetivamente ocorre — assegura-se a existência; a hipótese do determinismo garante a unicidade e a estabilidade exclui a possibilidade de saltos bruscos entre dados e resultados.

Seja $I = (\alpha, \beta)$ um intervalo na reta e $a(x, t) > 0$, se $x \in I$ e $t > 0$. Consideremos a equação diferencial

$$a(x, t)u_{xx} - u_t = f(x, t), \quad x \in I, \quad t > 0. \quad \text{Equação (1)}$$

Trocamos a variável y por t , motivados pelos problemas de evolução, nos quais uma das variáveis é o tempo, t . Na simulação numérica destes problemas, a variável tempo merece, em geral, tratamento diferente do dispensado às variáveis espaciais, neste exemplo, x . Isto se deve ao fato da equação ser, na variável tempo, um problema de valor inicial e, na variável (ou variáveis) espacial, um problema de valor de contorno.

Na Equação (1) $a(x, t) > 0$, $b = c = 0$, portanto como $b^2 - ac = 0$, podemos classificá-la como parabólica. Ela é chamada de equação do calor, ou da difusão, e será o protótipo das equações diferenciais parabólicas. De fato, a Equação (1) simula uma vasta gama de processos com difusão, inclusive distribuição de temperatura.

As equações do calor para problemas com duas ou três variáveis espaciais são respectivamente

$$\begin{aligned} u_t - a(u_{xx} + u_{yy}) &= f(x, y, t), \quad (x, y) \in \mathfrak{R}, \quad t > 0, \quad e \\ u_t - a(u_{xx} + u_{yy} + u_{zz}) &= f(x, y, z, t), \quad (x, y, z) \in \mathfrak{R}, \quad t > 0. \end{aligned}$$

Nestas equações, $a(\cdot)$ são funções estritamente positivas conhecidas no domínio da equação diferencial, aqui representada por $\mathfrak{R}$.

Nos problemas de evolução, as condições de contorno na variável temporal não são adequadas, pois isto seria prefixar o estado do sistema num instante futuro. Neste caso, o que torna o problema bem-posto é estabelecer condições iniciais, isto é, fixamos com antecipação a solução em $t = 0$ na região espacial onde a equação é satisfeita. As condições iniciais no

tempo e condições de contorno nas variáveis espaciais, são ditadas pelo processo físico que queremos descrever. São elas que garantem unicidade de solução.

Um outro exemplo interessante é um modelo matemático para o efeito da difusão em processos físicos. Além do fluxo provocado pela difusão pode-se também considerar o transporte de substâncias devido à velocidade do meio. Por exemplo, a temperatura de um meio é influenciada pela velocidade do ar, o vento. Neste caso, um termo convectivo, u_x , também aparece na equação diferencial. Uma equação diferencial que considere os efeitos difusivos e convectivo se escreve, na forma adimensionalizada:

$$u_t = \frac{1}{Pe} u_{xx} - u_x. \quad \text{Equação (2)}$$

Nesta equação, Pe é o número de Péclet e representa a razão entre o transporte convectivo e difusivo.

A equação acima é conhecida como convecção-difusão. Quando Pe é pequeno, a equação se comporta como parabólica, na qual a difusão predomina. Por outro lado, se $Pe \rightarrow \infty$, ela pode ser olhada como uma perturbação de uma equação hiperbólica de primeira ordem. Como os métodos numéricos convenientes para cada um destes casos são distintos, a solução numérica da equação de convecção-difusão é mais elaborada do que a solução numérica da equação de difusão.

No caso de coeficientes constantes, como neste exemplo, pode-se encontrar solução analítica aplicando a transformada de Laplace ou uma mudança de variáveis que transforma a equação convecção-difusão numa equação puramente difusiva, a equação do calor.

3.1.1 Definição da malha e discretização

Na construção de soluções aproximadas para equações diferenciais parciais, em primeiro lugar discretizam o domínio onde a equação diferencial é definida. Com isso, definimos uma malha sobre a qual será calculada a solução aproximada.

Para simplificar, apresentaremos apenas o caso bidimensional. Entretanto, a generalização para o caso tridimensional é imediata, exigindo apenas um pouco de cuidado na notação, uma vez que o número de variáveis é maior.

Seja $\mathcal{R}$ o conjunto dos pontos (x, y) onde a equação diferencial está definida.

Chamamos S o contorno deste conjunto.

Tomemos inicialmente uma malha de pontos igualmente espaçados descritos por:

$$R_h = \{(x_i, y_i) = (\underline{x} + ih, \underline{y} + jh), \quad i, j = \pm 1, \pm 2, \dots\},$$

onde $(\underline{x}, \underline{y})$ é um ponto de referência arbitrário, mas fixo, do plano, e h é uma constante positiva chamada de passo da malha. A Figura 1 ilustra o que estamos chamando de malha: os pontos representados por xis ou bolinhas na figura a seguir.

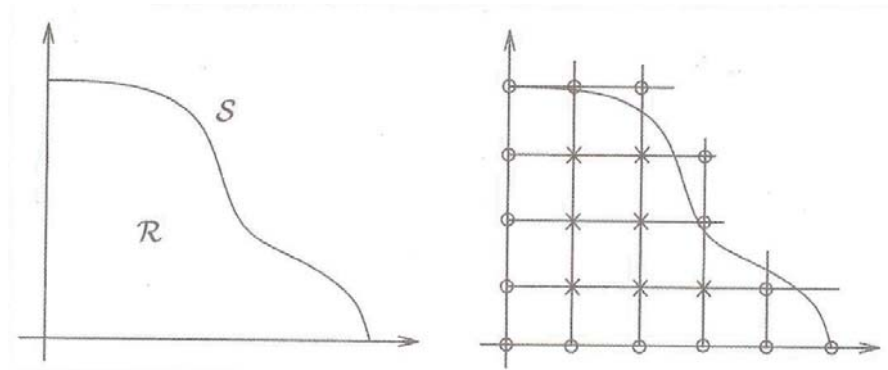


Figura 1 - Demonstração da construção de uma malha de tamanho fixo.

De saída, com o ilustra a figura, tem os um problema de adaptação da malha ao contorno S . Dependendo da região, a malha R_h pode não conter os elementos de S . Assim torna-se necessário definir o contorno de R_h . Uma das alternativas é aproximar R de boa maneira por R_h anexando ou desprezando pedaços de R . Por exemplo, podemos considerar S_h como o conjunto dos pontos representados por bolinhas na Figura 1 a seguir e R_h o conjunto dos pontos representados por xis, nesta figura.

Outra alternativa seria considerar uma malha de tamanho variável e incorporar as condições de contorno nas interseções das retas paralelas aos eixos coordenados que passam por $\underline{x} + ih$ e $\underline{y} + jh$ com a fronteira S . Assim, S_h seria composto pelos pontos representados por bolinhas na Figura 2.

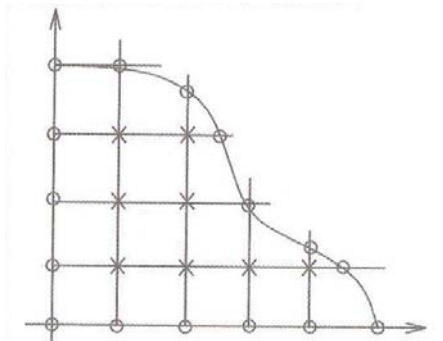


Figura 2 - Demonstração de uma malha de tamanho variável.

Na seção anterior observamos que a equação do calor possui o operador laplaciano.

$$\Delta u = u_{xx} + u_{yy}.$$

Por este motivo apresentamos inicialmente formas de discretização do operador laplaciano.

O método de diferenças finitas pode ser usado na aproximação de derivadas parciais.

Por exemplo, usando a série de Taylor temos:

$$u(x+h, y) = u(x, y) + u_x(x, y)h + u_{xx}(x, y)\frac{h^2}{2} + u_{xxx}(\alpha, y)\frac{h^3}{3!},$$

$$u(x-h, y) = u(x, y) - u_x(x, y)h + u_{xx}(x, y)\frac{h^2}{2} - u_{xxx}(\beta, y)\frac{h^3}{3!},$$

combinando estas expressões, obtemos

$$u_x(x, y) \simeq \frac{u(x+h, y) - u(x-h, y)}{2h} \quad \text{com erro } O(h^2)$$

$$u_{xx}(x, y) \simeq \frac{u(x+h, y) - 2u(x, y) + u(x-h, y)}{h^2} \quad \text{com erro } O(h^2).$$

$$u_x(x, y) \simeq \frac{u(x+h, y) - u(x-h, y)}{2h} \quad \text{com erro } O(h^2).$$

Usando mais um termo na série de Taylor, temos também a formula centrada para a primeira derivada,

$$u_x(x, y) \simeq \frac{u(x+h, y) - u(x-h, y)}{2h} \quad \text{com erro } O(h^2).$$

As derivadas parciais com relação à variável y são obtidas analogamente tomando agora um acréscimo $\Delta y = k$. Por conveniência, vamos usar a seguinte notação para os pontos da malha:

$$\begin{aligned} u(x_i, y_j) &\cong u_{i,j} & u(x_i + h, y_j) &\cong u_{i+1,j} \\ u(x_i - h, y_j) &\cong u_{i-1,j} & u(x_i, y_j + k) &\cong u_{i,j+1} \\ u(x_i, y_j - k) &\cong u_{i,j-1} \end{aligned}$$

Nesta notação

$$u_{xx}(x_i, y_j) \simeq \frac{u_{i+1,j} - 2u_{i,j} + u_{i-1,j}}{h^2}$$

e

$$u_{yy}(x_i, y_j) \simeq \frac{u_{i,j+1} - 2u_{i,j} + u_{i,j-1}}{h^2}.$$

A maneira mais simples de discretizar o laplaciano é usar $\Delta x = \Delta y = h$, isto é, uma malha uniforme e igualmente espaçada na duas direções. Neste caso, teremos:

$$\Delta u|_{(x_i, y_j)} = \frac{u_{i+1,j} - 2u_{ij} + u_{i-1,j}}{h^2} + \frac{u_{i,j+1} - 2u_{ij} + u_{i,j-1}}{h^2} + O(h^2)$$

ou

$$\Delta u|_{(x_i, y_j)} \simeq \frac{1}{h^2} \{u_{i+1,j} + u_{i-1,j} + u_{i,j+1} + u_{i,j-1} + 4u_{ij}\}. \quad \text{Equação (3)}$$

Esta discretização envolve, em cada ponto da malha, além do valor da solução neste ponto, os valores que a solução assume nos quatro pontos cardeais, como ilustra a Figura 3.

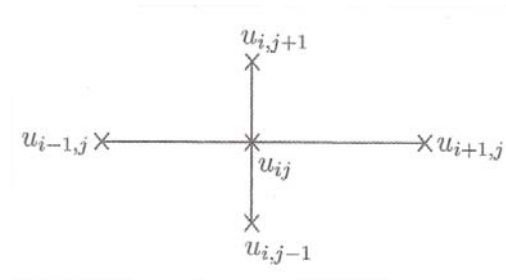


Figura 3 – Pontos envolvidos na discretização.

Observando a Equação (3) verificamos que, se $\Delta u(x_i, y_j) = 0$ então u_{ij} é a média dos seus quatro vizinhos. De fato, se $u(x, y)$ é a solução da equação de Laplace $\Delta u = 0$, então $u(x, y)$ é a média de seus vizinhos, qualquer que seja (x, y) no domínio de $u(x, y)$.

Uma segunda opção para discretização é a escolha de uma malha com pontos igualmente espaçados em cada direção. Assim, tomando $\Delta x = h_1$ e $\Delta y = h_2$, nas aproximações da segunda derivada, temos:

$$\Delta u|_{x_i, y_j} = \frac{1}{h_1^2} (u_{i+1, j} - 2u_{ij} + u_{i-1, j}) + \frac{1}{h_2^2} (u_{i, j+1} - 2u_{ij} + u_{i, j-1}) + O(h_1^2 + h_2^2). \quad \text{Equação (4)}$$

Uma opção mais geral é usar uma malha irregular. Neste caso, tomaríamos pontos (x_i, y_j) de modo que $x_{i+1} - x_i = h_i$ e $y_{i+1} - y_i = h_j$. Observe que, para obtermos a nova expressão para a derivada de segunda ordem, usamos a expansão de Taylor nas duas direções, isto é, $u(x+h_1)$ e $u(x-h_2)$ que, convenientemente adicionadas, nos darão:

$$u_{xx}(x_1) = 2 \frac{h_2 u_2 - (h_1 + h_2) u_1 + h_1 u_0}{h_2 h_1 (h_2 + h_1)} + (h_2 - h_1) u_{xxx}(x_1) + \frac{h_1^3 \alpha + h_2^3 \beta}{h_1 + h_2},$$

onde α e β são valores que dependem de x_1, h_1 e h_2 .

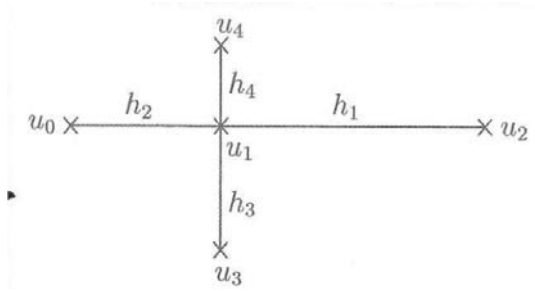


Figura 4 – Pontos envolvidos na discretização variável.

Usando a expressão análoga para aproximar u_{yy} teremos finalmente a discretização do laplaciano numa malha irregular:

$$u_{xx} + u_{yy} \cong 2 \left\{ \frac{u_0}{h_2(h_1 + h_2)} + \frac{u_2}{h_1(h_1 + h_2)} + \frac{u_3}{h_4(h_3 + h_4)} + \frac{u_4}{h_3(h_3 + h_4)} - \left(\frac{1}{h_1 h_2} + \frac{1}{h_3 h_4} \right) u_1 \right\} \quad \text{Equação (5)}$$

Uma discretização desse tipo pode ser usada nos pontos próximos à fronteira, para um melhor ajuste da malha ao domínio. Observe também que, além desta fórmula ser bem mais complicada que aquela obtida quando a malha é uniforme nas duas direções, houve outra perda: enquanto a Equação (3) fornece uma aproximação com erro da ordem de h^2 , na

Equação (5) o erro será da ordem de $h = \min\{h_1, h_2, h_3, h_4\}$. Observe também que, no caso $h_1 = h_2 = h_3 = h_4$, as expressões (5) e (4) se reduzem a (3), como não poderia deixar de ser.

3.1.2 A equação do calor

Para introduzir alguns métodos numéricos destinados a problemas transientes, usaremos inicialmente a equação de calor que, representa o protótipo das equações parabólicas. Com o intuito de simplificar tomaremos a equação do calor unidimensional na variável espacial. Esta análise é mais um intuito didático, pois após o entendimento estas ideias podem ser generalizadas de um modo natural, para problemas com duas, ou mais, variáveis espaciais.

Consideremos a região $\mathfrak{R} = \{(x, t), 0 < x < l \text{ e } t > 0\}$. Estamos interessados em métodos para encontrar aproximações de $u(x, t)$ definida pela equação parabólica.

$$u_t - a(x, t)u_{xx} = f(x, t), \quad (x, t) \in \mathfrak{R}, a(x, t) > 0. \quad \text{Equação (6)}$$

Para este problema ser bem posto, devemos impor condições iniciais e de contorno à solução.

A condição inicial deve contemplar a distribuição da função u no início do processo, que convencionamos chamar $t = 0$. Assim, a condição inicial será fornecida por uma função conhecida $u^0(x)$:

$$u(x, 0) = u^0(x), \quad 0 < x < l. \quad \text{Equação (7)}$$

Por outro lado, as condições de contorno devem refletir a situação física que pretendemos simular. As condições de contorno podem ser divididas em três tipos:

a) Condição de Dirichlet:

Em matemática, a condição de contorno de Dirichlet (ou de primeiro tipo) é um tipo de condição de contorno, nomeada em homenagem a Johann Peter Gustav Lejeune Dirichlet (1805-1859). Quando aplicada sobre uma equação diferencial ordinária ou parcial, especifica os valores que uma solução necessita para tomar-se sobre o contorno do domínio. A questão de encontrar-se soluções para tais equações é conhecida como problema de Dirichlet.

$$u(0,t) = g_1(t) \text{ e } u(l,t) = g_2(t); \quad \text{Equação (8)}$$

b) Condição de Neumann (fluxo na fronteira):

Em matemática, a condição de contorno de Neumann (ou de segundo tipo) é um tipo de condição de contorno, nomeada devido a Carl Neumann. Quando aplicada a uma equação diferencial ordinária ou parcial, especifica o valores que a derivada de uma solução é tomada no contorno do domínio. Enquanto a Condição de contorno de Dirichlet especifica o valor da função no contorno, a condição de contorno de Neumann especifica a derivada normal à função no domínio, ou seja, é um fluxo.

$$\frac{\partial u}{\partial x}(0,t) = g_1(t) \text{ e } \frac{\partial u}{\partial x}(l,t) = g_2(t); \quad \text{Equação (9)}$$

c) Condição mista:

Em matemática, uma condição de contorno mista para uma equação diferencial parcial indica que diferentes condições de contorno são usadas em diferentes partes do contorno do domínio da equação.

$$\frac{\partial u}{\partial x}(0,t) + \lambda u(0,t) = g_1(t) \text{ e } \frac{\partial u}{\partial x}(l,t) + \lambda u(l,t) = g_2(t); \quad \text{Equação (10)}$$

Assim procuramos soluções aproximadas usando o método de diferenças finitas.

Tomamos uma malha com espaçamento constante, h , na discretização da variável espacial, $x_i = ih$, $i = 0 : m$. Na variável tempo usamos $t_j = jk$, $j = 0, 1, 2, \dots$, onde k é o passo associado à variável tempo.

Para distinguir tempo e espaço denotaremos por u_i^j o valor da aproximação da solução no nível de tempo t_j e na posição x_i , isto é

$$u_i^j \cong u(x_i, t_j).$$

Assim, seguimos a convenção usual dos problemas de evolução: o índice superior se refere à malha usada no tempo ao passo que os subíndices se referem à malha usada nas variáveis espaciais.

Na discretização da derivada de segunda ordem, usando a fórmula:

$$u_{xx}(x_i, t_j) \cong \frac{u_{i+1}^j - 2u_i^j + u_{i-1}^j}{h^2}. \quad \text{Equação (11)}$$

Quanto à derivada com relação ao tempo, existem as três possibilidades:

a) Fórmula avançada

$$u_t(x_i, t_j) \cong \frac{u_i^{j+1} - u_i^j}{k}. \quad \text{Equação (12)}$$

b) Fórmula atrasada

$$u_t(x_i, t_j) \cong \frac{u_i^j - u_i^{j-1}}{k}. \quad \text{Equação (13)}$$

c) Fórmula centrada

$$u_t(x_i, t_j) \cong \frac{u_i^{j+1} - u_i^{j-1}}{2k}. \quad \text{Equação (14)}$$

Apresentamos três métodos de discretização associados a cada uma dessas escolhas que são os métodos Explícitos, Implícitos e Crank-Nicolson.

3.1.2.1 O método explícito

O primeiro esquema é obtido usando diferenças avançadas no tempo (12) e a discretização usual para a segunda derivada em x (11), calculada no nível t_j . Substituindo estas discretizações em (6), temos:

$$\frac{u_i^{j+1} - u_i^j}{k} - a_i^j \frac{u_{i+1}^j - 2u_i^j + u_{i-1}^j}{h^2} = f_i^j, \quad \text{Equação (15)}$$

onde $a_i^j = a(x_i, t_j)$ e $f_i^j = f(x_i, t_j)$. O erro de truncamento da aproximação definida na Equação (15) é:

$$e_i^j = \frac{k}{2} u_{xx}(x_i, \alpha_j) - a_i^j \frac{h^2}{12} u_{xxxx}(\beta_i, t_j) = O(k + h^2), \quad \text{Equação (16)}$$

onde $t_i < \alpha_j < t_{j+1}$ e $x_{i-1} < \beta_i < x_{i+1}$. Explicitando u_i^{j+1} em função das demais variáveis teremos o esquema explícito, associado a Equação (15).

$$u_i^{j+1} = \left(1 - 2 \frac{k}{h^2} a_i^j\right) u_i^j + a_i^j \frac{k}{h^2} (u_{i+1}^j + u_{i-1}^j) + k f_i^j, \quad i = 1:m-1, j > 0. \quad \text{Equação (17)}$$

As duas condições de contorno entram na primeira e na última equações, isto é, quando $i = 1$ e $i = m-1$.

Como a solução é conhecida no tempo inicial, tomamos $j = 0$ na Equação (17) calculamos os valores de u_i^1 . Calculados estes valores, para todo i , poderemos passar ao nível de tempo $j = 2$, e assim sucessivamente. Temos então um esquema de evolução na variável temporal no qual a cada nível de tempo a solução é calculada de modo explícito. Na Figura 4, assinalamos os pontos envolvidos em cada passo do processo. Designamos com “x” os pontos

nos quais u é conhecida e usada para calcular as aproximações nos pontos assinalados por “o”.

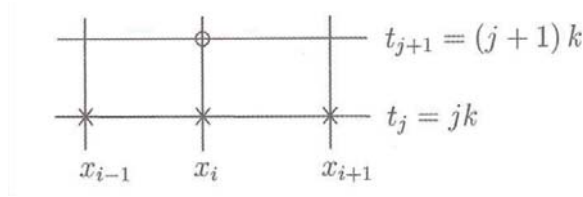


Figura 5 – Esquema para o Método Explícito.

No Algoritmo 1 apresenta-se esquematizado os cálculos do método explícito para a equação do calor Equação (6). No Algoritmo 1, a solução é calculada para $t \leq T$.

Algoritmo 1 – Método explícito para a equação do calor com condição de Dirichlet.

Dados $a(x, t), f(x, t), g_1(t), g_2(t), u^0(x), T, L, k$ e h

1: **Calcule** $N_1 = \frac{T}{k}, N_2 = \frac{L}{h}, \lambda = \frac{k}{h^2}$ e $u_i^0 = u^0(ih)$

2: **Para** $j = 0 : N_1$, **faça**

3: $u_0^j = g_1(jk)$

4: $u_{N_2}^j = g_2(jk)$

5: **Para** $i = 1 : N_2 - 1$, **faça**

6: $u_i^{j+1} = (1 - 2\lambda a_i^j)u_i^j + \lambda a_i^j(u_{i+1}^j + u_{i-1}^j) + k f_i^j$

Pode-se analisar a estabilidade do método explícito através dos autovalores de uma matriz associada à discretização usada. Estudaremos a estabilidade do método explícito para a equação do calor com $a(x, t) = a$, uma constante.

Chamando $\lambda = \frac{ak}{h^2}$ e $u^j = (u_1^j, u_2^j, \dots, u_{m-1}^j)$, o vetor da solução em t_j , podemos verificar que as Equações (17) podem ser agrupadas numa equação matricial,

$$u^{j+1} = Au^j + k f^j, \quad \text{Equação (18)}$$

onde A é a matriz

$$A = \begin{bmatrix} (1-2\lambda) & \lambda & 0 & \dots & \dots & 0 \\ \lambda & (1-2\lambda) & \lambda & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda & (1-2\lambda) & \lambda & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \lambda & (1-2\lambda) \end{bmatrix}.$$

Na análise de estabilidade do método tomemos o caso $f(x, t) = 0$ na Equação (6).

Podemos verificar diretamente que

$$u(x, t) = e^{-\beta at} e^{i\sqrt{\beta}x}$$

com $i = \sqrt{-1}$, é solução analítica da equação do calor, qualquer que seja $\beta > 0$ (neste caso particular, no qual $a(x, t) = a$ e $f(x, t) = 0$). Vemos também que $u \rightarrow 0$ é o comportamento assintótico da solução analítica quanto $t \rightarrow \infty$.

Por outro lado, tomando $f = 0$ na Equação (18), temos

$$u^1 = Au^0, \quad u^2 = AAu^0 = A^2u^0, \quad \dots \quad u^j = A^ju^0, \quad \forall j > 0.$$

Por um resultado clássico da matemática mostra-se que $\lim_{r \rightarrow \infty} A^r = 0$ se e somente se todos os autovalores de A são, em módulo, menores que 1. Por outro lado, pode-se verificar que os autovalores de A são

$$\mu_i = 1 - 4\lambda \left(\sin \frac{i\pi}{2m} \right)^2, \quad i = 1 : m-1$$

onde $(m-1)$ é a dimensão da matriz A .

Juntando estes dois resultados verificamos que $u^j \rightarrow 0$ (quando $j \rightarrow \infty$, isto é, quando $t \rightarrow \infty$), se e somente se a condição de estabilidade $|\mu_i| < 1$, $i = 1:m-1$ for satisfeita.

Usando a expressão de μ_i , a condição de estabilidade pode ser escrita na forma:

$$-1 < 1 - 4\lambda \left(\sin \frac{i\pi}{2m} \right)^2 < 1,$$

ou ainda, pela simplificação desta desigualdade,

$$0 < \lambda \left(\sin \frac{i\pi}{2m} \right)^2 < \frac{1}{2}.$$

Esta desigualdade será respeitada se $0 < \lambda < \frac{1}{2}$, ou ainda, com o $\lambda = \frac{ak}{h^2}$, h e k positivos, se

$$a \frac{k}{h^2} < \frac{1}{2}. \quad \text{Equação (19)}$$

Em resumo a Equação (19) estabelece a relação entre o passo na discretização do tempo, k , e o espaçamento na discretização em x, h , de modo que o esquema numérico associado à discretização seja estável.

Quando a estabilidade de um método depende de uma relação entre os tamanhos dos passos utilizados na discretização das variáveis independentes da equação, dizemos que ele é *condicionalmente estável*. Assim a condição (Equação 19) está nos dizendo que o Método Explícito para a equação do calor é condicionalmente estável. Observe que esta condição pode ser restritiva. Por exemplo, se $a = 5$ e $h = 10^{-2}$, a estabilidade estará garantida se $k < 10^{-5}$.

3.2 Curva de extração supercrítica

O processo de extração de óleo de lático com solvente supercrítico ocorre em regime transiente. Nesse caso, em qualquer posição do leito a concentração de soluto nas fases sólida e supercrítica varia ao longo do tempo até que o equilíbrio seja atingido (FERREIRA, 1996).

O comportamento de um processo de extração é obtido relacionando-se a quantidade de extrato versus o tempo de extração ou versus o consumo de solvente. Com os dados de massa acumulada de extrato versus o tempo de extração podem-se construir gráficos que representem a cinética do processo dos quais podemos extrair informações importantes referentes ao rendimento da extração. Verificam-se, na Figura 6, os períodos característicos de um processo SFE. Nela, três períodos extrativos podem ser distinguidos (MEIRELES, 2003; 2008):

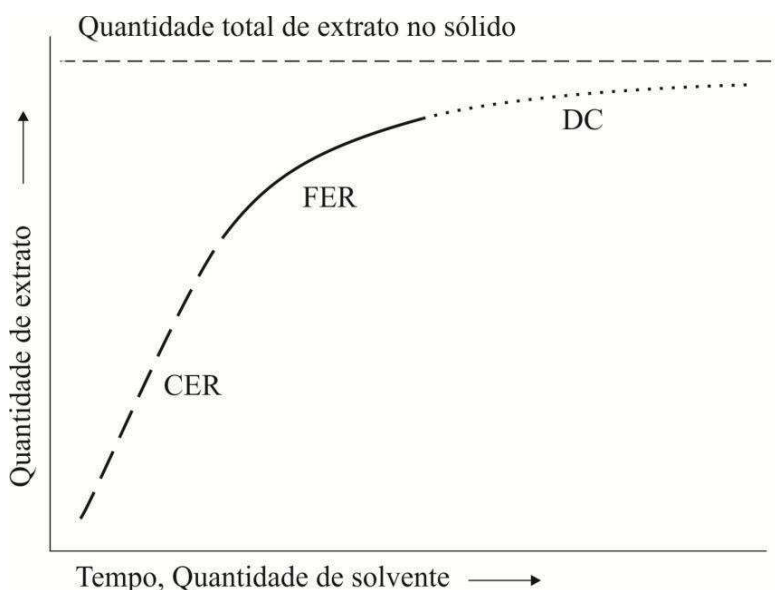


Figura 6 - Curva de extração típica de um processo SFE (adaptado de SOVOVA, 1994).

- 1) Taxa de extração constante (CER) : ocorre a extração do soluto que está na superfície do substrato. O processo de transferência de massa é controlado pela convecção. Nesse período, entre 70 % a 90 % de soluto é extraído;

- 2) Taxa decrescente de extração (FER): a transferência de massa é função tanto da convecção quanto da difusão, visto que a camada de extrato facilmente acessível na superfície vai diminuindo ao longo do tempo. A resistência ao transporte mássico na interface sólido-solvente começa a predominar, acarretando diminuição da inclinação da curva;
- 3) Difusão (DC): caracteriza a difusão do solvente para o interior da matriz vegetal onde está o restante dos compostos extraíveis. Etapa em que se encontra a maior dificuldade de extração e o incremento no rendimento global do processo passa a ser pouco pronunciado ao longo do tempo.

3.3 Modelos para SFE

Modelos aplicados ao processo de extração em leito fixo precisam adotar algumas considerações para a sua simplificação (LEE *et al.*, 1986; REVERCHON *et al.*, 1993; MADRAS *et al.*, 1994; FERREIRA, 1996):

- a) as propriedades do sistema, como pressão, temperatura e vazão de solvente são constantes durante o período de extração;
- b) o leito fixo é formado por partículas esféricas de tamanhos similares, sendo que o soluto é uniformemente distribuído;
- c) o perfil de velocidade do solvente é completamente desenvolvido;
- d) os gradientes de concentração radial são desprezados: modelo unidimensional de transferência de massa (direção axial).

3.3.1 Modelo de Sovová

No modelo de Sovova (1994) o perfil de concentração do soluto na fase fluida é dividido em três etapas, relacionadas à Figura 1:

- i) a primeira etapa considera que a fração mássica de soluto de fácil acesso (x_p) disponível na superfície das partículas sólidas vai se esgotando ao longo do leito;
- ii) a segunda etapa consiste na retirada da fração mássica de soluto de difícil acesso (x_k) presente no interior das partículas do sólido;
- iii) esta etapa representa o processo difusional de transferência de massa para a retirada do restante de material extraível no interior das partículas;

Os balanços mássicos para um elemento de volume de um leito fixo extrativo são:

$$-\rho_s \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \frac{\partial x}{\partial t} = J(x, y) \quad \text{Equação (20)}$$

$$\rho \cdot \varepsilon \cdot \frac{\partial y}{\partial t} + \rho \cdot U \cdot \frac{\partial y}{\partial h} = J(x, y) \quad \text{Equação (21)}$$

A Equação (20) representa o balanço na fase sólida e a Equação (21) o balanço na fase fluida. O primeiro termo do membro da esquerda da Equação (21) pode ser negligenciado, considerando-se que o acúmulo na fase fluida não influencia significativamente no processo quando comparado à convecção.

As condições de contorno são:

$$x(h, t = 0) = x_0 \quad \text{Equação (22)}$$

$$y(h = 0, t) = 0 \quad \text{Equação (23)}$$

Onde o termo $J(x, y)$ relativo à transferência de massa interfacial é:

$$J(x, y) = k_{ya} \cdot \rho \cdot (y_r - y) \text{ para } x > x_k \quad \text{Equação (24)}$$

$$J(x, y) = k_{xa} \cdot \rho_s \cdot x \cdot \left(1 - \frac{y}{y_r}\right) \text{ para } x \leq x_k \quad \text{Equação (25)}$$

A curva de extração é determinada por:

$$m(h, t) = Q_{CO_2} \cdot \int_0^t y(h, t) dt \quad \text{Equação (26)}$$

A resolução analítica das Equações (20) e (21) pode ser obtida inicialmente adimensionalizando-se as variáveis.

$$Y = 1 - \frac{y}{y_r} ; \quad r = \frac{x}{x_k} ; \quad z = \frac{k_{ya}}{U} \cdot h \quad \text{Equação (27)}$$

4 MATERIAL E MÉTODOS

Foi utilizado o método de diferenças finitas explícitas para modelar curvas de extrações globais utilizando o modelo de Sovová (1994). Para o presente estudo utilizou-se o software MatLab na implementação do método matemático.

Para a modelagem usando-se o modelo de Sovová (1994) os seguintes parâmetros foram inseridos: ε , X_0 , ρ_s , ρ , Q_{CO_2} , H_b , d_b , F , M_{cer} , t_{cer} e y_r , conforme Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros do processo SFE do óleo de cravo-da-índia (MARTÍNEZ, 2005)

Parâmetro		Exp 1	Exp 2	Exp 3
ε	(-)	$0,496 \pm 0,009$	$0,496 \pm 0,002$	$0,523 \pm 0,003$
ε_p	(-)	0,54	0,54	0,54
X_0	(-)*	$0,1353 \pm 0,0004$	$0,1353 \pm 0,0004$	$0,1710 \pm 0,0004$
ρ_s	(kg/m ³)	1290	1290	1290
ρ	(kg/m ³)	629	629	629
Q_{CO_2}	(kg/s)	$0,91 \pm 0,03$	$6,22 \pm 0,03$	$18,42 \pm 0,03$
H_b	(m)	$0,0195 \pm 0,0001$	$0,1200 \pm 0,0001$	$0,0570 \pm 0,0001$
d_b	(m)	$0,0200 \pm 0,0001$	$0,0545 \pm 0,0001$	$0,0545 \pm 0,0001$
F	(kg)	$0,00398 \pm 0,00001$	$0,01896 \pm 0,00001$	$0,08174 \pm 0,00001$
M_{CER}	(kg/s)	$0,3 \pm 0,0$	$4,2 \pm 0,0$	$5,9 \pm 0,0$
y_r	(-)	0,23		
H_b/d_b	(-)	$0,98 \pm 0,01$	$2,20 \pm 0,01$	$1,05 \pm 0,00$
F/Q_{CO_2}	(s)	$437,4 \pm 14,8$	$2925,4 \pm 13,5$	$443,8 \pm 0,7$
t_{res}	(s)	211 ± 18	1405 ± 26	225 ± 8
V	(m ³)	$4,58 \pm 0,55$	$4,24 \pm 0,11$	$12,5 \pm 0,2$
t_{cer}	(s)	991	1766	1033
y_{cer}	(-)	$0,0327 \pm 0,0011$	$0,0676 \pm 0,0003$	$0,0326 \pm 0,0000$

* - kg de extrato/kg de sólidos.

4.1 Discretização do modelo de Sovová (1994)

O método das diferenças finitas pode ser utilizado para resolver problemas de valor de contorno ou valor inicial, envolvendo equações diferenciais ordinárias ou parciais. O objetivo desse método é transformar um problema composto por equações diferenciais em um problema formado de equações algébricas.

O modelo de Sovová é composto de duas equações, uma para a fase sólida e outra para a fase fluida, que são:

$$-\rho_s (1-\varepsilon) \frac{\partial x}{\partial t} = J(x, y) \quad \text{Equação (28)}$$

$$\rho U \frac{\partial y}{\partial h} = J(x, y) \quad \text{Equação (29)}$$

A Equação (28) se refere à fase sólida da matriz vegetal a ser extraída e a Equação (29) refere-se à fase líquida (solvente), pelas equações diferenciais ordinárias (EDO's)¹ podemos observar que a equação da fase sólida depende do tempo e da fase líquida depende da posição no extrator. Agora veremos os valores que $J(x, y)$ pode assumir, e esclareceremos que essas duas equações estão acopladas a partir de uma certa quantidade de soluto remanescente na matriz.

$$\begin{cases} J(x, y) = k_f a_0 \rho (y_r - y) & \forall J(x > x_k, y) \\ J(x, y) = k_s a_0 \rho_s x \left(-\frac{y}{y_r} \right) & \forall J(x \leq x_k, y) \end{cases} \quad \text{Equação (30)}$$

Pela inequação apresentada como Equação (30) podemos constatar que quando $x \leq x_r$ a Equação 29 (Fase fluida) começa a depender dos valores da Equação 28 (Fase sólida), assim

¹ Inicialmente são EDO's mas a partir de uma certa concentração de x se tornam EDP's, pois uma equação será função tanto de tempo quanto de posição

a partir desse ponto a equação que descreve a fase fluida começa a ser dependente tanto da posição no extrator quanto do tempo, caracterizando assim uma equação diferencial parcial (EDP).

A discretização das Equações (28) e (29) foram feitas da seguinte forma, para a **fase sólida**:

$$-\rho_s (1-\varepsilon) \frac{\partial x}{\partial t} = J(x, y) \quad \text{Equação (28)}$$

Discretizando a derivada $\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)$ pelo método de diferenças finitas tem-se:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{x_{j+1} - x_j}{\Delta t} \quad \text{Equação (31)}$$

Manipulando a Equação (28) para isolarmos $\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)$ obtemos:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = -\frac{1}{\rho_s (1-\varepsilon)} J(x, y) \quad \text{Equação (32)}$$

Igualando a Equação (31) e (32) tem-se a seguinte equação:

$$\begin{aligned} \frac{x_{j+1} - x_j}{\Delta t} &= -\frac{1}{\rho_s (1-\varepsilon)} J(x, y) \\ x_{j+1} &= \left[-\frac{\Delta t}{\rho_s (1-\varepsilon)} J(x, y) \right] + x_j \end{aligned} \quad \text{Equação (33)}$$

Para a equação que descreve a **fase fluida** a discretização foi executada da seguinte forma:

$$\rho U \frac{\partial y}{\partial h} = J(x, y) \quad \text{Equação (29)}$$

Discretizando a derivada $\left(\frac{\partial y}{\partial h}\right)$ pelo método de diferenças finitas tem-se:

$$\frac{\partial y}{\partial h} = \frac{y_{i+1} - y_i}{\Delta h} \quad \text{Equação (34)}$$

Manipulando a Equação (29) para isolarmos $\left(\frac{\partial y}{\partial h}\right)$ obtemos:

$$\frac{\partial y}{\partial h} = \frac{1}{\rho U} J(x, y) \quad \text{Equação (35)}$$

Igualando a Equação (34) e (35) tem-se a seguinte equação:

$$\frac{y_{i+1} - y_i}{\Delta h} = \frac{1}{\rho U} J(x, y)$$

$$y_{i+1} = \left[\frac{\Delta h}{\rho U} J(x, y) \right] + y_i \quad \text{Equação (36)}$$

De posse das equações (33) e (36) foi implementado o Algoritmo 2 no MatLab para a resolução dessas equações.

Algoritmo 2 – Resolução numérica do modelo de Sovová (1994)

```
% trabalho.m - Resolução numérica da equação de Sovova (1994) SFE
%
%=====
% Para a resolução da equação utilizou-se o Método Explícito e          %
% resolveu a equação para a fase fluida e sólida, quando o valor de    % x > xk
% e valor de x <= xk.
%=====
%
%-----

clear all; close all; clc;

%-----
```

```
% Simulação com parâmetros disponíveis na tese de Martínez (2005) - Exp 08
```

```
kya = 7.3e-4;           % coef. transferência de massa fase fluida (s^-1)
U = 12.5e-5;           % velocidade superficial do solvente(m/s)
yr = 0.23;             % solubilidade (-)
dh = 1e-3;             % passo na posição (m)
H = 0.0570;           % altura do extrator (m)
nh =fix(H/dh)+1;       % número de passos na posição
ro = 629;              % densidade do solvente (kg/m^3)
```

```
% Definição das constantes que faltam para o modelo da fase sólida
```

```
E = 0.523;            % porosidade (-)
ros = 1290;            % densidade da fase sólida (kg/m^3)
tcer = 1033;           % tempo de taxa de extração constante (s)
tt = 80*60;            % tempo total de extração
dt = 10;               % delta t em segundos
nt =fix(tt/dt)+1;      % número de passos no tempo
kxa = 1.8e-5;          % coef. transferência de massa fase sólida (s^-1)
```

```
%-----
```

```
% Como encontrar xk de acordo com Sovová (1994):
```

```
%  $t_{cer} = (m_{si} \cdot x_p) / (y_r \cdot Z \cdot Q_{co2})$ ;  $Z = (m_{si} \cdot k_{ya} \cdot r_o) / (Q_{co2} \cdot (1-E) \cdot r_o)$ ;
```

```
% Substituindo Z em tcer:
```

```
%  $t_{cer} = (m_{si} \cdot x_p) / [(y_r \cdot m_{si} \cdot k_{ya} \cdot r_o \cdot Q_{co2}) / (Q_{co2} \cdot (1-E) \cdot r_o)]$ ;
```

```
% Rearranjando:
```

```
%  $t_{cer} = (x_p \cdot (1-E) \cdot r_o) / (y_r \cdot k_{ya} \cdot r_o)$ ;
```

```
% Sabendo que:  $x_p = x - x_k$ ;  $x = 1$ ;
```

```
%  $t_{cer} = [(1-x_k) \cdot (1-E) \cdot r_o] / (y_r \cdot k_{ya} \cdot r_o)$ ;
```

```
% Portanto:
```

```
%  $x_k = 1 - (t_{cer} \cdot y_r \cdot k_{ya} \cdot r_o) / ((1-E) \cdot r_o)$ 
```

```
% -----
```

```
xk = 1-(tcer*yr*kya*ro)/((1-E)*ros); % fórmula de xk em função de tcer
```

```
% -----Posição no extrator-----
```

```
h = 0:dh:H;           % passo na posição em metros (altura do extrator)
```

```
% -----Tempo-----
```

```
t = 0:dt:tt;           % passo no tempo em segundos
```

```

% -----
for i=1:nh                                % condição inicial
x(i,1)=1;
end;

for j=1:nt                                % condição de contorno
y(1,j)=0;
end;
% -----

for j=1:nt
for i=1:nh
h(i)=(i-1)*dh;
if x(i,j)>xk
J(i,j)= kya*ro*(yr-y(i,j));
else % x(i,j)<=xk
J(i,j)= kxa*ros*x(i,j)*(1-(y(i,j)/yr));
end
y(i+1,j)=((dh/(ro*U))*J(i,j))+y(i,j);
x(i,j+1)=(-dt/(ros*(1-E))*J(i,j))+x(i,j);
end;
end;

% -----
y=y(1:i,1:j);                            % só para ficar com os mesmas dimensões, pois
                                           % como y tem i+1 fica com uma linha a mais

x=x(1:i,1:j);                            % só para ficar com os mesmas dimensões, pois
                                           % como x tem j+1 fica com uma coluna a mais
% -----

% Construção de tabelas com a primeira linha sendo os valores do tempo e a
primeira coluna valores no espaço (h)

tabx = vertcat(t,x);                      % para x
h2 = horzcat(0,h);
h2=h2';
tabx = horzcat(h2,tabx);
t2=t';
taby = vertcat(t,y);                     % para y
taby = horzcat(h2,taby);

```

```

Qco2 = 18.42e-5; % vazão de CO2 (kg/s)
Z = y(nh,:);
tminuto= t/60;

A = cumtrapz(t,Z) ; % fórmula do trapézio acumulativa
m = Qco2*A; % massa de extrato na fase fluida (kg)
mali = 0.08174; % massa alimentação (kg)
rendGl = 0.1353; % rendimento global (-)

rend=m/(mali*rendGl); % rendimento

% Visualização gráfica da simulação
figure(1) % Gráfico do rendimento x tempo

plot(tminuto,rend)
title('Solução numérica - Extrator de 5 mL');
xlabel('tempo (min)');
ylabel('Rendimento');
%-----

```

De posse do Algoritmo 2 avaliou-se a sensibilidade do modelo as variações dos parâmetros: k_{xa} , k_{ya} , U e ε . A variação foi feita em cada parâmetro de forma independente, sendo todos os demais parâmetros mantidos constantes.

Analizou-se também a variação no tamanho do passo em relação a variável resposta (Rendimento), para essa análise foram mantidos constantes todos os demais parâmetros.

5 RESULTADO E DISCUSSÃO

Avaliaram-se os três experimentos conforme dados mostrados na Tabela 1, com o intuito de determinarmos para quais condições houve o melhor ajuste. As informações necessárias para escolha de qual experimento utilizar com o padrão são apresentados nas Figuras de 7 a 9.

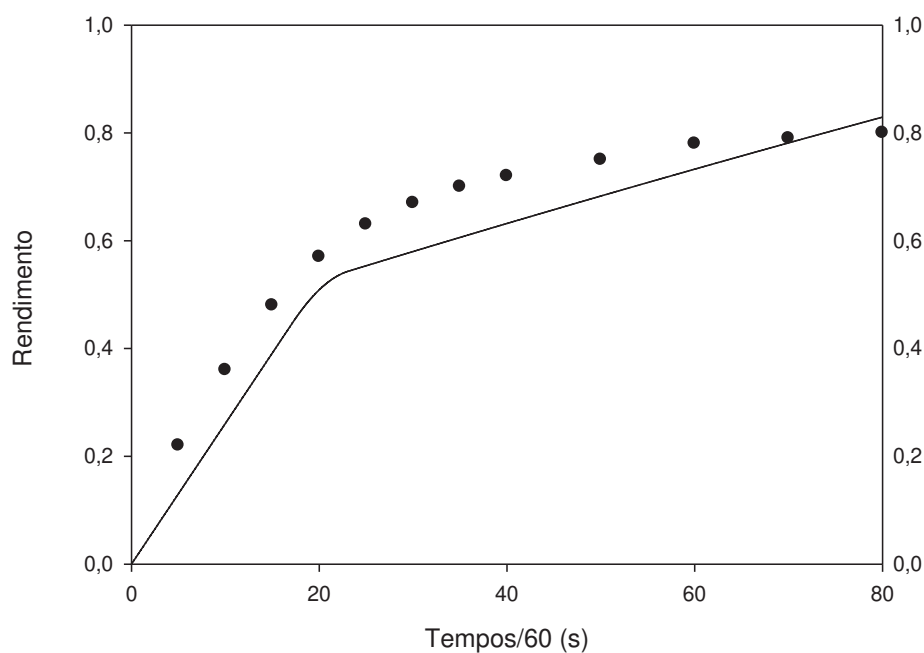


Figura 7 - Curvas de SFE de óleo de cravo -da-índia a 100 bar, 35 °C em coluna de 300 m L. Exp. 2: • experimentais;— ajustado pelo modelo de Sovová (1994).

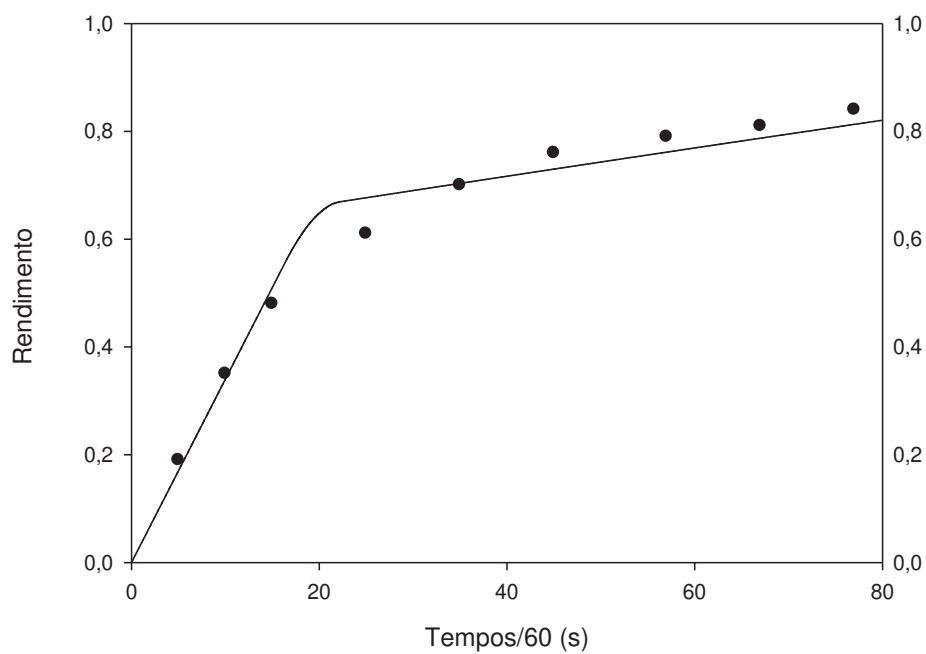


Figura 8 - Curvas de S FE de óleo de cravo-da-índia a 100 bar, 35 °C em coluna de 5 m L.
Exp. 1: • experimentais;— ajustado pelo modelo de Sovová (1994).

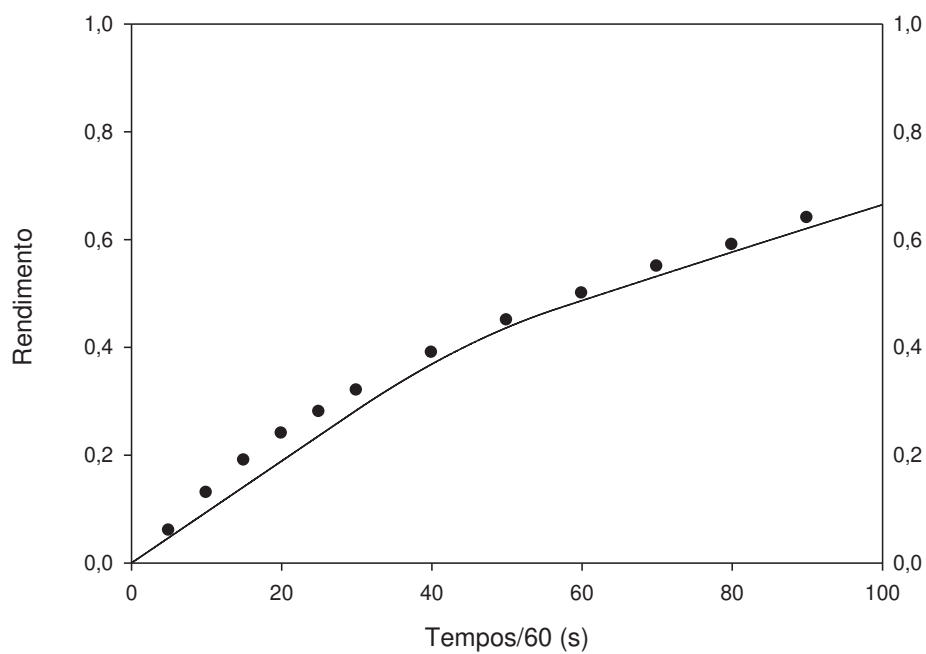


Figura 9 - Curvas de SFE de óleo de cravo -da-índia a 100 bar, 35 °C em coluna de 300 mL.
Exp. 3: • experimentais;— ajustado pelo modelo de Sovová (1994).

Tabela 2 – Rendimento calculado e experimental (normalizados) com seus respectivos desvios padrão

	t (min)	Calc.	Exp.	Desvio Padrão
Experimento 08	05	0,13	0,22	0,06
	10	0,26	0,36	0,07
	15	0,39	0,48	0,06
	20	0,51	0,57	0,04
	25	0,55	0,63	0,05
	30	0,58	0,67	0,06
	35	0,61	0,70	0,07
	40	0,63	0,72	0,06
	50	0,68	0,75	0,05
	60	0,73	0,78	0,03
	70	0,78	0,79	0,01
	80	0,83	0,80	0,02
Experimento 02	05	0,17	0,19	0,01
	10	0,34	0,35	0,01
	15	0,51	0,48	0,02
	25	0,68	0,61	0,05
	35	0,70	0,70	0,00
	45	0,73	0,76	0,02
	57	0,76	0,79	0,02
	67	0,79	0,81	0,02
	77	0,81	0,84	0,02
	87	0,84	0,86	0,02
	97	0,86	0,87	0,00
Experimento 03	05	0,05	0,06	0,01
	10	0,09	0,13	0,03
	15	0,14	0,19	0,03
	20	0,19	0,24	0,04
	25	0,24	0,28	0,03
	30	0,28	0,32	0,03
	40	0,37	0,39	0,01
	50	0,44	0,45	0,01
	60	0,49	0,50	0,01
	70	0,53	0,55	0,01
	80	0,58	0,59	0,01
	90	0,62	0,64	0,01

Pelos dados apresentados na Tabela 2 observa-se que os melhores ajustes são referentes ao experimento 1, mas como esse experimento foi conduzido num extrator de 5 mL, optou-se por escolher o experimento 3 como padrão para avaliar a sensibilidade as variações de Δh e Δt .

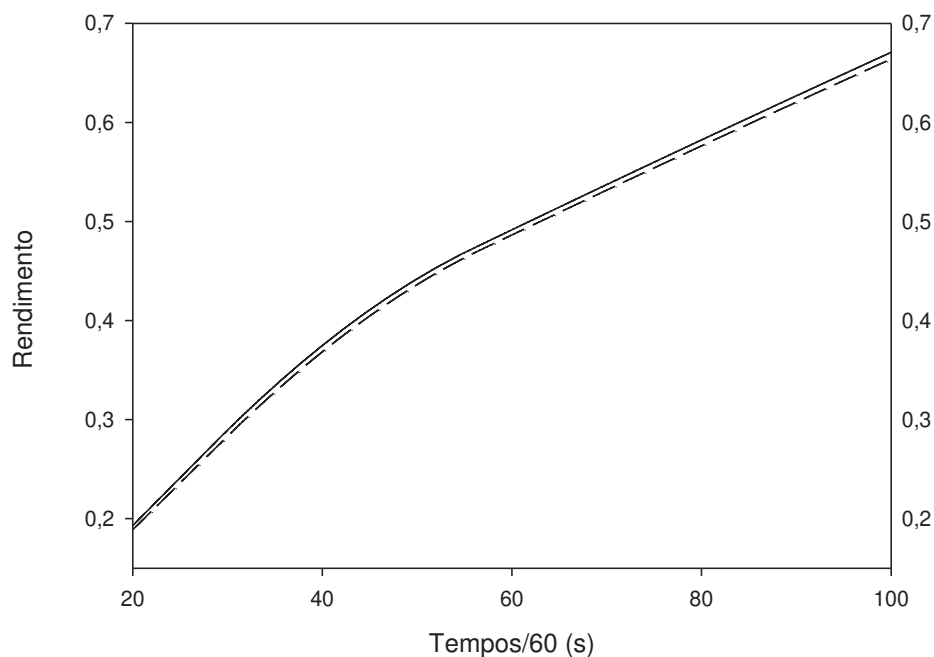


Figura 10 - Curvas de SFE de óleo de cravo-da-índia a 100 bar, 35 °C em coluna de 300 mL. Exp. 3: - - - tamanho do passo na posição 1×10^{-4} m; — tamanho do passo na posição 1×10^{-2} m.

Na Figura 10 é possível verificar que a variação do Δh (passo na posição) teve pouca influência no rendimento, ou seja, o rendimento foi pouco sensível à variação de Δh , desta forma optou-se por fixar um $\Delta h = 10^{-3}$ m para avaliar a sensibilidade do rendimento ao Δt (passo no tempo).

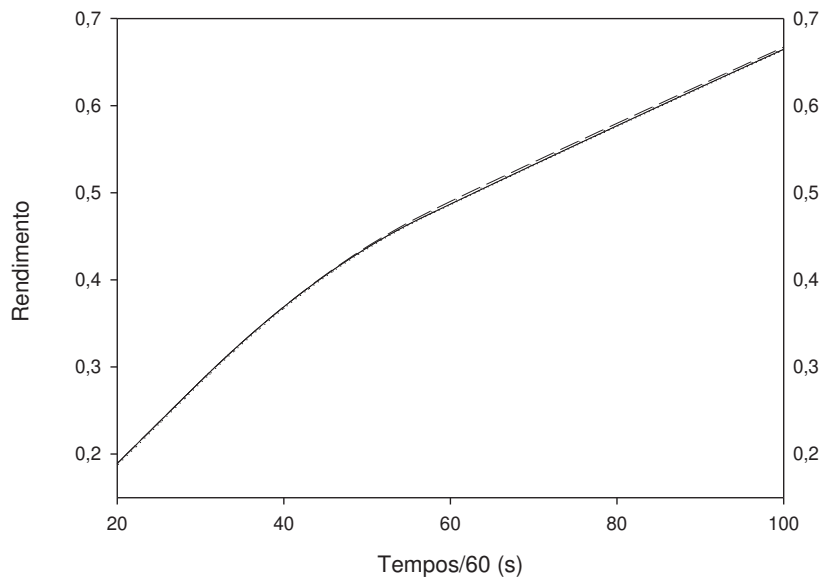
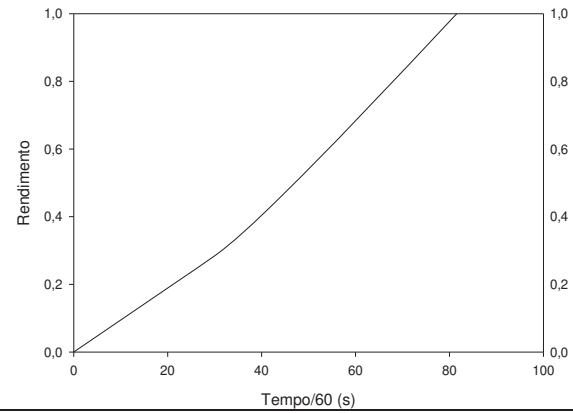


Figura 11 - Curvas de SFE de óleo de cravo-da-índia a 100 bar, 35 °C em coluna de 300 mL. Exp. 3: --- tamanho do passo no tempo 10 s; — tamanho do passo no tempo 100 s; tamanho do passo no tempo 300 s; -.-.- tamanho do passo no tempo 600 s.

Na Figura 11 é possível observar que o rendimento mostrou-se pouco sensível a variação do Δt , assim sendo para variar os demais parâmetros fixou-se o seu valor em $\Delta t = 100$ s. As variações dos demais parâmetros foram feitas considerando três valores, um abaixo do obtido experimentalmente (Tabela 1), o valor experimental e um acima do experimental. Após a análise de sensibilidade de um referido parâmetro o valor experimental do mesmo foi fixado para a análise de sensibilidade dos demais parâmetros.

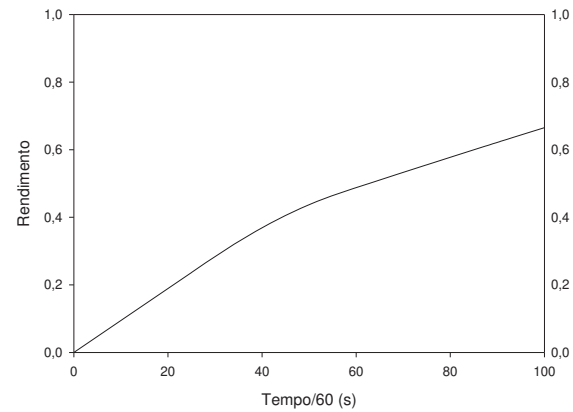
Tabela 3 – Avaliação da sensibilidade do rendimento com a variação do k_{xa}

$$1,4 \times 10^{-4}$$

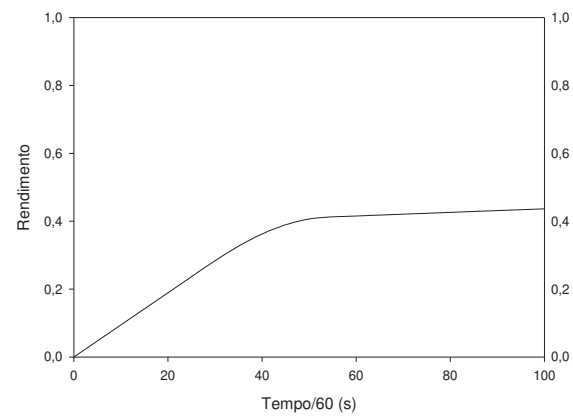


$$1,4 \times 10^{-5}$$

Valor experimental

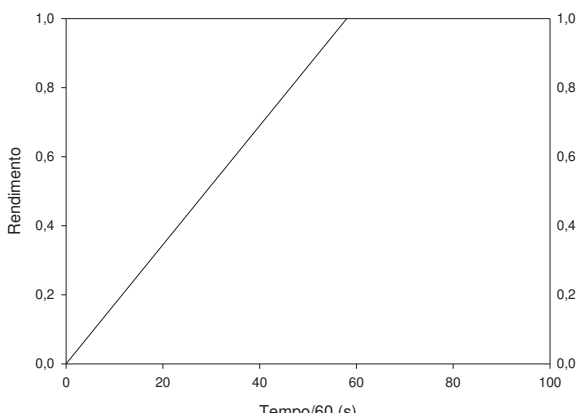
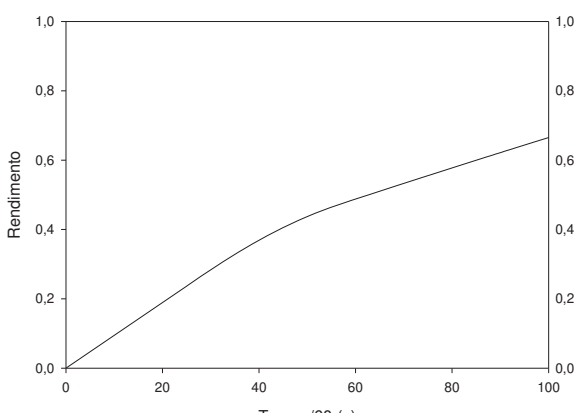
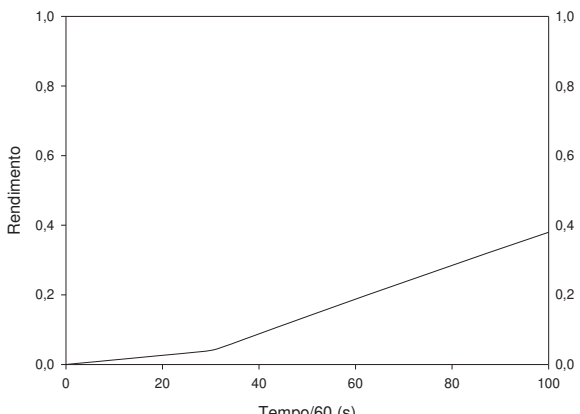


$$1,4 \times 10^{-6}$$



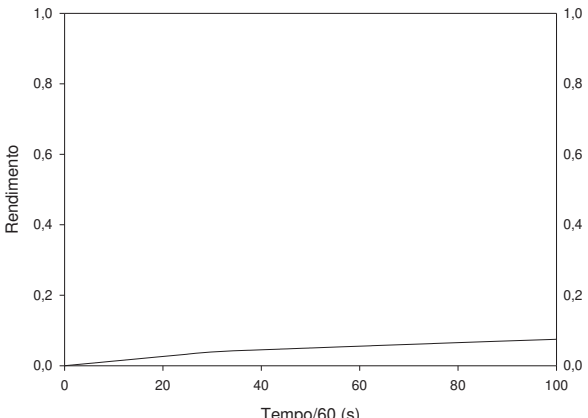
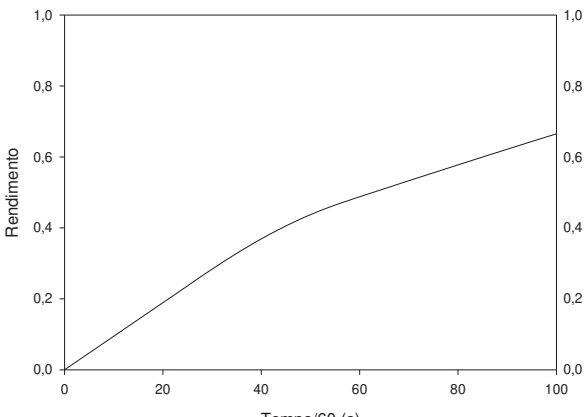
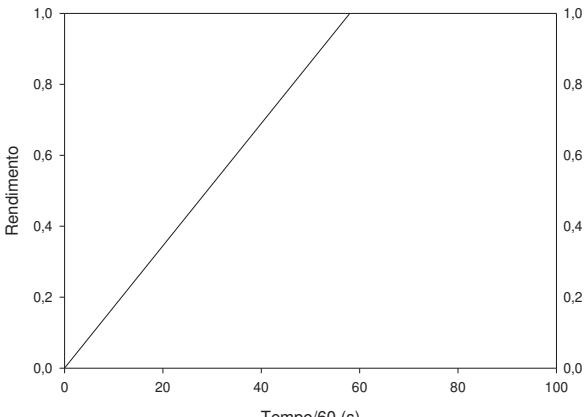
Como pode ser constatado na Tabela 3 o rendimento apresentou sensibilidade à variação do k_{xa} , o que requer um cuidado ao estimar esse parâmetro experimentalmente. Ao subestimar o valor de k_{xa} o rendimento é também subestimado e ao superestimar o k_{xa} o rendimento acaba por ser também superestimado.

Tabela 4 – Avaliação da sensibilidade do rendimento com a variação do k_{ya}

$2,8 \times 10^{-3}$	
$2,8 \times 10^{-4}$ (Valor experimental)	
$2,8 \times 10^{-5}$	

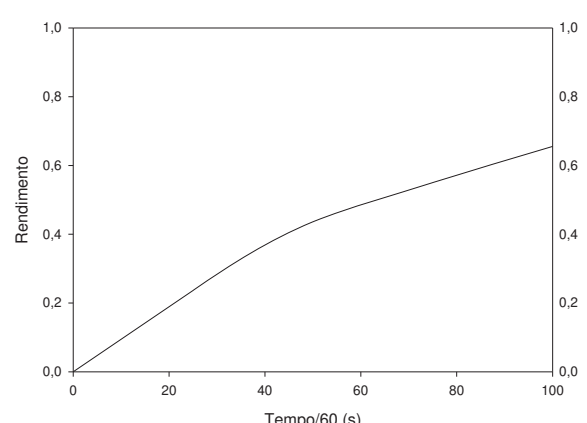
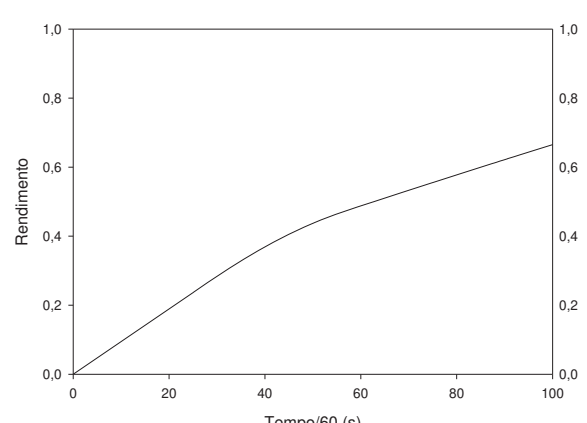
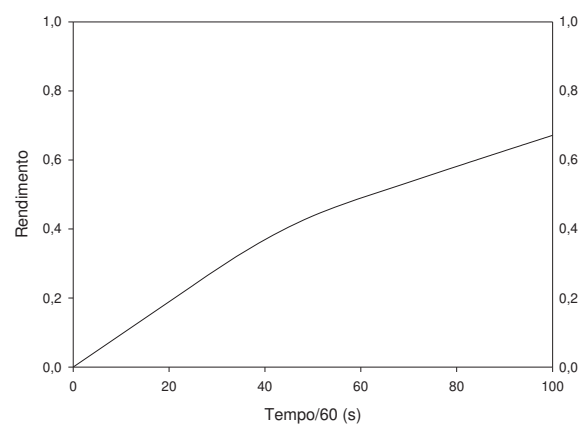
Assim como o k_{xa} o k_{ya} ao ser variado promoveu alterações significativas nas curvas de rendimento como pode ser constatado pela Tabela 4 . O comportamento foi idêntico ao do k_{xa} , quando o k_{ya} é superestimado o rendimento também é superestimado e ao ser subestimado o rendimento também é subestimado.

Tabela 5 – Avaliação da sensibilidade do rendimento com a variação do U

$4,24 \times 10^{-4}$	
$4,24 \times 10^{-5}$ (Valor experimental)	
$4,24 \times 10^{-6}$	

O rendimento foi mais sensível às variações de U do que de k_{xa} e k_{ya} , isso pode ser constatado pela mudança brusca na inclinação das retas tangentes a curva quando comparado com os dois parâmetros citados, mas diferentemente dos demais parâmetros analisados ao superestimar o U o rendimento é superestimado e vice-versa.

Tabela 6 – Avaliação da sensibilidade do rendimento com a variação do ε

0,6	
0,496 (Valor experimental)	
0,4	

O rendimento se mostrou pouco sensível a variação do ε conforme pode ser constatado pelos gráficos apresentados na Tabela 6.

6 CONCLUSÃO

O modelo de Sovová (1994) discretizado utilizando o método de diferenças finitas explícito não apresentou sensibilidade para a variação de passo na posição (Δh) nem para a variação de passo no tempo (Δt). Mas, se mostrou sensível a variação do U , k_{xa} e k_{ya} sendo o parâmetro U o que apresentou maior interferência no valor do rendimento, mas como os três parâmetros estão interligados essa análise nos leva a conclusão do quanto cautelosa deve ser análise experimental para obter os valores de U , k_{xa} e k_{ya} pois estes exercerão grande influência na curva de rendimento utilizando o modelo de Sovová (1994). E finalmente as variações no ε não promoveram alterações consideráveis na curva de rendimento.

Assim sendo, o método de Sovová (1994) pode ser utilizado para ajuste de curvas de extração supercrítica com um considerável grau de confiança, conforme pode ser constatado pela Tabela (2), desde que respeitadas suas limitações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FERREIRA, S. R. S. **Cinética de transferência de massa na extração supercrítica de óleo essencial de pimenta-do-reino**. 1996. 219 f. (Doutorado em Engenharia de Alimentos). DEA/FEA, UNICAMP, Campinas, SP.

LEE, A. K. K. et al. Modeling of supercritical carbon-dioxide extraction of canola oilseed in fixed-bes. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 63, n. 7, p. 921-925, Jul 1986.

MADRAS, G. et al. Modeling of supercritical extraction of organics from solid matrices. **Aiche Journal**, v. 40, n. 5, p. 777-785, May 1994.

MARTÍNEZ, J. **Extração de óleos voláteis e outros compostos com CO₂ supercrítico: desenvolvimento de uma metodologia de aumento de escala a partir da modelagem matemática do processo e avaliação dos extratos obtidos**. 2005. 172 f. (Doutorado em Engenharia de Alimentos). DEA/FEA, UNICAMP, Campinas, SP.

MEIRELES, M. A. A. Supercritical extraction from solid: process design data (2001-2003). **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, v. 7, n. 4-5, p. 321-330, Aug-Oct 2003.

MEIRELES, M. A. A. Extraction of bioactive compounds from Latin American plants. In: MARTINEZ, J. (Ed.). **Supercritical fluid extraction of nutraceuticals and bioactive compounds**. Boca Raton: CRC Press – Taylor & Francis Group, 2008. p.243-274.

REVERCHON, E.; DONSI, G.; OSSEO, L. S. Modeling of supercritical-fluid extraction from herbaceous matrices. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 32, n. 11, p. 2721-2726, Nov 1993.

SOVOVA, H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂: modeling of extraction curves. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 3, p. 409-414, Feb 1994.

APÊNDICE C –

DIAGRAMA DE FLUXO DA UNIDADE SFE-2×1L

Um diagrama de fluxo da unidade de extração supercrítica denominada SFE-2×1L é apresentado nesse apêndice para um melhor entendimento de como estava a configuração da unidade no momento da execução dos trabalhos apresentados nessa tese.

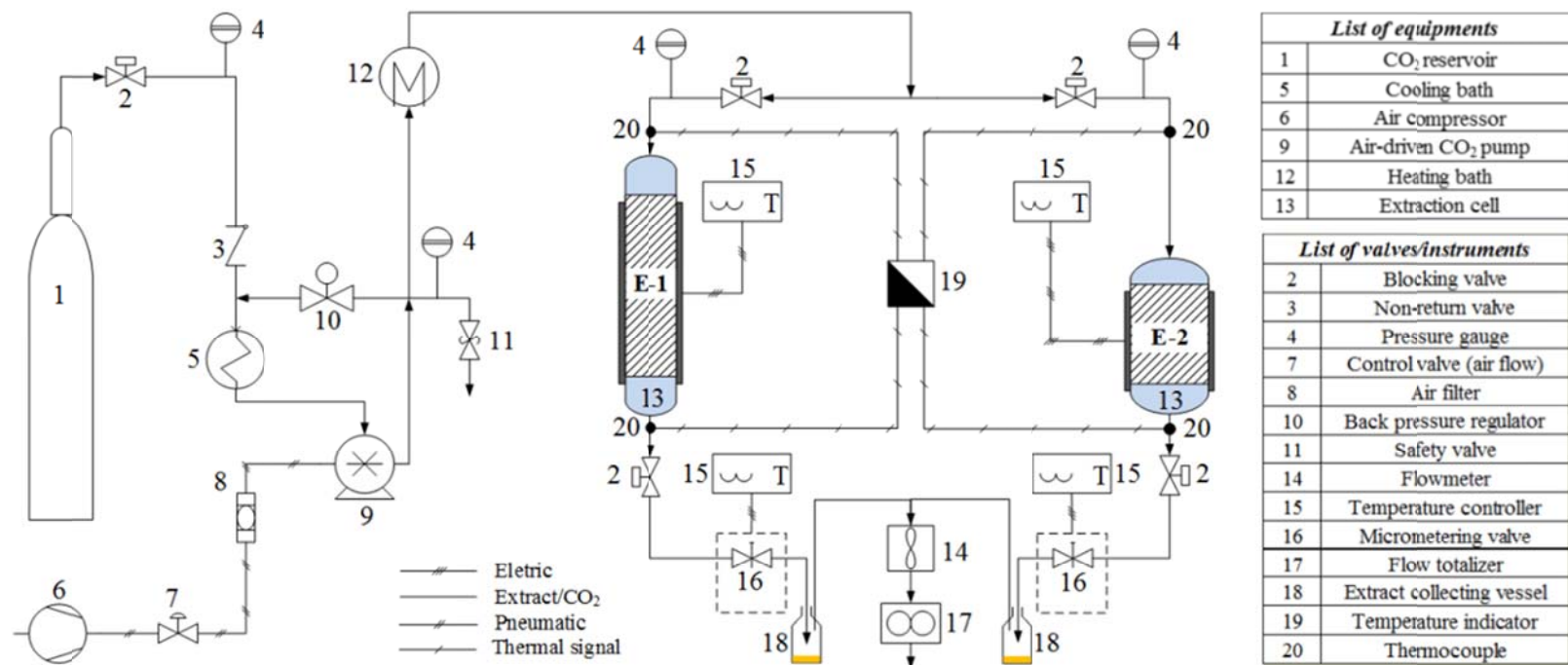


Figura C.1 – Diagrama de fluxo da unidade de extração SFE 2×1L.

APÊNDICE D –

CARACTERIZAÇÃO DO CRAVO DA ÍNDIA

A caracterização do cravo da índia foi necessária uma vez que essa matéria-prima foi utilizada para o estudo da homogeneidade da temperatura nos dois extratores de diferentes relações H_b/D_b e posteriormente o cravo também foi utilizado para a validação do modo pseudocontínuo.

Os dados relativos ao cravo utilizado na etapa de investigação da temperatura nos extratores são apresentados na Tabela D.1 .

Tabela D.1 : Dados do peneiramento referentes ao cravo

Data			22/06/2012		
Massa alimentada (g)	25,00	Tempo (min)	15	Vel. (vib/tempo)	10
Peneira - mesh	Abertura (mm)	Massa peneira (g)	Massa peneira + MP (g)	Massa retida (g)	Retido (%)
Fundo	0,00	195,56	195,58	0,02	0,08
1 - 80	0,18	314,90	315,15	0,25	1,00
2 - 48	0,30	330,12	332,32	2,20	8,82
3 - 32	0,50	343,90	345,50	1,60	6,42
4 - 24	0,71	368,26	375,45	7,19	28,84
5 - 16	1,00	394,45	408,09	13,64	54,71
6 - 8	2,38	482,35	482,38	0,03	0,12

Massa alimentada (g)	25,00	Tempo (min)	15	Vel. (vib/tempo)	10
Peneira - mesh	Abertura (mm)	Massa peneira (g)	Massa peneira + MP (g)	Massa retida (g)	Retido (%)
Fundo	0,00	195,58	195,59	0,01	0,04
1 - 80	0,18	314,92	315,51	0,59	2,37
2 - 48	0,30	330,12	333,48	3,36	13,48
3 - 32	0,50	343,90	346,52	2,62	10,51
4 - 24	0,71	368,24	374,61	6,37	25,55
5 - 16	1,00	394,50	406,31	11,81	47,37
6 - 8	2,38	482,40	482,41	0,01	0,04

Massa alimentada (g)	25,00	Tempo (min)	15	Vel. (vib/tempo)	10
Peneira - mesh	Abertura (mm)	Massa peneira (g)	Massa peneira + MP (g)	Massa retida (g)	Retido (%)
Fundo	0,00	195,60	195,61	0,01	0,04
1 - 80	0,18	314,92	315,39	0,47	1,89
2 - 48	0,30	330,12	333,43	3,31	13,28
3 - 32	0,50	343,88	346,43	2,55	10,23
4 - 24	0,71	368,23	375,24	7,01	28,12
5 - 16	1,00	394,48	405,87	11,39	45,69
6 - 8	2,38	482,39	482,39	0,00	0,00

O diâmetro médio das partículas foi feito utilizando a equação (eq. D1)

$$d_{mp} = Exp \left[\frac{\sum_{i=1}^n (w_i \cdot \log(d_i \cdot d_{i+1})^{0,5})}{\sum_{i=1}^n w_i} \right]$$

Eq. D1

D_{mp} (mm)	$\sum w_i$	$(d_i \times d_{i+1})^{0,5}$	$\log (d_i \times d_{i+1})^{0,5}$	w_i	$(w_i \times \log (d_i \times d_{i+1})^{0,5})$	$\sum (w_i \times \log (d_i \times d_{i+1})^{0,5})$
1,02478	24,88					0,60896
		0,23238	-0,63380	0,25	-0,15845	
		0,38730	-0,41195	2,20	-0,90630	
		0,59582	-0,22489	1,60	-0,35982	
		0,84261	-0,07437	7,19	-0,53473	
		1,54272	0,18829	13,64	2,56825	

D_{mp} (mm)	$\sum w_i$	$(d_i \times d_{i+1})^{0,5}$	$\log (d_i \times d_{i+1})^{0,5}$	w_i	$(w_i \times \log (d_i \times d_{i+1})^{0,5})$	$\sum (w_i \times \log (d_i \times d_{i+1})^{0,5})$
0,97615	24,75					-0,59737
		0,23238	-0,63380	0,59	-0,37394	
		0,38730	-0,41195	3,36	-1,38417	
		0,59582	-0,22489	2,62	-0,58920	
		0,84261	-0,07437	6,37	-0,47374	
		1,54272	0,18829	11,81	2,22369	

D_{mp} (mm)	$\sum w_i$	$(d_i \times d_{i+1})^{0,5}$	$\log (d_i \times d_{i+1})^{0,5}$	w_i	$(w_i \times \log (d_i \times d_{i+1})^{0,5})$	$\sum (w_i \times \log (d_i \times d_{i+1})^{0,5})$
0,97557	24,73					-0,61165
		0,23238	-0,63380	0,47	-0,29789	
		0,38730	-0,41195	3,31	-1,36357	
		0,59582	-0,22489	2,55	-0,57346	
		0,84261	-0,07437	7,01	-0,52134	
		1,54272	0,18829	11,39	2,14461	

O diâmetro médio das partículas do cravo para a fase de investigação da temperatura nos extratores foi de 0,992±0,03 mm.

APÊNDICE E –

HOMOGENEIDADE DA TEMPERATURA NOS EXTRATORES

Sabe-se que devido a diferença de raio nos dois extratores a transferência de calor radial será diferente nos dois extratores, de modo a entender a intensidade dessa diferença e se havia heterogeneidade no aquecimento na superfície dos extratores foi proposto esse experimento, e utilizou-se para isso o resíduo desengordurado de cravo.



Campinas, SP, 30 de novembro de 2012

Planejamento da Medição de Temperatura nos Extratores E-1 e E-2

Objetivo: conhecer o perfil de temperatura cinético nos leitos de extração da unidade SFE-2×1L.

Variável resposta: temperatura (°C).

Fatores e níveis: extrator (níveis: E-1 e E-2); posição nos extratores (níveis: alto, médio e baixo) e temperatura (níveis: 40°C, 50°C e 60°C).

Replicação: uma replicata.

Será utilizado o delineamento experimental completamente aleatorizado e, para evitar viés de seleção, fez-se o sorteio das corridas experimentais (Tabela D.1). Para montagem do experimento e sorteio das corridas utilizou-se o software *Minitab 16*[®].

Essas medições serão feitas a pressão ambiente e o material utilizado para preencher os extratores será o resíduo obtido após extração do óleo de cravo da matriz vegetal.

Tabela E.1: Delineamento proposto para o teste do perfil de temperatura nos extratores

Ordem de sorteio	Ordem de corrida	Extrator	Posição	Temperatura
8	1	E-2	Alta	40
10	2	E-1	Alta	40
1	3	E-1	Alta	40
9	4	E-1	Média	40
14	5	E-2	Média	40
35	6	E-2	Baixa	40
17	7	E-1	Média	40
30	8	E-2	Média	40
23	9	E-2	Baixa	40
19	10	E-2	Alta	40
33	11	E-1	Baixa	40
22	12	E-1	Baixa	40
32	13	E-1	Baixa	50
24	14	E-2	Média	50
18	15	E-2	Baixa	50
13	16	E-2	Baixa	50
11	17	E-1	Média	50
34	18	E-2	Média	50
5	19	E-2	Alta	50
4	20	E-1	Média	50
31	21	E-2	Alta	50
16	22	E-1	Alta	50
21	23	E-1	Alta	50
29	24	E-1	Baixa	50
28	25	E-1	Baixa	60
6	26	E-2	Alta	60
25	27	E-2	Média	60
27	28	E-1	Média	60
2	29	E-2	Baixa	60
12	30	E-1	Alta	60
36	31	E-1	Média	60
15	32	E-1	Baixa	60
20	33	E-2	Alta	60
3	34	E-2	Baixa	60
26	35	E-2	Média	60
7	36	E-1	Alta	60

As posições proporcionais de coleta de temperatura em cada extrator estão descritas na Figura E.1. Serão cinco pontos de coleta para cada uma das posições definidas proporcionalmente: alta, média e baixa. Nesse caso, poderá ser conhecido o perfil de temperatura nas três direções: radial, axial e angular. A manta de aquecimento está caracterizada pela semicircunferência em preto.

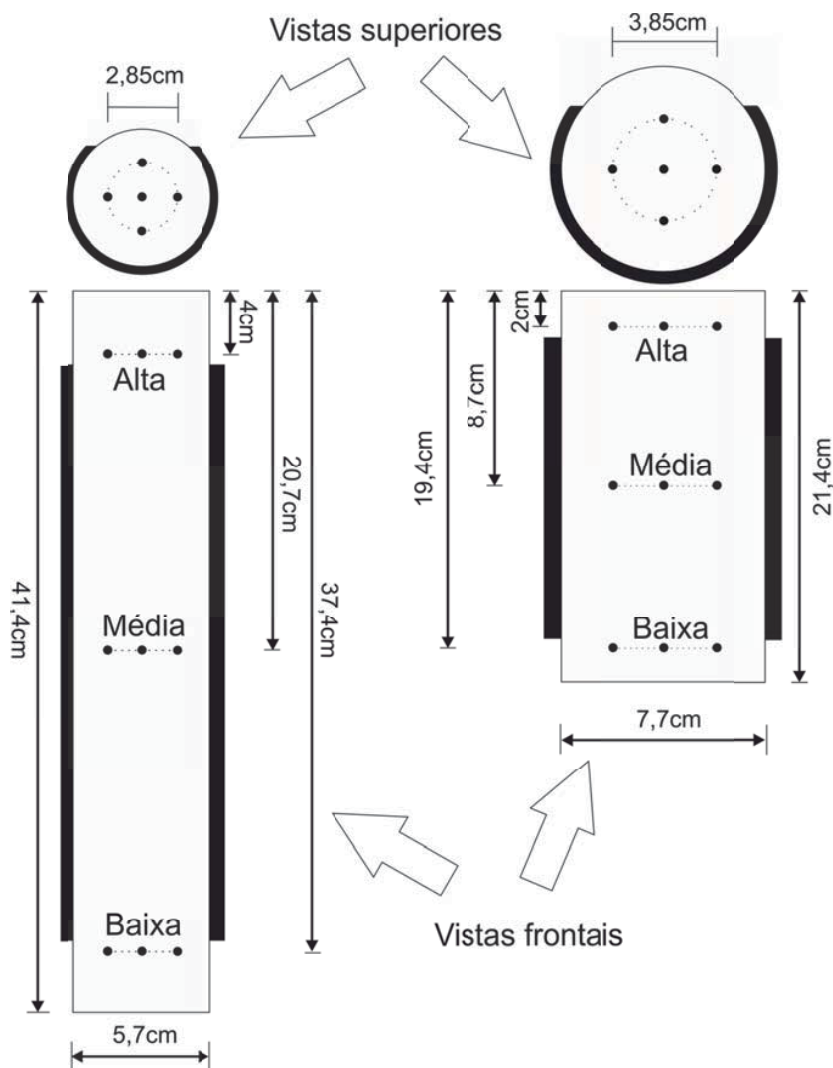


Figura E.1: Representação esquemática dos pontos de coleta de T nos extratores.



A manta de aquecimento superficial será mantida em na temperatura da corrida experimental, a qual será ligada previamente para estabilização de temperatura dos extratores. Após a estabilização da temperatura superficial, o leito de extração será preenchido integralmente com cravo-da-índia. O leito não será preenchido com CO₂ supercrítico devido à impossibilidade de coleta de temperaturas interiores usando-se alta pressão. Assim, o teste será feito em pressão ambiente com ar como fluido de preenchimento. Serão inseridos os termopares nos locais identificados, de acordo com o planejamento experimental (Tabela E.1), e o tempo de coleta será iniciado.

Para a coleta das informações durante as corridas experimentais confeccionou-se um formulário de coleta de dados (anexo I). Nele, serão anotadas as temperaturas durante intervalos de 2 minutos. Os valores de temperatura serão observados no indicador (T4WM-N3NJ5C – Autonics, Campinas-SP) usando-se sensores termopares do tipo J (TCJ – Pyrotec, Campinas-SP).

Com as informações obtidas, será possível criar um perfil de temperatura em cada extrator ao longo do tempo. Tem-se como objetivo conhecer o tempo necessário para que a temperatura no eixo central do leito atinja a temperatura da superfície externa (equilíbrio de temperatura). Como neste teste ocorrerá, basicamente, condução de calor radial através do material poroso, a resistência à transferência de calor tende a ser maior nesta situação do que no meio supercrítico real, onde o solvente auxilia na propagação do calor. Portanto, o tempo necessário para que o eixo central atinja a temperatura desejada neste teste tende a ser maior do que na situação de extração real. Isto significa que o tempo obtido aqui poderá ser utilizado nas extrações posteriores como tempo de período estático para garantir a obtenção de um perfil isotérmico no leito extrativo.

FORMULÁRIO DE COLETA DE DADOS

CORRIDA EXP N°		DATA	
Horário de início		Horário de término	
Temperatura manta de aquecimento (°C)			

Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal*	Direito*	Esquerdo*	Posterior*
	1	2	3	4	5
0					
2					
4					
6					
8					
10					
12					
14					
16					
18					
20					
22					
24					
26					
28					
30					
33					
36					
39					
42					
46					
50					
55					
60					
70					
80					
90					

* Observador de frente para a unidade SFE-2×1L.

Tabela E.2: Resultados da corrida experimental número 1

Corrida experimental	01 (E2-40-A)		Data	07/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)		40	Horário início		15:11
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	8	10	7	10	9
2	8	11	8	12	9
4	8	14	10	13	10
6	9	16	12	15	12
8	10	18	14	17	13
10	11	20	16	19	15
12	12	21	17	20	16
14	13	23	19	21	18
16	15	24	20	22	19
18	16	25	21	24	20
20	17	26	22	25	21
22	19	26	23	25	22
24	20	27	24	26	23
26	21	28	25	27	24
28	22	28	26	28	25
30	23	29	26	28	26
33	24	30	27	29	27
36	26	30	28	30	28
39	27	31	29	30	29
42	28	31	29	31	29
46	29	32	30	32	30
50	30	32	31	32	31
55	31	33	32	33	32
60	32	33	32	33	32
70	33	34	33	34	33
80	34	35	34	35	34
90	34	35	34	35	35

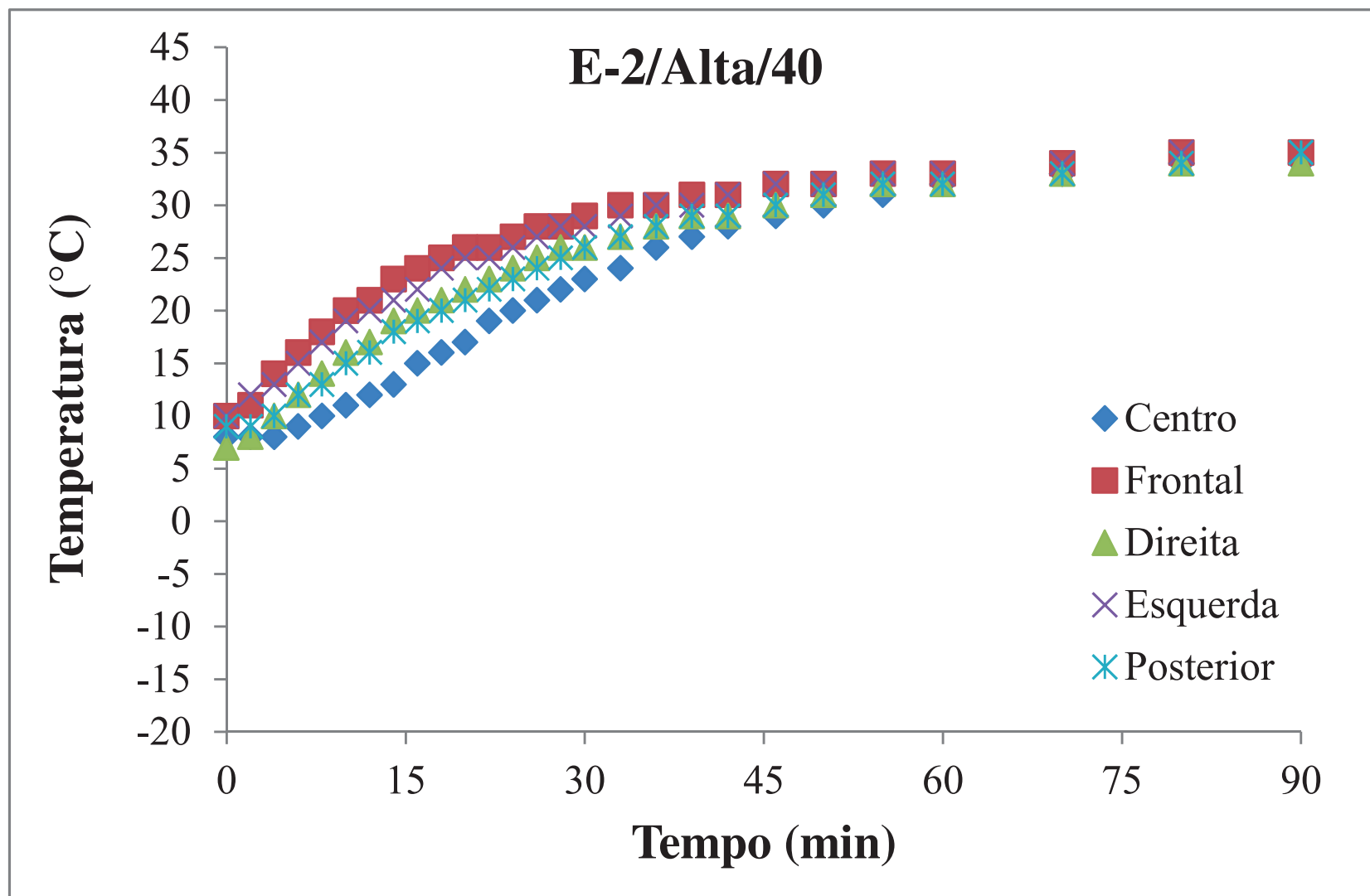


Tabela E.3: Resultados da corrida experimental número 2

Corrida experimental	02 (E1-40-A)		Data	07/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)		40	Horário início		14:56
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	-3	-3	-2	-2	-3
2	-2	-1	0	1	0
4	0	3	4	4	2
6	2	7	8	7	6
8	5	11	11	10	9
10	7	14	14	14	13
12	10	16	16	16	15
14	12	18	18	18	17
16	14	20	20	21	19
18	17	22	22	24	21
20	19	23	23	26	22
22	21	25	24	27	24
24	23	26	26	28	25
26	25	28	27	29	27
28	26	28	28	30	28
30	27	29	29	31	29
33	29	31	30	32	30
36	30	32	31	33	31
39	31	33	32	34	33
42	32	33	33	35	33
46	34	34	34	36	35
50	35	35	35	36	35
55	36	36	36	37	36
60	37	37	36	38	37
70	38	38	37	39	38
80	39	39	38	40	39
90	39	39	39	40	40

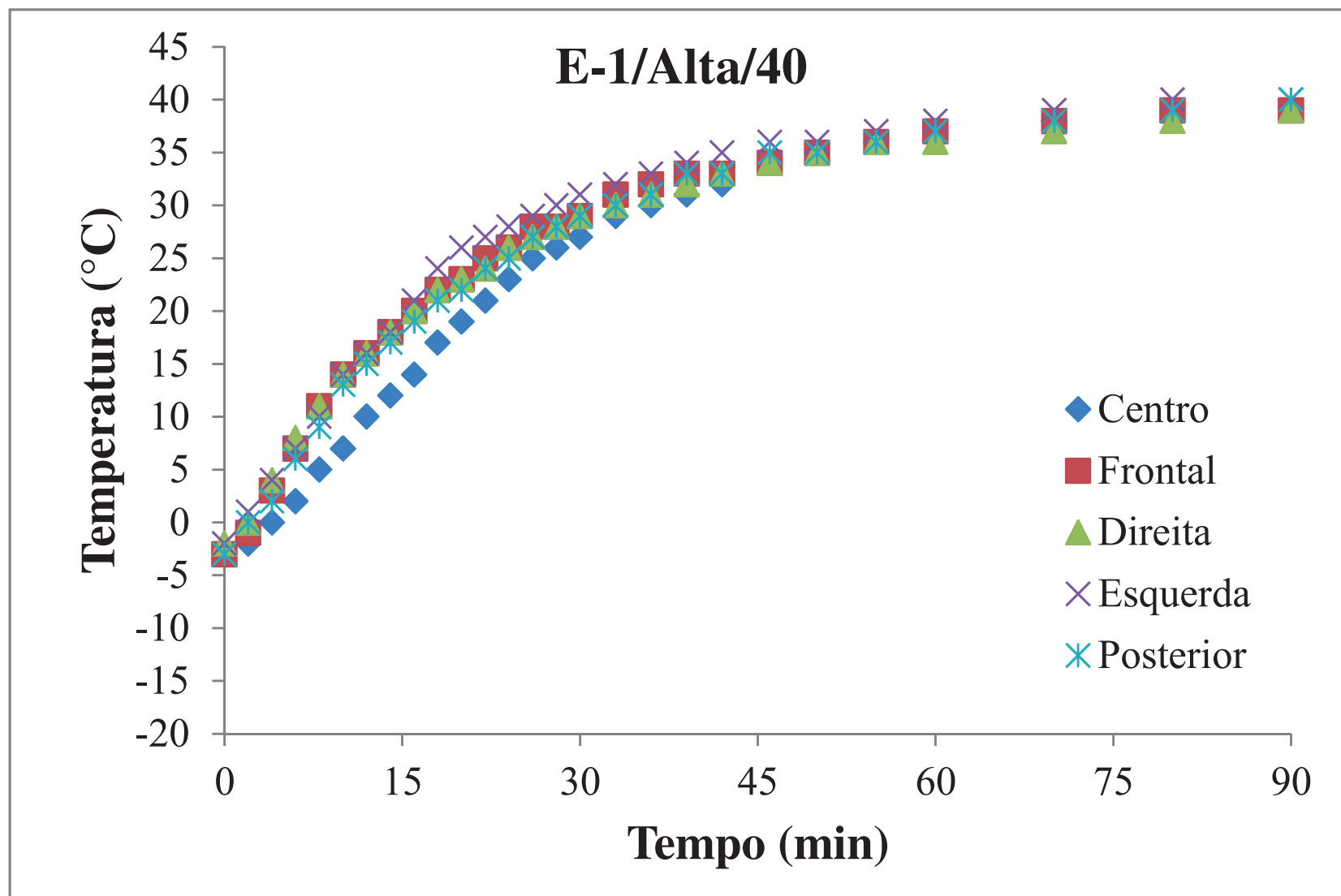


Tabela E.4: Resultados da corrida experimental número 3

Corrida experimental	03 (E1-A-40)		Data	07/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)		40	Horário início		19:22
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	3	4	1	6	6
2	2	4	1	9	10
4	4	6	3	13	13
6	6	9	6	16	16
8	8	11	8	18	18
10	10	14	11	20	21
12	13	16	13	22	22
14	15	18	15	24	24
16	17	20	18	25	25
18	19	21	19	26	26
20	21	23	21	27	27
22	22	24	22	28	28
24	24	26	24	29	29
26	25	27	25	30	30
28	26	28	26	31	31
30	27	29	27	32	32
33	29	30	29	33	33
36	30	31	30	34	33
39	31	32	31	34	34
42	32	33	32	35	35
46	33	34	33	36	36
50	35	35	34	37	36
55	35	36	35	37	37
60	36	37	36	38	38
70	37	38	37	39	39
80	38	38	37	40	39
90	39	39	38	40	40

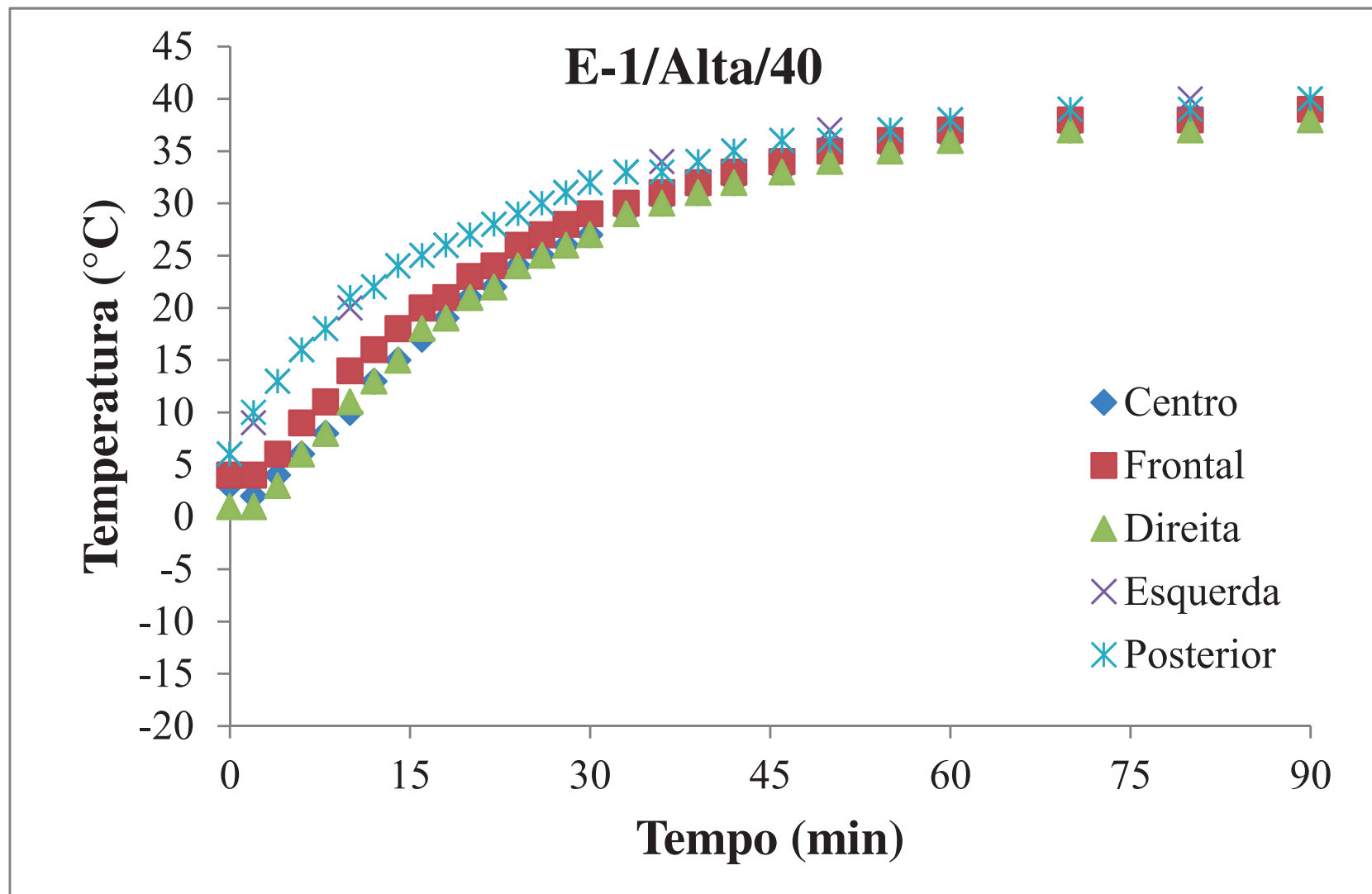


Tabela E.5: Resultados da corrida experimental número 4

Corrida experimental	4(E1-M-40)		Data	08/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)		40	Horário início		10:17
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	4	23	3	7	5
2	4	27	5	10	5
4	5	29	8	13	6
6	6	31	11	17	8
8	9	32	14	20	11
10	11	33	16	22	13
12	14	34	19	25	16
14	16	35	21	27	18
16	19	36	23	28	21
18	21	36	26	30	23
20	24	37	27	31	25
22	6	38	29	33	27
24	27	38	30	34	29
26	29	39	31	35	30
28	31	39	33	36	32
30	32	40	34	37	33
33	34	40	35	38	35
36	35	41	36	39	36
39	37	41	37	39	37
42	38	42	38	40	38
46	39	42	39	41	39
50	40	43	40	42	40
55	41	43	41	42	41
60	42	44	41	43	42
70	43	44	42	44	43
80	44	45	43	45	44
90	44	45	44	45	45

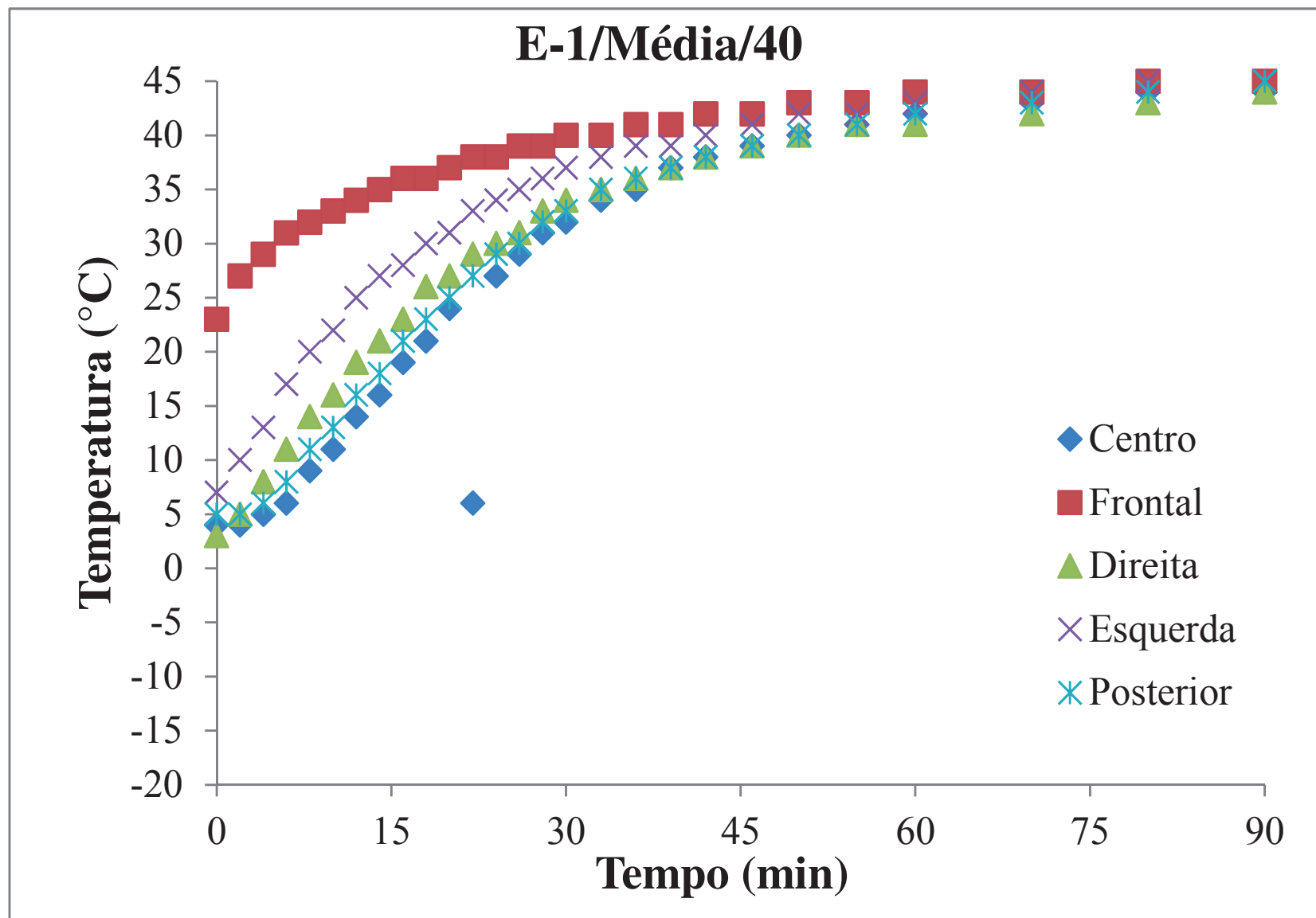


Tabela E.6: Resultados da corrida experimental número 5

Corrida experimental	5 (E2-M-40)		Data	08/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)		40	Horário início		11:58
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	2	2	1	3	2
2	2	2	1	3	2
4	2	4	2	4	3
6	2	5	4	5	3
8	2	7	5	7	4
10	3	9	7	8	6
12	3	10	8	10	7
14	4	12	10	11	8
16	5	13	11	13	9
18	6	15	13	14	11
20	7	16	14	15	12
22	8	17	15	16	13
24	9	18	16	17	14
26	10	19	17	18	15
28	12	20	18	19	16
30	13	21	19	20	17
33	14	22	20	21	19
36	16	23	21	23	20
39	17	24	22	24	21
42	19	25	23	25	22
46	21	26	24	26	24
50	22	27	26	27	25
55	24	28	27	28	27
60	26	29	28	29	28
70	28	31	30	31	30
80	30	32	31	33	32
90	32	33	32	34	33

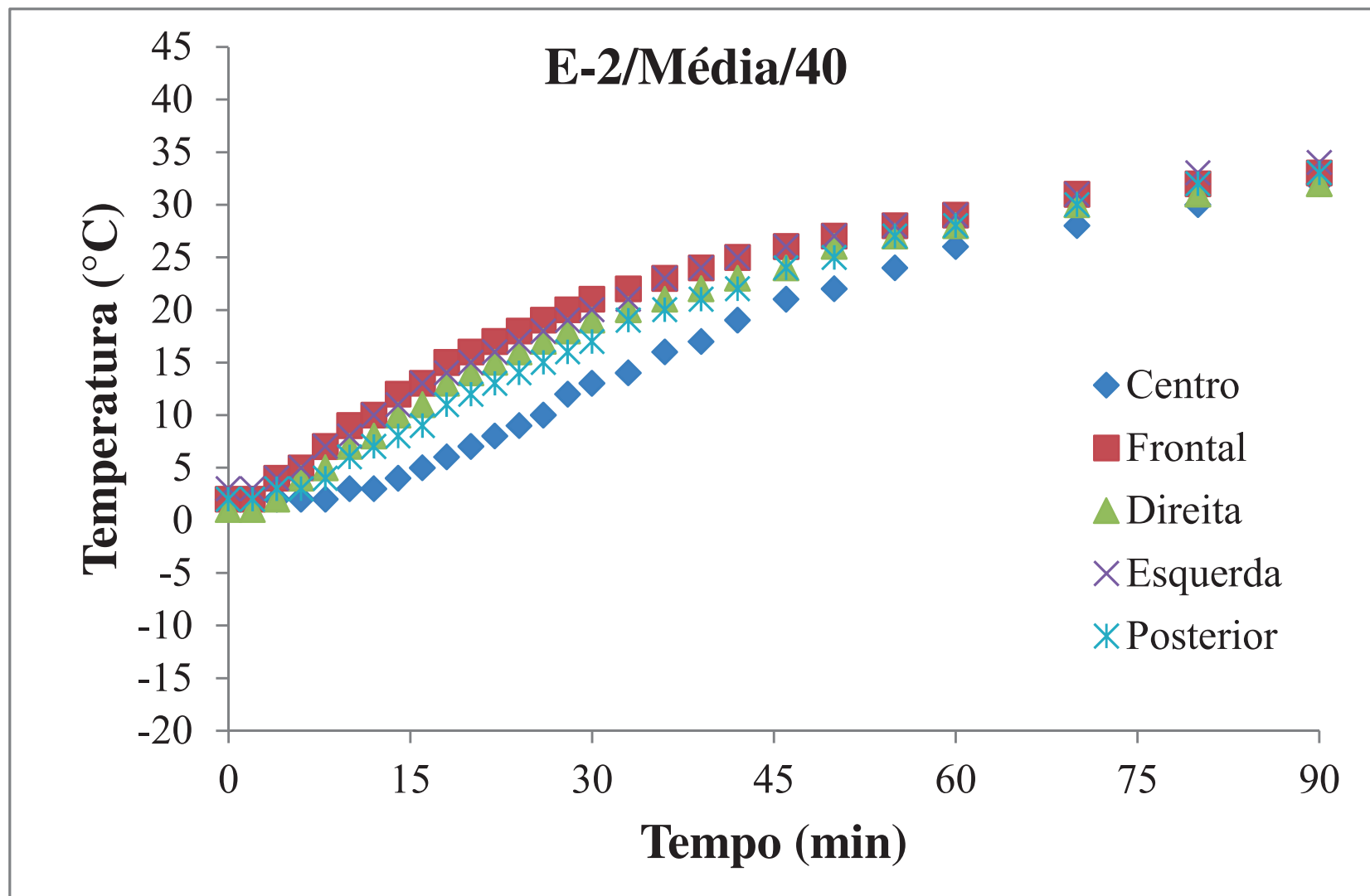


Tabela E.7: Resultados da corrida experimental número 6

Corrida experimental	6 (E2-B-40)		Data	08/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)		40	Horário início		13:43
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	2	3	2	3	2
2	2	5	3	4	3
4	2	7	4	6	5
6	3	9	6	8	7
8	3	11	7	11	10
10	5	13	9	12	12
12	6	15	11	14	14
14	7	16	12	16	15
16	8	18	14	17	17
18	10	19	15	19	18
20	11	20	17	20	19
22	13	21	18	21	21
24	14	22	19	22	22
26	16	23	20	23	23
28	17	24	21	24	24
30	18	24	22	24	24
33	20	25	23	26	25
36	21	26	24	26	26
39	23	27	25	27	27
42	24	28	26	28	28
46	25	29	27	29	29
50	27	30	28	30	30
55	28	31	29	31	31
60	29	31	30	31	31
70	31	32	31	33	32
80	32	33	32	33	33
90	33	34	33	34	34

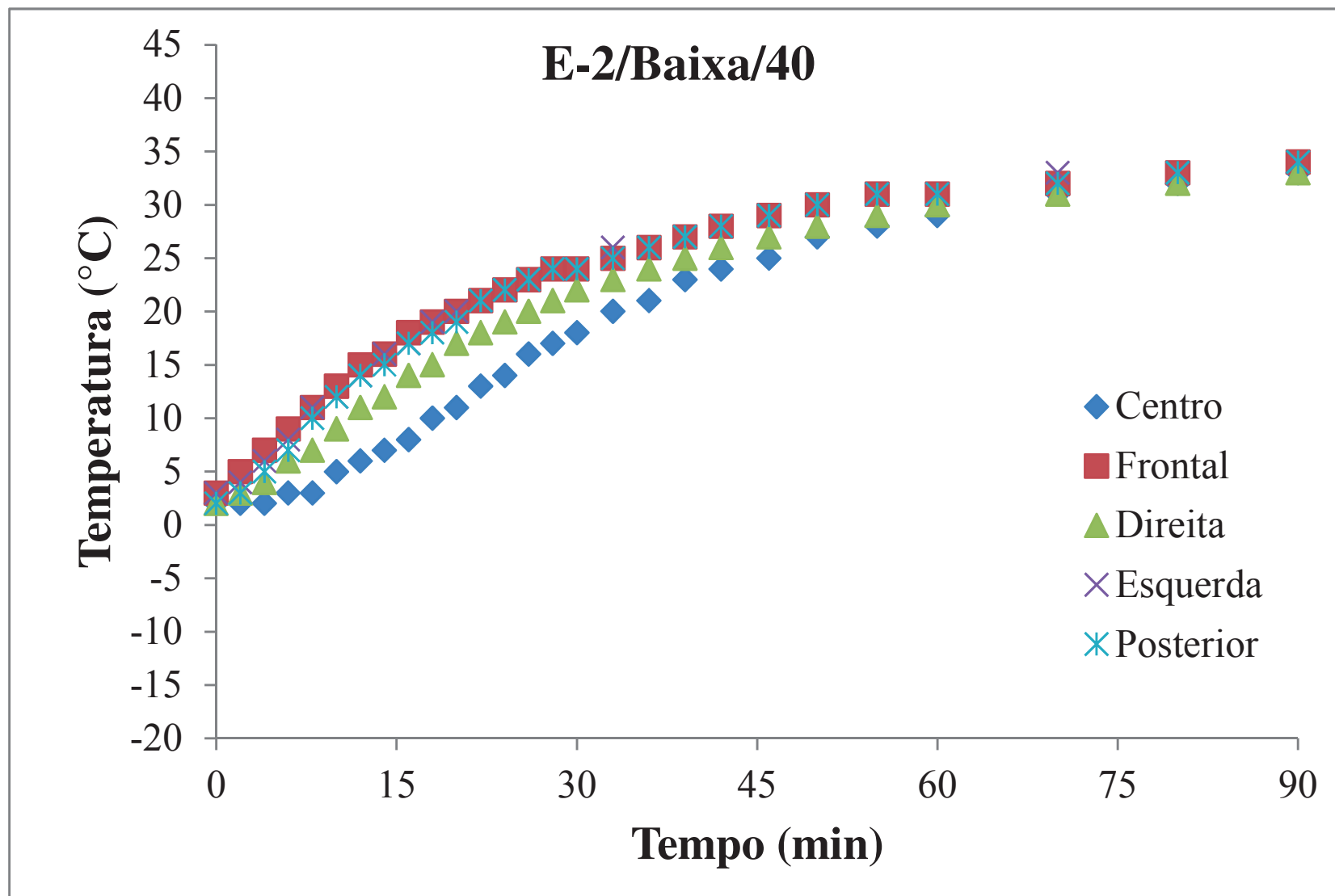


Tabela E.8: Resultados da corrida experimental número 7

Corrida experimental	7 (E1-M-40)		Data	08/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)		40	Horário início		15:24
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	-4	0	6	2	-2
2	-3	5	12	7	0
4	-1	9	16	11	4
6	1	13	20	15	7
8	3	16	22	18	9
10	6	19	24	20	11
12	9	21	26	22	14
14	12	23	27	24	16
16	15	25	29	26	19
18	17	27	30	28	21
20	20	28	31	29	23
22	22	29	32	30	26
24	24	31	33	31	28
26	26	32	33	32	30
28	27	33	34	33	32
30	29	33	35	34	33
33	31	35	36	36	35
36	33	36	37	37	36
39	34	37	37	37	37
42					
46	37	39	39	39	39
50	38	39	40	40	39
55	39	40	41	41	40
60	42	41	41	42	41
70	42	42	42	43	42
80	43	43	43	44	42
90	43	44	43	44	43

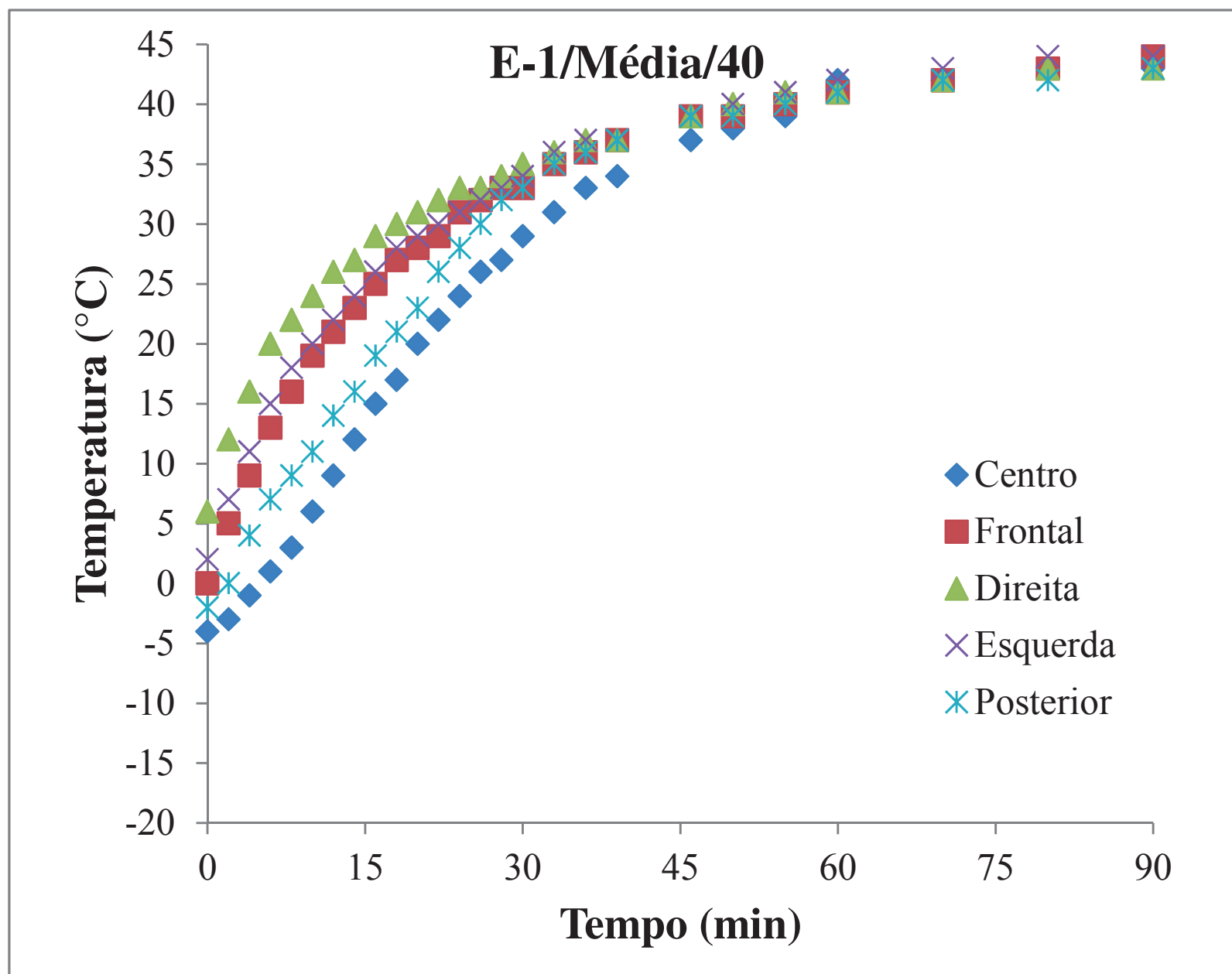


Tabela E.9: Resultados da corrida experimental número 8

Corrida experimental	8 (E2-M-40)		Data	08/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)		40	Horário início		17:05
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	-8	-8	-7	-8	-7
2	-9	-5	-5	-8	-5
4	-9	-3	-2	-8	-3
6	-9	-1	0	-6	-1
8	-8	0	2	-5	0
10	-7	3	4	-3	3
12	-7	5	6	-1	5
14	-6	6	7	0	6
16	-4	8	9	1	8
18	-3	10	10	2	9
20	-2	11	11	4	11
22	0	12	13	5	12
24	0	13	14	7	13
26	1	15	15	8	14
28	3	16	16	9	15
30	4	17	17	11	16
33	6	18	18	12	18
36	8	19	19	14	19
39	10	20	20	15	20
42	12	21	21	17	21
46	14	23	23	19	23
50	16	24	24	20	24
55	18	25	25	22	26
60	20	27	26	24	27
70	24	29	28	27	29
80	27	30	30	29	31
90	29	32	32	31	32

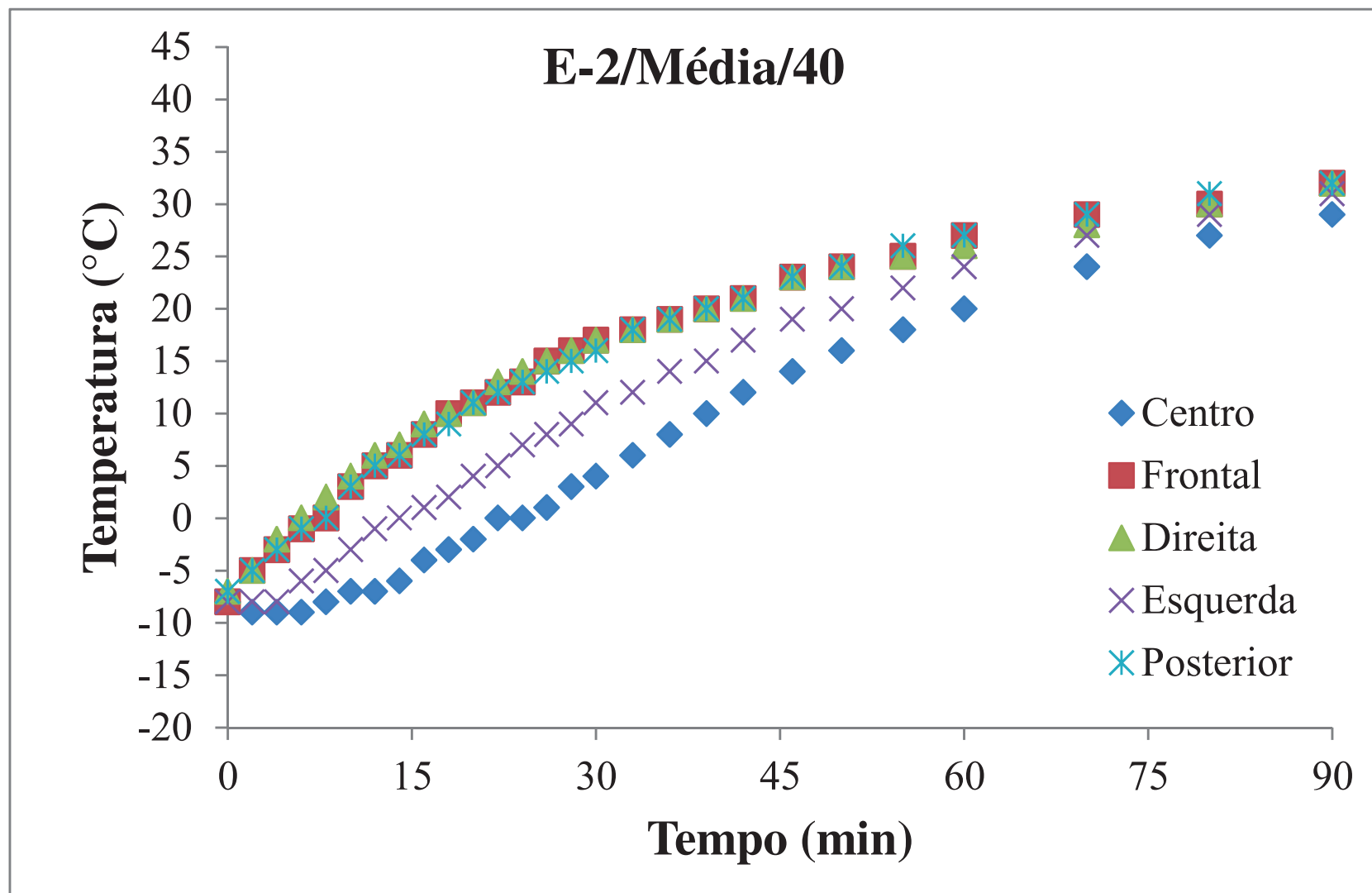


Tabela E.10: Resultados da corrida experimental número 9

Corrida experimental	9 (E2-B-40)		Data	09/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)		40	Horário início		13:13
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	-16	-16	-16	-16	-16
2	-15	-10	-11	-10	-12
4	-13	-7	-8	-6	-7
6	-11	-4	-6	-3	-4
8	-9	-2	-3	0	-2
10	-7	0	-1	1	0
12	-6	3	1	4	3
14	-4	5	3	6	5
16	-2	7	5	8	7
18	0	9	7	10	9
20	2	11	9	12	11
22	4	13	11	14	13
24	5	14	13	15	14
26	7	15	14	16	16
28	9	17	16	18	17
30	11	18	17	19	18
33	13	20	19	21	20
36	15	21	20	22	22
39	17	22	21	23	23
42	19	24	23	24	24
46	21	25	24	26	25
50	23	26	25	27	27
55	25	28	27	28	28
60	26	29	28	29	29
70	29	30	30	31	31
80	31	32	31	32	32
90	32	33	32	33	33

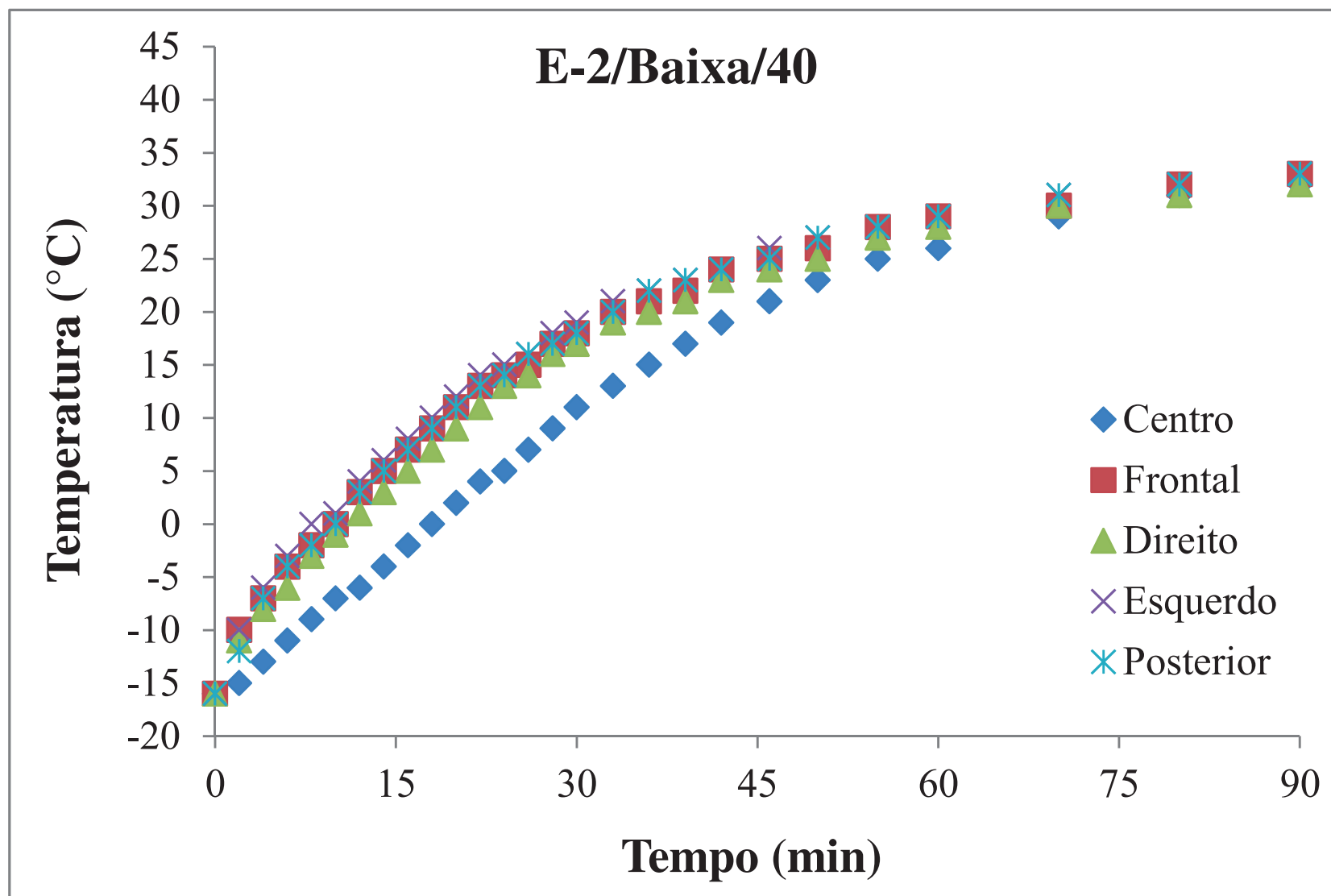


Tabela E.11: Resultados da corrida experimental número 10

Corrida experimental	10 (E2-A-40)		Data	09/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)		40	Horário início		14:54
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	-10	-10	-11	-11	-10
2	-10	-10	-11	-11	-10
4	-10	-9	-10	-9	-9
6	-10	-7	-8	-7	-8
8	-10	-5	-6	-5	-6
10	-9	-3	-4	-3	-4
12	-8	-1	-2	-1	-2
14	-7	0	0	0	0
16	-6	2	1	2	1
18	-5	3	2	3	2
20	-3	5	4	5	4
22	-2	6	6	7	5
24	0	8	7	8	7
26	0	9	8	9	8
28	2	10	10	11	9
30	3	11	11	12	11
33	5	13	13	13	12
36	7	15	14	14	14
39	9	16	16	16	15
42	11	18	17	17	16
46	13	19	18	19	18
50	15	21	20	20	20
55	18	22	21	22	21
60	20	24	23	23	23
70	23	26	26	26	26
80	26	28	27	28	28
90	28	30	29	30	29

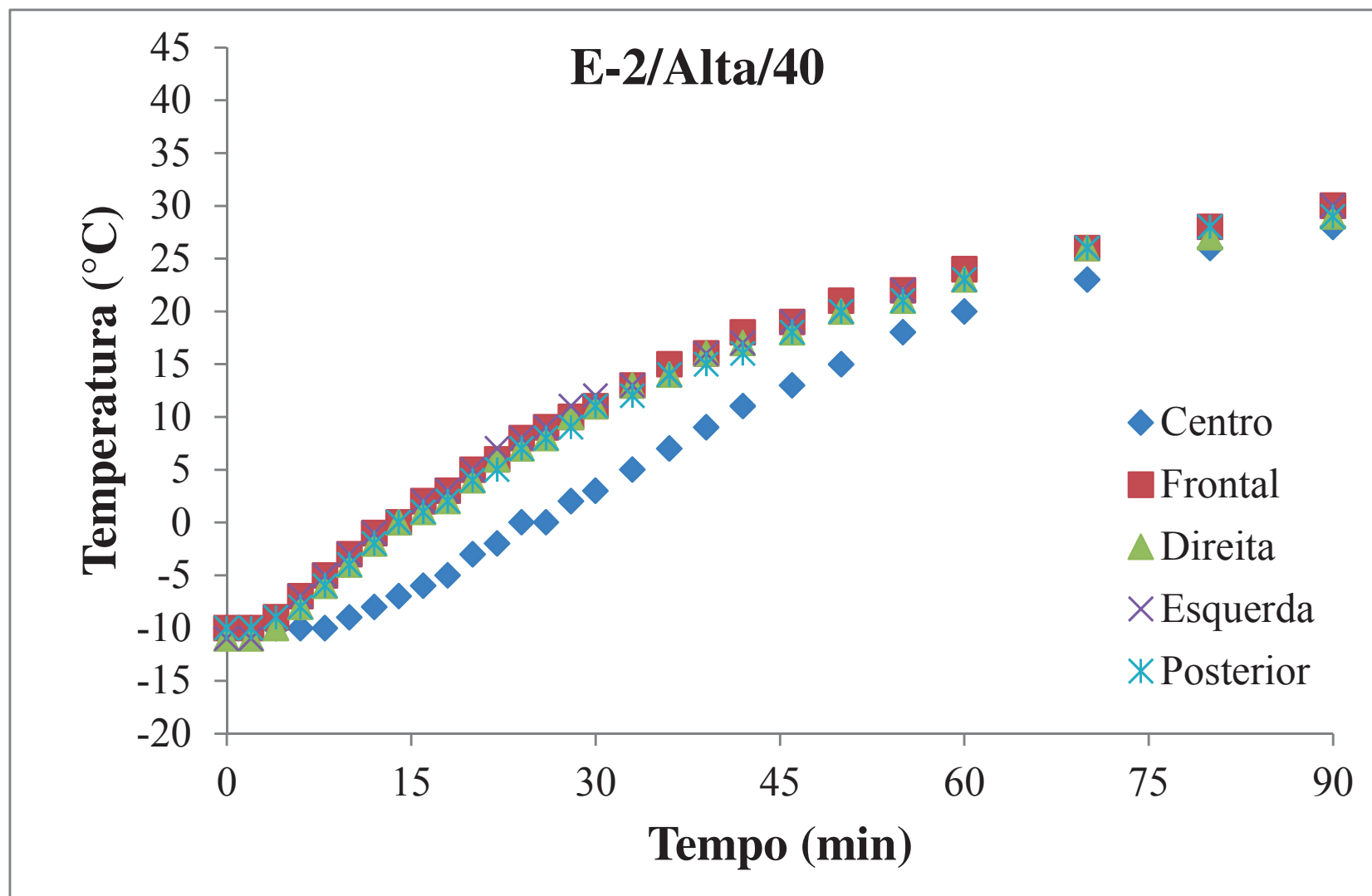


Tabela E.12: Resultados da corrida experimental número 11

Corrida experimental	11(E1-B-40)		Data	09/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)		40	Horário início		16:33
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	-16	-16	-16	-16	-16
2	-15	-6	-8	-5	-8
4	-13	0	1	3	-1
6	-10	4	4	7	2
8	-7	7	8	10	6
10	-4	10	11	13	9
12	-1	13	13	16	12
14	1	15	16	18	14
16	5	18	18	20	17
18	8	20	20	22	19
20	10	21	21	23	20
22	13	23	23	25	22
24	15	24	24	26	24
26	18	26	25	27	25
28	20	27	27	28	26
30	22	28	28	29	28
33	24	30	29	31	29
36	26	31	31	32	31
39	28	32	32	33	32
42	30	33	33	34	33
46	32	34	34	35	34
50	33	35	35	36	35
55	35	36	36	37	37
60	36	37	37	38	38
70	38	39	38	39	39
80	39	40	39	40	40
90	40	40	39	41	40

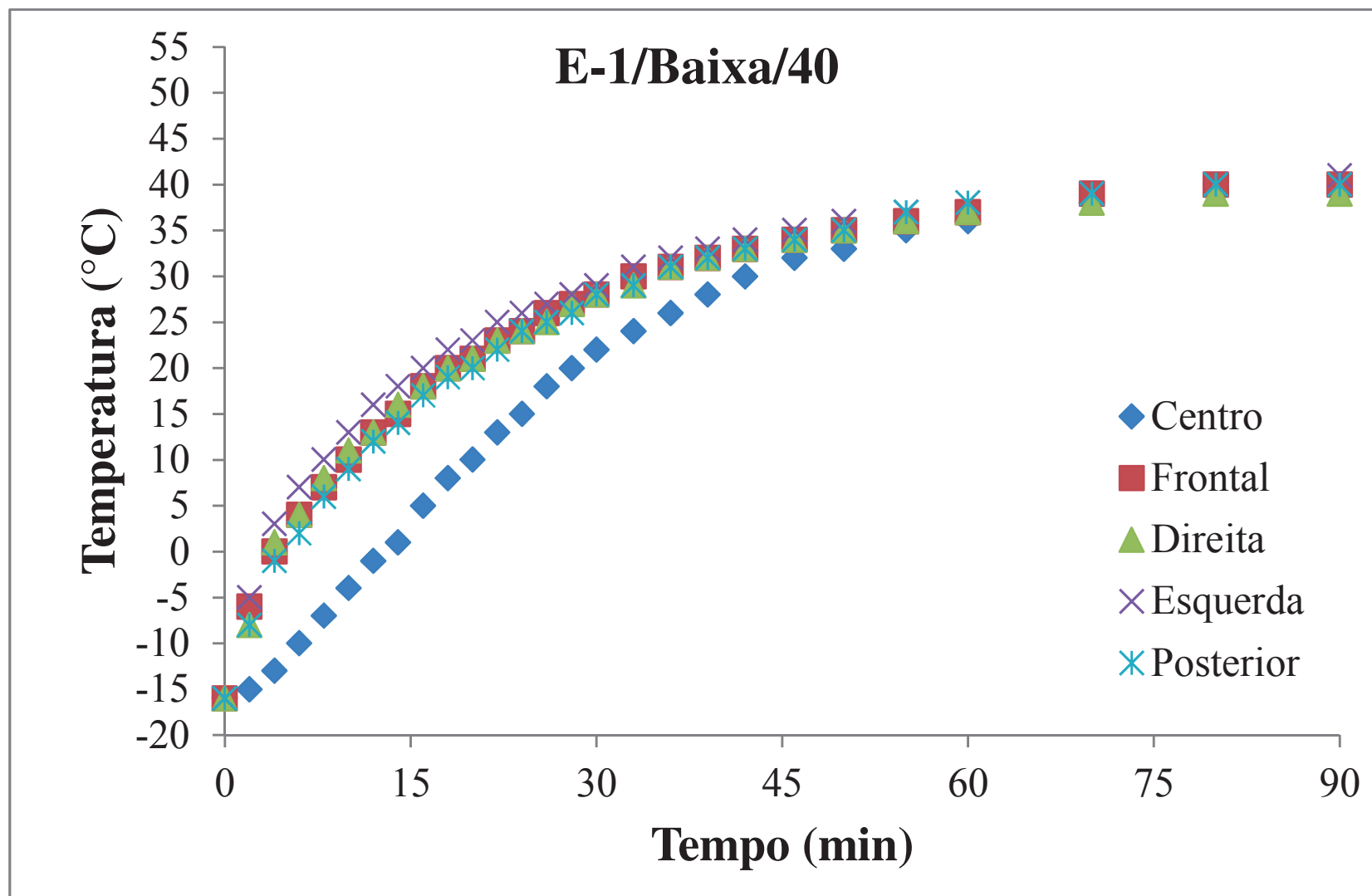


Tabela E.13: Resultados da corrida experimental número 12

Corrida experimental	12 (E1-B-40)		Data	09/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)		40	Horário início		18:11
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	-14	-9	-11	-6	-11
2	-13	-5	-6	0	-7
4	-11	0	-1	3	-3
6	-8	3	2	7	0
8	-5	7	6	11	3
10	-2	10	10	14	7
12	1	13	13	17	10
14	4	16	15	19	13
16	7	18	17	21	15
18	10	20	19	23	18
20	13	22	21	25	20
22	15	23	23	26	22
24	18	25	25	27	23
26	20	26	26	29	25
28	22	27	27	30	26
30	23	29	28	31	28
33	26	30	30	32	29
36	28	31	31	33	31
39	29	32	32	34	32
42	31	33	33	35	33
46	33	35	34	36	35
50	34	36	35	37	36
55	36	37	36	38	37
60	37	38	37	39	38
70	38	39	38	40	39
80	39	40	39	41	40
90	40	40	40	41	41

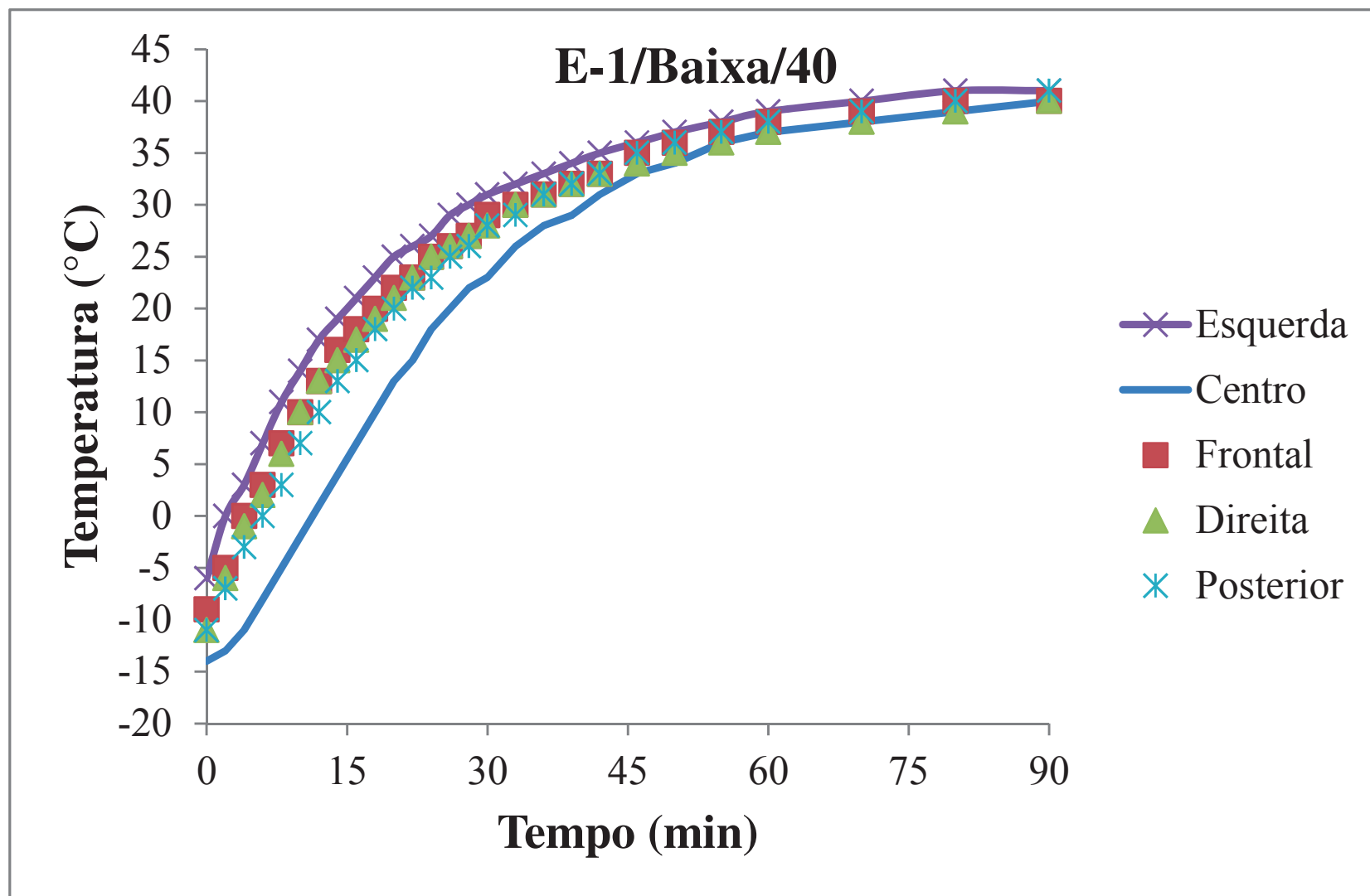


Tabela E.14: Resultados da corrida experimental número 13

Corrida experimental	13 (E1-B-50)		Data	10/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)		50	Horário início		09:00
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	0	3	0	2	1
2	0	5	3	7	2
4	2	10	8	13	6
6	5	15	12	18	10
8	8	19	17	22	14
10	11	22	20	25	18
12	15	26	24	28	21
14	18	28	27	31	24
16	22	31	29	33	27
18	25	33	31	35	30
20	28	35	33	36	32
22	30	36	35	38	34
24	32	38	36	39	36
26	34	39	38	40	37
28	36	40	39	41	39
30	38	41	40	42	40
33	40	43	42	44	42
36	42	44	43	45	43
39	43	45	44	45	44
42	44	46	45	46	45
46	45	47	45	47	46
50	46	48	46	48	47
55	47	48	47	49	48
60	48	49	48	49	48
70	49	50	49	50	49
80	50	50	50	51	50
90	51	51	51	51	51

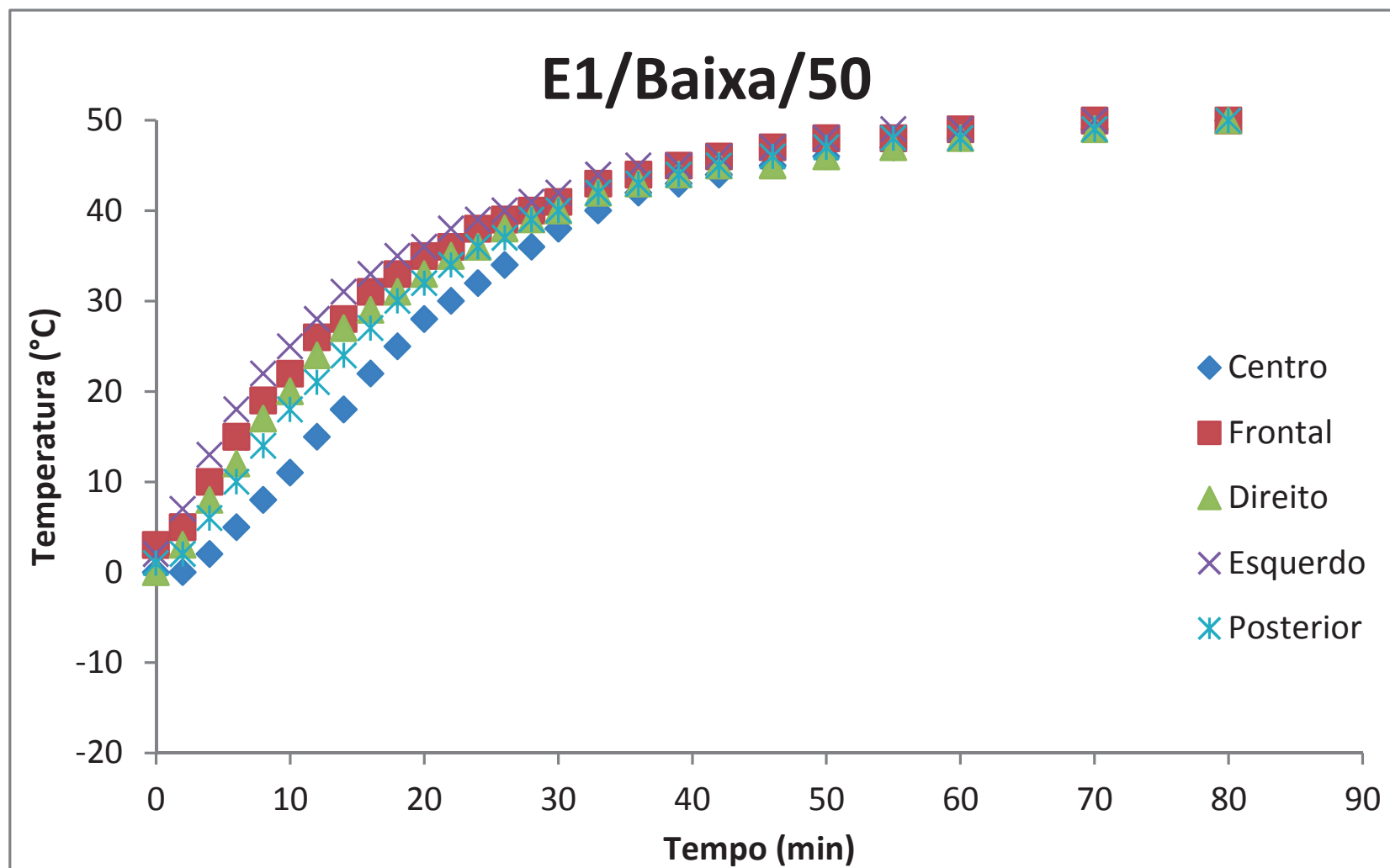


Tabela E.15: Resultados da corrida experimental número 14

Corrida experimental	14 (E2-M-50)		Data	10/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)		50	Horário início		10:50
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	2	1	4	4	7
2	2	2	6	4	6
4	2	3	8	5	7
6	2	5	10	6	8
8	3	6	12	7	9
10	3	8	14	9	11
12	4	10	15	11	12
14	5	12	17	12	14
16	6	13	19	14	15
18	8	15	20	15	17
20	9	17	21	17	18
22	11	18	23	18	20
24	12	20	24	20	21
26	14	21	25	21	22
28	15	22	26	22	23
30	17	23	27	24	24
33	19	25	28	25	26
36	21	27	30	27	28
39	23	28	31	28	29
42	25	29	32	30	30
46	27	31	33	31	32
50	29	32	34	33	33
55	31	34	35	35	35
60	33	36	37	36	36
70	36	38	39	39	39
80	39	40	41	41	41
90	41	42	42	42	42

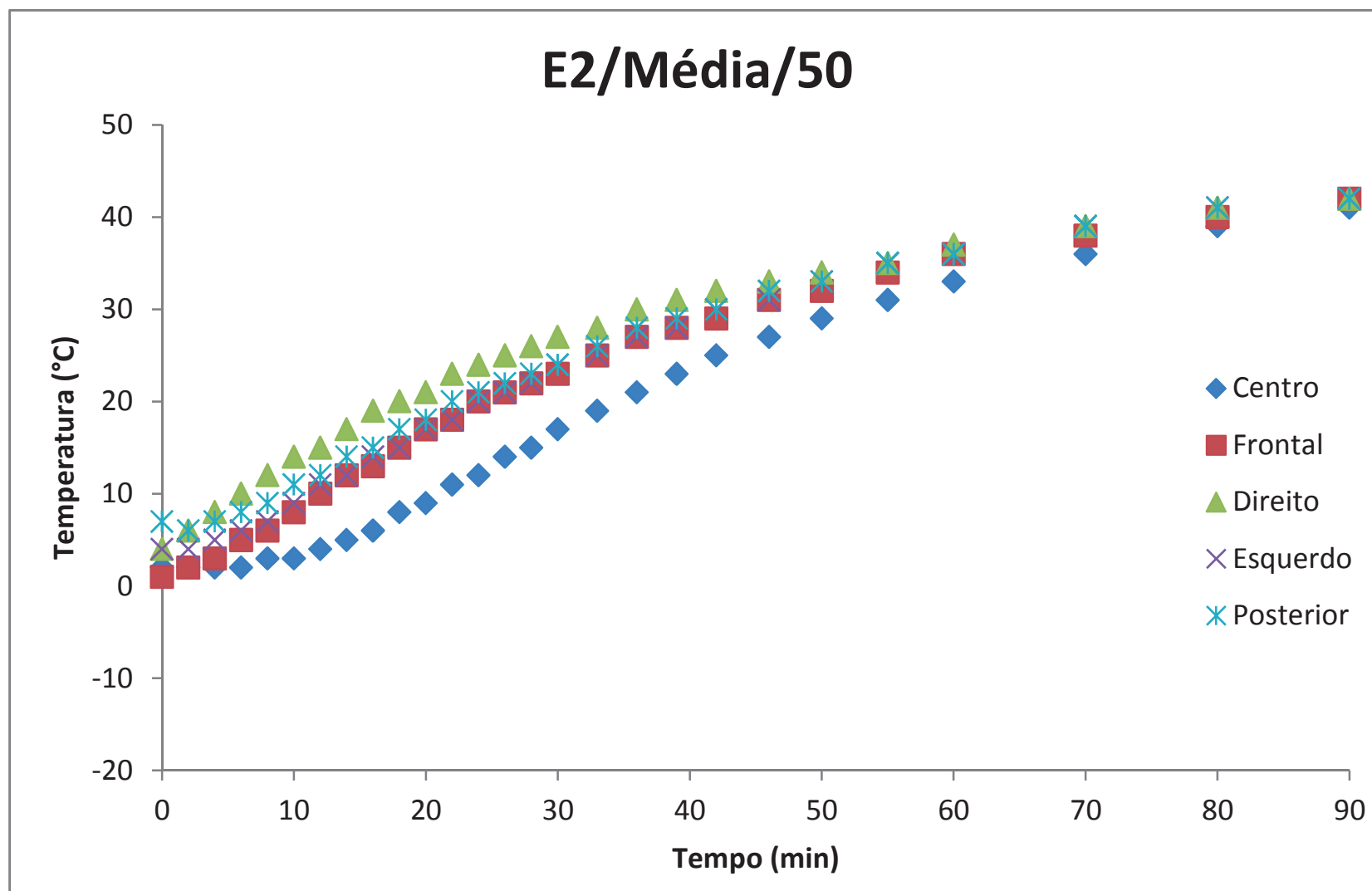


Tabela E.16: Resultados da corrida experimental número 15

Corrida experimental	15 (E2-B-50)		Data	10/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)		50	Horário início		15:06
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	-3	-3	-5	-3	-3
2	-3	-1	-4	-1	-2
4	-3	2	-2	1	0
6	-2	5	0	4	2
8	0	9	2	7	5
10	1	12	5	11	8
12	3	15	7	13	11
14	5	17	10	16	13
16	7	19	12	18	15
18	9	21	15	20	18
20	11	23	17	22	19
22	13	24	18	23	21
24	15	26	20	25	23
26	17	27	22	26	24
28	19	28	23	28	26
30	21	29	25	29	27
33	23	31	27	30	29
36	25	32	28	31	30
39	27	33	30	33	31
42	29	34	31	34	33
46	31	35	32	35	34
50	32	36	34	36	35
55	34	37	35	37	36
60	36	38	36	38	37
70	38	40	38	40	39
80	39	40	39	41	40
90	40	41	40	42	41

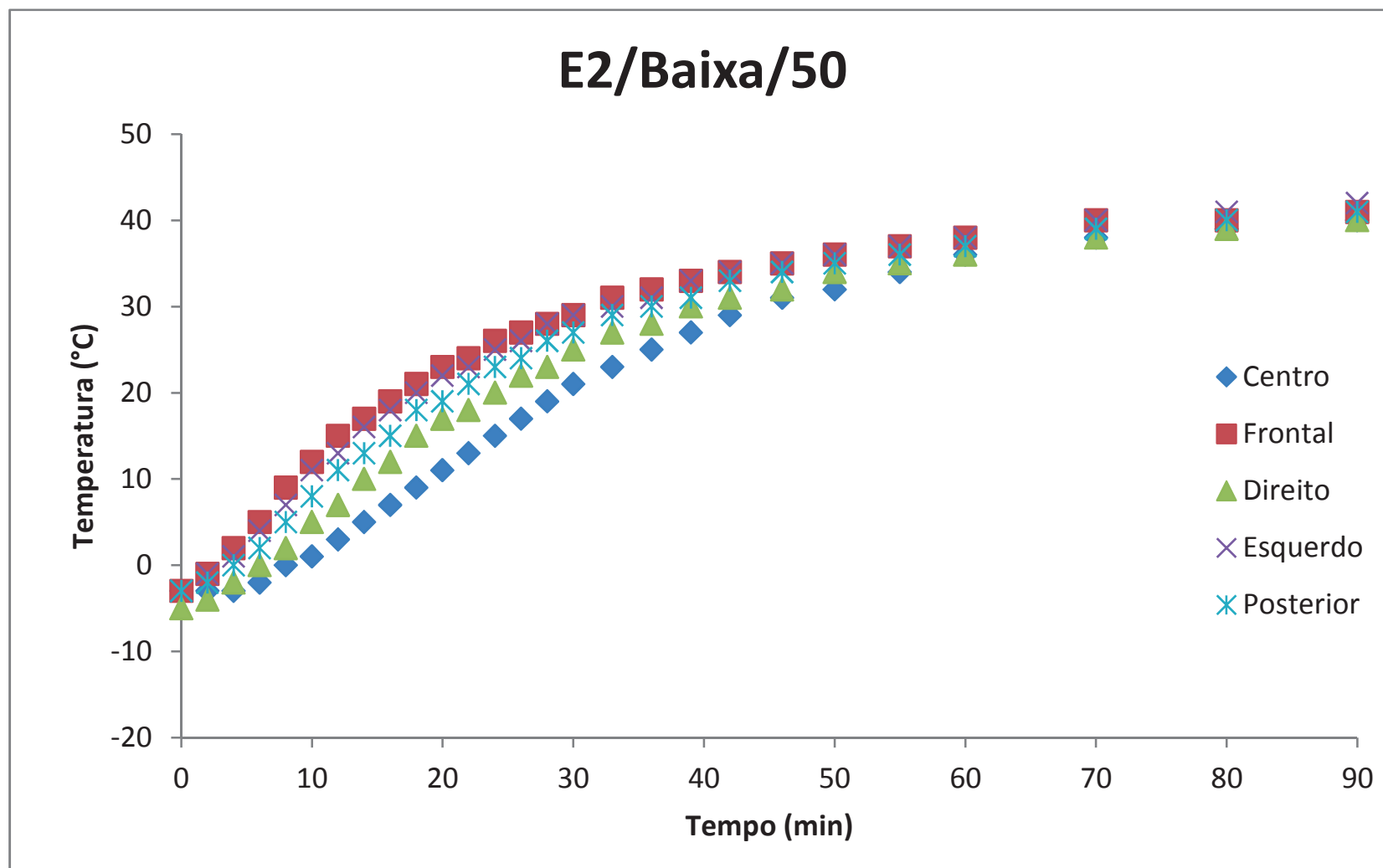


Tabela E.17: Resultados da corrida experimental número 16

Corrida experimental	16 (E2-B-50)		Data	10/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)		50	Horário início		16:50
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	-10	-9	-10	-9	-10
2	-10	-8	-10	-7	-9
4	-9	-6	-9	-3	-7
6	-8	-2	-7	0	-4
8	-6	0	-4	4	-1
10	-5	4	-1	6	1
12	-3	7	0	9	4
14	-1	10	3	12	7
16	1	13	6	14	10
18	3	15	8	16	12
20	5	17	10	18	15
22	7	19	13	21	17
24	10	21	15	22	19
26	12	22	17	24	20
28	14	24	18	25	22
30	16	25	20	26	24
33	18	27	22	28	25
36	21	28	24	29	27
39	23	30	26	31	29
42	25	31	28	32	30
46	27	32	29	33	32
50	29	34	31	35	33
55	31	35	33	36	35
60	33	36	34	37	36
70	36	38	36	39	38
80					
90					

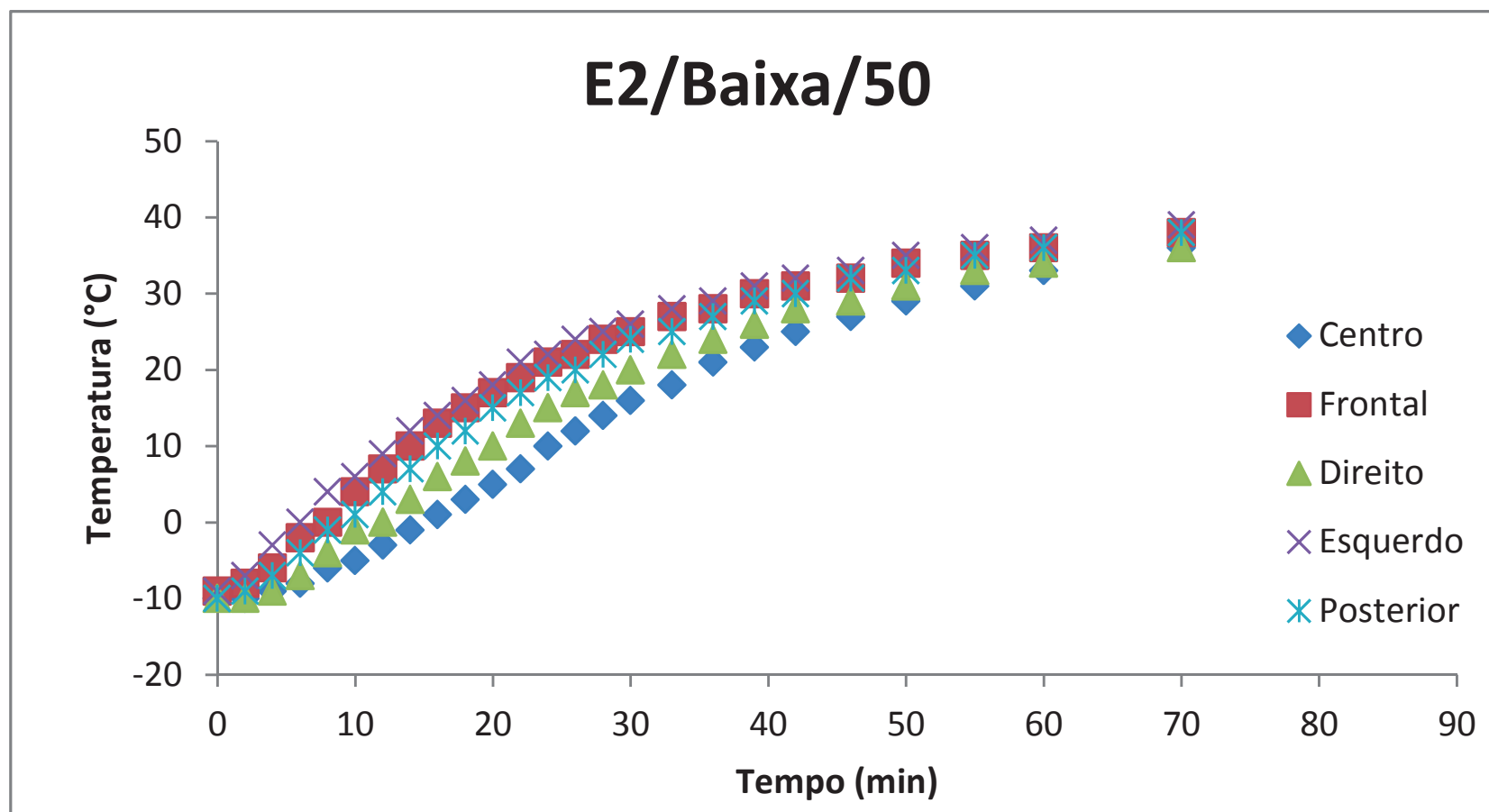


Tabela E.18: Resultados da corrida experimental número 17

Corrida experimental	17 (E1-M-50)		Data	10/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)		50	Horário início		07:14
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	-16	-16	-16	-16	-16
2	-9	-1	-2	-2	-4
4	-3	12	10	7	4
6	1	19	18	12	9
8	6	24	24	18	15
10	10	27	27	21	19
12	13	30	29	25	23
14	16	32	32	29	27
16	19	34	34	32	30
18	22	36	35	35	33
20	25	38	37	37	35
22	28	39	38	39	37
24	31	40	39	40	39
26	33	42	41	41	40
28	35	43	42	42	42
30	37	44	43	43	43
33	39	45	45	44	44
36	41	47	46	45	45
39	43	48	47	46	46
42	45	48	48	47	47
46	47	49	49	49	48
50	49	50	50	50	49
55	50	52	51	51	50
60	52	53	52	52	52
70	54	54	54	54	54
80	55	56	55	56	55
90	56	57	56	57	56

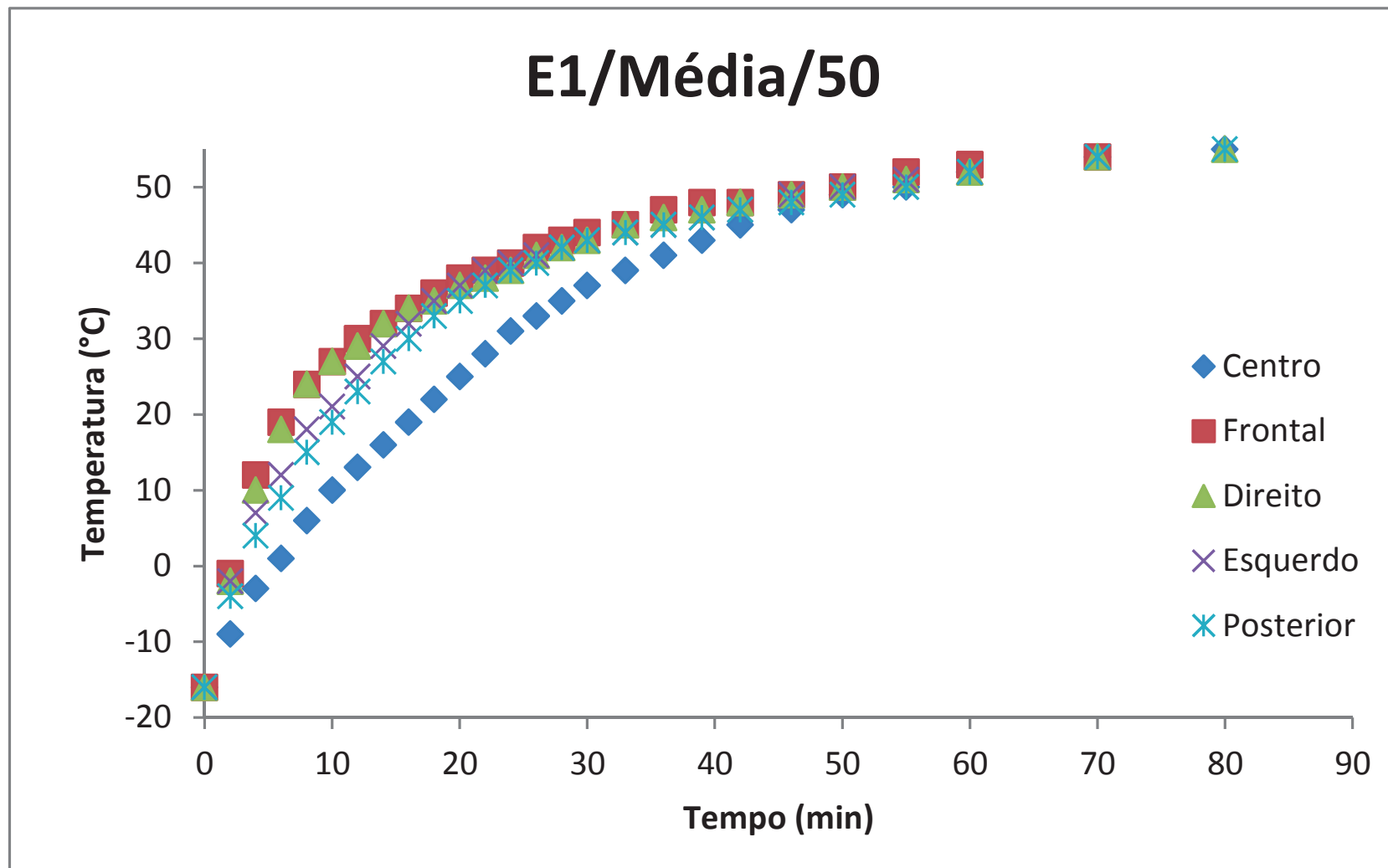


Tabela E.19: Resultados da corrida experimental número 18

Corrida experimental	18 (E2-M-50)		Data	10/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)		50	Horário início		13:36
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	-16	-16	-16	-16	-16
2	-15	-10	-9	-10	-8
4	-13	-6	-6	-7	-5
6	-11	-4	-4	-4	-2
8	-9	-2	-1	-1	0
10	-7	0	0	0	3
12	-5	2	3	2	5
14	-4	4	5	4	8
16	-2	6	7	6	10
18	0	8	9	8	12
20	1	10	11	10	14
22	2	12	13	12	16
24	4	14	14	14	18
26	6	15	16	16	19
28	8	17	17	17	20
30	10	18	19	19	22
33	12	20	21	21	24
36	15	22	23	23	25
39	17	24	24	24	27
42	19	25	26	26	28
46	22	27	28	28	30
50	24	29	30	30	32
55	27	31	31	32	33
60	29	33	33	34	35
70	34	36	36	37	38
80	37	38	38	39	40
90	39	40	40	41	42

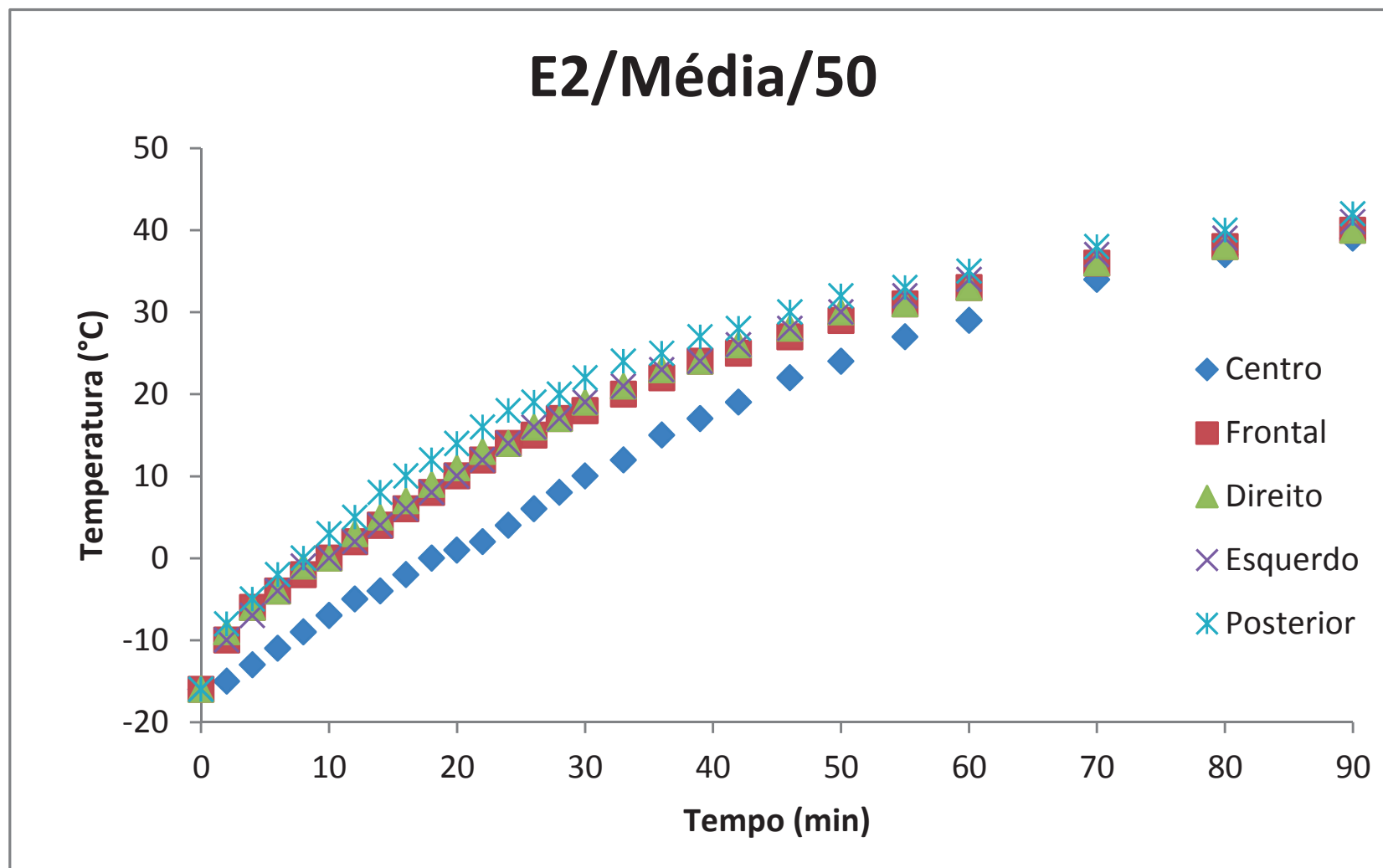


Tabela E.20: Resultados da corrida experimental número 19

Corrida experimental	19 (E2-A-50)		Data	11/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)		50	Horário início		08:55
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	2	2	4	2	3
2	1	2	5	3	3
4	1	4	5	3	3
6	1	7	7	5	4
8	2	9	9	7	6
10	2	12	11	9	7
12	3	14	13	11	9
14	4	16	15	13	11
16	5	17	17	15	12
18	7	19	18	16	14
20	8	21	20	18	16
22	10	22	21	19	17
24	12	23	22	21	19
26	13	24	23	22	20
28	14	25	24	23	21
30	16	26	25	24	22
33	18	28	27	26	24
36	20	29	28	27	26
39	22	30	29	29	27
42	24	31	30	30	29
46	26	33	32	32	30
50	28	34	33	33	32
55	30	35	34	35	33
60	32	37	36	36	35
70	35	39	38	38	37
80	38	40	39	40	39
90	40	41	41	41	41

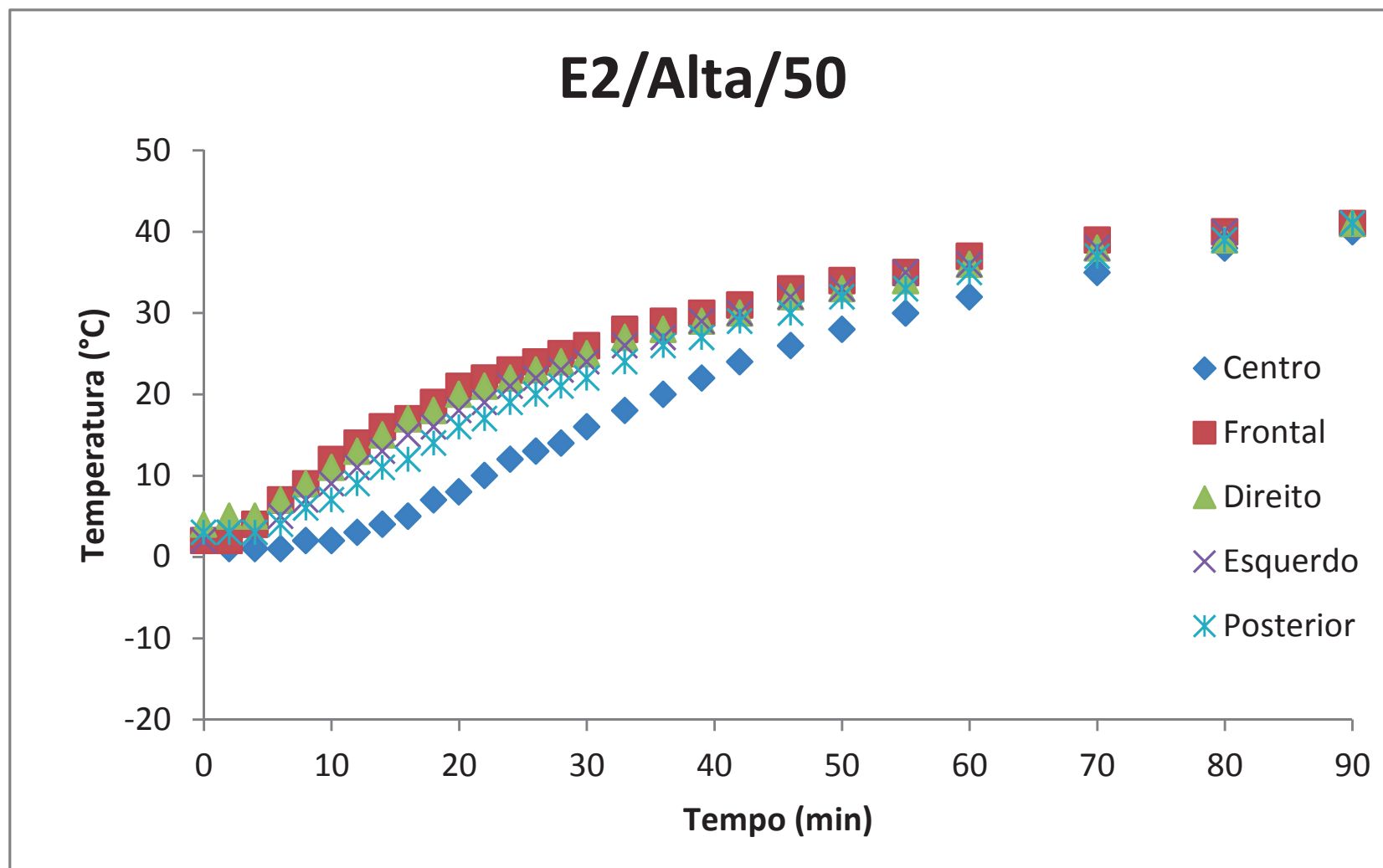


Tabela E.21: Resultados da corrida experimental número 20

Corrida experimental	20 (E1-M-50)		Data	11/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)	50		Horário início		10:35
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	0	8	0	11	-1
2	0	14	0	18	0
4	1	20	4	22	1
6	4	24	7	27	3
8	7	27	11	30	7
10	10	30	15	32	10
12	14	32	19	34	14
14	17	34	22	36	18
16	21	36	25	38	21
18	24	38	28	39	24
20	28	39	30	41	28
22	30	40	33	42	30
24	32	42	35	43	33
26	34	43	37	44	35
28	.	.	.	.	.
30	39	45	39	46	39
33	41	46	41	47	41
36	43	47	43	48	43
39	44	48	45	49	45
42	46	49	46	50	46
46	47	50	47	51	48
50	49	51	49	52	49
55	50	52	50	53	51
60	51	53	51	54	52
70	53	54	53	55	53
80	55	55	54	56	54
90	55	56	54	56	55

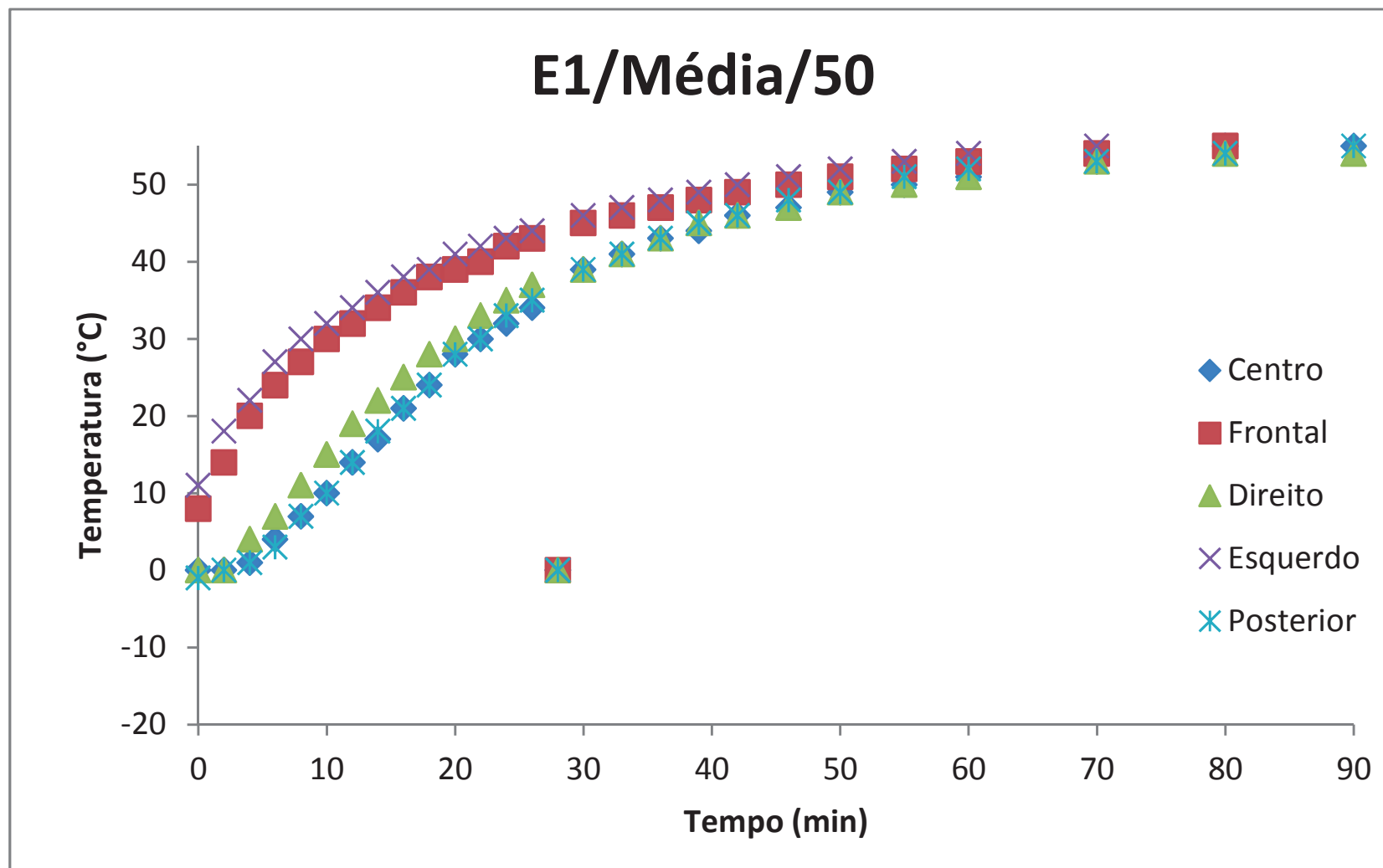


Tabela E.22: Resultados da corrida experimental número 21

Corrida experimental	21 (E2-A-50)		Data	11/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)		50	Horário início		13:38
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	-10	-4	-10	-6	-6
2	-11	-6	-9	-5	-8
4	-10	-5	-7	-5	-7
6	-10	-2	-4	-3	-5
8	-9	0	-1	0	-3
10	-8	3	1	1	-1
12	-7	5	4	4	1
14	-6	7	6	6	3
16	-4	9	8	8	5
18	-2	11	10	10	7
20	-1	13	12	12	9
22	0	15	15	14	10
24	2	17	16	15	12
26	4	18	17	17	14
28	6	19	19	18	15
30	8	21	20	20	17
33	11	22	22	22	19
36	13	24	23	23	21
39	16	26	25	25	22
42	18	27	26	27	24
46	20	29	28	28	26
50	23	30	29	30	28
55	26	32	31	32	30
60	28	33	32	33	32
70	32	36	35	36	35
80	35	38	37	38	37
90	37	39	39	39	39

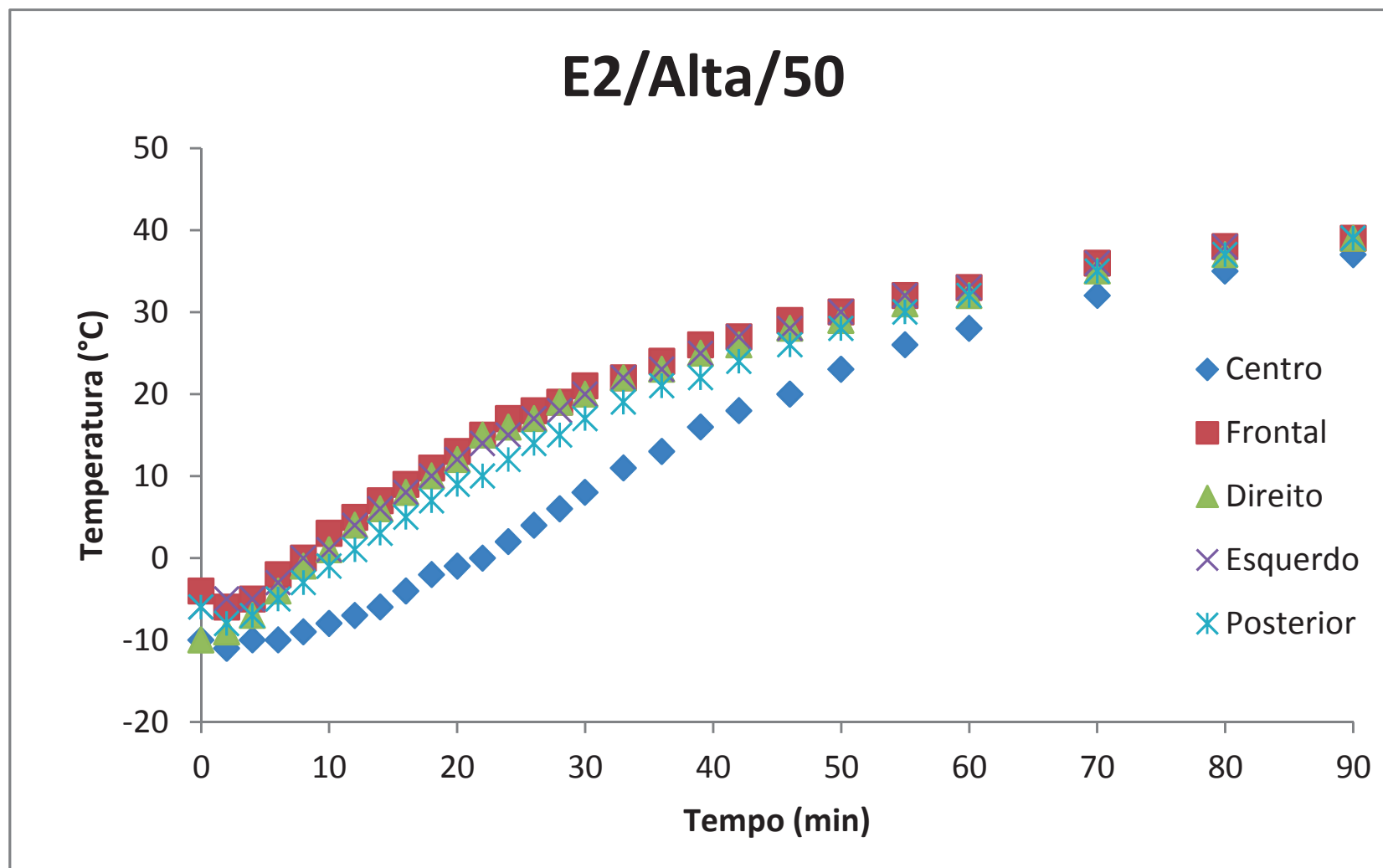


Tabela E.23: Resultados da corrida experimental número 22

Corrida experimental	22 (E1-A-50)		Data	11/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)		50	Horário início		15:16
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	-9	-6	-7	-6	-8
2	-9	0	-4	-1	-8
4	-9	6	0	5	-5
6	-7	11	5	10	-1
8	-5	15	9	14	1
10	-1	19	13	18	5
12	1	22	16	21	9
14	5	25	19	24	13
16	8	27	22	26	16
18	12	29	24	28	19
20	15	30	26	30	22
22	18	32	28	32	24
24	21	33	30	33	26
26	24	35	31	35	29
28	26	36	33	36	31
30	29	37	34	37	32
33	31	38	36	39	34
36	34	40	38	40	36
39	36	41	39	41	38
42	38	42	40	42	40
46	40	43	41	43	41
50	41	44	42	44	43
55	43	45	44	45	44
60	44	46	45	46	45
70	46	47	46	48	47
80	48	48	47	49	48
90	49	49	48	50	50

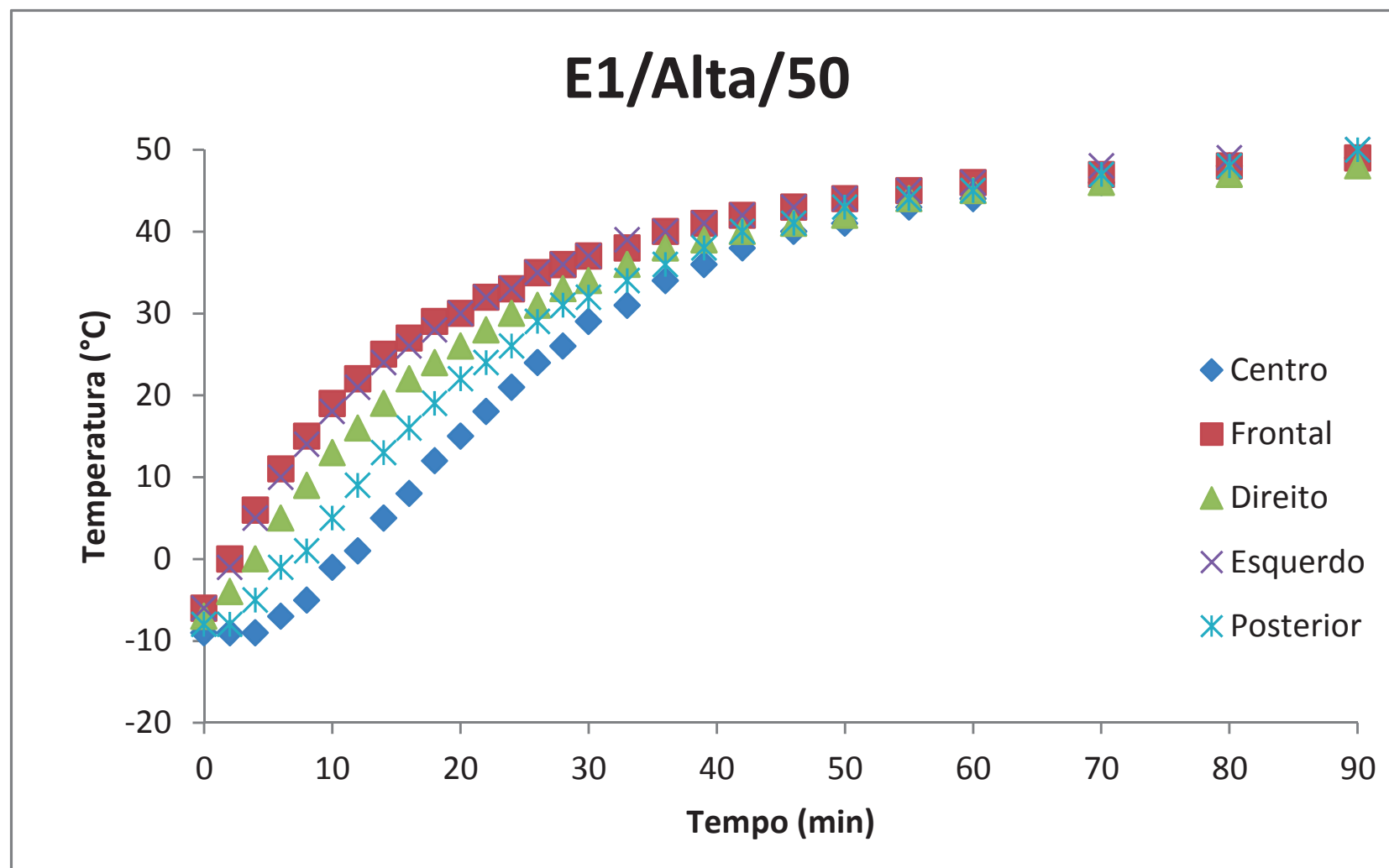


Tabela E.24: Resultados da corrida experimental número 23

Corrida experimental	23 (E1-A-50)		Data	11/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)		50	Horário início		16:55
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	-6	-1	-4	-2	-6
2	-5	4	-1	3	-5
4	-4	10	2	9	-2
6	-1	15	7	14	0
8	1	19	11	18	4
10	3	22	14	21	7
12	7	24	17	24	11
14	11	27	20	26	14
16	14	28	23	28	17
18	17	30	25	30	20
20	20	32	27	32	23
22	23	33	29	33	26
24	25	34	30	34	27
26	27	35	32	36	29
28	30	37	33	37	31
30	31	37	35	38	33
33	33	39	36	39	35
36	36	40	38	40	37
39	37	41	39	41	38
42	39	42	40	42	40
46	41	43	42	44	41
50	42	44	43	45	43
55	44	45	44	46	44
60	45	46	45	46	45
70	47	47	46	48	47
80	48	48	47	49	48
90	49	49	48	50	49

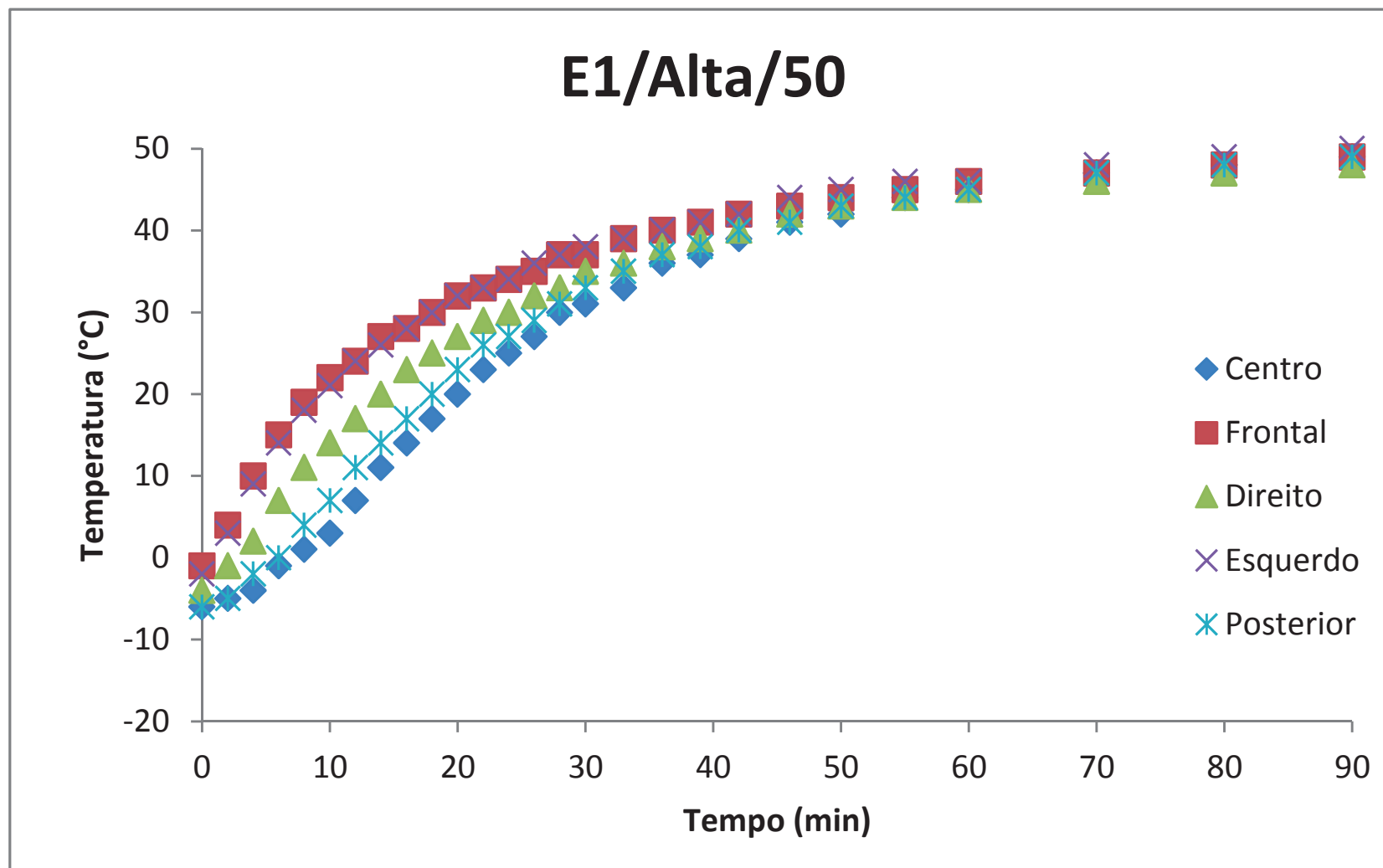


Tabela E.25: Resultados da corrida experimental número 24

Corrida experimental	24 (E1-B-50)		Data	11/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)		50	Horário início		19:24
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	-1	6	8	6	4
2	1	12	13	8	9
4	3	17	16	18	12
6	5	20	20	22	18
8	9	24	23	25	20
10	12	26	26	28	23
12	15	29	28	30	26
14	19	31	30	32	28
16	22	33	32	34	31
18	25	341	34	35	32
20	27	36	35	37	34
22	30	37	37	38	36
24	32	39	38	39	37
26	34	40	39	40	38
28	36	41	40	41	40
30	37	42	41	42	41
33	39	43	42	43	42
36	41	44	43	44	43
39	42	45	44	45	44
42	43	46	45	46	45
46	45	46	46	47	46
50	46	48	47	48	47
55	47	48	47	48	48
60	48	49	48	49	48
70	49	49	49	50	49
80	50	50	49	50	50
90	50	51	50	51	50

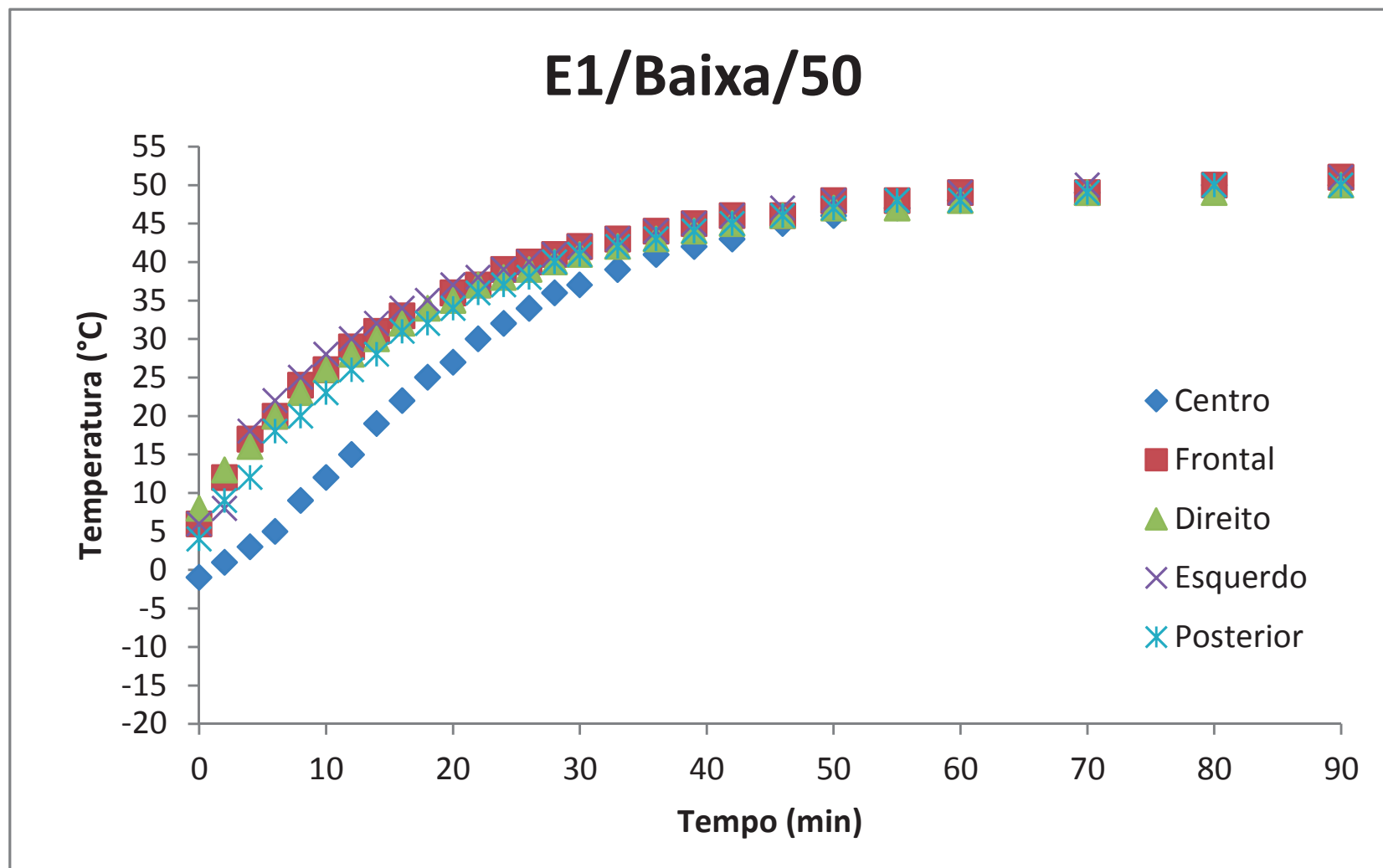


Tabela E.26: Resultados da corrida experimental número 25

Corrida experimental	25 (E1-B-60)		Data	12/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)		50	Horário início		08:30
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	-5	6	-1	6	-4
2	-5	14	2	13	-3
4	-3	22	10	21	0
6	-1	27	16	27	4
8	2	32	21	31	9
10	6	35	25	34	14
12	11	38	29	37	19
14	15	40	32	39	23
16	20	42	35	41	27
18	24	43	38	43	31
20	28	45	40	44	34
22	31	46	42	46	37
24	34	47	44	47	39
26	37	49	45	48	41
28	40	50	47	49	43
30	42	51	48	50	45
33	45	52	49	52	48
36	47	53	51	53	50
39	49	54	52	54	51
42	51	55	53	55	52
46	52	56	54	56	54
50	54	57	55	57	55
55	56	58	56	58	56
60	56	59	57	58	57
70	58	60	58	60	59
80	59	61	59	60	59
90	60	62	60	61	60

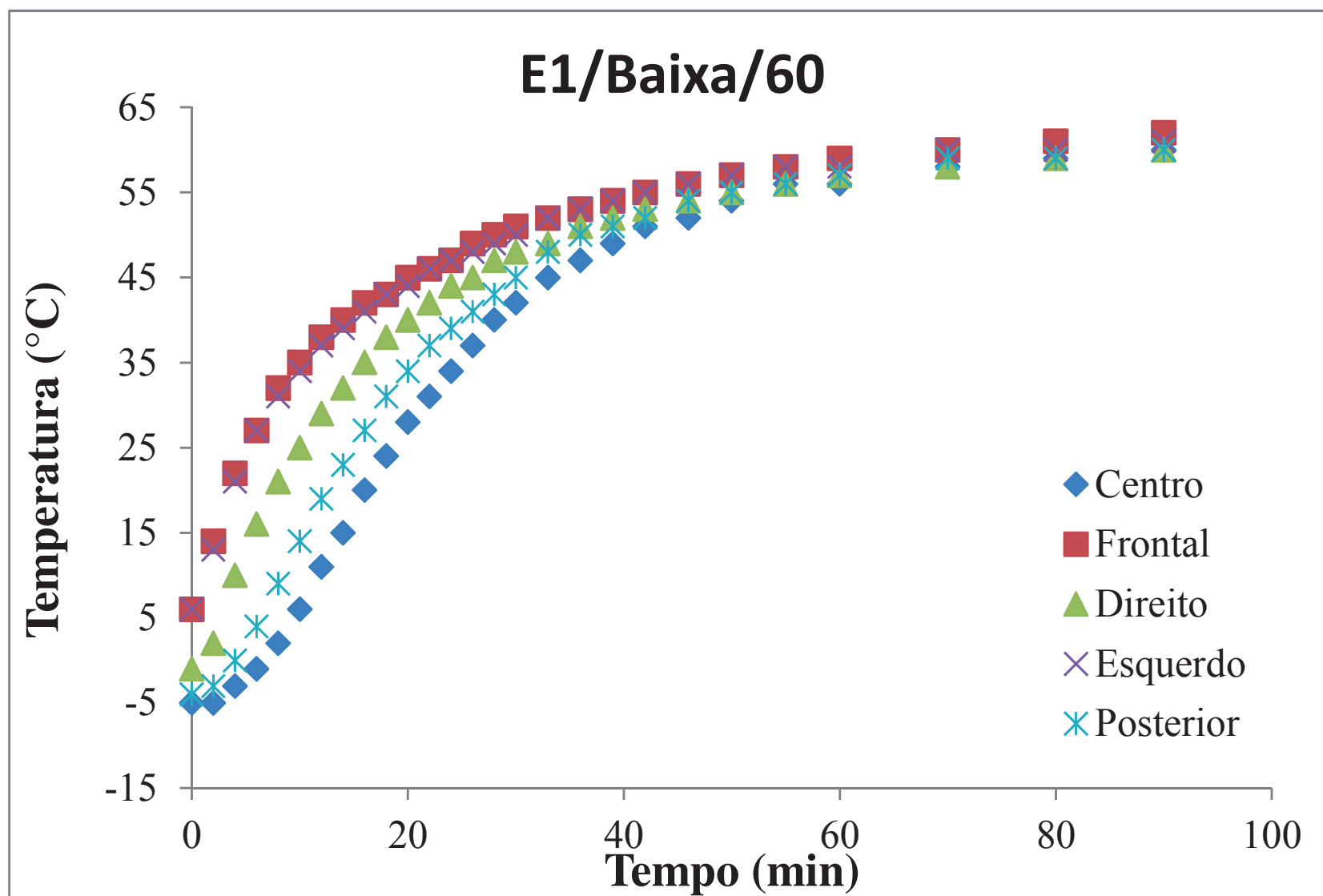


Tabela E.27: Resultados da corrida experimental número 26

Corrida experimental	26 (E2-A-60)		Data	12/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)		60	Horário início		10:11
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	-17	-16	-15	-16	-16
2	-17	-14	-13	-16	-16
4	-17	-10	-9	-15	-15
6	-17	-6	-5	-13	-14
8	-16	-2	-1	-11	-12
10	-15	0	1	-8	-9
12	-13	3	4	-6	-7
14	-11	6	7	-3	-4
16	-9	9	10	0	-2
18	-7	11	12	1	0
20	-5	13	14	4	2
22	-3	16	16	6	5
24	-1	17	17	8	6
26	0	19	19	10	8
28	1	20	21	12	10
30	4	22	22	14	12
33	8	24	24	17	15
36	11	26	26	19	18
39	13	28	28	22	20
42	16	29	29	24	22
46	19	31	31	26	25
50	23	33	33	29	27
55	26	35	35	31	32
60	29	37	37	34	33
70	34	40	40	38	37
80	38	43	42	41	40
90	42	45	44	44	43

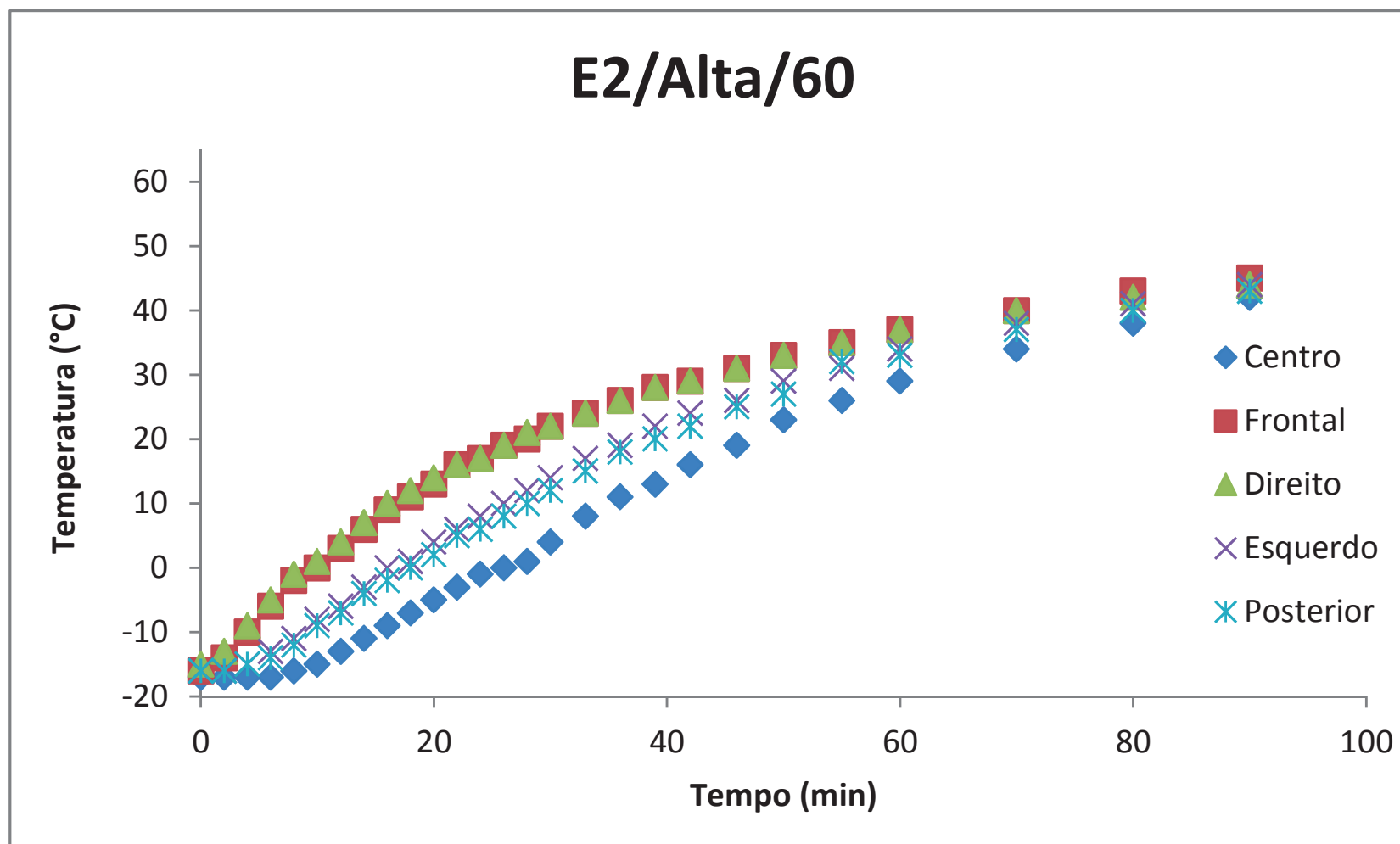


Tabela E.28: Resultados da corrida experimental número 27

Corrida experimental	27 (E2-M-60)		Data	12/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)		60	Horário início		12:50
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	-16	-15	-16	-15	-10
2	-16	-15	-13	-15	-4
4	-16	-13	-8	-14	0
6	-15	-10	-4	-12	5
8	-14	-7	0	-10	9
10	-13	-4	3	-8	13
12	-11	-1	6	-5	16
14	-8	1	10	-2	18
16	-6	4	12	0	21
18	-4	7	15	2	23
20	-1	9	17	4	24
22	0	12	19	7	26
24	2	14	21	9	27
26	5	16	23	11	29
28	7	18	24	14	30
30	9	20	26	16	31
33	13	22	28	19	33
36	16	25	30	22	34
39	19	27	32	25	36
42	21	30	33	27	37
46	25	32	36	30	39
50	28	34	37	33	41
55	32	37	39	35	42
60	35	39	41	38	44
70	40	43	44	43	46
80	44	46	47	45	49
90	47	48	48	48	50

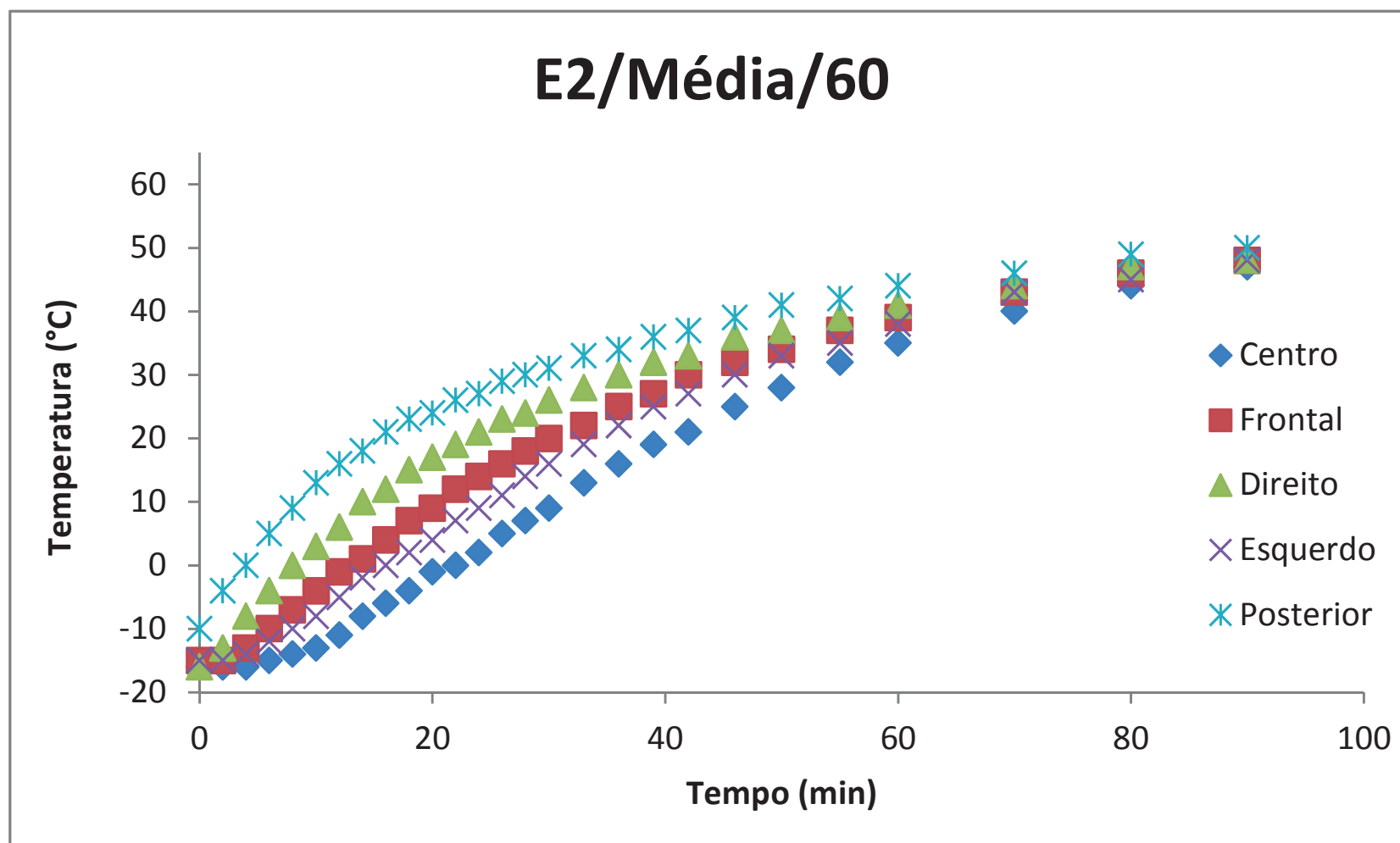


Tabela E.29: Resultados da corrida experimental número 28

Corrida experimental	28 (E1-M-60)		Data	12/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)		60	Horário início		14:31
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	-15	-7	-15	-3	-11
2	-14	2	-15	7	-4
4	-13	10	-12	15	1
6	-9	18	-7	22	8
8	-5	24	-2	28	15
10	0	29	3	32	20
12	5	32	9	35	25
14	10	36	14	39	30
16	16	39	20	41	33
18	22	42	25	44	37
20	26	44	29	45	40
22	31	46	33	47	42
24	35	48	37	49	45
26	39	50	40	51	47
28	42	51	43	52	48
30	45	52	45	53	50
33	48	54	49	55	53
36	51	55	51	57	55
39	53	57	53	58	56
42	56	58	56	59	57
46	58	60	57	61	60
50	60	61	59	62	61
55	61	62	61	63	62
60	63	64	62	64	63
70	65	66	65	67	66
80	67	67	66	68	67
90	67	68	67	68	68

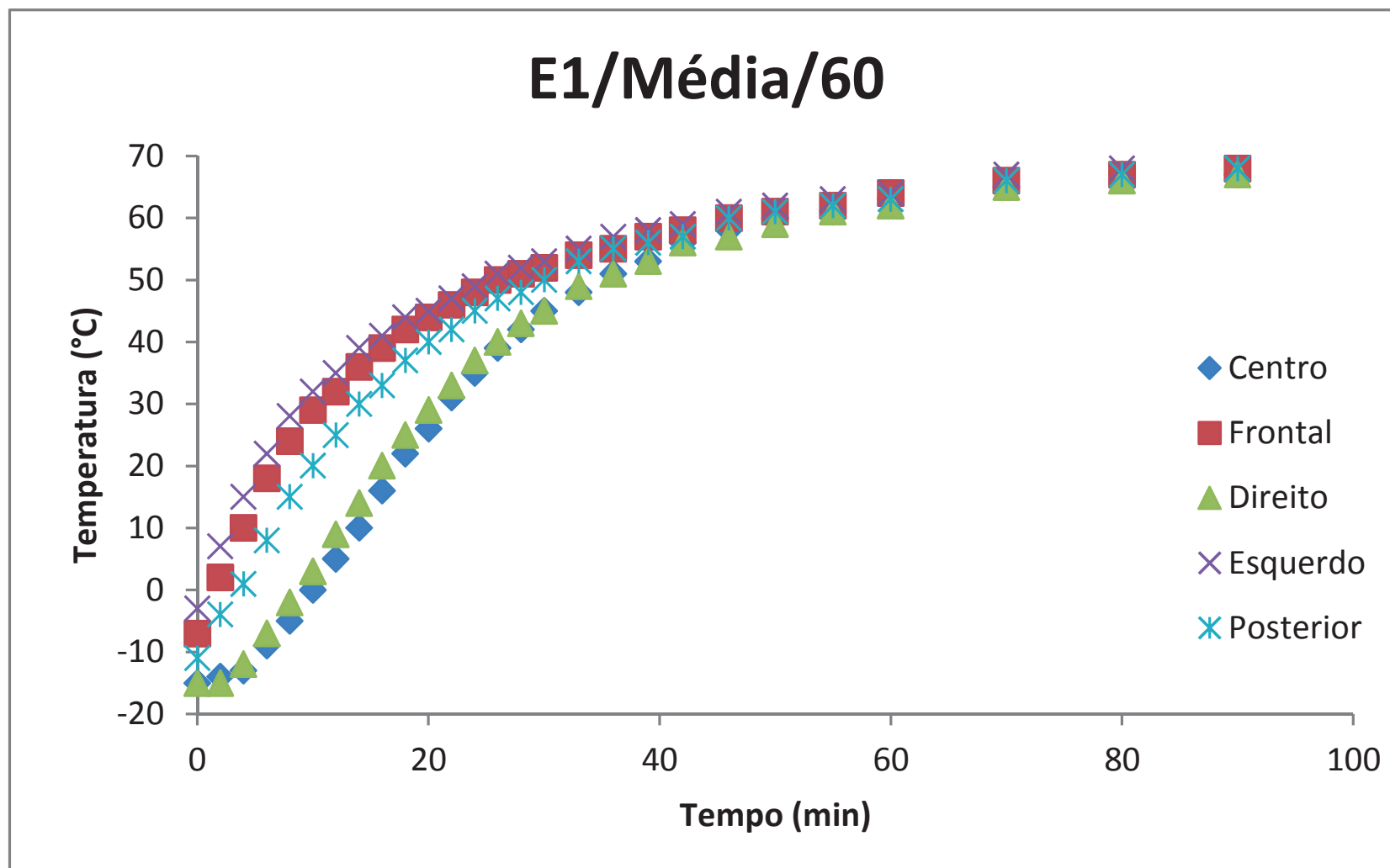


Tabela E.30: Resultados da corrida experimental número 29

Corrida experimental	29 (E2-B-60)		Data	12/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)		60	Horário início		16:12
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	-9	-9	-13	-6	-10
2	-8	-5	-11	-2	-7
4	-6	-1	-8	1	-3
6	-3	3	-4	6	1
8	0	8	0	11	6
10	2	12	3	15	10
12	5	16	7	19	14
14	8	19	10	22	17
16	11	22	14	25	21
18	14	25	17	27	23
20	16	27	20	29	26
22	19	29	22	31	28
24	22	31	25	32	30
26	24	32	27	34	32
28	26	34	29	35	33
30	29	35	31	37	35
33	31	37	34	38	37
36	33	39	35	40	38
39	35	40	37	41	40
42	37	41	38	42	41
46	39	42	40	43	43
50	41	44	42	44	44
55	43	45	43	46	45
60	44	46	44	47	46
70	46	47	46	48	47
80	47	49	48	49	49
90	48	50	48	50	49

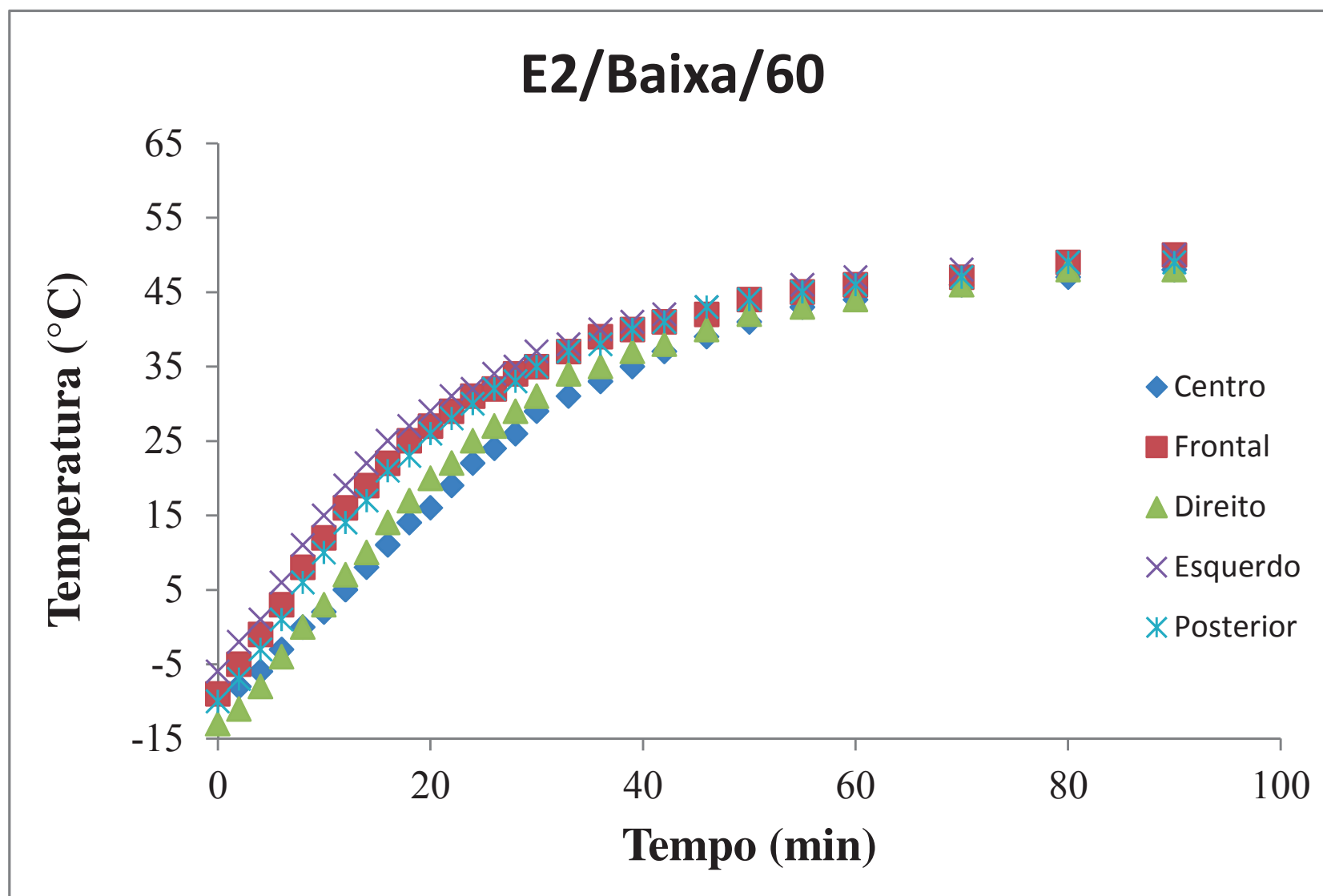


Tabela E.31: Resultados da corrida experimental número 30

Corrida experimental	30 (E1-A-60)		Data	12/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)		60	Horário início		18:45
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	-16	-16	-16	-16	-16
2	-16	-9	-13	-6	-13
4	-15	-1	-9	2	-10
6	-13	5	-3	10	-4
8	-9	12	2	16	1
10	-5	16	7	20	5
12	0	21	12	24	11
14	3	24	16	27	15
16	8	27	19	30	19
18	12	30	23	33	23
20	17	33	26	35	26
22	21	35	29	37	29
24	24	37	32	39	31
26	28	39	34	40	34
28	31	40	36	42	36
30	34	42	38	43	38
33	37	44	41	45	41
36	40	46	43	47	44
39	43	47	45	48	45
42	45	49	46	50	47
46	48	50	48	51	49
50	50	52	50	53	51
55	52	53	52	54	53
60	54	54	53	55	54
70	56	56	55	57	56
80	58	58	57	59	58
90	59	59	58	60	59

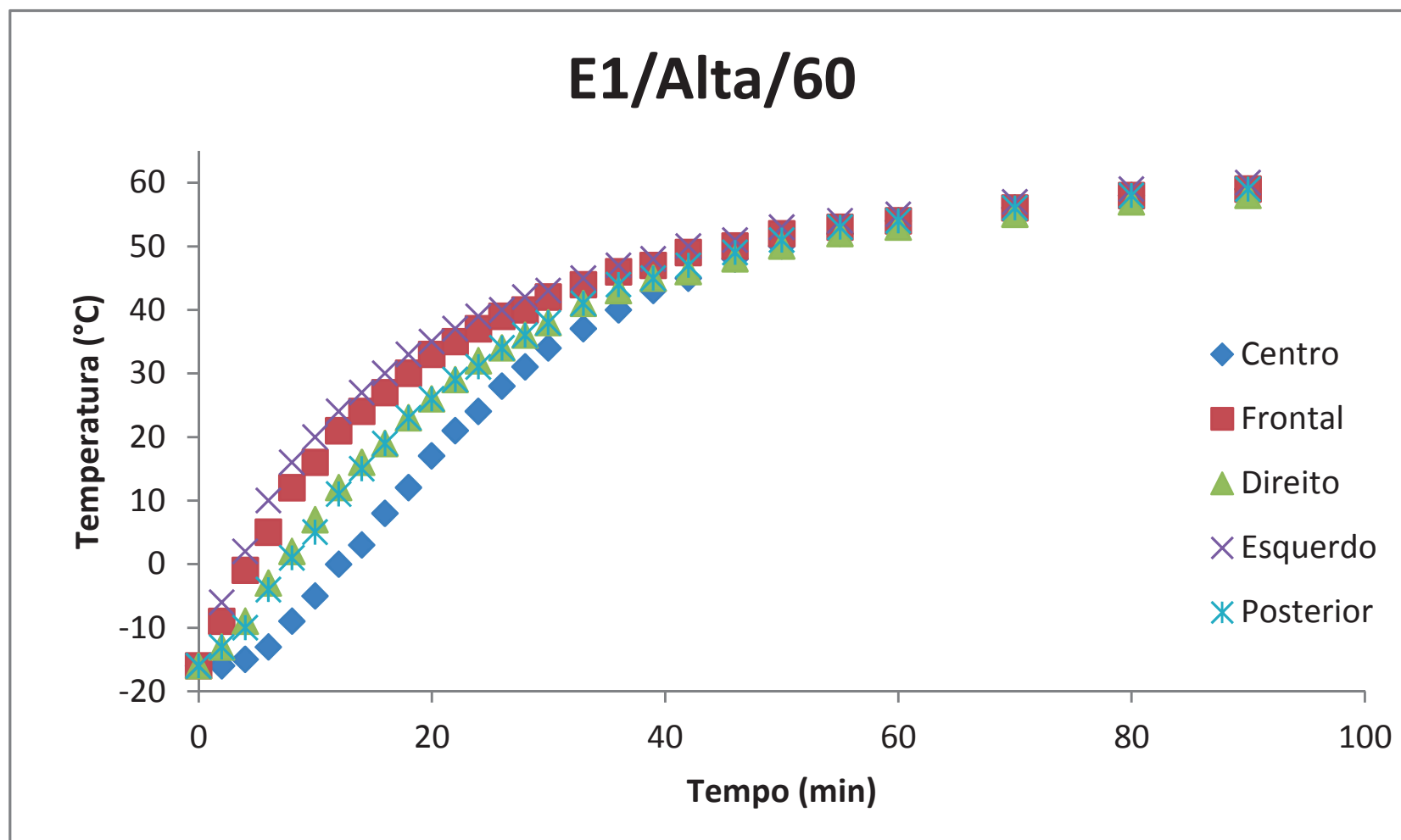


Tabela E.32: Resultados da corrida experimental número 31

Corrida experimental	31 (E1-M-60)		Data	13/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)		60	Horário início		09:14
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	-12	-7	-11	0	-11
2	-11	0	-5	10	-7
4	-9	7	3	19	-1
6	-6	14	9	25	4
8	-1	21	15	30	9
10	3	25	21	33	15
12	8	30	26	37	20
14	14	33	30	39	25
16	20	37	33	42	29
18	25	40	37	44	33
20	29	42	40	46	36
22	33	45	42	48	39
24	37	46	44	49	42
26	40	48	46	50	44
28	43	50	48	52	47
30	46	51	50	53	48
33	49	53	52	55	51
36	52	55	54	56	53
39	54	56	56	57	55
42	56	58	57	59	57
46	58	59	58	60	58
50	60	61	60	62	60
55	61	62	61	62	61
60	62	63	62	64	62
70	64	65	64	65	64
80	66	66	65	67	66
90	67	67	66	68	67

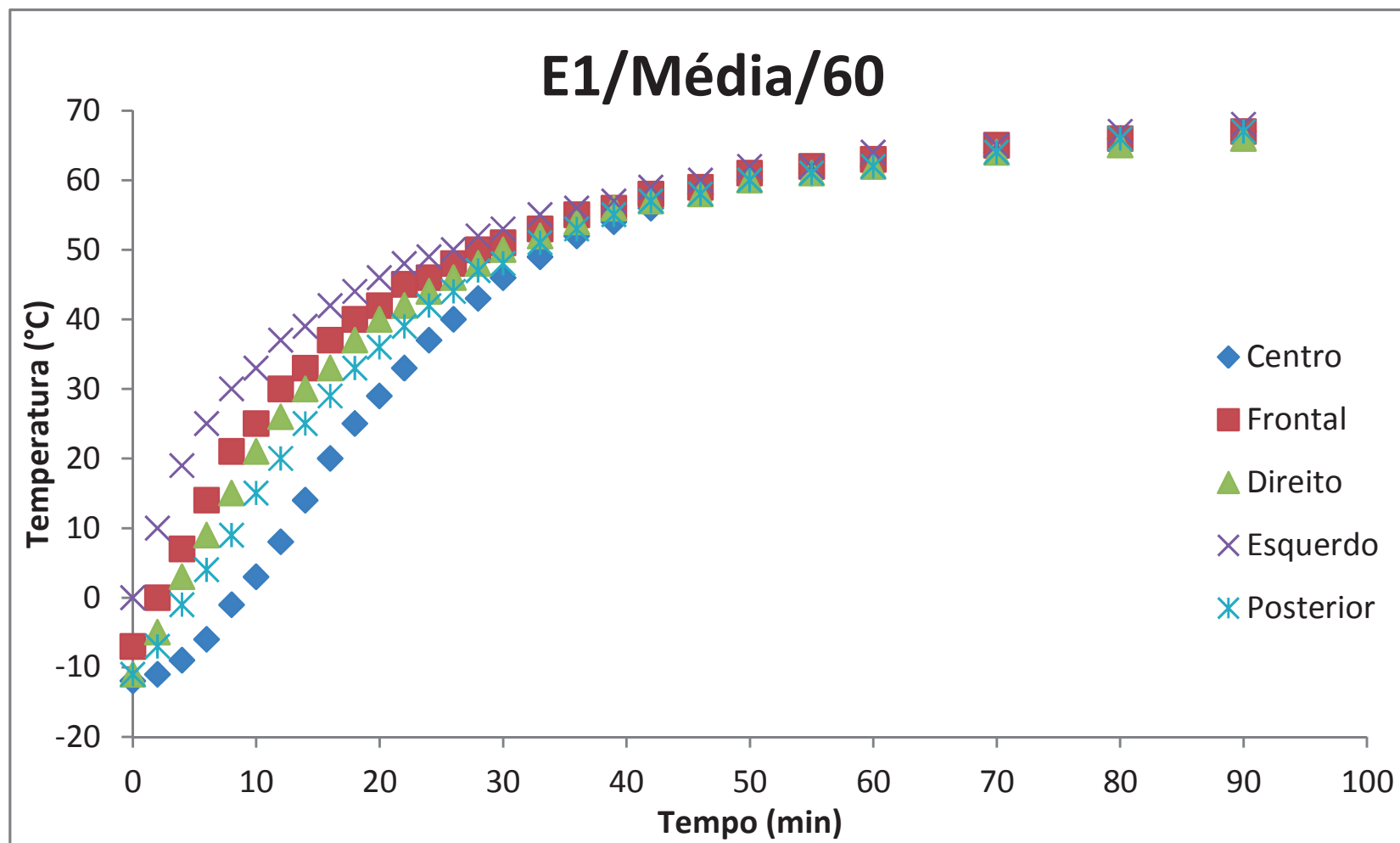


Tabela E.33: Resultados da corrida experimental número 32

Corrida experimental	32 (E1-B-60)		Data	13/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)		60	Horário início		10:55
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	-16	-12	-16	-4	-14
2	-16	-7	-13	6	-8
4	-14	0	-9	13	-3
6	-12	6	-4	19	3
8	-8	12	1	24	8
10	-4	17	6	28	14
12	0	21	11	31	18
14	4	25	15	33	22
16	9	28	20	36	25
18	13	31	23	38	29
20	18	34	27	40	31
22	22	36	30	42	34
24	26	38	33	43	37
26	29	41	36	45	39
28	32	43	37	46	40
30	36	44	40	47	42
33	39	46	43	49	45
36	42	48	45	50	47
39	45	49	47	52	49
42	47	51	49	53	51
46	50	53	51	54	52
50	52	54	52	56	54
55	54	55	54	57	55
60	55	56	56	57	56
70	58	58	57	59	58
80	59	60	59	60	60
90	60	60	59	61	60

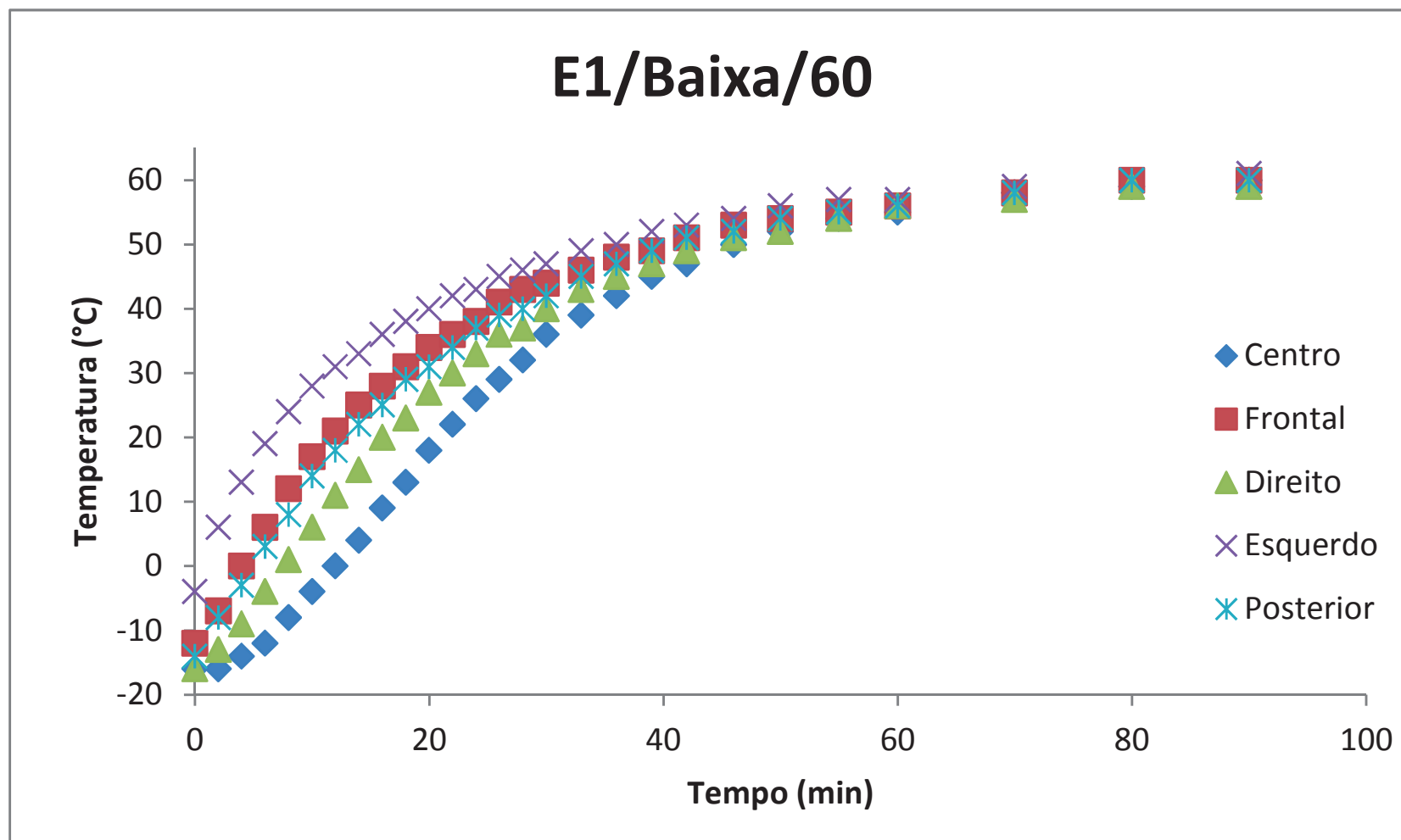


Tabela E.34: Resultados da corrida experimental número 33

Corrida experimental	33 (E2-A-60)		Data	13/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)		60	Horário início		13:20
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	-16	-16	-16	-16	-16
2	-15	-13	-15	-11	-14
4	-14	-11	-13	-9	-12
6	-13	-8	-10	-6	-10
8	-12	-4	-7	-2	-8
10	-11	-1	-4	0	-5
12	-10	2	-1	3	-2
14	-9	4	1	6	0
16	-7	7	4	9	3
18	-5	10	7	12	5
20	-3	13	10	14	8
22	-1	15	12	16	10
24	1	17	14	18	12
26	3	19	16	20	15
28	5	21	18	22	17
30	8	22	20	23	19
33	11	25	23	26	21
36	15	27	25	28	24
39	18	29	27	30	26
42	21	31	29	32	28
46	24	33	31	34	31
50	27	35	33	36	33
55	31	37	36	38	35
60	34	39	38	40	38
70	38	42	41	43	41
80	42	45	44	45	44
90	45	47	46	47	46

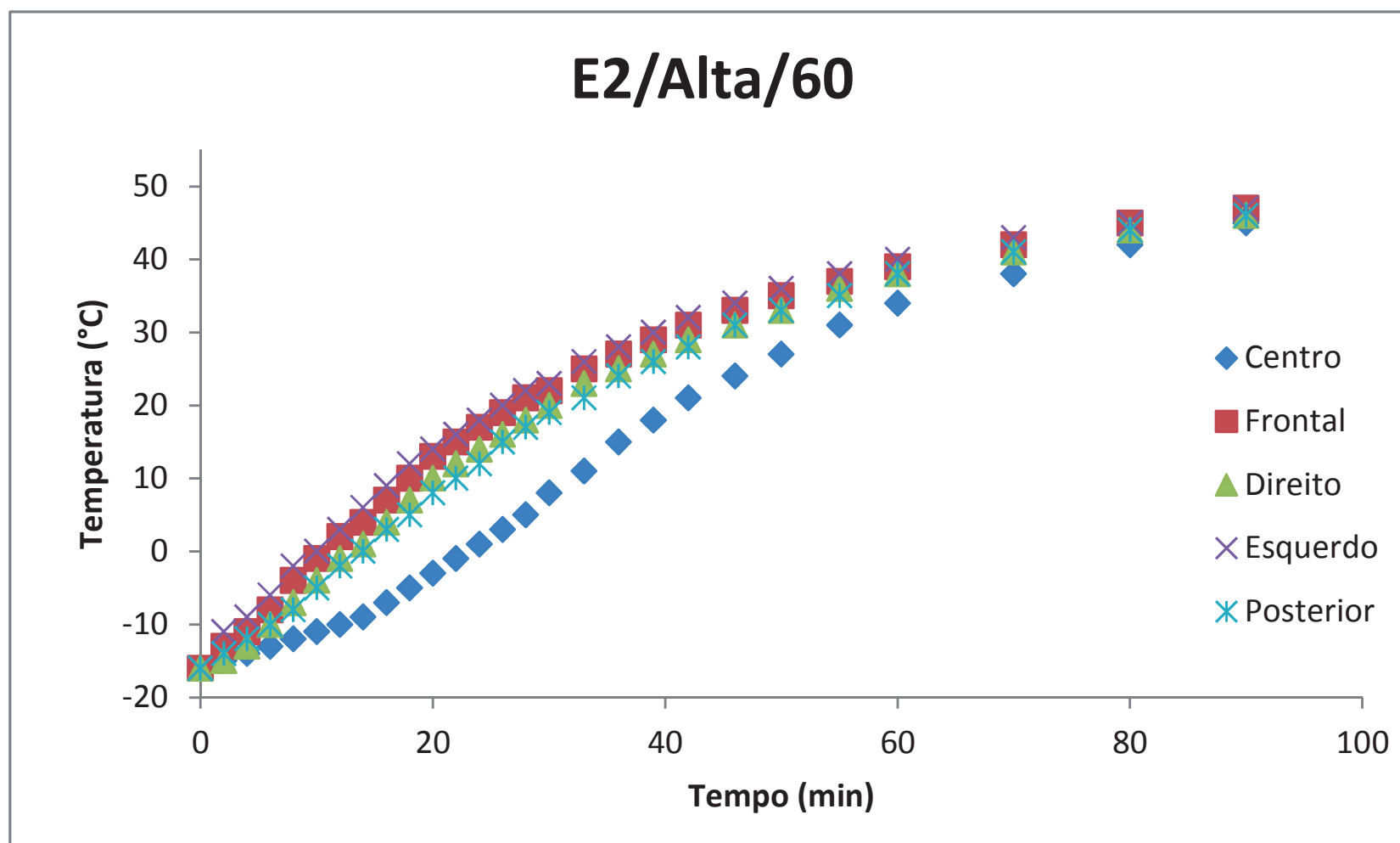


Tabela E.35: Resultados da corrida experimental número 34

Corrida experimental	34 (E2-B-60)		Data	13/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)		60	Horário início		13:05
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	-17	-16	-18	-16	-17
2	-17	-11	-17	-14	-17
4	-15	-5	-14	-10	-15
6	-14	0	-10	-6	-13
8	-11	5	-6	-1	-10
10	-9	10	-2	2	-7
12	-6	14	1	6	-3
14	-3	17	5	10	0
16	0	20	8	13	2
18	2	23	12	16	5
20	5	25	14	19	8
22	8	27	17	21	11
24	11	29	19	23	14
26	13	30	22	26	17
28	16	32	24	27	19
30	18	33	26	29	21
33	22	35	28	31	25
36	25	36	30	33	27
39	27	38	32	35	30
42	30	39	34	36	32
46	32	40	36	38	34
50	35	42	38	40	36
55	37	43	40	42	39
60	40	44	41	43	41
70	43	46	44	45	44
80	45	47	46	47	46
90	47	48	47	48	47

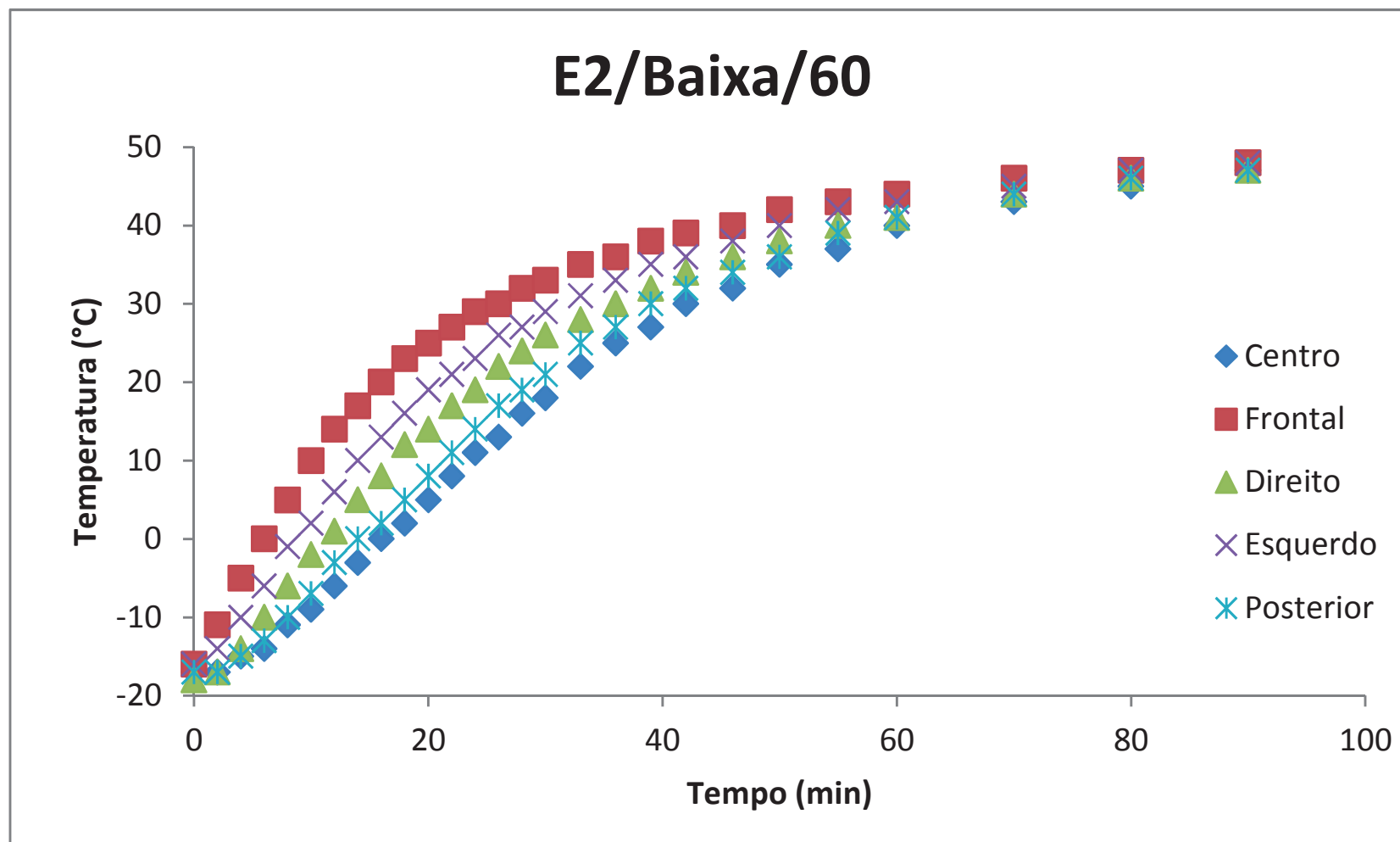


Tabela E.36: Resultados da corrida experimental número 35

Corrida experimental	35 (E2-M-60)		Data	13/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)		60	Horário início		16:46
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	-18	-17	-19	-17	-18
2	-19	-13	-17	-17	-18
4	-19	-8	-12	-15	-17
6	-18	-3	-8	-12	-15
8	-10	0	-4	-9	-12
10	-17	4	0	-5	-9
12	-15	8	3	-2	-6
14	-13	11	6	0	-4
16	-11	14	9	3	-1
18	-9	16	12	6	1
20	-7	18	14	8	4
22	-4	20	17	11	6
24	-2	22	19	13	9
26	0	24	21	15	11
28	2	26	22	17	13
30	5	27	24	19	16
33	9	29	26	22	19
36	12	31	28	25	21
39	15	33	30	27	24
42	18	34	32	29	26
46	22	36	34	32	29
50	26	38	36	34	32
55	30	40	38	36	35
60	33	42	41	39	37
70	39	45	43	43	42
80	44	48	47	46	46
90	46	49	48	48	47

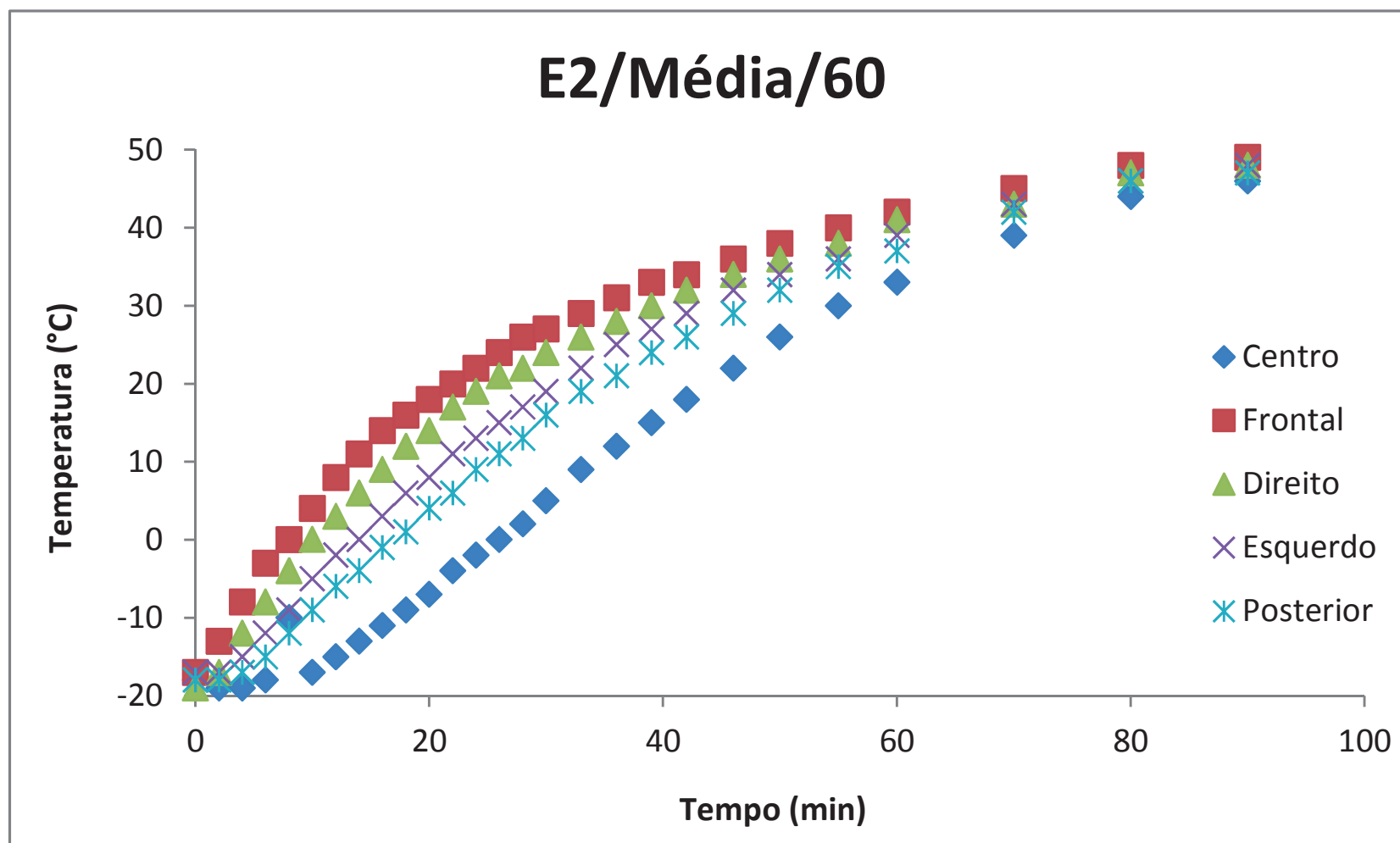
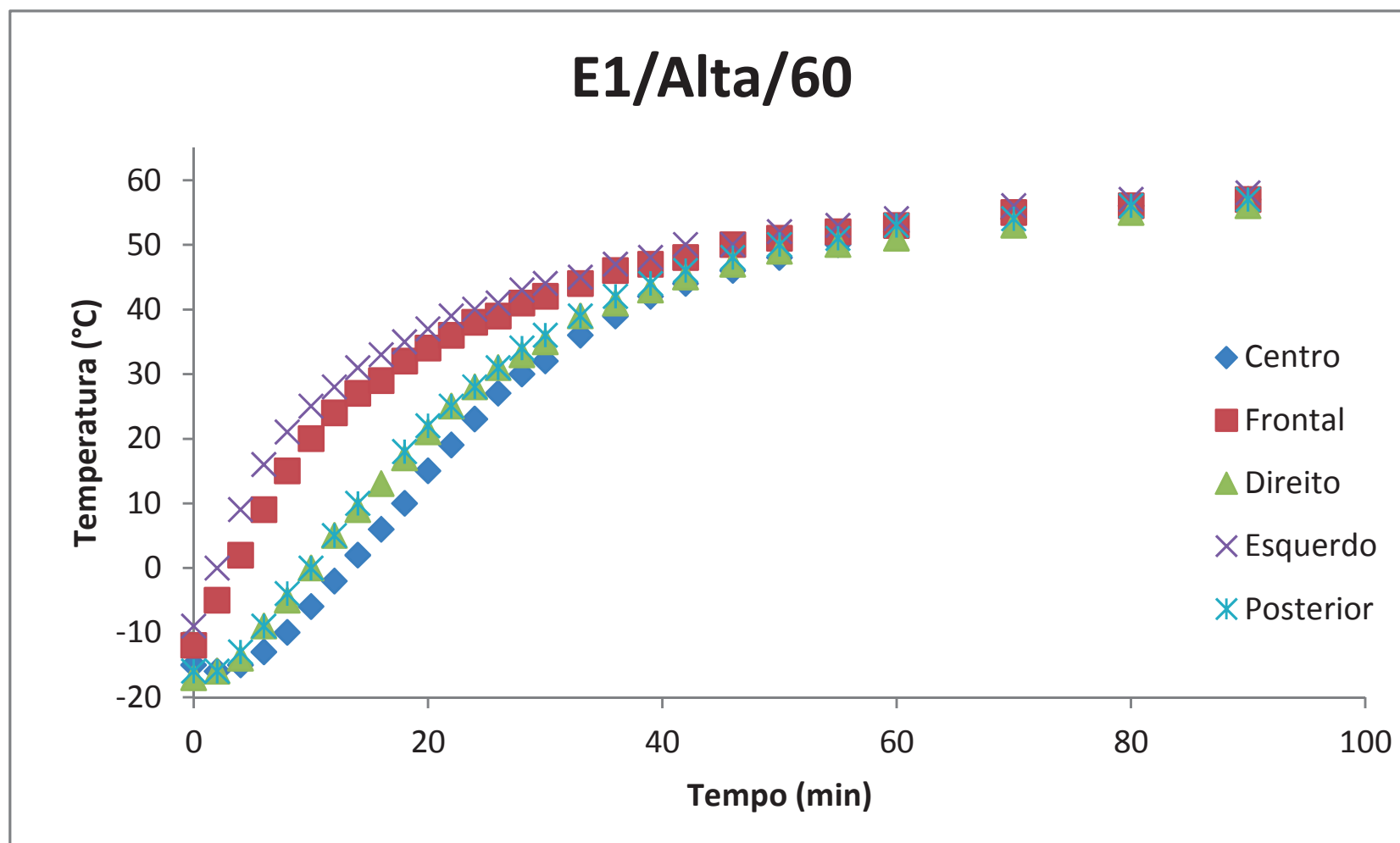
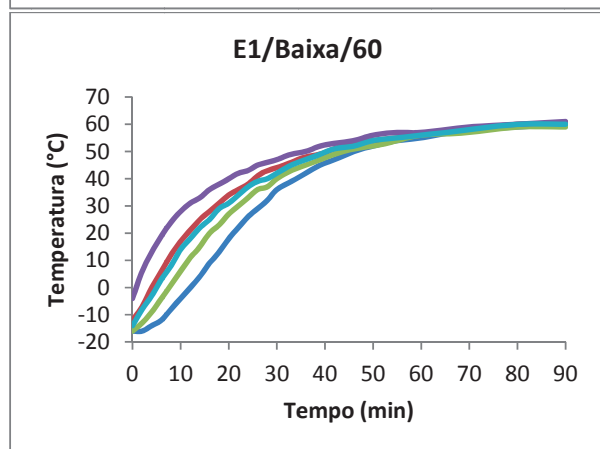
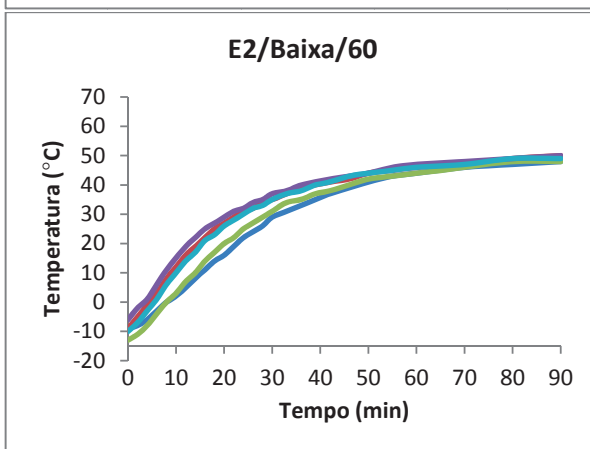
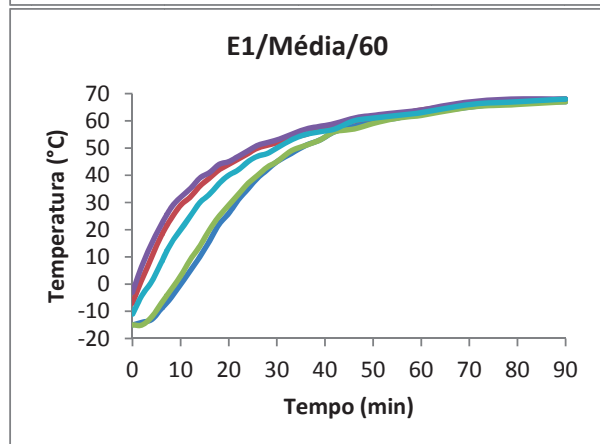
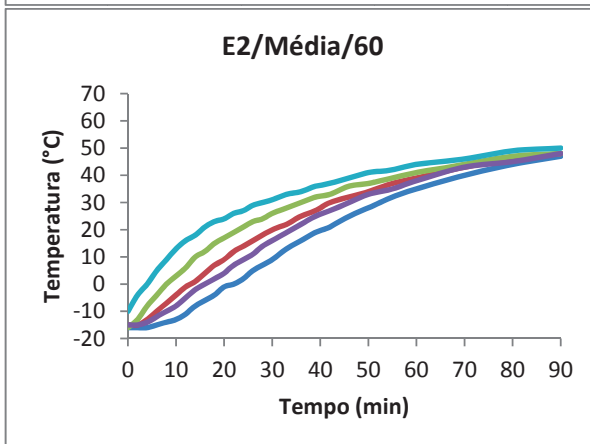
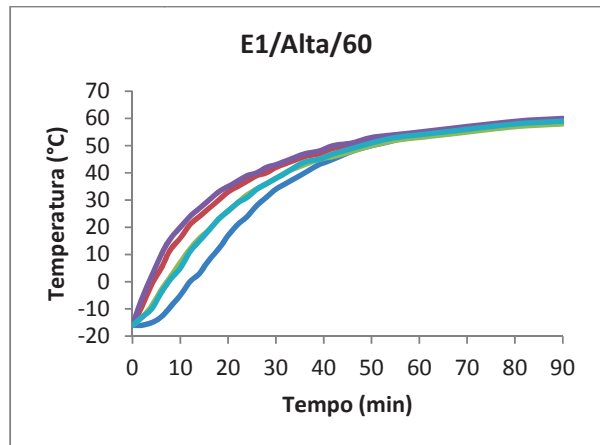
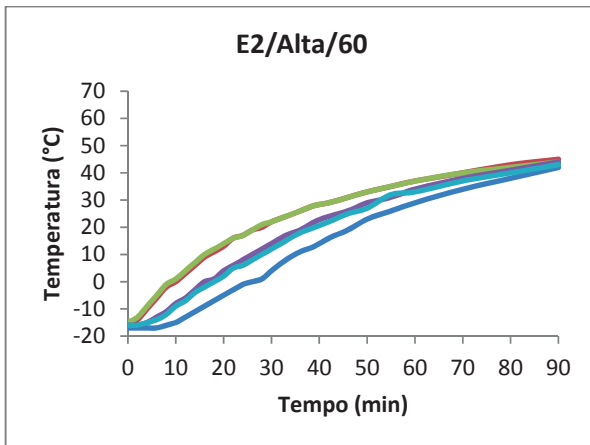


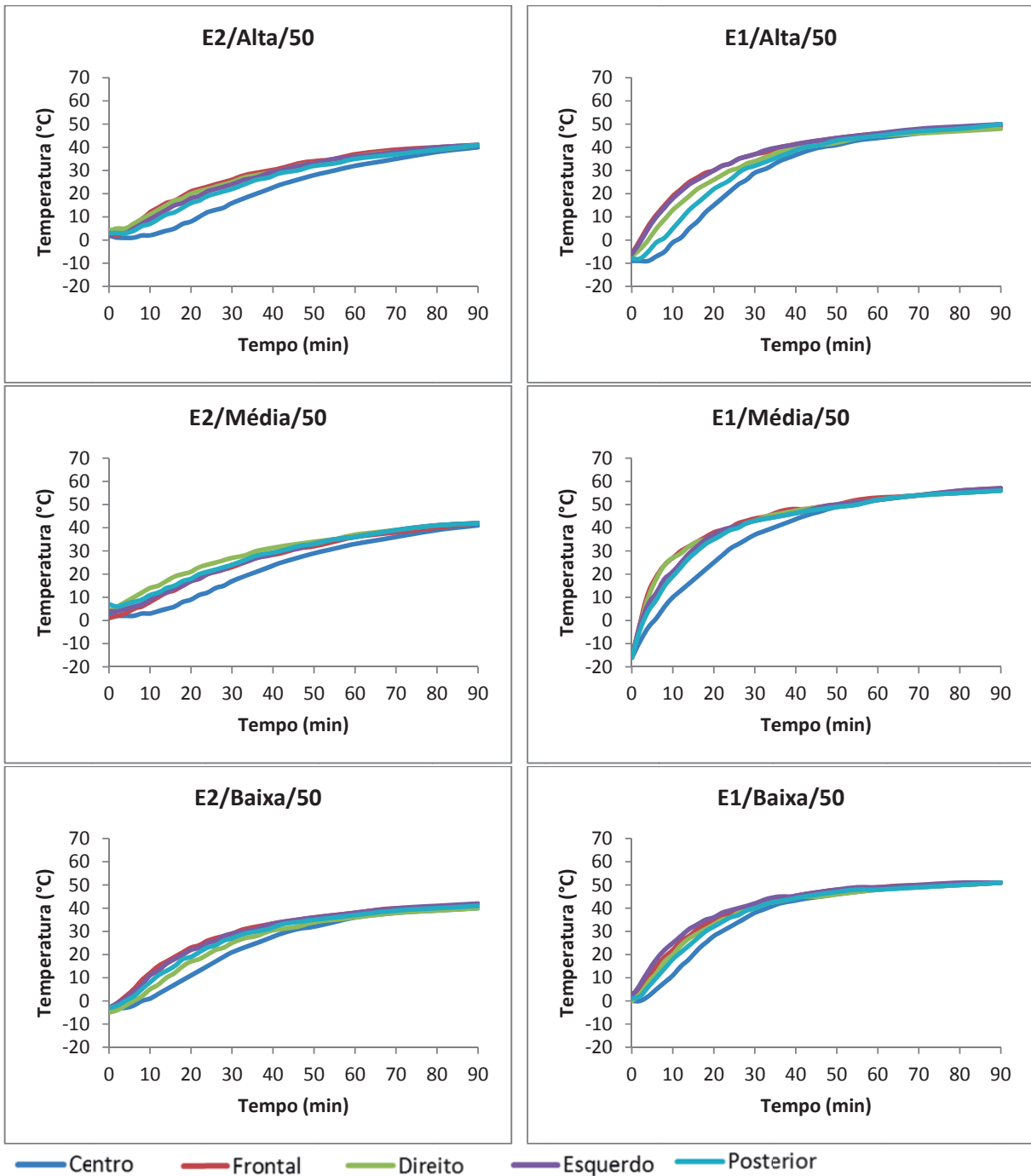
Tabela E.37: Resultados da corrida experimental número 36

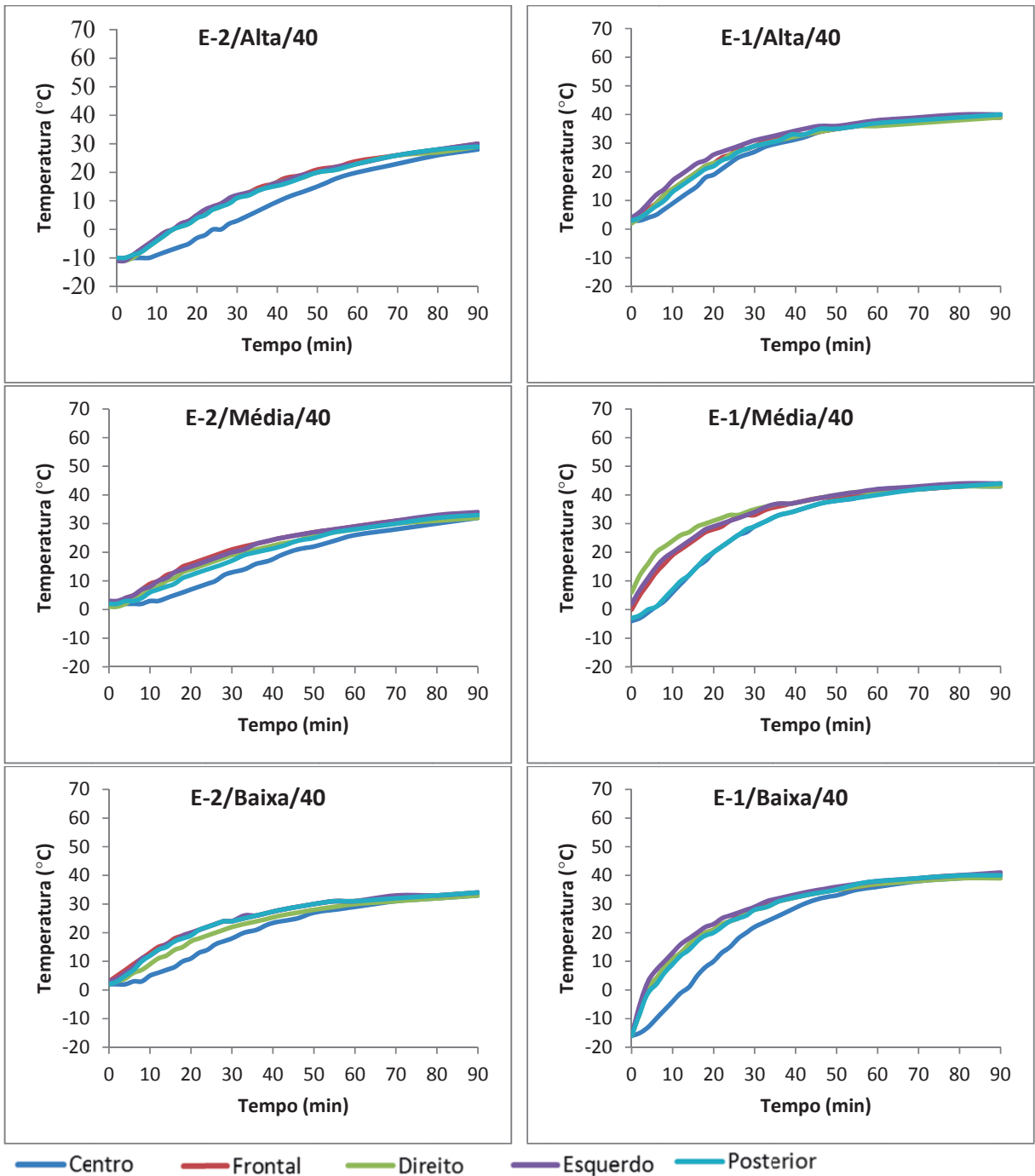
Corrida experimental	36 (E1-A-60)		Data	13/12/2012	
Temperatura manta aquec (°C)		60	Horário início		19:12
Tempo (min)	Temperatura indicador (°C)				
	Centro	Frontal	Direito	Esquerdo	Posterior
0	-15	-12	-17	-9	-16
2	-16	-5	-16	0	-16
4	-15	2	-14	9	-13
6	-13	9	-9	16	-9
8	-10	15	-5	21	-4
10	-6	20	0	25	0
12	-2	24	5	28	5
14	2	27	9	31	10
16	6	29	13	33	147
18	10	32	17	35	18
20	15	34	21	37	22
22	19	36	25	39	25
24	23	38	28	40	28
26	27	39	31	41	31
28	30	41	33	43	34
30	32	42	35	44	36
33	36	44	39	45	39
36	39	46	41	47	42
39	42	47	43	48	44
42	44	48	45	50	46
46	46	50	47	50	48
50	48	51	49	52	50
55	50	52	50	53	51
60	52	53	51	54	53
70	54	55	53	56	54
80	56	56	55	57	56
90	57	57	56	58	57





— Centro — Frontal — Direito — Esquerdo — Posterior





APÊNDICE F –

PREDIÇÃO DA TEMPERATURA NA SAÍDA DOS EXTRATORES

Com o conhecimento da heterogeneidade do aquecimento dos extratores, se fez necessário um estudo para que fosse possível prever a temperatura na saída dos extratores de modo que a temperatura média fosse igual em ambos, e este apêndice traz como esse delineamento foi proposto e executado.

Após avaliar que há diferença em relação ao aquecimento dos dois extratores, agora há a necessidade de propor um delineamento para obter-se equações que estimem a temperatura média na saída dos extratores, para que possamos ajustar essa temperatura na saída para 40°C em ambos os extratores.

Optou-se por um delineamento fatorial fracionado $2^{(4-1)}$ com três replicatas no ponto central, a justificativa da escolha de tal de lineamento se deve ao caráter exploratório e também devido a expectativa ser de obtermos um resultado preliminar das temperaturas das mantas a serem utilizadas nas extrações futuras, e como durante a extração a temperatura será acompanhada não permitindo que esta oscile, por isso um delineamento mais enxuto.

Os dados juntamente com o delineamento e o sorteio das corridas experimentais são apresentados na Tabela F.1 e Tabela F.2:

Tabela F.1 – Temperaturas obtidas para o extrator E-1

StdOrder	RunOrder	T-banho	T-manta	t-estático	SR	T média na saída (°C)
5	1	45	45	30	130	42,4
7	2	45	55	30	30	41,1
10	3	50	50	25	80	43,3
8	4	55	55	30	130	48,6
11	5	50	50	25	80	44,7
3	6	45	55	20	130	50,9
6	7	55	45	30	30	38,9
4	8	55	55	20	30	41,4
9	9	50	50	25	80	40,4
2	10	55	45	20	130	41,6
1	11	45	45	20	30	36,9

Tabela F.2 - Temperaturas obtidas para o extrator E-2

StdOrder	RunOrder	T-banho	T-manta	t-estático	SR	T média na saída (°C)
5	1	50	45	30	130	37,1
7	2	50	55	30	30	36,0
4	3	60	55	20	30	36,7
8	4	60	55	30	130	42,4
6	5	60	45	30	30	32,6
11	6	55	50	25	80	38,0
1	7	50	45	20	30	34,0
2	8	60	45	20	130	36,6
3	9	50	55	20	130	40,6
10	10	55	50	25	80	38,4
9	11	55	50	25	80	38,4

Apenas para uma visão antecipada fez-se os gráficos dos efeitos conforme pode ser visto na Figura F.1.

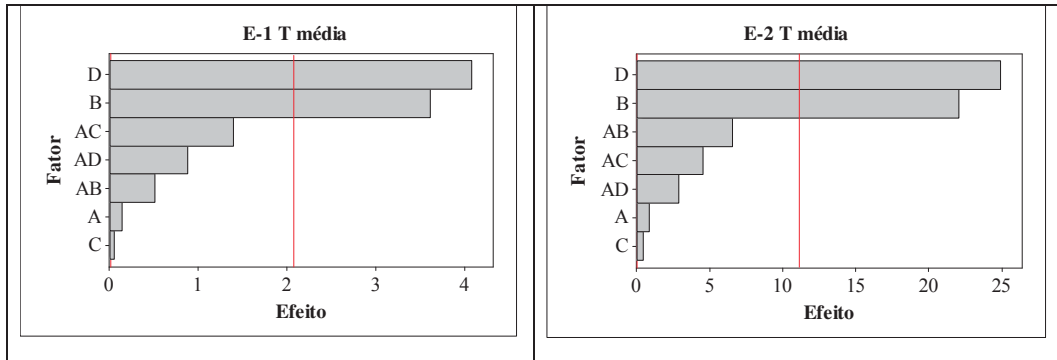


Figura F.1 – Análise da significância dos efeitos para os extratores E1 e E2

Análise de Variância (ANOVA) para as temperaturas médias na saída do extrator E-1:

Analysis of Variance for Temperatura média (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	4	141,204	141,204	35,3010	7,41	0,122
T-banho	1	0,092	0,092	0,0918	0,02	0,902
T-manta	1	62,082	62,082	62,0816	13,04	0,069
Tempo estático	1	0,010	0,010	0,0102	0,00	0,967
SR	1	79,020	79,020	79,0204	16,59	0,055
2-Way Interactions	3	14,102	14,102	4,7007	0,99	0,539
T-banho*T-manta	1	1,235	1,235	1,2347	0,26	0,661
T-banho*Tempo estático	1	9,184	9,184	9,1837	1,93	0,299
T-banho*SR	1	3,684	3,684	3,6837	0,77	0,472
Curvature	1	0,020	0,020	0,0198	0,00	0,954
Residual Error	2	9,524	9,524	4,7619		
Pure Error	2	9,524	9,524	4,7619		
Total	10	164,850				

Como nenhuma interação foi significativa podemos avaliar os efeitos principais isoladamente. Os fatores “T-manta” e “SR” apresentaram diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade, então para o extrator 1 obteve-se a equação (Eq. F.1) que prediz a **temperatura média** na saída do extrator E-1:

$$T_{SE1} = 42,71 + 2,79 \cdot (\text{Temperatura Manta}) + 3,14 \cdot \text{SR (vazão de CO}_2\text{)} \quad \text{Eq. F.1}$$

A mesma análise deve ser feita para o extrator E-2 e assim teremos duas equações que predizem temperatura na saída dos dois extratores.

Análise de Variância (ANOVA) para as temperaturas médias na saída do extrator E-2:

Analysis of Variance for Temperatura média (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	4	67,7755	67,7755	16,9439	276,75	0,004
T-banho	1	0,0408	0,0408	0,0408	0,67	0,500
T-manta	1	29,7551	29,7551	29,7551	486,00	0,002
Tempo	1	0,0102	0,0102	0,0102	0,17	0,723
SR	1	37,9694	37,9694	37,9694	620,17	0,002
2-Way Interactions	3	4,3469	4,3469	1,4490	23,67	0,041
T-banho*T-manta	1	2,6122	2,6122	2,6122	42,67	0,023
T-banho*Tempo	1	1,2347	1,2347	1,2347	20,17	0,046
T-banho*SR	1	0,5000	0,5000	0,5000	8,17	0,104
Curvature	1	3,6067	3,6067	3,6067	58,91	0,017
Residual Error	2	0,1224	0,1224	0,0612		
Pure Error	2	0,1224	0,1224	0,0612		
Total	10	75,8516				

Já para o extrator E-2 curvatura e a interação entre (T-banho * T-manta) apresentaram significância ao nível de 5% de probabilidade. Comparou-se as previsões obtidas pela equação completa e pela equação reduzida, apenas com os efeitos principais, como as previsões da temperatura foram muito próximas optou-se por utilizar a equação reduzida. Então para o extrator E-2 a equação utilizada para prever a temperatura média na saída foi a equação (Eq. F-2).

$$T_{SE2} = 37 + 1,93 * (\text{Temperatura Manta}) + 2,18 * \text{SR (vazão de CO}_2\text{)} \quad \text{Eq. F-2}$$

Como o objetivo é que a temperatura na saída dos dois extratores seja o mais próximo de 40°C avaliaremos os fatores **Temperatura da manta** e **SR** que satisfaça essa condição e os demais parâmetros foram mantidos no nível de menor custo.

Na Tabela F.3 é apresentado os valores preditos de SR e Temperatura da manta para obter uma temperatura próxima de 40°C na saída dos extratores.

Tabela F.3 – Predição dos parâmetros temperatura da manta e SR:

	Temperatura manta	SR	Temperatura média (saída do extrator)
Extrator 1	48	40	39
	46	70	40
	45	100	41
Extrator 2	55	40	37
	52	70	37
	50	100	38

Os demais fatores foram os seguintes para os dois extratores:

Temperatura do Banho de aquecimento: 50°C

Tempo estático: 20 minutos

Preferiu não aprofundar muito na investigação da temperatura, pois esse experimento foi apenas para termos uma predição melhor da temperatura e esta seria ajustada melhor durante a extração caso oscilasse muito.

O confundimento desse delineamento foi:

I + T-banho*T-manta*Tempo*SR

T-banho + T-manta*Tempo*SR

T-manta + T-banho*Tempo*SR

Tempo + T-banho*T-manta*SR

SR + T-banho*T-manta*Tempo

T-banho*T-manta + Tempo*SR

T-banho*Tempo + T-manta*SR

T-banho*SR + T-manta*Tempo

Optou-se por mostrar os confundimentos para deixar claro que considero u-se para o referido experimento que a interação de terceiro grau não foi significativa e quando foi significativa, no caso do extrator E-2 a variação que esta interação promovia na temperatura média de saída era muito pequena para justificar sua presença na equação, uma vez que pequenos ajustes na temperatura podem ser feitos durante a extração para evitar que a temperatura oscile muito.

Tabela F.4 - Temperatura medida na entrada do extrator durante a pressurização e na saída durante a extração para o extrator E1

	Corridas experimentais										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	Extrator 1										
Tempo (min)	Temperatura CO ₂ entrada durante pressurização (°C)										
0	11	12	13	22	11	8	12	13	12	12	10
1	30	32	33	36	18	30	33	32	18	32	24
2	36	39	40	48	34	35	39	36	34	39	31
3	41	41	45	49	38	40	46	47	38	46	37
4	41	41	45	48	44	41	48	50	44	50	42
5	40	-	-	-	45	41	49	49	45	50	42
Tempo (min)	Temperatura CO ₂ + extrato durante extração (°C)										
0	37	38	40	44	40	45	38	40	38	38	35
2	42	41	42	51	44	50	39	41	39	41	37
4	43	41	43	50	45	51	39	41	40	42	37
6	43	42	44	49	45	51	39	42	41	42	37
8	44	42	44	48	46	52	39	42	41	42	37
10	44	42	45	49	46	53	39	42	42	43	37
12	44	42	45	49	47	54	39	42	42	43	38
Temp cravo (°C)	-16	-18	-17	-17	-17	-18	-18	-15	-19	-19	-18
TV início (m ³)	20,782	21,617	22,123	22,714	23,576	24,225	24,92	25,489	26,081	26,771	27,506
TV fim (m ³)	20,95	21,655	22,227	22,871	23,7	24,384	24,956	25,52	26,184	26,922	27,54
CO ₂ (m ³)	0,168	0,038	0,104	0,157	0,124	0,159	0,036	0,031	0,103	0,151	0,034
Vazão (L/min)	14	3,167	8,667	13,083	10,333	13,250	3,000	2,583	8,583	12,583	2,833
Temperatura média (°C)	42,429	41,143	43,286	48,571	44,714	50,857	38,857	41,429	40,429	41,571	36,857

Tabela F.5 - Temperatura medida na entrada do extrator durante a pressurização e na saída durante a extração para o extrator E2

	Corridas experimentais										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	Extrator 2										
Tempo (min)	Temperatura CO ₂ entrada durante pressurização (°C)										
0	13	13	12	11	13	12	13	12	11	13	14
1	28	33	38	17	31	33	32	28	30	33	34
2	35	40	47	33	34	35	37	38	37	39	41
3	42	45	52	38	43	45	43	48	43	45	45
4	44	45	52	44	48	48	45	53	45	48	47
5	42	-	-	48	50	48	44	53	44	48	49
Tempo (min)	Temperatura CO ₂ + extrato durante extração (°C)										
0	31	32	32	35	28	31	28	30	32	30	31
2	37	36	36	42	32	37	33	36	40	37	38
4	38	36	37	44	33	39	34	37	41	39	39
6	38	37	38	44	33	39	35	38	42	40	40
8	38	37	38	44	34	40	36	38	43	41	40
10	39	37	38	44	34	40	36	38	43	41	40
12	39	37	38	44	34	40	36	39	43	41	41
Temp cravo (°C)	-15	-17	-18	-16	-18	-18	-17	-18	-18	-19	-16
TV início (m ³)	21,185	21,829	22,44	23,272	23,908	24,554	25,207	25,709	26,414	27,162	27,787
TV fim (m ³)	21,341	21,874	22,481	23,42	23,947	24,678	25,245	25,857	26,556	27,272	27,89
CO ₂ (m ³)	0,156	0,045	0,041	0,148	0,039	0,124	0,038	0,148	0,142	0,11	0,103
Vazão (L/min)	13,000	3,750	3,417	12,333	3,250	10,333	3,167	12,333	11,833	9,167	8,583
Temperatura média (°C)	37,143	36,000	36,714	42,429	32,571	38,000	34,000	36,571	40,571	38,429	38,429

APÊNDICE G –

VALIDAÇÃO DA UNIDADE SFE-2×1L

Nesse apêndice são apresentados os dados crus da validação da unidade supercrítica SFE-2×1L utilizando o cravo da índia como matéria-prima modelo.

Tabela G.1: Dados de extração de óleo de cravo referente a corrida experimental nº1

CORRIDA EXPERIMENTAL NÚMERO						1		
Data	10/05/2013		Temperatura (°C)					
			BA	BR	VM-1	VM-2	Manta-1	Manta-2
			45	-11	140	140	44	52
Massa cravo (g)		700	TV Início (m³)		565,083	TV Final (m³)		565,617
Massa cravo seco (g)		641,90	Horário início		12:00	SR		100
Extrator		E-1	Vazão (L/min)		8,900	Vazão (g/min)		16,020
Tem (min)	Tsaída (°C)	TV (m³)	Frasco (g)	Frasco + extrato (g)		Extrato (g)	Acum (g)	Rend acum (%)
2,5	37	565,096	96,628	105,183		8,555	8,555	1,333
5	39	565,116	97,162	107,159		9,998	18,553	2,890
7,5	39	565,138	97,513	106,545		9,032	27,585	4,297
10	40	565,159	97,209	104,873		7,664	35,249	5,491
15	40	565,204	97,887	111,738		13,852	49,100	7,649
20	41	565,250	97,040	109,609		12,570	61,670	9,607
25	41	565,296	97,120	108,667		11,547	73,217	11,406
30	41	565,342	97,311	107,730		10,419	83,636	13,029
35	41	565,386	97,363	107,201		9,838	93,474	14,562
40	41	565,433	97,522	106,232		8,710	102,184	15,919
50	42	565,527	97,067	111,439		14,373	116,557	18,158
60	41	565,617	97,183	107,645		10,462	127,019	19,788
DP	-	-	97,060	102,331		5,271	132,290	20,609

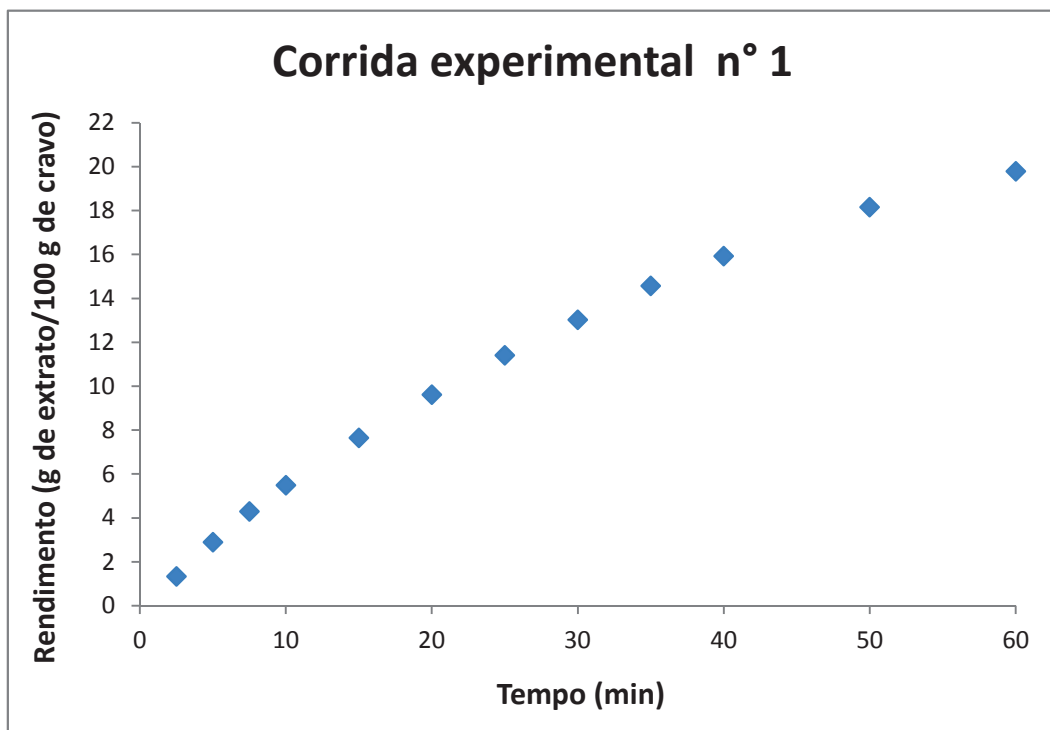


Tabela G.2: Dados de extração de óleo de cravo referente a corrida experimental nº2

CORRIDA EXPERIMENTAL NÚMERO						2		
Data	10/05/2013		Temperatura (°C)					
			BA	BR	VM-1	VM-2	Manta-1	Manta-2
			45	-11	140	140	44	52
Massa cravo (g)		700	TV Início (m³)		565,6	TV Final (m³)		566,166
Massa cravo seco (g)		641,90	Horário início		13:28	SR		100
Extrator		E-2	Vazão (L/min)		9,150	Vazão (g/min)		16,470
Tem (min)	Tsaída (°C)	TV (m³)	Frasco (g)	Frasco + extrato (g)	Extrato (g)	Acum (g)	Rend acum (%)	
2,5	39	565,635	97,788	106,523	8,735	8,735	1,361	
5	39	565,656	97,209	106,670	9,461	18,196	2,835	
7,5	39	565,677	97,077	105,941	8,864	27,060	4,216	
10	40	565,698	97,452	105,811	8,358	35,419	5,518	
15	41	565,739	97,215	113,002	15,787	51,206	7,977	
20	41	565,780	96,742	111,513	14,771	65,977	10,278	
25	42	565,822	96,893	111,325	14,431	80,408	12,527	
30	40	565,865	97,295	110,865	13,570	93,978	14,641	
35	41	565,907	97,270	109,493	12,223	106,201	16,545	
40	43	565,944	97,087	105,200	8,114	114,314	17,809	
50	42	566,027	96,956	111,661	14,705	129,019	20,100	
60	42	566,166	97,030	104,592	7,562	136,581	21,278	
DP	-	-	97,159	98,249	1,091	137,672	21,448	

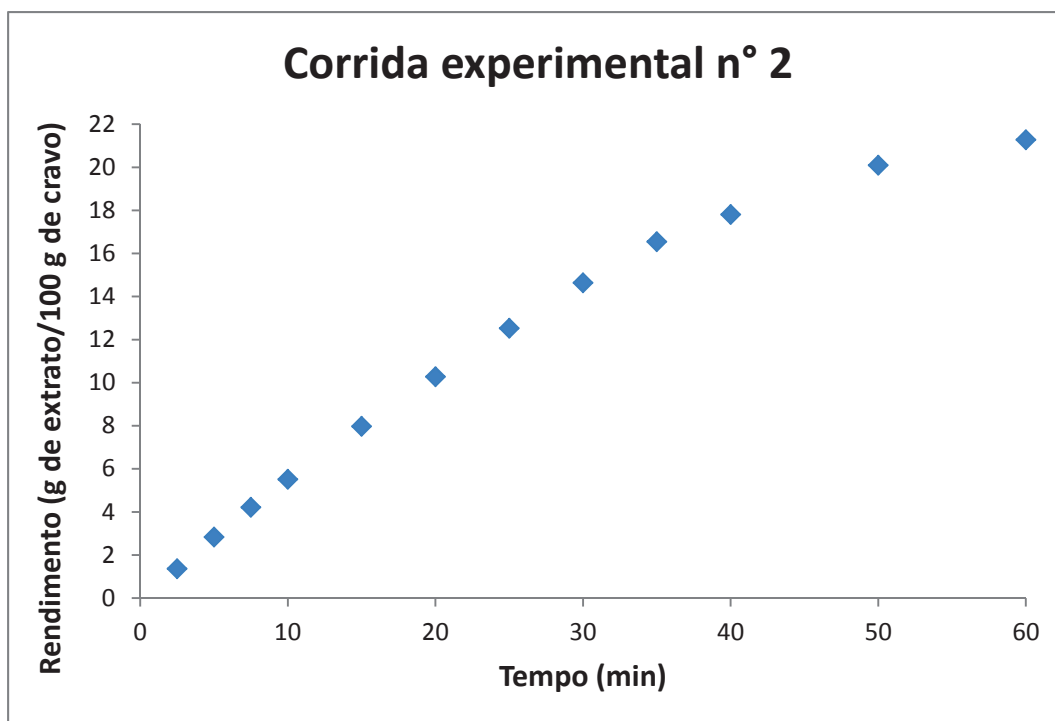


Tabela G.3: Dados de extração de óleo de cravo referente a corrida experimental nº3

CORRIDA EXPERIMENTAL NÚMERO						3		
Data	10/05/2013		Temperatura (°C)					
			BA	BR	VM-1	VM-2	Manta-1	Manta-2
			45	-11	140	140	44	52
Massa cravo (g)		700	TV Início (m³)		566,106	TV Final (m³)		566,659
Massa cravo seco (g)		641,90	Horário início		14:27	SR		100
Extrator		E-1	Vazão (L/min)		9,217	Vazão (g/min)		16,590
Tem (min)	Tsaída (°C)	TV (m³)	Frasco (g)	Frasco + extrato (g)		Extrato (g)	Acum (g)	Rend acum (%)
2,5	37	566,124	97,350	107,891		10,541	10,541	1,642
5	38	566,146	97,577	107,647		10,070	20,611	3,211
7,5	38	566,167	98,065	107,374		9,309	29,920	4,661
10	38	566,191	96,603	105,307		8,704	38,624	6,017
15	38	566,237	96,953	111,913		14,960	53,584	8,348
20	39	566,287	96,765	110,243		13,478	67,062	10,447
25	39	566,333	97,442	109,090		11,648	78,710	12,262
30	40	566,379	97,331	108,177		10,847	89,557	13,952
35	41	566,426	97,239	106,627		9,388	98,945	15,414
40	40	566,475	97,013	105,700		8,687	107,632	16,768
50	40	566,568	97,438	110,276		12,837	120,470	18,768
60	41	566,659	97,554	105,504		7,951	128,420	20,006
DP	-	-	96,984	103,389		6,405	134,825	21,004

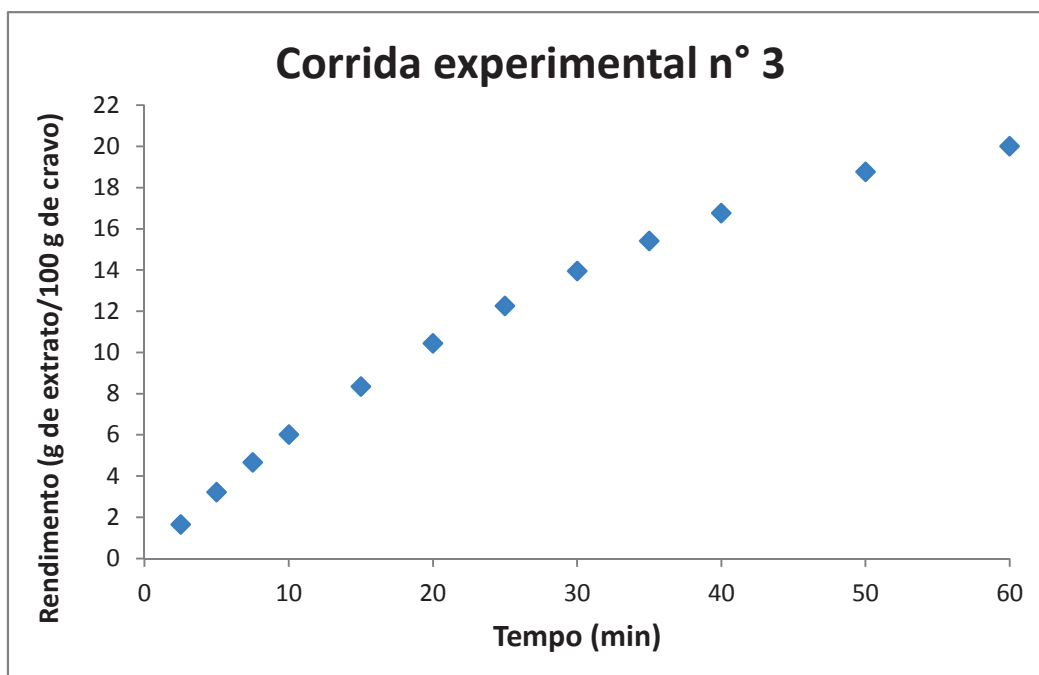


Tabela G.4: Dados de extração de óleo de cravo referente a corrida experimental nº4

CORRIDA EXPERIMENTAL NÚMERO						4		
Data	10/05/2013		Temperatura (°C)					
			BA	BR	VM-1	VM-2	Manta-1	Manta-2
			45	-11	140	140	44	52
Massa cravo (g)		700	TV Início (m³)		566,66	TV Final (m³)		567,196
Massa cravo seco (g)		641,90	Horário início		15:28	SR		100
Extrator		E-2	Vazão (L/min)		8,950	Vazão (g/min)		16,110
Tem (min)	Tsaída (°C)	TV (m³)	Frasco (g)	Frasco + extrato (g)		Extrato (g)	Acum (g)	Rend acum (%)
2,5	38	566,679	97,152	107,361		10,209	10,209	1,590
5	39	566,697	96,933	107,020		10,087	20,296	3,162
7,5	39	566,716	97,509	106,782		9,273	29,569	4,606
10	40	566,735	97,366	106,676		9,310	38,879	6,057
15	40	566,776	97,961	115,716		17,755	56,634	8,823
20	40	566,817	97,092	113,920		16,828	73,463	11,445
25	40	566,858	97,138	112,902		15,764	89,227	13,900
30	41	566,899	97,093	110,617		13,524	102,751	16,007
35	41	566,941	97,690	108,436		10,746	113,498	17,681
40	41	566,980	97,275	104,851		7,576	121,073	18,862
50	40	567,063	96,604	105,074		8,471	129,544	20,181
60	42	567,196	96,641	101,087		4,446	133,990	20,874
DP	-	567,371	97,062	101,039		3,978	137,968	21,494

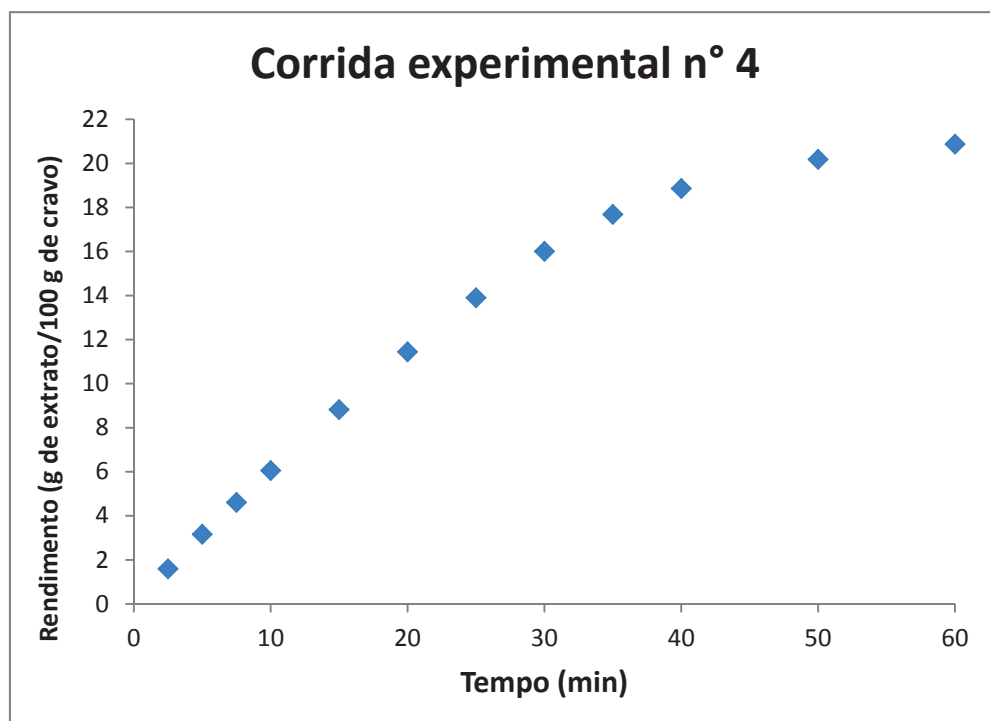


Tabela G.5: Dados de extração de óleo de cravo referente a corrida experimental nº5

CORRIDA EXPERIMENTAL NÚMERO						5		
Data	12/05/2013		Temperatura (°C)					
			BA	BR	VM-1	VM-2	Manta-1	Manta-2
			45	-11	140	140	44	52
Massa cravo (g)		700	TV Início (m³)		567,37	TV Final (m³)		567,920
Massa cravo seco (g)		641,90	Horário início		14:07	SR		100
Extrator		E-1	Vazão (L/min)		9,150	Vazão (g/min)		16,470
Tem (min)	Tsaída (°C)	TV (m³)	Frasco (g)	Frasco + extrato (g)	Extrato (g)	Acum (g)	Rend acum (%)	
2,5	40	567,393	97,510	107,583	10,073	10,073	1,569	
5	41	567,415	96,767	104,430	7,664	17,736	2,763	
7,5	42	567,437	97,439	104,987	7,548	25,284	3,939	
10	41	567,460	97,584	104,093	6,510	31,794	4,953	
15	43	567,507	97,083	110,411	13,329	45,122	7,029	
20	42	567,553	97,239	109,348	12,109	57,231	8,916	
25	42	567,598	97,207	108,812	11,605	68,836	10,724	
30	42	567,644	97,076	106,352	9,276	78,112	12,169	
35	43	567,689	97,068	105,548	8,480	86,592	13,490	
40	43	567,735	97,087	104,580	7,493	94,085	14,657	
50	42	567,826	97,152	109,873	12,721	106,806	16,639	
60	43	567,920	96,956	109,173	12,217	119,023	18,542	
DP	-	-	96,890	102,773	5,884	124,907	19,459	

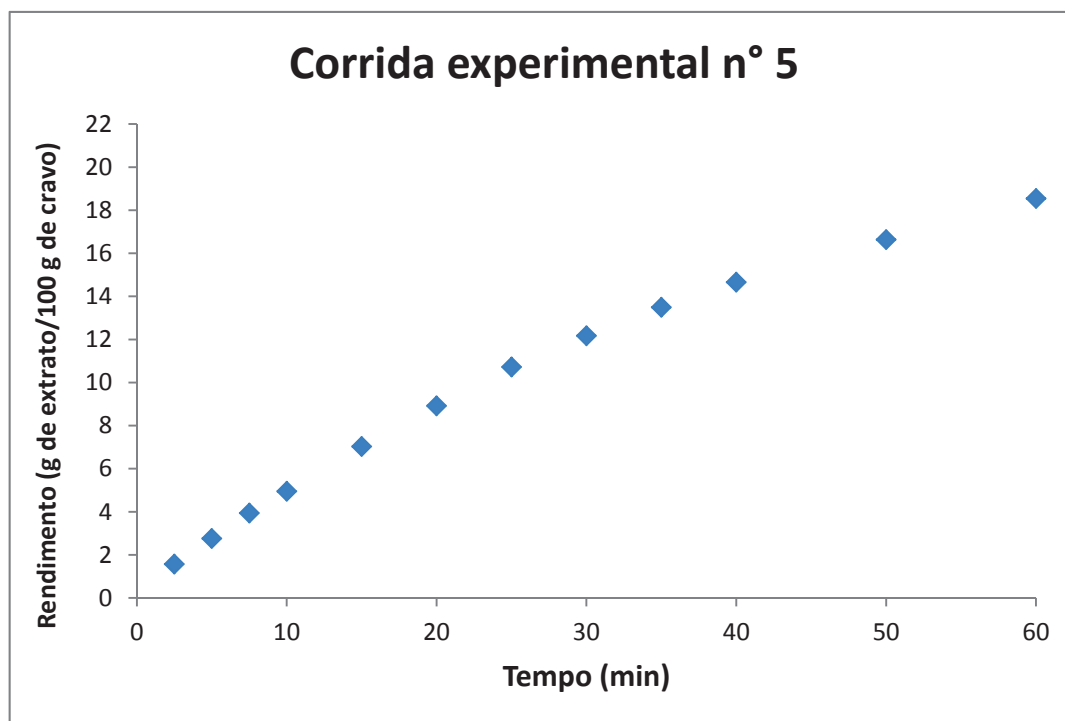


Tabela G.6: Dados de extração de óleo de cravo referente a corrida experimental nº6

CORRIDA EXPERIMENTAL NÚMERO						6		
Data	12/05/2013		Temperatura (°C)					
			BA	BR	VM-1	VM-2	Manta-1	Manta-2
			45	-11	140	140	44	52
Massa cravo (g)		700	TV Início (m³)		567,92	TV Final (m³)		568,431
Massa cravo seco (g)		641,90	Horário início		15:33	SR		100
Extrator		E-2	Vazão (L/min)		8,517	Vazão (g/min)		15,330
Tem (min)	Tsaída (°C)	TV (m³)	Frasco (g)	Frasco + extrato (g)		Extrato (g)	Acum (g)	Rend acum (%)
2,5	39	567,938	97,300	107,613		10,312	10,312	1,607
5	40	567,957	97,304	107,902		10,599	20,911	3,258
7,5	40	567,976	97,071	106,118		9,048	29,959	4,667
10	41	567,995	97,433	106,600		9,167	39,125	6,095
15	41	568,037	97,156	113,626		16,470	55,595	8,661
20	41	568,077	97,420	112,137		14,717	70,311	10,954
25	42	568,117	97,341	112,173		14,831	85,143	13,264
30	42	568,157	98,041	110,205		12,164	97,307	15,159
35	43	568,197	97,754	108,365		10,611	107,918	16,812
40	43	568,237	96,932	103,795		6,862	114,780	17,881
50	43	568,329	97,112	111,886		14,775	129,555	20,183
60	42	568,431	96,978	104,578		7,601	137,156	21,367
DP	-	-	97,484	98,274		0,791	137,946	21,490

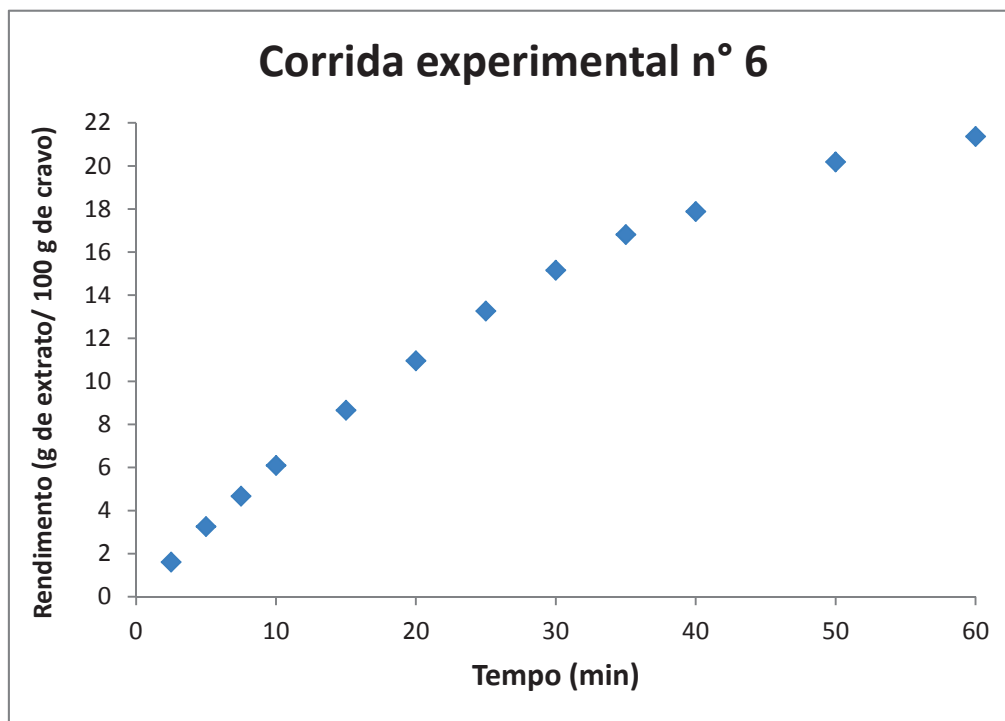


Tabela G.7: Dados de extração de óleo de cravo referente a corrida experimental nº7

CORRIDA EXPERIMENTAL NÚMERO						7		
Data	12/05/2013		Temperatura (°C)					
			BA	BR	VM-1	VM-2	Manta-1	Manta-2
			45	-11	140	140	44	52
Massa cravo (g)		700	TV Início (m³)		568,431	TV Final (m³)		568,977
Massa cravo seco (g)		641,90	Horário início		16:34	SR		100
Extrator		E-1	Vazão (L/min)		9,100	Vazão (g/min)		16,380
Tem (min)	Tsaída (°C)	TV (m³)	Frasco (g)	Frasco + extrato (g)	Extrato (g)	Acum (g)	Rend acum (%)	
2,5	39	568,443	96,999	107,217	10,218	10,218	1,592	
5	39	568,465	97,129	107,817	10,688	20,906	3,257	
7,5	39	568,488	97,494	107,338	9,845	30,751	4,791	
10	39	568,510	97,246	106,867	9,621	40,371	6,289	
15	40	568,557	97,526	111,528	14,002	54,373	8,471	
20	40	568,604	97,191	110,789	13,599	67,972	10,589	
25	41	568,652	96,618	108,681	12,064	80,036	12,469	
30	40	568,701	97,263	108,255	10,992	91,028	14,181	
35	41	568,748	97,137	106,473	9,336	100,364	15,635	
40	41	568,792	97,588	104,570	6,982	107,346	16,723	
50	41	568,888	97,932	110,862	12,931	120,276	18,738	
60	41	568,977	96,585	103,718	7,132	127,409	19,849	
DP	-	-	97,066	102,107	5,041	132,450	20,634	

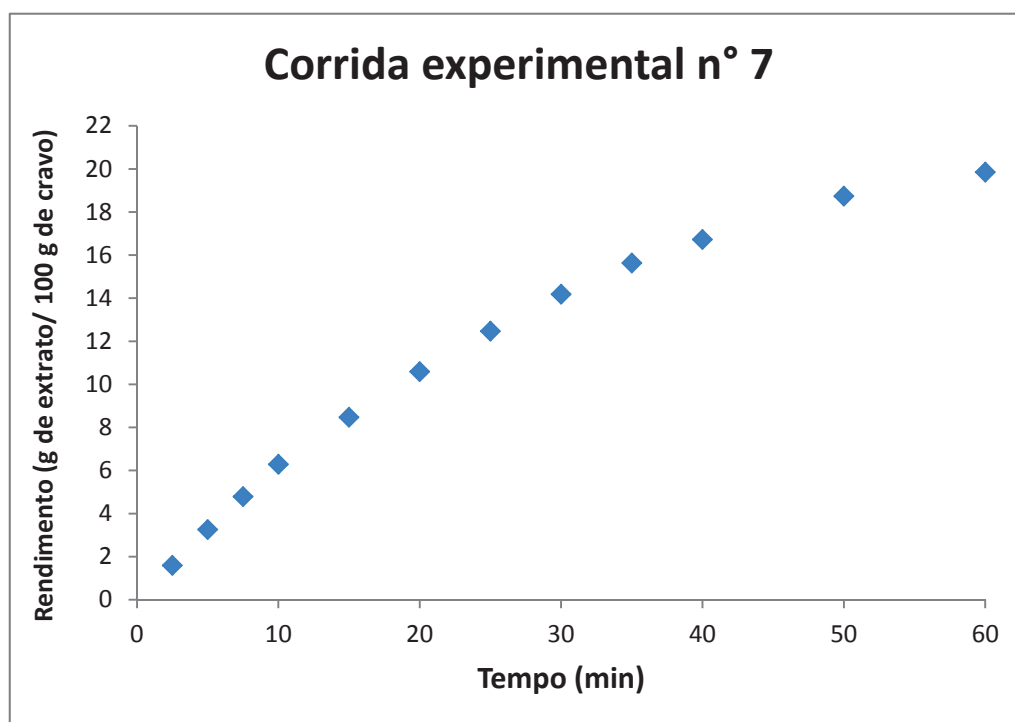


Tabela G.8: Dados de extração de óleo de cravo referente a corrida experimental nº8

CORRIDA EXPERIMENTAL NÚMERO						8		
Data	12/05/2013		Temperatura (°C)					
			BA	BR	VM-1	VM-2	Manta-1	Manta-2
			45	-11	140	140	44	52
Massa cravo (g)		700	TV Início (m³)		568,977	TV Final (m³)		569,497
Massa cravo seco (g)		641,90	Horário início		17:35	SR		100
Extrator		E-2	Vazão (L/min)		8,667	Vazão (g/min)		15,600
Tem (min)	Tsaída (°C)	TV (m³)	Frasco (g)	Frasco + extrato (g)		Extrato (g)	Acum (g)	Rend acum (%)
2,5	37	568,997	97,343	108,381		11,038	11,038	1,720
5	38	569,017	96,592	108,938		12,346	23,384	3,643
7,5	39	569,036	97,099	108,436		11,337	34,721	5,409
10	39	569,055	97,183	107,907		10,725	45,445	7,080
15	40	569,096	97,133	114,090		16,957	62,402	9,721
20	40	569,137	97,855	114,180		16,325	78,727	12,265
25	41	569,177	97,225	111,532		14,308	93,035	14,494
30	41	569,218	96,715	108,556		11,841	104,876	16,338
35	41	569,259	97,331	106,471		9,140	114,016	17,762
40	42	569,299	97,244	104,070		6,826	120,842	18,826
50	43	569,387	96,877	107,212		10,335	131,176	20,436
60	42	569,497	97,022	103,252		6,230	137,406	21,406
DP	-		97,666	98,461		0,795	138,201	21,530

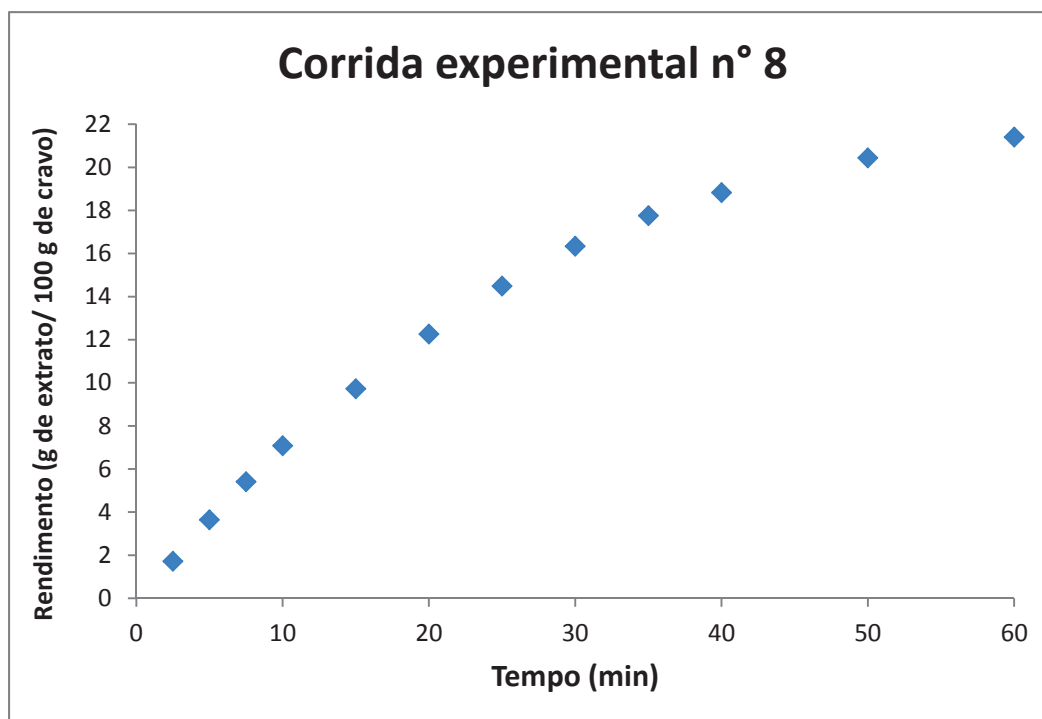


Tabela G.9: Dados de extração de óleo de cravo referente a corrida experimental nº9

CORRIDA EXPERIMENTAL NÚMERO						9		
Data	22/05/2013		Temperatura (°C)					
			BA	BR	VM-1	VM-2	Manta-1	Manta-2
			45	-11	140	140	44	52
Massa cravo (g)		700	TV Início (m³)		569,704	TV Final (m³)		570,245
Massa cravo seco (g)		641,90	Horário início		13:10	SR		100
Extrator		E-1	Vazão (L/min)		9,017	Vazão (g/min)		16,230
Tem (min)	Tsaída (°C)	TV (m³)	Frasco (g)	Frasco + extrato (g)	Extrato (g)	Acum (g)	Rend acum (%)	
2,5	37	569,725	97,140	108,382	11,242	11,242	1,751	
5	38	569,747	97,492	106,957	9,465	20,707	3,226	
7,5	38	569,770	98,062	107,030	8,968	29,676	4,623	
10	37	569,793	97,561	105,857	8,296	37,971	5,915	
15	38	569,839	97,530	112,527	14,997	52,969	8,252	
20	38	569,885	96,615	110,729	14,114	67,083	10,451	
25	38	569,930	97,069	107,839	10,770	77,853	12,128	
30	38	569,976	96,746	105,924	9,177	87,030	13,558	
35	38	570,018	97,141	105,445	8,304	95,333	14,852	
40	38	570,063	97,045	105,525	8,480	103,813	16,173	
50	38	570,155	97,184	109,195	12,011	115,824	18,044	
60	39	570,245	97,492	108,998	11,506	127,330	19,836	

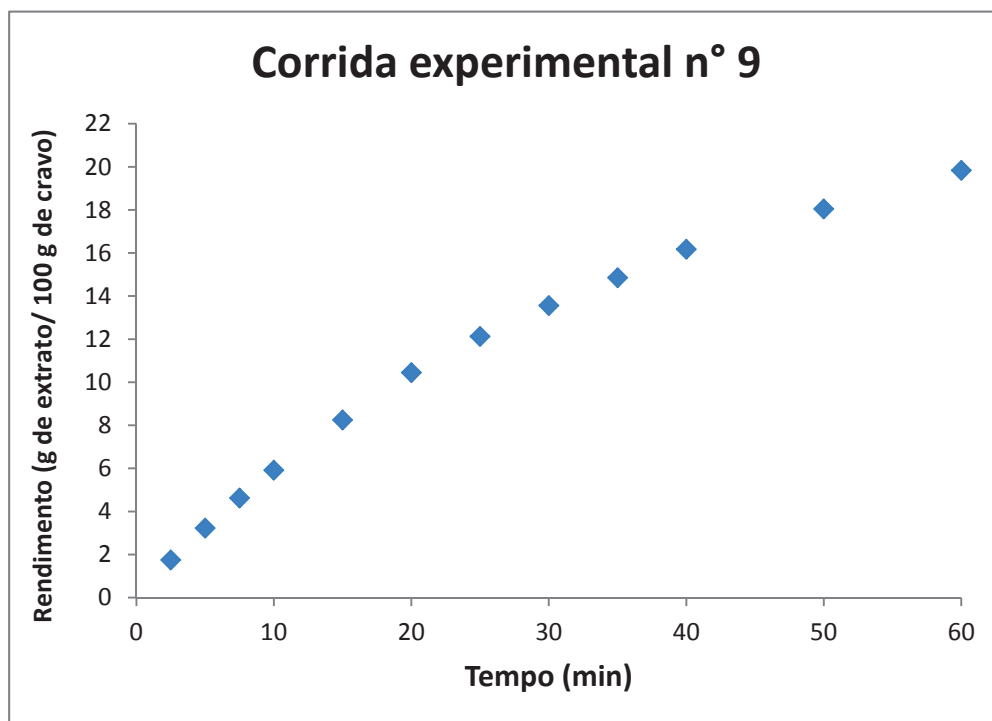


Tabela G.10: Dados de extração de óleo de cravo referente a corrida experimental nº10

CORRIDA EXPERIMENTAL NÚMERO						10		
Data	22/05/2013		Temperatura (°C)					
			BA	BR	VM-1	VM-2	Manta-1	Manta-2
			45	-11	140	140	44	52
Massa cravo (g)		700	TV Início (m³)		570,245	TV Final (m³)		570,774
Massa cravo seco (g)		641,90	Horário início		14:35	SR		100
Extrator		E-2	Vazão (L/min)		8,817	Vazão (g/min)		15,870
Tem (min)	Tsaída (°C)	TV (m³)	Frasco (g)	Frasco + extrato (g)	Extrato (g)	Acum (g)	Rend acum (%)	
2,5	38	570,264	97,249	108,265	11,016	11,016	1,716	
5	40	570,284	96,902	108,080	11,178	22,193	3,457	
7,5	40	570,302	97,132	108,219	11,087	33,280	5,185	
10	40	570,320	97,058	106,863	9,805	43,085	6,712	
15	41	570,360	97,116	114,665	17,549	60,634	9,446	
20	42	570,402	96,603	113,642	17,039	77,672	12,100	
25	42	570,440	97,296	111,491	14,195	91,867	14,312	
30	42	570,479	97,432	109,962	12,530	104,397	16,264	
35	43	570,522	97,302	107,257	9,955	114,352	17,815	
40	43	570,561	97,422	105,157	7,735	122,087	19,020	
50	44	570,652	97,281	107,327	10,047	132,134	20,585	
60	44	570,774	97,475	103,100	5,625	137,759	21,461	

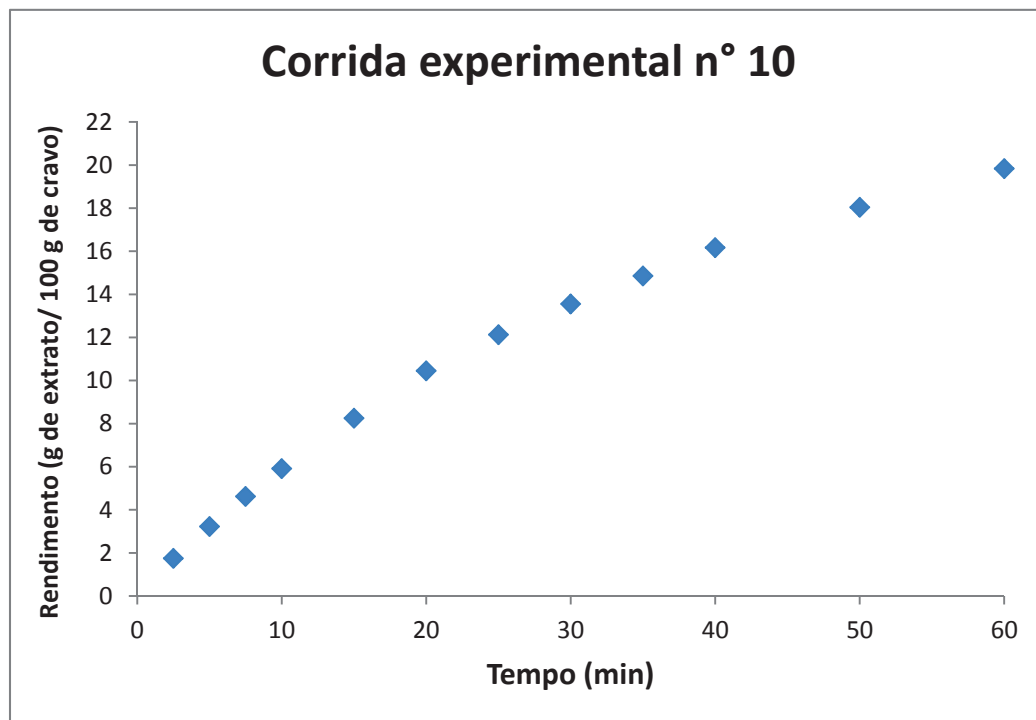


Tabela G.11: Dados de extração de óleo de cravo referente a corrida experimental nº11

CORRIDA EXPERIMENTAL NÚMERO						11		
Data	22/05/2013		Temperatura (°C)					
			BA	BR	VM-1	VM-2	Manta-1	Manta-2
			45	-11	140	140	44	52
Massa cravo (g)		700	TV Início (m³)		570,8	TV Final (m³)		571,302
Massa cravo seco (g)		641,90	Horário início			SR		100
Extrator		E-1	Vazão (L/min)		8,800	Vazão (g/min)		15,840
Tem (min)	Tsaída (°C)	TV (m³)	Frasco (g)	Frasco + extrato (g)	Extrato (g)	Acum (g)	Rend acum (%)	
2,5	38	570,785	97,228	108,095	10,867	10,867	1,693	
5	39	570,795	97,252	107,038	9,787	20,654	3,218	
7,5	39	570,807	97,224	106,699	9,475	30,128	4,694	
10	39	570,832	97,079	106,042	8,962	39,091	6,090	
15	40	570,879	97,064	113,318	16,254	55,345	8,622	
20	41	570,926	97,026	111,954	14,929	70,273	10,948	
25	41	570,974	97,868	110,118	12,249	82,523	12,856	
30	42	571,021	96,940	108,782	11,842	94,365	14,701	
35	41	571,065	97,417	107,475	10,059	104,423	16,268	
40	42	571,111	97,352	106,899	9,547	113,971	17,755	
50	43	571,204	97,540	110,720	13,180	127,151	19,808	
60	43	571,302	96,931	104,316	7,385	134,536	20,959	

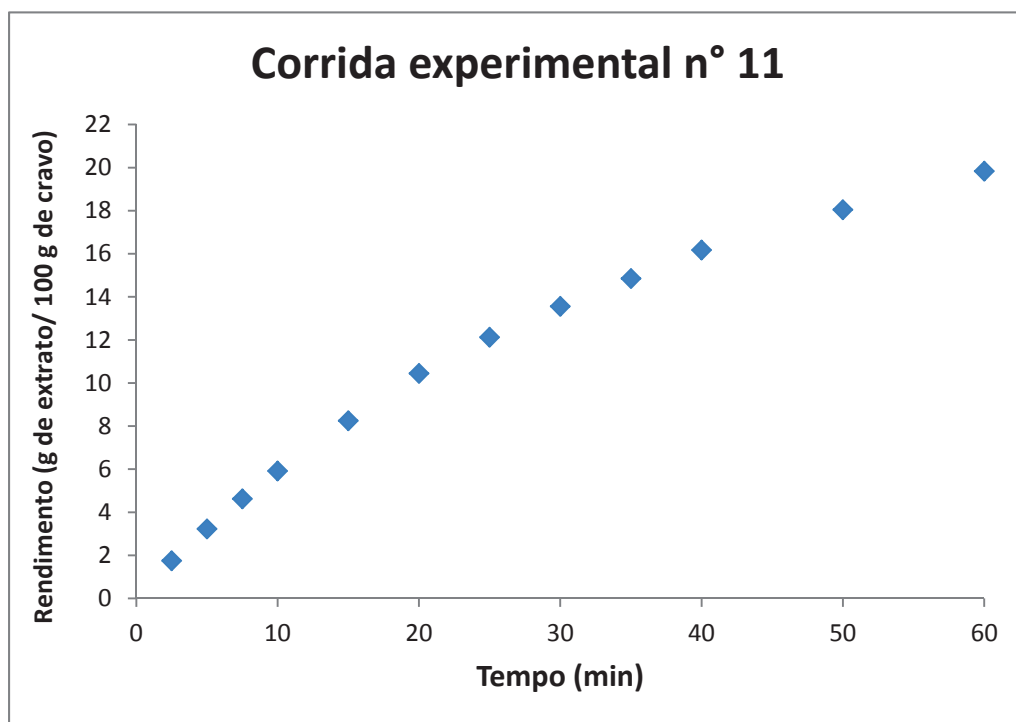


Tabela G.12: Dados de extração de óleo de cravo referente a corrida experimental nº12

CORRIDA EXPERIMENTAL NÚMERO						12		
Data	22/05/2013		Temperatura (°C)					
			BA	BR	VM-1	VM-2	Manta-1	Manta-2
			45	-11	140	140	44	52
Massa cravo (g)		700	TV Início (m³)		571,302	TV Final (m³)		571,811
Massa cravo seco (g)		641,90	Horário início			SR		100
Extrator		E-2	Vazão (L/min)		8,483	Vazão (g/min)		15,270
Tem (min)	Tsaída (°C)	TV (m³)	Frasco (g)	Frasco + extrato (g)	Extrato (g)	Acum (g)	Rend acum (%)	
2,5	37	571,321	97,183	108,645	11,462	11,462	1,786	
5	38	571,341	96,613	108,624	12,011	23,472	3,657	
7,5	39	571,360	96,721	107,862	11,141	34,613	5,392	
10	39	571,379	96,882	107,715	10,833	45,446	7,080	
15	40	571,419	97,103	114,395	17,292	62,737	9,774	
20	40	571,456	97,139	114,066	16,927	79,664	12,411	
25	41	571,496	97,359	112,354	14,995	94,659	14,747	
30	41	571,539	97,195	109,016	11,821	106,480	16,588	
35	42	571,583	96,587	105,589	9,002	115,482	17,991	
40	42	571,628	97,348	104,440	7,092	122,574	19,096	
50	42	571,717	96,598	104,872	8,274	130,848	20,384	
60	42	571,811	97,196	104,513	7,318	138,166	21,525	

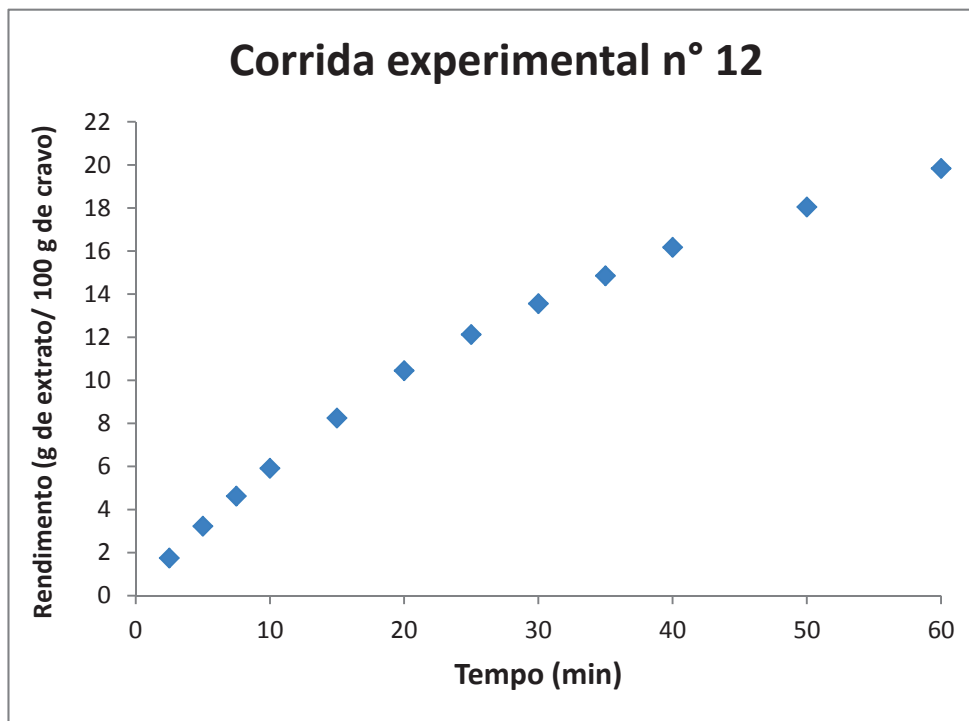
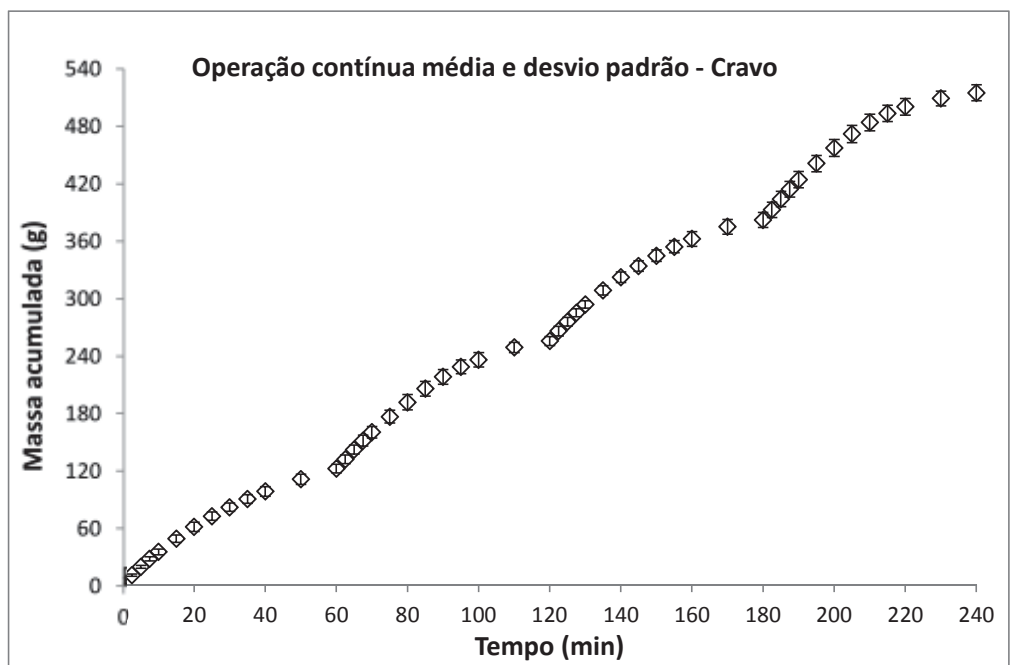
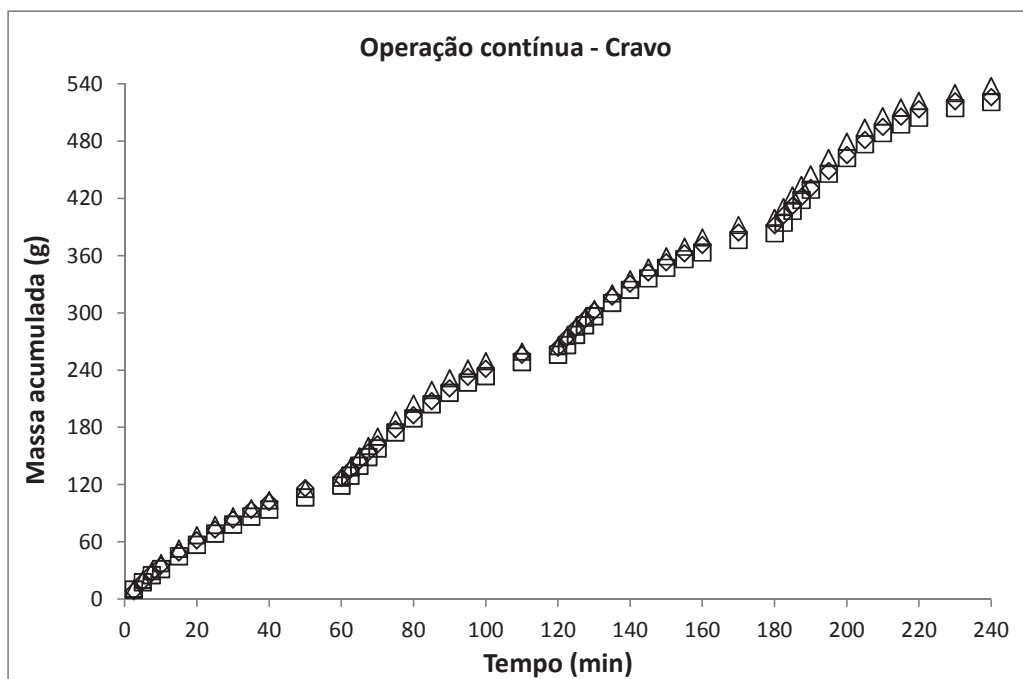


Tabela G.13: Dados de extração de óleo de em modo contínuo

Dados experimentais da extração em modo contínuo					
Tem (min)	R_acum1(%)	R_acum2(%)	R_acum3(%)	media	desvpad
2,5	8,6	10,1	11,2	10,0	1,3
5	18,6	17,7	20,7	19,0	1,5
7,5	27,6	25,3	29,7	27,5	2,2
10	35,2	31,8	38,0	35,0	3,1
15	49,1	45,1	53,0	49,1	3,9
20	61,7	57,2	67,1	62,0	4,9
25	73,2	68,8	77,9	73,3	4,5
30	83,6	78,1	87,0	82,9	4,5
35	93,5	86,6	95,3	91,8	4,6
40	102,2	94,1	103,8	100,0	5,2
50	116,6	106,8	115,8	113,1	5,4
60	127,0	119,0	127,3	124,5	4,7
62,5	135,8	129,3	138,3	134,5	4,6
65	145,2	139,9	149,5	144,9	4,8
67,5	154,1	149,0	160,6	154,6	5,8
70	162,4	158,1	170,4	163,7	6,2
75	178,2	174,6	188,0	180,3	6,9
80	193,0	189,3	205,0	195,8	8,2
85	207,4	204,2	219,2	210,3	7,9
90	221,0	216,3	231,7	223,0	7,9
95	233,2	226,9	241,7	233,9	7,4
100	241,3	233,8	249,4	241,5	7,8
110	256,0	248,6	259,5	254,7	5,6
120	263,6	256,2	265,1	261,6	4,8
122,5	274,1	266,4	276,0	272,2	5,1
125	284,2	277,1	285,7	282,3	4,6
127,5	293,5	286,9	295,2	291,9	4,4
130	302,2	296,6	304,2	301,0	4,0
135	317,2	310,6	320,4	316,1	5,0
140	330,7	324,2	335,4	330,1	5,6
145	342,3	336,2	347,6	342,0	5,7
150	353,2	347,2	359,5	353,3	6,1
155	362,5	356,5	369,5	362,9	6,5
160	371,2	363,5	379,1	371,3	7,8
170	384,1	376,5	392,2	384,3	7,9
180	392,0	383,6	399,6	391,7	8,0
182,5	402,2	394,6	411,1	402,6	8,2
185	412,3	407,0	423,1	414,1	8,2
187,5	421,6	418,3	434,2	424,7	8,4
190	430,9	429,0	445,1	435,0	8,8
195	448,7	446,0	462,4	452,3	8,8
200	465,5	462,3	479,3	469,0	9,0
205	481,2	476,6	494,3	484,1	9,2
210	494,8	488,5	506,1	496,4	8,9
215	505,5	497,6	515,1	506,1	8,8
220	513,1	504,4	522,2	513,2	8,9
230	521,6	514,8	530,5	522,3	7,9
240	526,0	521,0	537,8	528,3	8,6



APÊNDICE H –

CARACTERIZAÇÃO DO URUCUM

A caracterização do urucum foi necessária para uma completa caracterização do leito e de parâmetros que influenciam na transferência de massa entre as fases.

Tabela H.1: Dados de medições dos diâmetros médios das sementes de urucum

Diâmetro médio das sementes de urucum					
Amostra	Altura (mm)	Largura (mm)	Comprimento (mm)	Média geométrica (mm)	Desvio padrão da média (mm)
1	4,6	3,1	2,5	3,29	1,08
2	6,2	3,3	2,7	3,81	1,87
3	4,7	3,7	3,15	3,80	0,79
4	4,35	3,5	2,7	3,45	0,83
5	4,75	3,5	3,1	3,72	0,86
6	5,1	3	2,9	3,54	1,24
7	5,3	4,5	3	4,15	1,17
8	4,6	3,45	2,8	3,54	0,91
9	5,2	3,6	3,1	3,87	1,10
10	5,05	3,8	3,25	3,97	0,92
11	5,05	3,65	2,8	3,72	1,14
12	5,45	3,8	3,2	4,05	1,17
13	5,35	3,2	3,2	3,80	1,24
14	4,6	3,55	3	3,66	0,81
15	5,1	4	3,15	4,01	0,98
16	4,6	3,65	3	3,69	0,80
17	5,1	3,2	2,9	3,62	1,19
18	4,65	3,8	3,05	3,78	0,80
19	4,45	3,3	2,4	3,28	1,03
20	4,85	3,7	3	3,78	0,93
Geral	4,95	3,57	2,95	3,72	1,04

Tabela H.2: Dados de medições dos diâmetros médios das sementes de urucum

Diâmetro médio das sementes de urucum (Replicata)					
Amostra	Altura (mm)	Largura (mm)	Comprimento (mm)	Média geométrica (mm)	Desvio padrão da média (mm)
21	5,2	3,4	3,05	3,78	1,15
22	4,85	3,75	3,3	3,92	0,80
23	4,45	3,55	2,9	3,58	0,78
24	4,85	3,4	2,5	3,45	1,19
25	4,9	3,35	2,15	3,28	1,38
26	5,3	3,6	2,65	3,70	1,34
27	4,4	3,4	2,95	3,53	0,74
28	4	3,95	3,3	3,74	0,39
29	5,1	3,45	3	3,75	1,11
30	4,95	3,55	3	3,75	1,01
31	4,6	3,5	2,9	3,60	0,86
32	4,65	3,4	3,05	3,64	0,84
33	5	3,85	3,25	3,97	0,89
34	4,8	3,3	3,1	3,66	0,93
35	4,55	3,25	3	3,54	0,83
36	4,5	3,9	2,55	3,55	1,00
37	4,35	3,45	3,3	3,67	0,57
38	4,65	3,7	3,25	3,82	0,71
39	5,05	3,55	3,05	3,80	1,04
40	4,75	3,25	3,2	3,67	0,88
Geral	4,75	3,53	2,97	3,67	0,92

Média geométrica final	Desvio padrão da média
3,69	0,04

Tabela H.3: Informações operacionais para determinação da quantidade de extrato de urucum

X0 Urucum				
Frasco (g)	Urucum (g)	Frasco + extrato (g)	Extrato (g)	Rendimento (g de óleo/100 g de urucum)
98,0046	7,0922	98,1900	0,1854	3,04
Totalizador (m ³)		Tempo (min)	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)
Início	Fim			
159,485	160,450	360	40	20
S/F	Vazão (L/min)	Vazão mássica (g/min)	Velocidade int (cm/min)	Densidade CO2 pressurizado (g/mL)
250,4	2,68	4,93	2,06	0,8430
Porosidade (-)	Densidade ap (g/mL)	Densid real aprox (g/mL)	Volume extrator (mL)	Densidade CO2 ambiente (g/mL)
0,37	0,709	1,12	10	0,00184
Diâm extrator (cm)	Altura extrator (cm)	Área transversal (cm ²)	Hb/Db	Massa CO2 usada (g)
1,90	3,55	2,84	1,9	1775,6

APÊNDICE I –

CURVAS DE EXTRAÇÃO DO URUCUM EM MODO BATELADA

Antes de iniciar o processo pseudocontínuo de extração foi necessário um estudo da extração em batelada do urucum na unidade SFE-2×1L. Isso é importante para saber qual é a característica das curvas de extração de cada extrator, e se havia diferença significativa entre essas curvas, além de já avaliar se operacionalmente a unidade não iria apresentar nenhuma limitação durante a extração para a referida matéria-prima. Além disso, nesse apêndice se apresenta também como o ajuste spline das curvas de extração deve ser implementado no SAS[®] e como esse software retorna a resposta ao usuário, para que futuramente sirva para auxiliar outros pesquisadores, uma vez que essa metodologia é bastante utilizada no LASEFI.

Tabela I.1: Dados corrida experimental nº 1 do estudo em batelada do urucum

CORRIDA EXPERIMENTAL NÚMERO						1		Extrator	E-1	
Data	17/07/2013		Temperatura (°C)					Pressão (bar)	Velocidade intersticial (cm/min)	
			BA	BR	VM-1	VM-2	Extração			
Tempo estático (min)		20	50	-11	140	140	40	200	Porosidade (-)	0,37
Massa urucum (g)			700,15	TV Início (m³)		7,300	SR	120	X ₀ (g/100g)	3,04
Massa urucum seco (g)			601,4	Horário início		11:13	Umidade urucum (%)		14,1	Diâm. Externo (cm)
Densidade CO ₂ 60°C e 40MPa (g/mL)			0,89	Vazão (L/min)		11,09	Vazão (g/min)		20,97	5,7
Tem (min)	M (°C)	T _{in} (°C)	T _{out} (°C)	TV (m³)	S/F	Frasco (g)	Fras + extr (g)	Extrato (g)	Acum (g)	Rend acum (%)
5	45	37	42	7,358	0,16	96,938	98,611	1,674	1,674	0,28
10	43	37	42	7,412	0,30	97,424	98,851	1,427	3,100	0,52
15	42	37	41	7,464	0,44	96,996	98,194	1,198	4,298	0,71
20	41	38	42	7,519	0,59	97,301	98,375	1,074	5,372	0,89
30	40	38	41	7,631	0,89	97,122	98,929	1,807	7,179	1,19
40	39	38	41	7,743	1,19	97,107	98,507	1,400	8,580	1,43
50	38	37	40	7,850	1,48	96,820	97,820	1,000	9,580	1,59
60	40	37	39	7,960	1,77	97,702	98,572	0,870	10,450	1,74
90	47	37	39	8,292	2,66	97,616	99,758	2,143	12,593	2,09
120	44	37	41	8,616	3,53	97,269	98,131	0,862	13,455	2,24
150	46	39	39	8,952	4,44	96,695	97,823	1,128	14,582	2,42
180	45	38	39	9,282	5,32	97,159	98,176	1,017	15,599	2,59
210	45	37	41	9,599	6,17	97,243	97,811	0,568	16,167	2,69
240	41	38	43	9,934	7,07	97,143	97,537	0,394	16,561	2,75
270	38	38	42	10,282	8,01	96,965	97,381	0,417	16,977	2,82
300	38	36	41	10,622	8,92	97,377	97,612	0,235	17,213	2,86
330	38	37	40	10,947	9,79	97,408	97,620	0,212	17,425	2,90
360	40	35	39	11,294	10,72	97,340	97,635	0,295	17,720	2,95

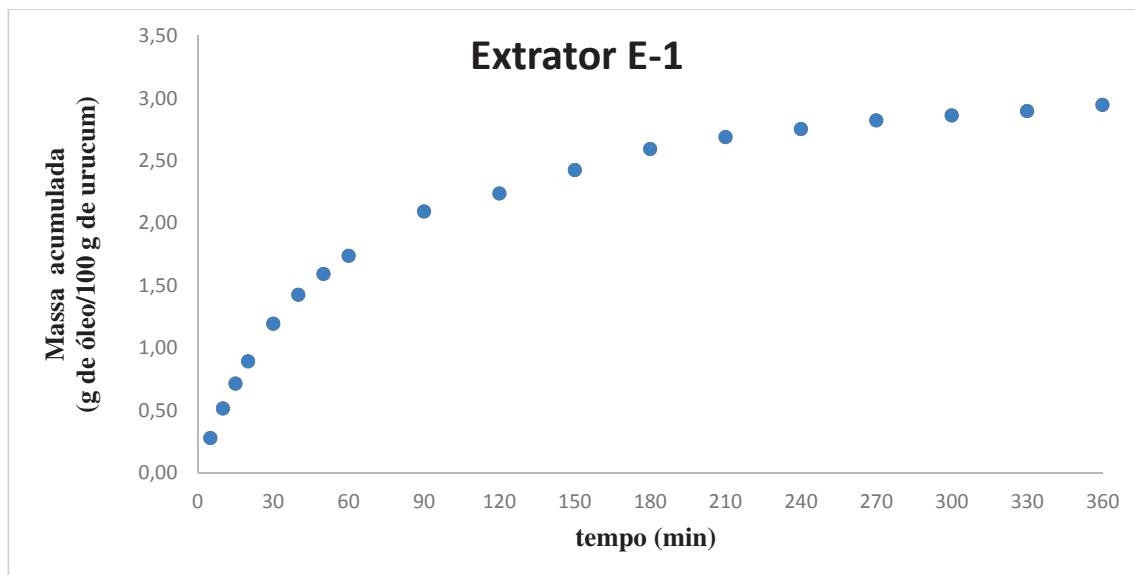


Fig I.1: Curva cinética referente à corrida experimental nº1 no extrator E-1.

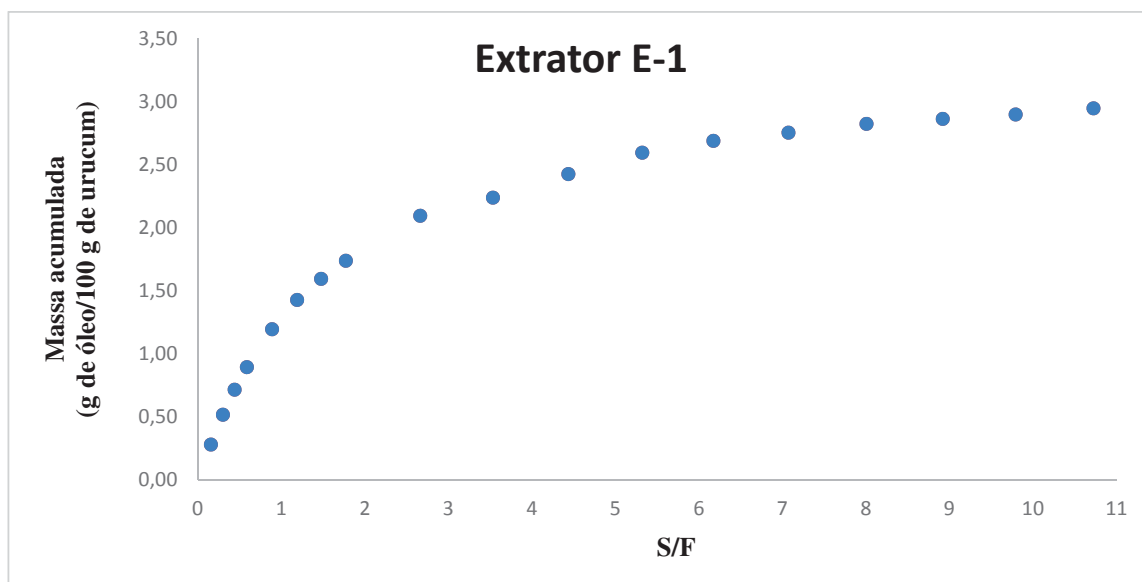


Fig I.2: Curva cinética referente a corrida experimental nº1 no extrator E-1.

Tabela I.2: Dados corrida experimental n° 2 do estudo em batelada do urucum

CORRIDA EXPERIMENTAL NÚMERO						2		Extrator	E-2	
Data	18/07/2013		Temperatura (°C)					Pressão (bar)	Velocidade intersticial (cm/min)	
			BA	BR	VM-1	VM-2	Extração	200	1,29	
Tempo estático (min)		20	50	-11	140	140	40			Porosidade (-)
Massa urucum (g)			700,43	TV Início (m³)		11,494	SR	120	X ₀ (g/100g)	3,04
Massa urucum seco (g)			601,7	Horário início		10:03	Umidade urucum (%)		14,1	Diâm. Externo (cm)
Densidade CO ₂ 60°C e 40MPa (g/mL)			0,89	Vazão (L/min)		11,13	Vazão (g/min)		20,58	7,8
Tem (min)	M (°C)	T _{in} (°C)	T _{out} (°C)	TV (m³)	S/F	Frasco (g)	Fras + extr (g)	Extrato (g)	Acum (g)	Rend acum (%)
5	58	34	43	11,548	0,14	97,239	98,889	1,650	1,650	0,27
10	51	37	43	11,603	0,29	97,228	98,705	1,477	3,127	0,52
15	47	38	44	11,656	0,43	97,042	98,134	1,093	4,219	0,70
20	42	38	43	11,707	0,57	97,040	97,971	0,931	5,150	0,86
30	39	38	43	11,817	0,87	97,104	98,732	1,629	6,779	1,13
40	37	37	41	11,926	1,16	97,143	98,390	1,247	8,025	1,33
50	36	37	42	12,034	1,45	97,011	97,937	0,927	8,952	1,49
60	35	38	41	12,143	1,74	97,666	98,462	0,796	9,748	1,62
90	41	38	40	12,482	2,65	97,089	98,646	1,557	11,305	1,88
120	43	38	40	12,820	3,56	97,022	97,996	0,974	12,279	2,04
150	43	37	40	13,153	4,45	97,397	98,166	0,769	13,048	2,17
180	42	40	40	13,494	5,37	97,010	97,777	0,766	13,814	2,30
210	42	39	39	13,834	6,28	97,346	97,765	0,419	14,233	2,37
240	44	39	39	14,177	7,20	97,422	97,965	0,543	14,776	2,46
270	44	39	40	14,511	8,10	97,518	97,982	0,463	15,240	2,53
300	44	39	40	14,845	8,99	97,662	98,018	0,356	15,596	2,59
330	45	40	40	15,184	9,90	97,292	97,696	0,404	16,000	2,66
360	44	37	39	15,499	10,75	97,075	97,252	0,177	16,178	2,69

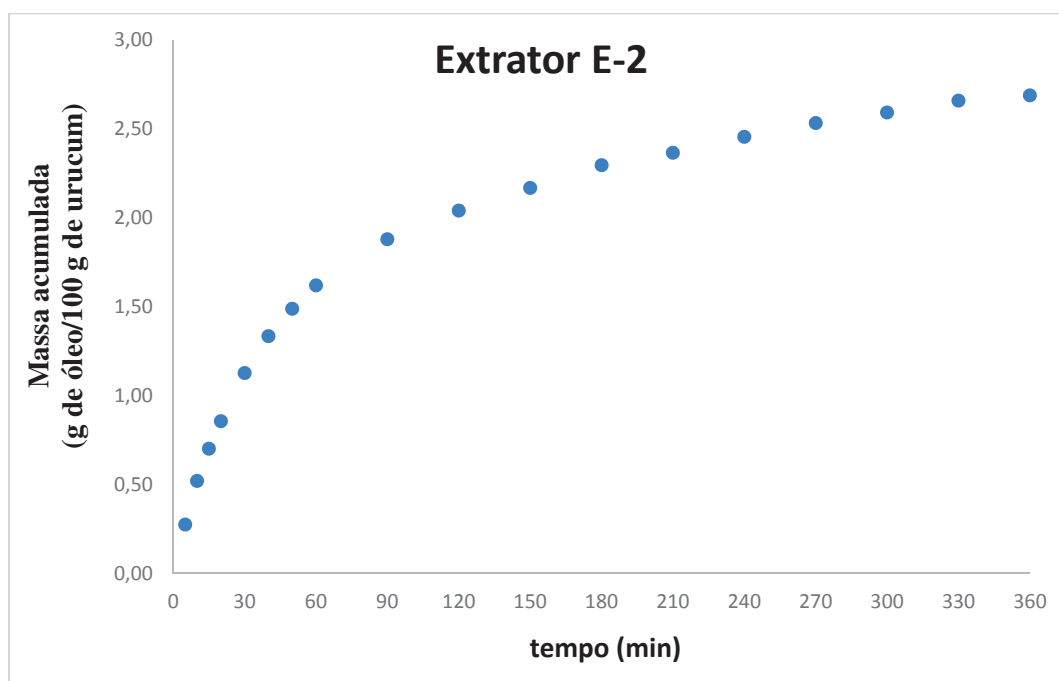


Fig I.3: Curva cinética referente a corrida experimental n° 2 no extrator E-2.

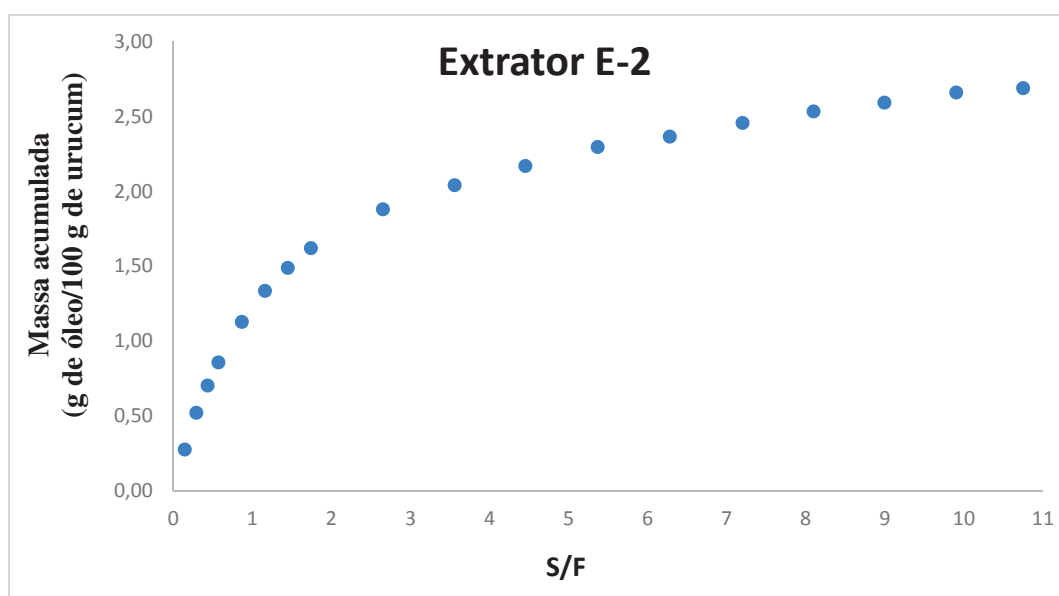


Fig I.4: Curva cinética referente a corrida experimental n° 2 no extrator E-2.

Tabela I.3: Dados corrida experimental nº 3 do estudo em batelada do urucum

CORRIDA EXPERIMENTAL NÚMERO						3	Extrator	E-2		
Data		24/09/2013		Temperatura (°C)					Pressão (bar)	Velocidade intersticial (cm/min)
				BA	BR	VM-1	VM-2	Extração	200	1,30
Tempo estático (min)		20		50	-11	140	140	40		Porosidade(-)
Massa urucum (g)				700,08	TV Início (m³)		41,009	SR	120	X ₀ (g/100g)
Massa urucum seco (g)				601,4	Horário início		10:30	Umidade urucum (%)		14,1
Densidade CO ₂ 60°C e 40MPa (g/mL)				0,89	Vazão (L/min)		11,17	Vazão (g/min)		20,67
Tem (min)	M (°C)	T _{in} (°C)	T _{out} (°C)	TV (m³)	S/F	Frasco (g)	Fras + extr (g)	Extrato (g)	Acum (g)	Rend acum (%)
5	52	34	27	41,064	0,15	93,406	95,213	1,807	1,807	0,30
10	53	35	28	41,118	0,29	91,426	93,017	1,591	3,397	0,56
15	53	36	29	41,171	0,44	92,592	93,800	1,208	4,605	0,77
20	53	37	31	41,228	0,59	92,219	93,331	1,112	5,717	0,95
30	52	35	34	41,336	0,88	89,362	91,056	1,694	7,411	1,23
40	52	25	35	41,442	1,16	93,068	94,296	1,227	8,639	1,44
50	52	35	37	41,548	1,45	93,313	94,320	1,008	9,646	1,60
60	52	35	38	41,657	1,74	92,083	92,847	0,764	10,411	1,73
90	51	37	39	41,995	2,65	96,993	98,555	1,562	11,973	1,99
120	50	36	40	42,345	3,59	97,191	98,326	1,135	13,108	2,18
150	51	37	40	42,673	4,47	96,922	97,555	0,633	13,741	2,29
180	50	37	41	43,007	5,37	96,694	97,174	0,480	14,221	2,36
210	50	37	40	43,347	6,28	97,929	98,471	0,543	14,764	2,45
240	50	37	41	43,682	7,18	96,827	97,377	0,550	15,314	2,55
270	50	37	40	44,019	8,08	97,332	98,168	0,836	16,150	2,69
300	50	34	34	44,367	9,02	96,719	97,122	0,403	16,554	2,75
330	50	36	36	44,700	9,91	97,057	97,497	0,440	16,994	2,83
360	51	35	36	45,031	10,80	96,895	97,153	0,258	17,252	2,87

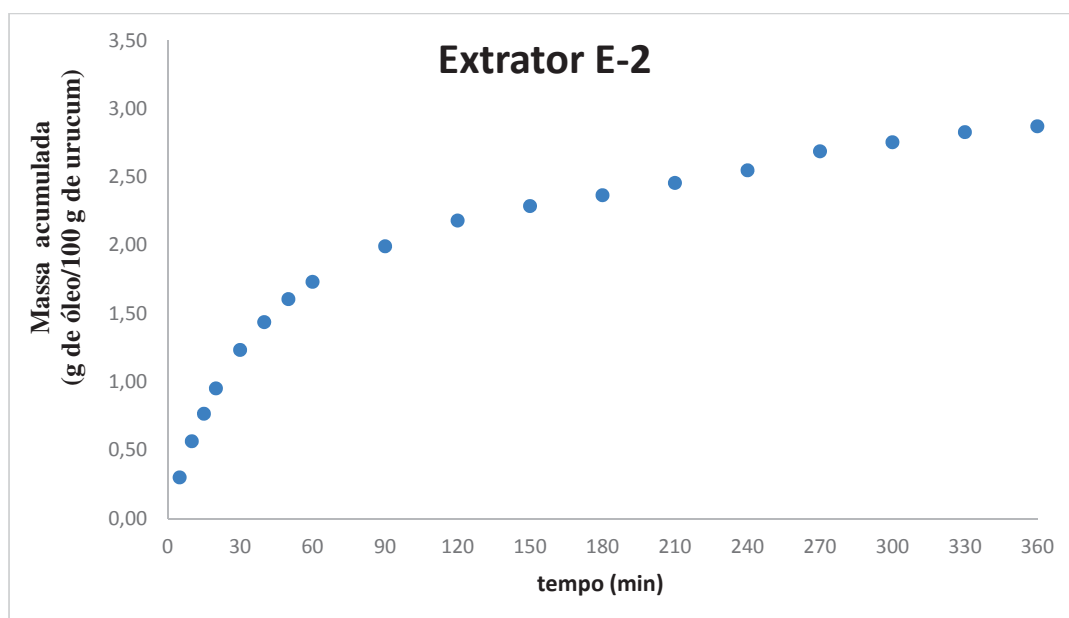


Fig I.5: Curva cinética referente à corrida experimental n° 3 no extrator E-2.

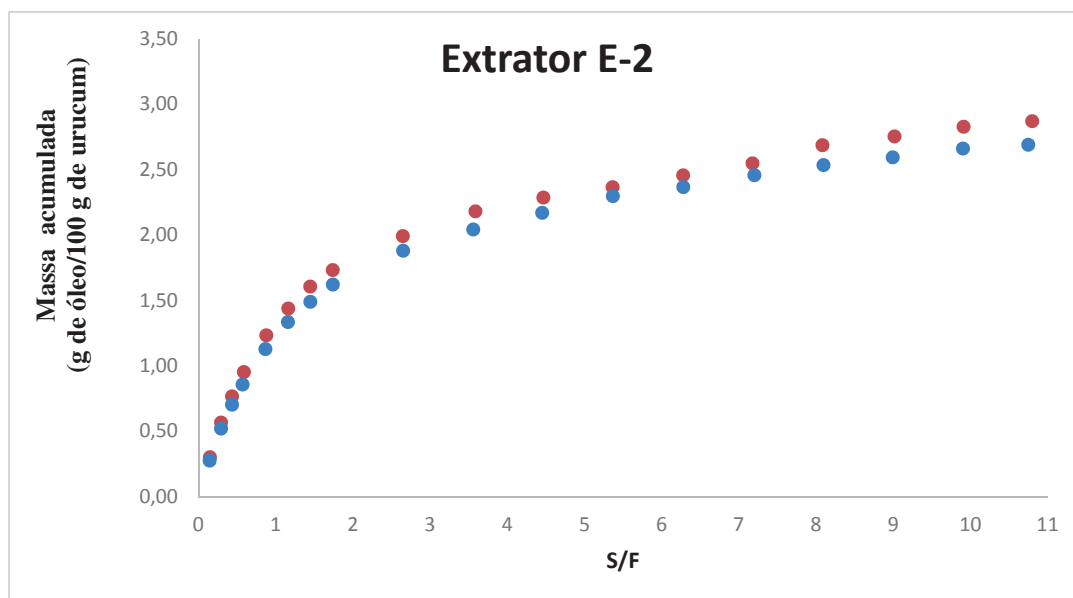


Fig I.6: Curva cinética referente à corrida experimental n° 3 no extrator E-2.

Tabela I.4: Dados corrida experimental nº 4 do estudo em batelada do urucum

CORRIDA EXPERIMENTAL NÚMERO						4		Extrator	E-1	
Data	26/09/2013		Temperatura (°C)					Pressão (bar)	Velocidade intersticial (cm/min)	
			BA	BR	VM-1	VM-2	Extração		2,43	
Tempo estático (min)		20	50	-11	140	140	40	200	Porosidade (-)	0,37
Massa urucum (g)			700,1	TV Início (m³)		45,453	SR		120	X ₀ (g/100g)
Massa urucum seco (g)			601,4	Horário início		13:40	Umidade urucum (%)		14,1	Diâm. Extrator (cm)
Densidade CO ₂ 60°C e 40MPa (g/mL)			0,89	Vazão (L/min)		10,95	Vazão (g/min)		20,70	5,7
Tem (min)	M (°C)	T _{in} (°C)	T _{out} (°C)	TV (m³)	S/F	Frasco (g)	Fras + extr (g)	Extrato (g)	Acum (g)	Rend acum (%)
5	36	40	43	45,509	0,15	96,727	98,123	1,396	1,396	0,23
10	36	38	43	45,565	0,30	97,532	98,944	1,412	2,808	0,47
15	36	39	43	45,621	0,45	97,107	98,345	1,238	4,047	0,67
20	36	38	43	45,675	0,60	97,043	98,109	1,067	5,113	0,85
30	35	35	43	45,785	0,89	97,580	99,318	1,737	6,851	1,14
40	35	38	43	45,896	1,19	97,319	98,705	1,386	8,237	1,37
50	34	37	43	46,008	1,49	97,175	98,173	0,998	9,234	1,54
60	34	37	43	46,120	1,79	97,979	98,733	0,754	9,989	1,66
90	34	34	41	46,458	2,70	88,577	90,195	1,618	11,606	1,93
120	36	33	40	46,804	3,63	88,462	89,799	1,337	12,943	2,15
150	40	37	40	47,121	4,48	88,487	89,400	0,913	13,857	2,30
180	39	39	47	47,456	5,38	89,330	90,663	1,333	15,190	2,53
210	29	36	41	47,782	6,25	90,076	90,964	0,888	16,078	2,67
240	32	33	40	48,110	7,13	92,156	92,904	0,748	16,826	2,80
270	26	31	35	48,395	7,90	89,519	89,915	0,396	17,222	2,86
300	44	36	37	48,704	8,73	91,868	92,210	0,342	17,564	2,92
330	39	38	41	49,045	9,65	88,847	89,215	0,369	17,932	2,98
360	38	37	42	49,395	10,59	93,610	93,837	0,226	18,159	3,02

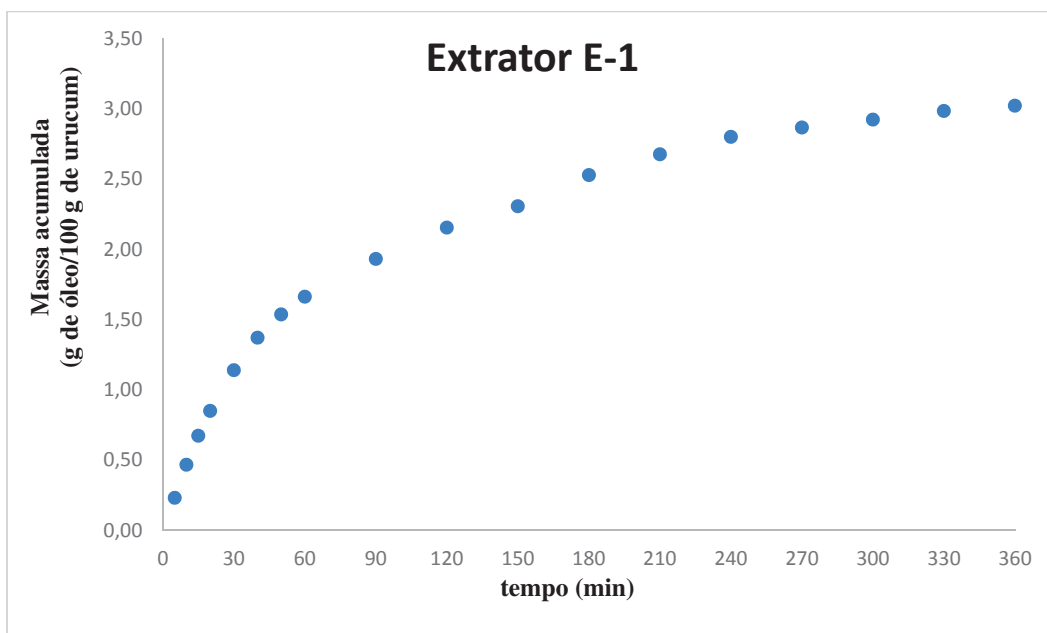


Fig I.7: Curva cinética referente à corrida experimental nº 4 no extrator E-2.

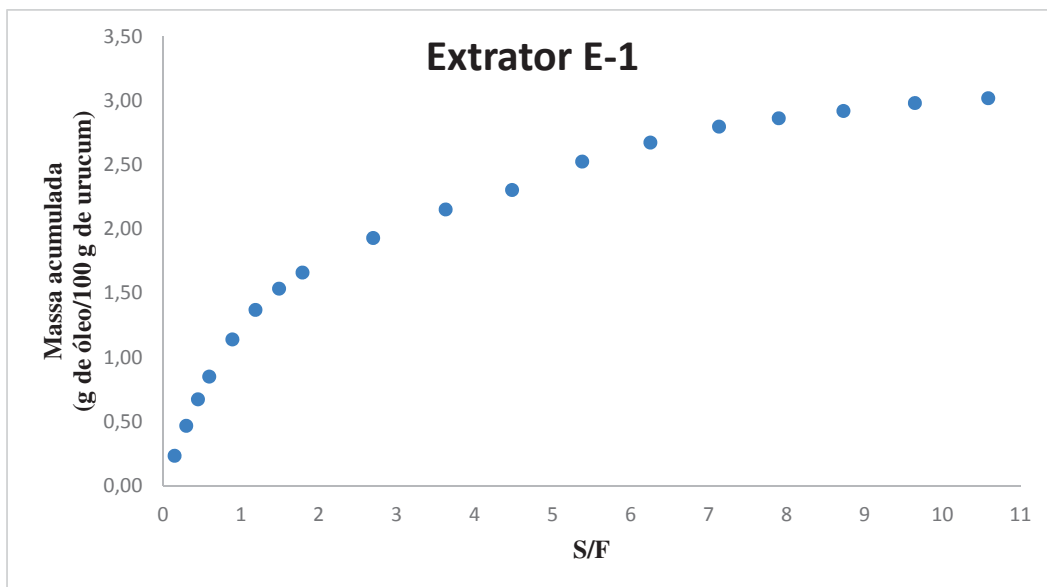


Fig I.8: Curva cinética referente à corrida experimental nº 4 no extrator E-2.

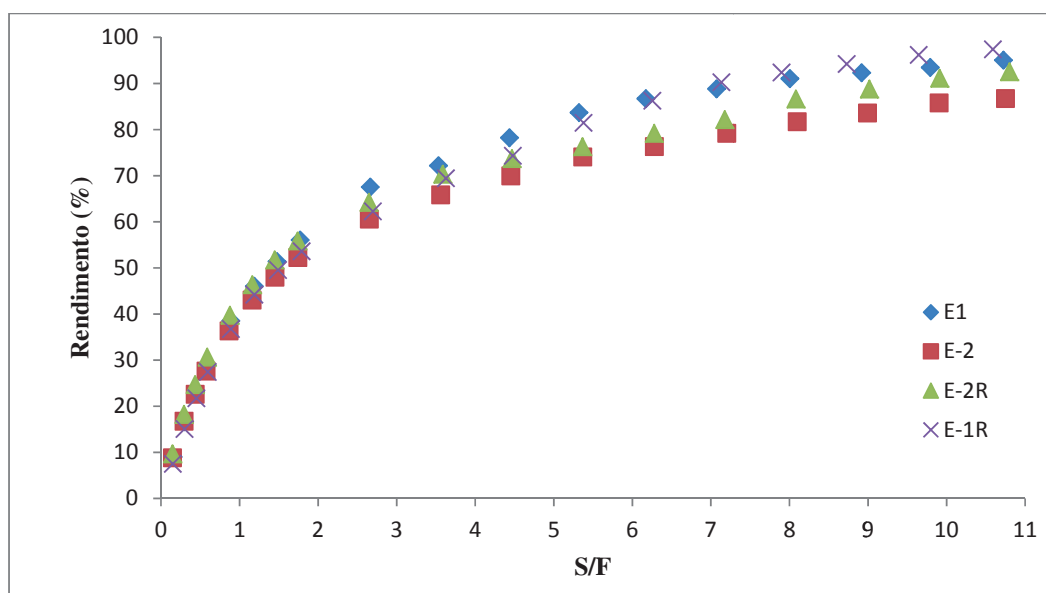


Fig I.9: Curva cinética das quatro corridas experimentais explicita em S/F

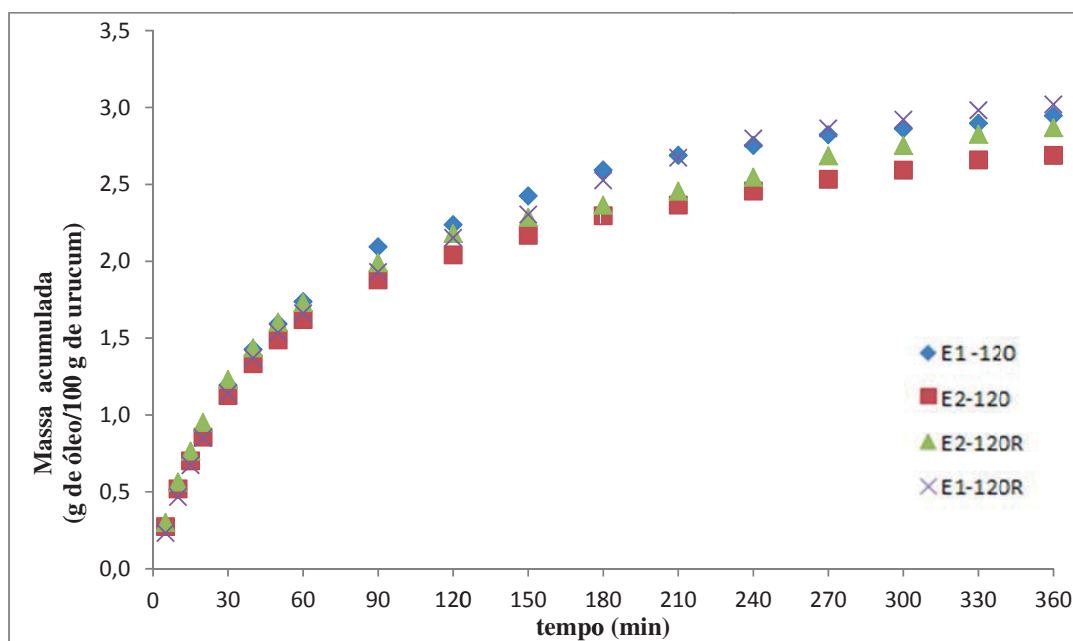


Fig I.10: Curva cinética das quatro corridas experimentais explicita em tempo.

As curvas de extração são analisadas para obter as estimativas iniciais (b_0 , b_1 , b_2 , b_3 , t_{CER} e t_{FER}), parâmetros esses necessários para calcular o t_{CER} e t_{FER} da curva de extração, e para isso utiliza-se um método numérico iterativo.

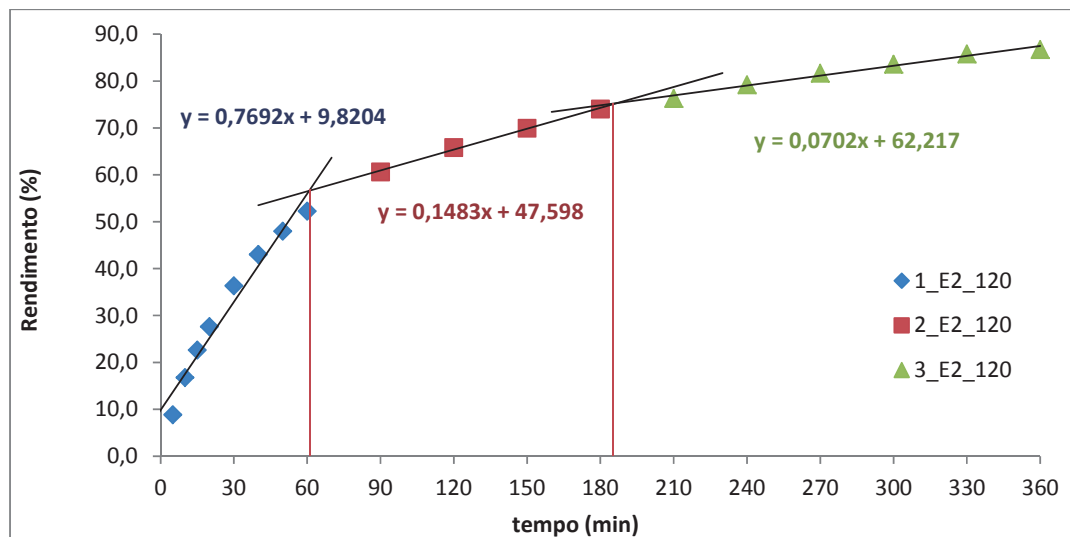


Figura I.11: Gráfico cinética para ajuste usando spline.

Os dados plotados na Figura I.11 estão apresentados na Tabela I.5;

Tabela I.5: Dados organizados para análise no SAS

Tempo	1_E2_120	2_E2_120	3_E2_120
5	8,8	.	.
10	16,8	.	.
15	22,6	.	.
20	27,6	.	.
30	36,3	.	.
40	43,0	.	.
50	48,0	.	.
60	52,3	.	.
90	.	60,6	.
120	.	65,8	.
150	.	70,0	.
180	.	74,1	.
210	.	.	76,3
240	.	.	79,2
270	.	.	81,7
300	.	.	83,6
330	.	.	85,8
360	.	.	86,7

Esse procedimento pode ser feito no próprio software que fará a iteração numérica e deve ser executado em todas as quatro curvas, com isso obteve-se:

Tabela I.6: Estimativa inicial dos valores para proceder a iteração

	Estimativas iniciais					
	b0	b1	b2	b3	tcer	tfer
E2_120	9,82	0,77	0,15	0,07	60,00	180,00
E2_120R	11,16	0,82	0,50	0,30	70,00	130,00
E1_120	9,38	0,85	0,54	0,31	40,00	150,00
E1_120R	11,16	0,82	0,51	0,32	60,00	120,00

Com o intuito de facilitar e obter as estimativas dos parâmetros de uma só vez foi desenvolvido uma rotina no software estatístico SAS 9.2®.

Tabela I.7: Resultado obtidos pelo método de Gauss-Newton utilizando o software SAS

	Resultados obtidos pelo método Gauss-Newton					
	b0	b1	b2	b3	tcer	tfer
E2_120	9,79	0,77	0,15	0,07	60,76	186,60
E2_120R	7,69	1,03	0,31	0,10	40,50	106,70
E1_120	6,09	1,05	0,30	0,07	42,00	141,70
E1_120R	4,75	1,03	0,24	0,07	43,30	198,00

Tabela I.8: Resultados obtidos com os respectivos desvios-padrões

Código	t _{CER} (min)	DesvPad	M _{CER} (g/min)	DesvPad	R _{CER} (%)	DesvPad	Y _{CER} (g extr/g CO ₂)	DesvPad
E2-120	51	14	0,200	0,038	53	5	0,0097	0,0018
E1-120	43	1	0,218	0,006	50	1	0,0104	0,0002
Código	t _{FER} (min)	DesvPad	M _{FER} (g/min)	DesvPad	R _{FER} (%)	DesvPad	Y _{FER} (g extr/g CO ₂)	DesvPad
E2-120	147	56	0,098	0,033	72	4	0,0048	0,0016
E1-120	170	40	0,093	0,017	83	5	0,0045	0,0008

```

/* ----- */
/* Departamento de Engenharia de Alimentos - DEA / Unicamp */
/* Ajuste das curvas experimentais no SAS */
/* Giovani Zabet e Moysés Naves de Moraes - LASEFI */
/* Campinas 04 de DEZEMBRO de 2013 */
/* ----- */

```

```

/* --[Cabeçalho]----- */
Options NoDate NoNumber PS=100 LS=100 FormDLim='-';
Title'Ensaio Cinético URUCUM: 200bar/40oC CO2 - Giovani e Moysés';
FootNote;

```

DATA DADOS;

```

INPUT TEMPO R1E2_120 R2E2_120 R3E2_120 R1E2_120R R2E2_120R R3E2_120R R1E1_120 R2E1_120 R3E1_120
R1E1_120R R2E1_120R R3E1_120R;

```

CARDS;

5	8.8	.	.	9.7	.	.	9.0	.	.	7.5	.	.
10	16.8	.	.	18.2	.	.	16.6	.	.	15.1	.	.
15	22.6	.	.	24.7	.	.	23.1	.	.	21.7	.	.
20	27.6	.	.	30.7	.	.	28.8	.	.	27.4	.	.
30	36.3	.	.	39.8	.	.	38.5	.	.	36.7	.	.
40	43.0	.	.	46.3	.	.	46.0	.	.	44.2	.	.
50	48.0	.	.	51.7	.	.	51.4	.	.	49.5	.	.
60	52.3	.	.	55.8	.	.	56.0	.	.	53.6	.	.
90	.	60.6	.	.	64.2	.	.	67.5	.	.	62.3	.
120	.	65.8	.	.	70.3	.	.	72.2	.	.	69.4	.
150	.	70.0	.	.	73.7	.	.	78.2	.	.	74.3	.
180	.	74.1	.	.	76.3	.	.	83.7	.	.	81.5	.
210	.	.	76.3	.	.	79.2	.	.	86.7	.	.	86.2
240	.	.	79.2	.	.	82.1	.	.	88.8	.	.	90.3
270	.	.	81.7	.	.	86.6	.	.	91.1	.	.	92.4
300	.	.	83.6	.	.	88.8	.	.	92.3	.	.	94.2
330	.	.	85.8	.	.	91.2	.	.	93.5	.	.	96.2
360	.	.	86.7	.	.	92.5	.	.	95.0	.	.	97.4

;

```

Comment Reta E2_120 -----;

PROC PRINT DATA = DADOS;
RUN;
ODS OUTPUT PARAMETERESTIMATES=parms1;
PROC GLM DATA = DADOS;
    Title "R1E2_120";
    MODEL R1E2_120=Tempo/SS1;
RUN;
proc print noobs data=parms1;
title "parms_R1E2_120";run;

ODS OUTPUT PARAMETERESTIMATES=parms2;
PROC GLM DATA = DADOS;
    Title "R2E2_120";
    MODEL R2E2_120=Tempo/ noint SS1;
RUN;
proc print noobs data=parms2;
title "parms_R2E2_120";run;

ODS OUTPUT PARAMETERESTIMATES=parms3;
PROC GLM DATA = DADOS;
    Title "R3E2_120";
    MODEL R3E2_120=Tempo/ noint SS1;
RUN;
proc print noobs data=parms3;
title "parms_R3E2_120";run;

Comment Reta E2_120R -----
--;

ODS OUTPUT PARAMETERESTIMATES=parms1;
PROC GLM DATA = DADOS;
    Title "R1E2_120R";
    MODEL R1E2_120R=Tempo/SS1;
RUN;
proc print noobs data=parms1;
title "parms_R1E2_120R";run;

ODS OUTPUT PARAMETERESTIMATES=parms2;

```

```

PROC GLM DATA = DADOS;
    Title "R2E2_120R";
    MODEL R2E2_120R=Tempo/ noint SS1;
RUN;
proc print noobs data=parms2;
title "parms_R2E2_120R";run;

ODS OUTPUT PARAMETERESTIMATES=parms3;
PROC GLM DATA = DADOS;
    Title "R3E2_120R";
    MODEL R3E2_120R=Tempo/ noint SS1;
RUN;
proc print noobs data=parms3;
title "parms_R3E2_120R";run;

DATA DADOSNLIN;
INPUT TEMPO E1_120 E1_120R E2_120 E2_120R;
CARDS;
5      9.0    7.5    8.8    9.7
10     16.6   15.1   16.8   18.2
15     23.1   21.7   22.6   24.7
20     28.8   27.4   27.6   30.7
30     38.5   36.7   36.3   39.8
40     46.0   44.2   43.0   46.3
50     51.4   49.5   48.0   51.7
60     56.0   53.6   52.3   55.8
90     67.5   62.3   60.6   64.2
120    72.2   69.4   65.8   70.3
150    78.2   74.3   70.0   73.7
180    83.7   81.5   74.1   76.3
210    86.7   86.2   76.3   79.2
240    88.8   90.3   79.2   82.1
270    91.1   92.4   81.7   86.6
300    92.3   94.2   83.6   88.8
330    93.5   96.2   85.8   91.2
360    95.0   97.4   86.7   92.5
;
PROC PRINT DATA = DADOSNLIN;
RUN;

```

Comment Reta E2_120 -----;

```
PROC NLIN DATA = DADOSNLIN;
TITLE 'E2_120 NLIN';
PARMS
    b0 = 9.82          /*----termo independente da equação do período tcer---*/
    b1 = 0.77          /*----termo de primeira ordem do período tcer---*/
    b2 = 0.15          /*----termo de primeira ordem do período tfer---*/
    b3 = 0.07          /*----termo de primeira ordem do período difusional---*/
    C1 = 60            /*----tcer---*/
    C2 = 180;          /*----tfer---*/
                        INT = MIN(Tempo,C1);
                        AL1 = MAX(Tempo-C1,0);
                        AL2 = MAX(Tempo-C2,0);
                        AL3 = MAX(Tempo-C2,0);
```

```
MODEL E2_120 = b0 + b1*INT + b2*(AL1-AL2) + b3*AL3;
    Output out = a p=E2_120_hat r= Mres;
    Axis order = (0 to 100 by 10);
run;
```

Comment Reta E1_120R -----;

```
PROC NLIN DATA = DADOSNLIN;
TITLE 'E2_120R NLIN';
PARMS
    b0 = 11.15967941   /*----termo independente da equação do período tcer---*/
    b1 = 0.8158         /*----termo de primeira ordem do período tcer---*/
    b2 = 0.5039         /*----termo de primeira ordem do período tfer---*/
    b3 = 0.2977         /*----termo de primeira ordem do período difusional---*/
    C1 = 70             /*----tcer---*/
    C2 = 130;           /*----tfer---*/
                        INT = MIN(Tempo,C1);
                        AL1 = MAX(Tempo-C1,0);
                        AL2 = MAX(Tempo-C2,0);
                        AL3 = MAX(Tempo-C2,0);
```

```
MODEL E2_120R = b0 + b1*INT + b2*(AL1-AL2) + b3*AL3;
    Output out = a p=E2_120R_hat r= Mres;
    Axis order = (0 to 100 by 5);
run;
```

Resultados obtidos do SAS:

Ensaio Cinético URUCUM: 200bar/40oC CO2 - Giovani e Moysés

Obs	TEMPO	R1E2_ R2E2_ R3E2_			R1E1_ R2E1_ R3E1_		
		R1E2_120	R2E2_120	R3E2_120	R1E1_120	R2E1_120	R3E1_120
1	5	8.8	.	.	9.7	.	9.0
2	10	16.8	.	.	18.2	.	16.6
3	15	22.6	.	.	24.7	.	23.1
4	20	27.6	.	.	30.7	.	28.8
5	30	36.3	.	.	39.8	.	38.5
6	40	43.0	.	.	46.3	.	46.0
7	50	48.0	.	.	51.7	.	51.4
8	60	52.3	.	.	55.8	.	56.0
9	90	.	60.6	.	64.2	.	67.5
10	120	.	65.8	.	70.3	.	72.2
11	150	.	70.0	.	73.7	.	78.2
12	180	.	74.1	.	76.3	.	83.7
13	210	.	.	76.3	.	79.2	86.7
14	240	.	.	79.2	.	82.1	88.8
15	270	.	.	81.7	.	86.6	91.1
16	300	.	.	83.6	.	88.8	92.3
17	330	.	.	85.8	.	91.2	93.5
18	360	.	.	86.7	.	92.5	95.0

R1E2_120

The GLM Procedure

Number of Observations Read 18
Number of Observations Used 8

R1E2_120

The GLM Procedure

Dependent Variable: R1E2_120

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	1	1622.101393	1622.101393	155.89	<.0001
Error	6	62.433607	10.405601		
Corrected Total	7	1684.535000			

R-Square	Coeff Var	Root MSE	R1E2_120 Mean
0.962937	10.10422	3.225771	31.92500

Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TEMPO	1	1622.101393	1622.101393	155.89	<.0001

Parameter	Estimate	Standard Error	t Value	Pr > t
Intercept	<u>9.794063927</u>	2.10774145	4.65	0.0035
TEMPO	<u>0.769771689</u>	0.06165333	12.49	<.0001

parms_R1E2_120

Dependent	Parameter	Estimate	StdErr	tValue	Probt
R1E2_120	Intercept	<u>9.794063927</u>	2.10774145	4.65	0.0035
R1E2_120	TEMPO	<u>0.769771689</u>	0.06165333	12.49	<.0001

R2E2_120

The GLM Procedure

Number of Observations Read	18
Number of Observations Used	4

R2E2_120

The GLM Procedure

Dependent Variable: R2E2_120

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	1	17867.53674	17867.53674	102.05	0.0021
Error	3	525.27326	175.09109		
Uncorrected Total	4	18392.81000			

R-Square	Coeff Var	Root MSE	R2E2_120 Mean
0.971441	19.56702	13.23220	67.62500

NOTE: No intercept term is used: R-square is not corrected for the mean.

Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TEMPO	1	17867.53674	17867.53674	102.05	0.0021

Parameter	Estimate	Standard Error	t Value	Pr > t
TEMPO	0.4804651163	0.04756216	10.10	0.0021

parms_R2E2_120					
Dependent	Parameter	Estimate	StdErr	tValue	Probt
R2E2_120	TEMPO	<u>0.4804651163</u>	0.04756216	10.10	0.0021

R3E2_120					
The GLM Procedure					
Number of Observations Read				18	
Number of Observations Used				6	

R3E2_120					
The GLM Procedure					
Dependent Variable: R3E2_120					
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	1	39908.08272	39908.08272	273.86	<.0001
Error	5	728.62728	145.72546		
Uncorrected Total	6	40636.71000			
	R-Square	Coeff Var	Root MSE	R3E2_120 Mean	
	0.982070	14.68276	12.07168	82.21667	
NOTE: No intercept term is used: R-square is not corrected for the mean.					
Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TEMPO	1	39908.08272	39908.08272	273.86	<.0001
Parameter	Estimate	Standard Error	t Value	Pr > t	
TEMPO	0.2816457961	0.01701926	16.55	<.0001	

parms_R3E2_120					
Dependent	Parameter	Estimate	StdErr	tValue	Probt
R3E2_120	TEMPO	<u>0.2816457961</u>	0.01701926	16.55	<.0001

R1E2_120R					
The GLM Procedure					
Number of Observations Read			18		
Number of Observations Used			8		

R1E2_120R					
The GLM Procedure					
Dependent Variable: R1E2_120R					
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	1	1821.679366	1821.679366	126.67	<.0001
Error	6	86.289384	14.381564		
Corrected Total	7	1907.968750			
	R-Square	Coeff Var	Root MSE	R1E2_120R Mean	
	0.954774	10.95646	3.792303	34.61250	
Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TEMPO	1	1821.679366	1821.679366	126.67	<.0001
	Parameter	Estimate	Standard Error	t Value	Pr > t
	Intercept	11.15958904	2.47791729	4.50	0.0041
	TEMPO	0.81575342	0.07248130	11.25	<.0001

parms_R1E2_120R					
Dependent	Parameter	Estimate	StdErr	tValue	Probt
R1E2_120R	Intercept	<u>11.15958904</u>	2.47791729	4.50	0.0041
R1E2_120R	TEMPO	<u>0.81575342</u>	0.07248130	11.25	<.0001

R2E2_120R					
The GLM Procedure					
Number of Observations Read			18		
Number of Observations Used			4		

R2E2_120R					
The GLM Procedure					
Dependent Variable: R2E2_120R					
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	1	19654.18616	19654.18616	88.94	0.0025
Error	3	662.92384	220.97461		
Uncorrected Total	4	20317.11000			
R-Square	Coeff Var	Root MSE	R2E2_120R Mean		
0.967371	20.90013	14.86521	71.12500		

NOTE: No intercept term is used: R-square is not corrected for the mean.

Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TEMPO	1	19654.18616	19654.18616	88.94	0.0025

Parameter	Estimate	Standard Error	t Value	Pr > t
TEMPO	0.5039147287	0.05343191	9.43	0.0025

parms_R2E2_120R

Dependent	Parameter	Estimate	StdErr	tValue	Probt
R2E2_120R	TEMPO	<u>0.5039147287</u>	0.05343191	9.43	0.0025

R3E2_120R

The GLM Procedure

Number of Observations Read	18
Number of Observations Used	6

R3E2_120R

The GLM Procedure

Dependent Variable: R3E2_120R

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	1	44576.14891	44576.14891	320.42	<.0001
Error	5	695.59109	139.11822		
Uncorrected Total	6	45271.74000			

R-Square	Coeff Var	Root MSE	R3E2_120R Mean
0.984635	13.59897	11.79484	86.73333

NOTE: No intercept term is used: R-square is not corrected for the mean.

Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TEMPO	1	44576.14891	44576.14891	320.42	<.0001

Parameter	Estimate	Standard Error	t Value	Pr > t
TEMPO	0.2976624925	0.01662895	17.90	<.0001

parms_R3E2_120R

Dependent	Parameter	Estimate	StdErr	tValue	Probt
R3E2_120R	TEMPO	<u>0.2976624925</u>	0.01662895	17.90	<.0001

parms_R3E2_120R

Obs	TEMPO	E1_120	E1_120R	E2_120	E2_120R
1	5	9.0	7.5	8.8	9.7
2	10	16.6	15.1	16.8	18.2
3	15	23.1	21.7	22.6	24.7
4	20	28.8	27.4	27.6	30.7
5	30	38.5	36.7	36.3	39.8
6	40	46.0	44.2	43.0	46.3
7	50	51.4	49.5	48.0	51.7
8	60	56.0	53.6	52.3	55.8
9	90	67.5	62.3	60.6	64.2
10	120	72.2	69.4	65.8	70.3
11	150	78.2	74.3	70.0	73.7
12	180	83.7	81.5	74.1	76.3
13	210	86.7	86.2	76.3	79.2
14	240	88.8	90.3	79.2	82.1
15	270	91.1	92.4	81.7	86.6
16	300	92.3	94.2	83.6	88.8
17	330	93.5	96.2	85.8	91.2
18	360	95.0	97.4	86.7	92.5

E2_120 NLIN

The NLIN Procedure
 Dependent Variable E2_120
 Method: Gauss-Newton

Iterative Phase							Sum of
Iter	b0	b1	b2	b3	C1	C2	Squares
0	9.8200	0.7700	0.1500	0.0700	60.0000	180.0	69.2282
1	9.8493	0.7667	0.1319	0.0729	63.1517	190.9	66.3054
2	9.7941	0.7698	0.1490	0.0702	60.8095	185.1	64.4548
3	9.7941	0.7698	0.1490	0.0702	60.7565	186.6	64.4094

NOTE: Convergence criterion met.

Estimation Summary

Method	Gauss-Newton
Iterations	3
R	0
PPC	0
RPC(C2)	0.007926
Object	0.000704
Objective	64.40937
Observations Read	18
Observations Used	18
Observations Missing	0

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Approx Pr > F
Model	5	11093.9	2218.8	413.38	<.0001
Error	12	64.4094	5.3674		
Corrected Total	17	11158.3			

Parameter	Estimate	Approx Std Error	Approximate 95% Confidence Limits	
b0	9.7941	1.5138	6.4958	13.0923
b1	0.7698	0.0443	0.6733	0.8662
b2	0.1490	0.0345	0.0738	0.2242
b3	0.0702	0.0185	0.0300	0.1104
C1	60.7565	5.2437	49.3315	72.1816
C2	186.6	37.4471	105.0	268.1

E2_120R NLIN

The NLIN Procedure
Dependent Variable E2_120R
Method: Gauss-Newton
Iterative Phase

Iter	b0	b1	b2	b3	C1	C2	Sum of Squares
0	11.1596	0.8158	0.5039	0.2977	70.0000	130.0	23939.2
1	11.1596	0.8158	0.2033	0.0950	43.9372	128.0	704.2
2	7.6922	1.0271	0.2623	0.0950	41.0328	115.5	45.7272
3	7.6922	1.0271	0.3050	0.0965	40.4833	104.5	33.2629
4	7.6922	1.0271	0.3050	0.0965	40.4508	106.7	31.6145

NOTE: Convergence criterion met.

Estimation Summary

Method	Gauss-Newton
Iterations	4
R	0
PPC	0
RPC(C2)	0.020708
Object	0.049558
Objective	31.61448
Observations Read	18
Observations Used	18
Observations Missing	0

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Approx Pr > F
Model	5	12033.2	2406.6	913.50	<.0001
Error	12	31.6145	2.6345		
Corrected Total	17	12064.8			

Parameter	Estimate	Approx Std Error	Approximate 95% Confidence Limits	
b0	7.6922	1.2957	4.8690	10.5153
b1	1.0271	0.0557	0.9058	1.1484
b2	0.3050	0.0551	0.1849	0.4251
b3	0.0965	0.00698	0.0813	0.1117
C1	40.4508	3.0033	33.9071	46.9945
C2	106.7	12.6003	79.2129	134.1

APÊNDICE J –

RENDIMENTO DO ÓLEO DE URUCUM EM MODO CONTÍNUO

Neste apêndice são apresentadas as curvas de extração e os dados crus obtidos para a extração em modo pseudocontínuo de urucum.

Tabela J.1: Dados obtidos da corrida experimental nº 1 da extração de urucum em modo contínuo

CORRIDA EXPERIMENTAL						UC1		
Data	16/01/2014		Temperatura (°C)					
			BA	BR	VM-1	VM-2	Manta-1	Manta-2
			50	-11	140	140		
Massa urucum (g)		700,04	TV Início (m³)		55,639	TV Final (m³)		56,303
Massa urucum seco (g)		588,03	Horário início		13:10	SR		120
Extrator		E-1	Vazão (L/min)		11,067	Vazão (g/min)		19,920
Tem (min)	Tsaída (°C)	TV (m³)	Frasco (g)	Frasco + extrato (g)		Extrato (g)	Acum (g)	Rend acumulado (g de óleo/100g urucum)
5	42	55,696	97,9615	99,5944		1,6329	1,6329	0,28
10	42	55,749	96,9020	98,2588		1,3568	2,9897	0,51
15	42	55,805	97,0242	98,3160		1,2918	4,2815	0,73
20	42	55,859	97,1910	98,2242		1,0332	5,3147	0,90
30	42	55,974	97,2941	99,0850		1,7909	7,1056	1,21
40	42	56,083	95,8269	97,2066		1,3797	8,4853	1,44
50	41	56,193	97,2297	98,2932		1,0635	9,5488	1,62
60	40	56,303	97,8372	98,6409		0,8037	10,3525	1,76

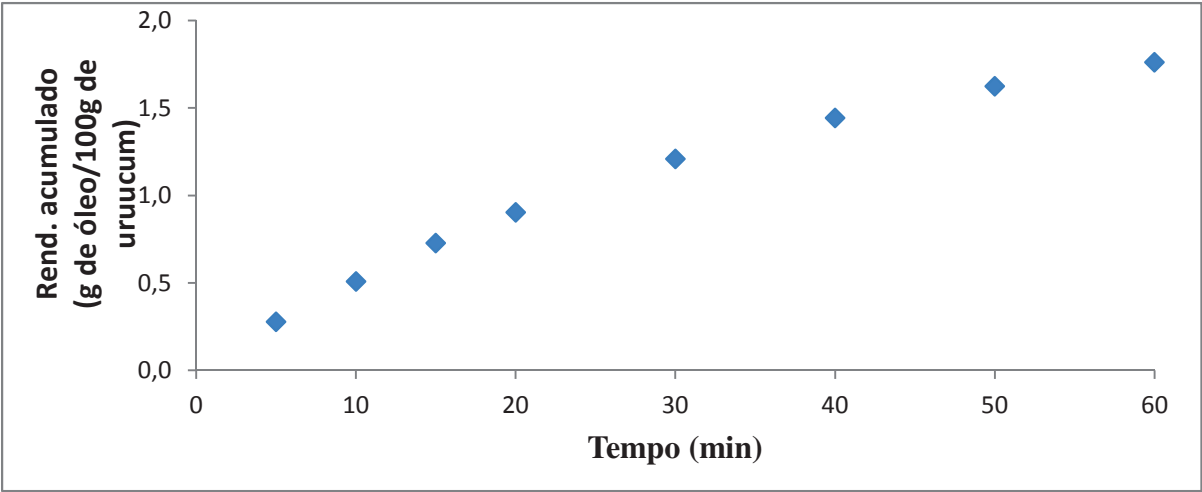


Figura I.1: Rendimento acumulado da corrida experimental nº 1 da extração de urucum em modo contínuo

Tabela J.2: Dados obtidos da corrida experimental nº 2 da extração de urucum em modo contínuo

CORRIDA EXPERIMENTAL						UC2		
Data	16/01/2014		Temperatura (°C)					
			BA	BR	VM-1	VM-2	Manta-1	Manta-2
			50	-11	140	140		
Massa urucum (g)		700,43	TV Início (m³)		56,303	TV Final (m³)		56,959
Massa urucum seco (g)		588,36	Horário início			SR		120
Extrator		E-2	Vazão (L/min)		10,933	Vazão (g/min)		19,680
Tem (min)	Tsaída (°C)	TV (m³)	Frasco (g)	Frasco + extrato (g)		Extrato (g)	Acum (g)	Rend. acumulado (g de óleo/100g de urucum)
5	42	56,361	97,3502	99,0871		1,7369	1,7369	0,30
10	42	56,414	96,9813	98,4270		1,4457	3,1826	0,54
15	42	56,467	96,9679	98,1245		1,1566	4,3392	0,74
20	44	56,522	97,2718	98,2251		0,9533	5,2925	0,90
30	44	56,634	97,0400	98,6538		1,6138	6,9063	1,17
40	43	56,744	97,3487	98,6878		1,3391	8,2454	1,40
50	42	56,850	97,1573	98,2207		1,0634	9,3088	1,58
60	42	56,959	97,1668	98,0756		0,9088	10,2176	1,74

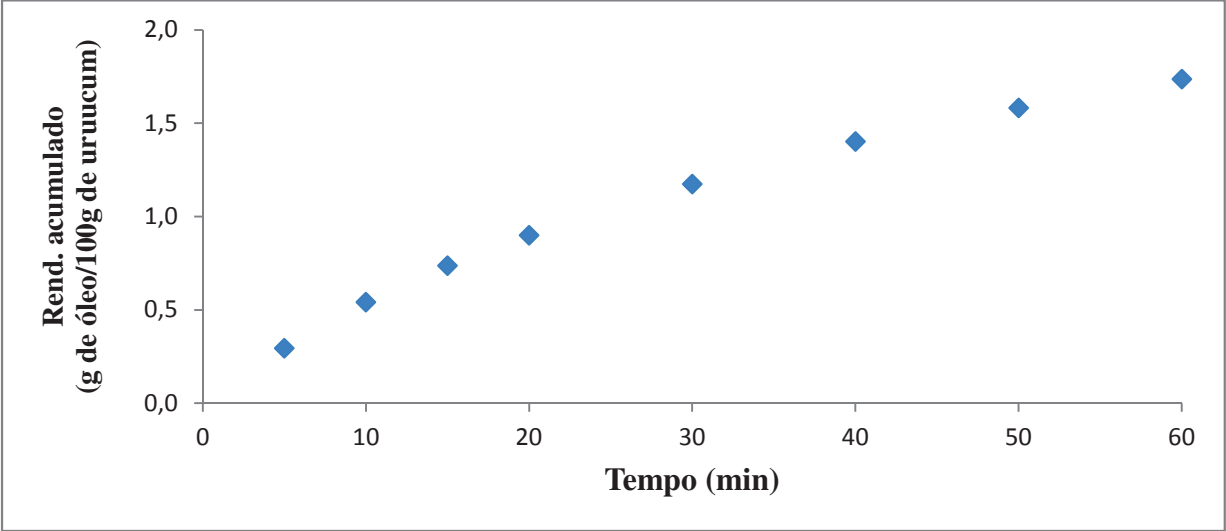


Figura I.2: Rendimento acumulado da corrida experimental nº 2 da extração de urucum em modo contínuo

Tabela J.3: Dados obtidos da corrida experimental nº 3 da extração de urucum em modo contínuo

CORRIDA EXPERIMENTAL						UC3		
Data	16/01/2014		Temperatura (°C)					
			BA	BR	VM-1	VM-2	Manta-1	Manta-2
			50	-11	140	140		
Massa urucum (g)		700,1	TV Início (m³)		56,959	TV Final (m³)		57,611
Massa urucum seco (g)		588,08	Horário início			SR		120
Extrator		E-1	Vazão (L/min)		10,867	Vazão (g/min)		19,560
Tem (min)	Tsaída (°C)	TV (m³)	Frasco (g)	Frasco + extrato (g)		Extrato (g)	Acum (g)	Rend. acumulado (g de óleo/100g de urucum)
5	37	57,018	97,5901	99,2871		1,6970	1,6970	0,29
10	37	57,072	97,8846	99,3783		1,4937	3,1907	0,54
15	39	57,124	97,3160	98,6923		1,3763	4,5670	0,78
20	39	57,179	97,2767	98,4210		1,1443	5,7113	0,97
30	40	57,291	97,2021	98,8497		1,6476	7,3589	1,25
40	41	57,397	95,6003	96,8748		1,2745	8,6334	1,47
50	42	57,502	96,8501	97,8115		0,9614	9,5948	1,63
60	42	57,611	97,1425	97,8802		0,7377	10,3325	1,76

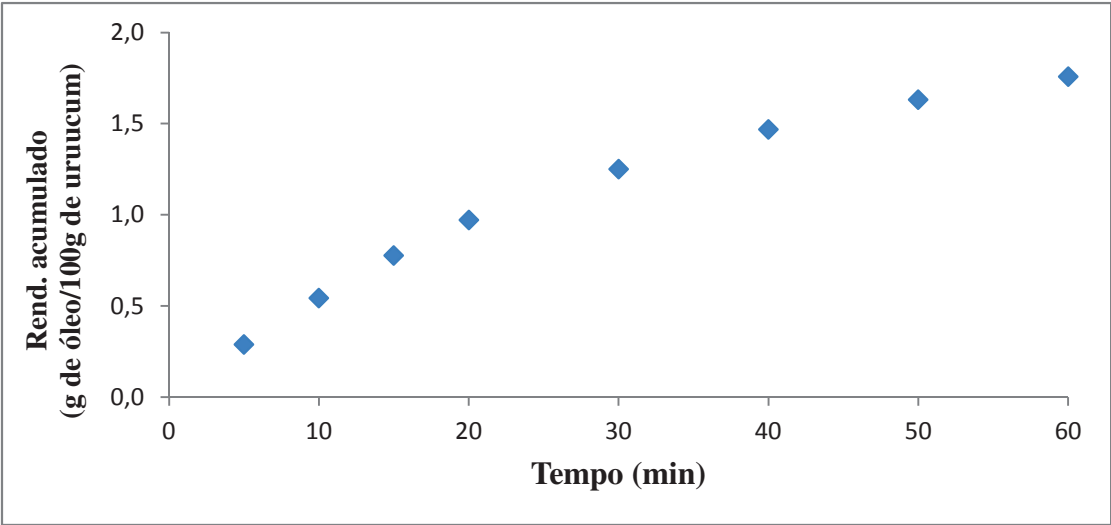


Figura I.3: Rendimento acumulado da corrida experimental nº 3 da extração de urucum em modo contínuo

Tabela J.4: Dados obtidos da corrida experimental nº 4 da extração de urucum em modo contínuo

CORRIDA EXPERIMENTAL						UC4		
Data	16/01/2014		Temperatura (°C)					
			BA	BR	VM-1	VM-2	Manta-1	Manta-2
			50	-11	140	140		
Massa urucum (g)		700,24	TV Início (m³)		57,611	TV Final (m³)		58,453
Massa urucum seco (g)		588,20	Horário início			SR		120
Extrator		E-2	Vazão (L/min)		10,750	Vazão (g/min)		19,350
Tem (min)	Tsaída (°C)	TV (m³)	Frasco (g)	Frasco + extrato (g)		Extrato (g)	Acum (g)	Rend acumulado (g de óleo/100g de urucum)
5	39	57,657	97,9604	99,6470		1,6866	1,6866	0,29
10	40	57,719	97,8869	99,5474		1,6605	3,3471	0,57
15	40	57,771	97,2839	98,4871		1,2032	4,5503	0,77
20	40	57,825	97,5555	98,5391		0,9836	5,5339	0,94
30	41	57,929	97,0812	98,6518		1,5706	7,1045	1,21
40	41	58,038	98,1587	99,4706		1,3119	8,4164	1,43
50	41	58,145	97,2305	98,2874		1,0569	9,4733	1,61
60	41	58,256	97,3638	98,2759		0,9121	10,3854	1,77

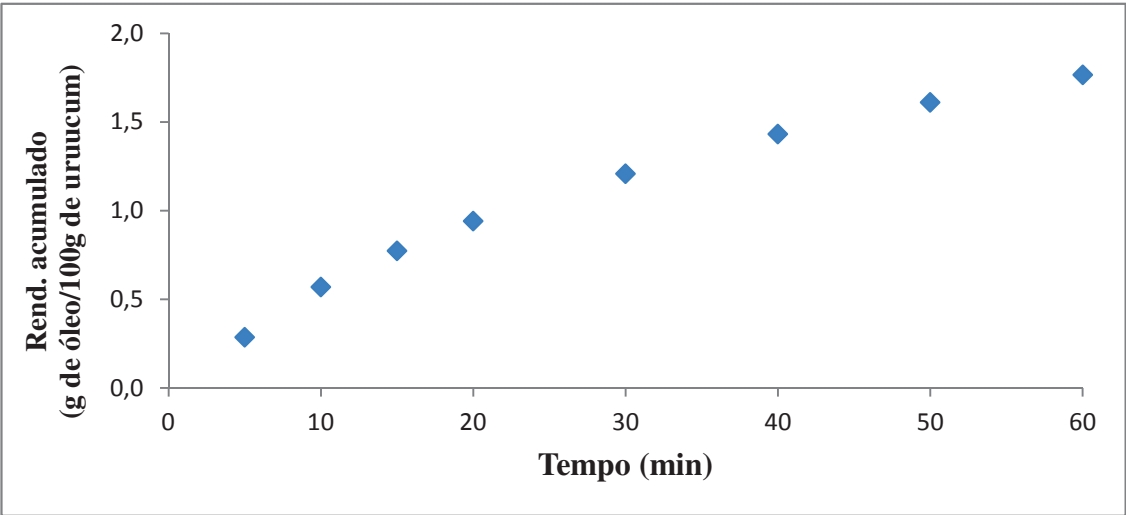


Figura I.4: Rendimento acumulado da corrida experimental nº 4 da extração de urucum em modo contínuo

Tabela J.5: Dados obtidos da corrida experimental nº 5 da extração de urucum em modo contínuo

CORRIDA EXPERIMENTAL						UCR1		
Data	17/01/2014		Temperatura (°C)					
			BA	BR	VM-1	VM-2	Manta-1	Manta-2
			50	-11	140	140		
Massa urucum (g)		700,14	TV Início (m³)		58,453	TV Final (m³)		59,114
Massa urucum seco (g)		588,12	Horário início			SR		120
Extrator		E-1	Vazão (L/min)		11,017	Vazão (g/min)		19,830
Tem (min)	Tsaída (°C)	TV (m³)	Frasco (g)	Frasco + extrato (g)		Extrato (g)	Acum (g)	Rend acumulado (g de óleo/100g de urucum)
5	43	58,511	96,9703	98,6107		1,6404	1,6404	0,28
10	43	58,568	97,1180	98,5352		1,4172	3,0576	0,52
15	43	58,621	97,0945	98,2592		1,1647	4,2223	0,72
20	43	58,677	97,2220	98,2219		0,9999	5,2222	0,89
30	43	58,791	97,0395	98,6612		1,6217	6,8439	1,16
40	43	58,898	97,5075	98,7798		1,2723	8,1162	1,38
50	43	59,008	97,2159	98,1378		0,9219	9,0381	1,54
60	42	59,114	96,9461	97,7053		0,7592	9,7973	1,67

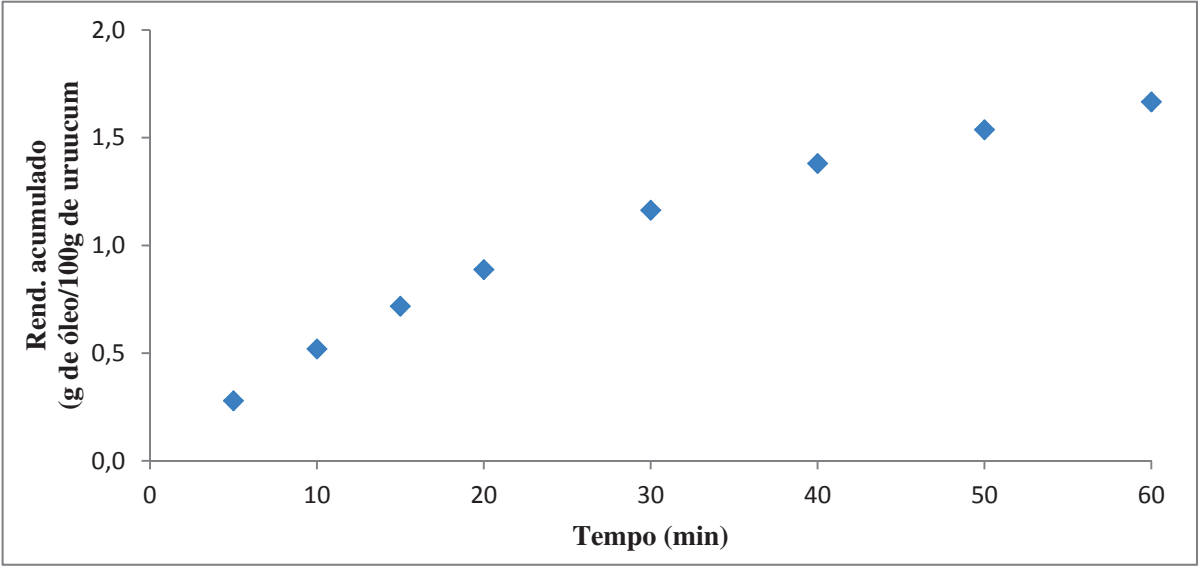


Figura I.5: Rendimento acumulado da corrida experimental nº 5 da extração de urucum em modo contínuo

Tabela J.6: Dados obtidos da corrida experimental nº 6 da extração de urucum em modo contínuo

CORRIDA EXPERIMENTAL						UCR2		
Data	17/01/2014		Temperatura (°C)					
			BA	BR	VM-1	VM-2	Manta-1	Manta-2
			50	-11	140	140		
Massa urucum (g)		700,12	TV Início (m³)		59,114	TV Final (m³)		59,768
Massa urucum seco (g)		588,10	Horário início			SR		120
Extrator		E-2	Vazão (L/min)		10,900	Vazão (g/min)		19,620
Tem (min)	Tsaída (°C)	TV (m³)	Frasco (g)	Frasco + extrato (g)		Extrato (g)	Acum (g)	Rend acumulado (g de óleo/100g de urucum)
5	39	59,170	97,1505	98,9533		1,8028	1,8028	0,31
10	39	59,223	97,5666	99,0551		1,4885	3,2913	0,56
15	41	59,277	97,1566	98,4131		1,2565	4,5478	0,77
20	40	59,331	96,9428	97,9387		0,9959	5,5437	0,94
30	41	59,441	97,2261	98,9047		1,6786	7,2223	1,23
40	40	59,548	97,0555	98,3566		1,3011	8,5234	1,45
50	40	59,655	96,9755	98,0137		1,0382	9,5616	1,63
60	41	59,768	96,9433	97,8638		0,9205	10,4821	1,78

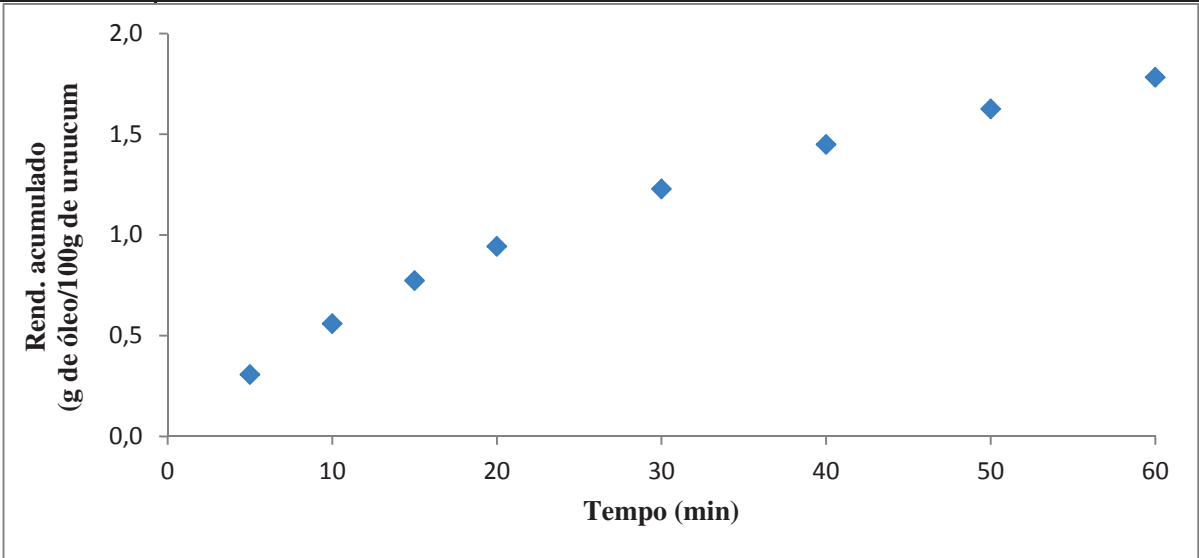


Figura I.6: Rendimento acumulado da corrida experimental nº 6 da extração de urucum em modo contínuo

Tabela J.7: Dados obtidos da corrida experimental nº 7 da extração de urucum em modo contínuo

CORRIDA EXPERIMENTAL						UCR3		
Data	17/01/2014		Temperatura (°C)					
			BA	BR	VM-1	VM-2	Manta-1	Manta-2
			50	-11	140	140		
Massa urucum (g)		700,03	TV Início (m³)		59,768	TV Final (m³)		60,419
Massa urucum seco (g)		588,03	Horário início			SR		120
Extrator		E-1	Vazão (L/min)		10,850	Vazão (g/min)		19,530
Tem (min)	Tsaída (°C)	TV (m³)	Frasco (g)	Frasco + extrato (g)		Extrato (g)	Acum (g)	Rend acumulado (g de óleo/100g de urucum)
5	40	59,825	96,9154	98,7205		1,8051	1,8051	0,31
10	40	59,880	97,5105	98,9968		1,4863	3,2914	0,56
15	41	59,933	96,8752	98,2828		1,4076	4,6990	0,80
20	41	59,988	97,3254	98,4187		1,0933	5,7923	0,99
30	41	60,097	97,1148	98,8369		1,7221	7,5144	1,28
40	42	60,205	97,3466	98,7011		1,3545	8,8689	1,51
50	42	60,311	96,9341	98,0361		1,1020	9,9709	1,70
60	42	60,419	97,1427	98,0517		0,9090	10,8799	1,85

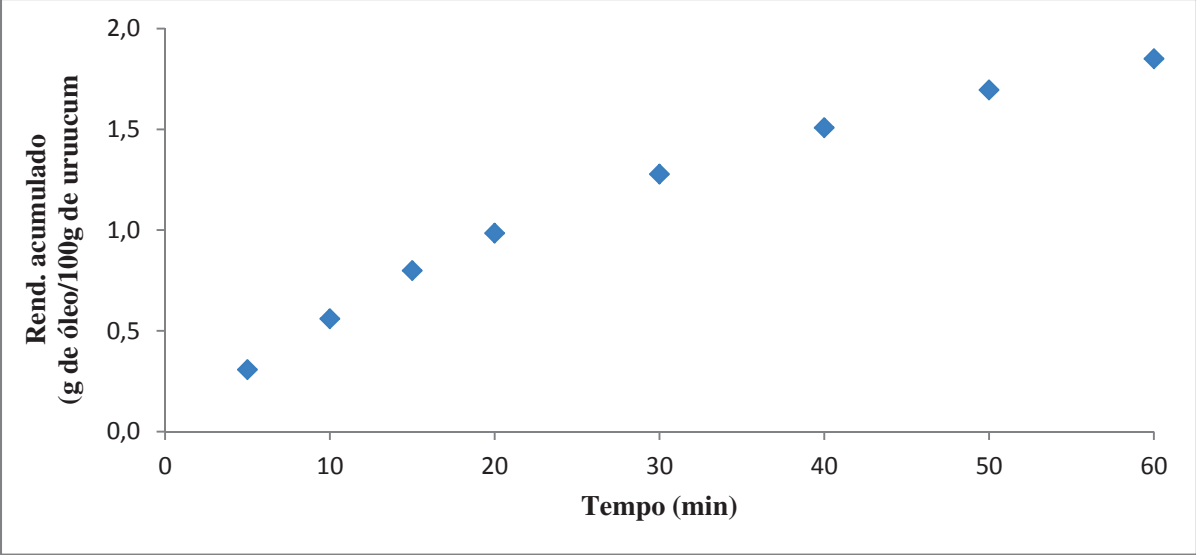


Figura I.7: Rendimento acumulado da corrida experimental nº 7 da extração de urucum em modo contínuo

Tabela J.8: Dados obtidos da corrida experimental nº 8 da extração de urucum em modo contínuo

CORRIDA EXPERIMENTAL						UCR4		
Data	17/01/2014		Temperatura (°C)					
			BA	BR	VM-1	VM-2	Manta-1	Manta-2
			50	-11	140	140		
Massa urucum (g)		700,11	TV Início (m³)		60,419	TV Final (m³)		61,294
Massa urucum seco (g)		588,09	Horário início			SR		120
Extrator		E-2	Vazão (L/min)		11,033	Vazão (g/min)		19,860
Tem (min)	Tsaída (°C)	TV (m³)	Frasco (g)	Frasco + extrato (g)		Extrato (g)	Acum (g)	Rend acumulado (g de óleo/100g de urucum)
5	35	60,478	97,2913	98,9830		1,6917	1,6917	0,29
10	35	60,529	97,0296	98,2734		1,2438	2,9355	0,50
15	38	60,584	97,2061	98,4928		1,2867	4,2222	0,72
20	38	60,640	97,1596	98,1852		1,0256	5,2478	0,89
30	40	60,751	97,8707	99,4584		1,5877	6,8355	1,16
40	40	60,863	97,2718	98,6456		1,3738	8,2093	1,40
50	42	60,971	97,0544	98,1428		1,0884	9,2977	1,58
60	42	61,081	97,0761	97,8105		0,7344	10,0321	1,71

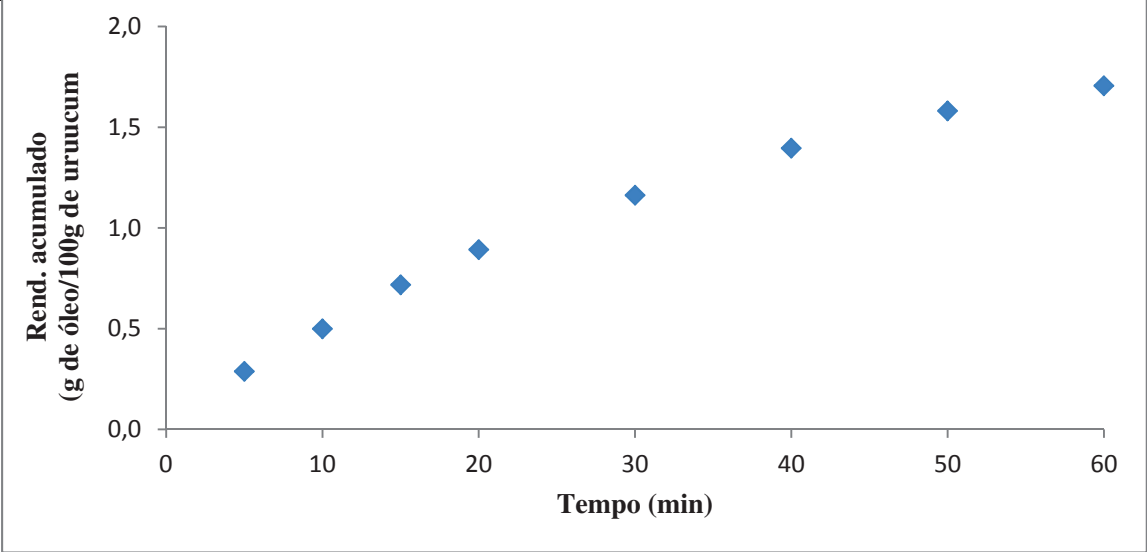


Figura I.8: Rendimento acumulado da corrida experimental nº 8 da extração de urucum em modo contínuo

Tabela J.9: Dados do rendimento acumulado para a extração de urucum em modo contínuo

Tem (min)	R_acum16 (g de óleo/100g de urucum)	R_acum17 (g de óleo/100g de urucum)	Rendimento acumulado		
			Média	desvpad	CV (%)
5	0,278	0,279	0,278	0,001	0,314
10	0,508	0,520	0,514	0,008	1,578
15	0,728	0,718	0,723	0,007	0,995
20	0,904	0,888	0,896	0,011	1,252
30	1,208	1,164	1,186	0,032	2,663
40	1,443	1,380	1,412	0,045	3,154
50	1,624	1,537	1,580	0,062	3,896
60	1,761	1,666	1,713	0,067	3,907
65	2,056	1,972	2,014	0,059	2,925
70	2,301	2,226	2,263	0,054	2,372
75	2,498	2,439	2,469	0,042	1,686
80	2,660	2,609	2,634	0,036	1,384
90	2,934	2,894	2,914	0,029	0,980
100	3,162	3,115	3,139	0,033	1,054
110	3,343	3,292	3,317	0,036	1,086
120	3,497	3,448	3,473	0,035	0,996
125	3,786	3,736	3,761	0,035	0,937
130	4,040	3,947	3,994	0,065	1,635
135	4,274	4,166	4,220	0,076	1,802
140	4,468	4,341	4,404	0,090	2,051
150	4,748	4,611	4,680	0,098	2,084
160	4,965	4,844	4,905	0,086	1,745
170	5,129	5,029	5,079	0,070	1,385
180	5,254	5,154	5,204	0,071	1,359
185	5,541	5,442	5,491	0,070	1,276
190	5,823	5,653	5,738	0,120	2,094
195	6,028	5,872	5,950	0,110	1,850
200	6,195	6,046	6,121	0,105	1,715
210	6,462	6,316	6,389	0,103	1,611
220	6,685	6,550	6,618	0,095	1,442
230	6,865	6,735	6,800	0,092	1,347
240	7,020	6,860	6,940	0,113	1,628

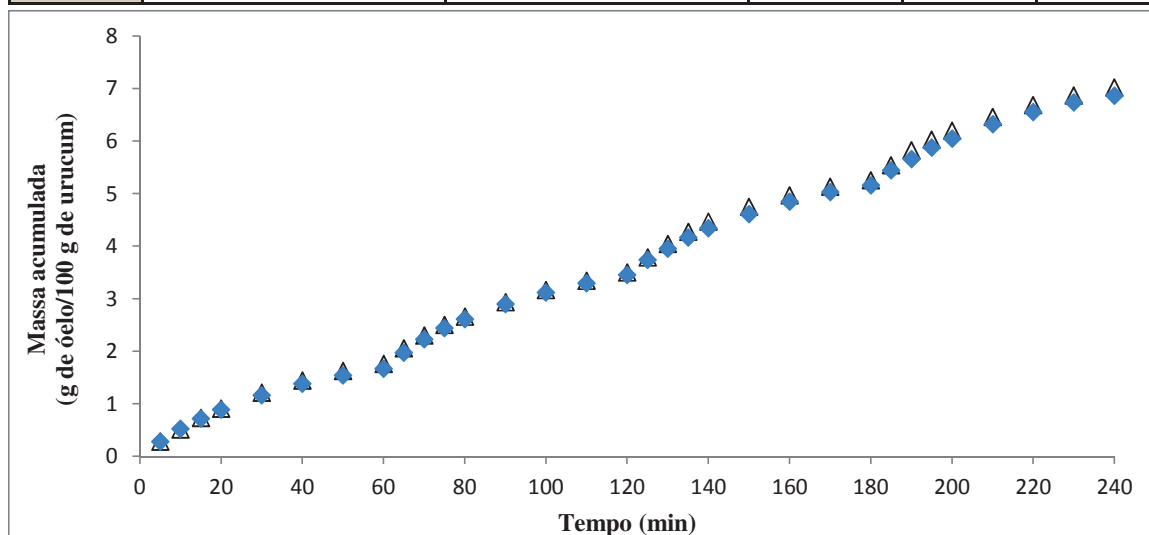


Figura J.9: Rendimento acumulado para a extração de urucum em modo contínuo

APÊNDICE K –

QUANTIFICAÇÃO DA BIXINA

Nesse apêndice estão apresentados os dados da quantificação da bixina após a extração supercrítica do óleo de urucum.

Tabela K.1: Quantificação de bixina utilizando diferentes solventes

Codificação	Massa extrato (µg)	ABS (487 nm)	Bixina (g/100g extrato)	Média Bixina (g/100g extrato)	Desv. Pad. Bixina
Acetona	4900	1,19	39,30	44,58	7,46
	4700	1,448	49,85		
Água	10500	0,06	0,92	1,16	0,33
	4900	0,042	1,39		
Etanol	4900	0,877	28,96	30,35	1,97
	4700	0,922	31,74		

$$\text{Bixina} = \frac{A \cdot 10^4}{E_{1cm}^{1\%}} \cdot \frac{V_1 \cdot V_2}{m_{\text{ext}}[\mu\text{g}] \cdot V_a} \quad | \quad E_{1cm}^{1\%} = 3090$$

Bixina [=] g/g extrato;

Onde:

A é a absorbância;

V₁ e V₂ são os volumes de diluição (mL), e assumiram os seguintes valores: V₁ = 5 mL e

V₂ = 25mL;

V_a é o volume da alíquota (mL) que foi V_a = 0,25 mL;

Tabela K.2: Quantificação da bixina no óleo de urucum

Código	Massa de amostra (g)	Massa de extrato (g)	X0 (g/100g de Urucum)	Bixina*	Média Bixina *	Desv. Pad. Bixina *
Água	6,01	0,19	3,11	0,92	1,16	0,33
	6,01	0,18	2,97	1,39		
Etanol	6,03	0,31	5,08	31,74	30,35	1,97
	6,03	0,30	4,96	28,96		
Acetona	5,03	0,20	3,99	44,60	.	.

* em (g de bixina/100g de extrato)

APÊNDICE L –

PROCEDIMENTO OPERACIONAL PADRÃO PARA UTILIZAÇÃO DA UNIDADE SFE-2×1L

Para um melhor entendimento de como utilizar a unidade de extração supercrítica SFE-2×1L fez-se esse POP de modo que alguns problemas encontrados foram também documentados e as soluções e possíveis causas descritas.

Procedimento Operacional Padrão

(POP) Unidade SFE 2×1L

Cuidados necessários antes de iniciar uma extração:

- 1) Na compra do cilindro de CO₂ verificar a presença de tubo pescador, pois este é desejável;
- 2) Verificar se há CO₂ suficiente para todo o período de extração;
- 3) Ligar o banho de resfriamento pelo menos uma hora antes de iniciar o processo de extração, para que este já atinja a temperatura programada;
- 4) Testar os aquecimentos das válvulas micrométricas e dos extratores;
- 5) Apenas com a pressão do cilindro identificar possíveis pontos de vazamentos, fazer isso sem iniciar a pressurização do extrator;
- 6) Pressurizar a linha até a pressão desejada apenas para verificar se a bomba está em perfeito funcionamento, e nesse ponto caso esteja funcionando normalmente já iniciar a pressurização dos extratores.

Para facilitar checar esses itens foi desenvolvido um formulário para checar se todos os pontos salientados acima estão em conformidade.

Lista de verificação para iniciar um trabalho na unidade SFE-2×1L:

1) Há quantidade suficiente de CO₂ para todo o período de extração?

☐ Sim

☐ Não

2) Há energia elétrica no LASEFI?

☐ Sim

☐ Não

3) O compressor está funcionando normalmente?

☐ Sim

☐ Não

4) As mantas aquecedoras das válvulas micrométricas e dos extratores estão funcionando perfeitamente?

☐ Sim

☐ Não

5) O banho de resfriamento já está na temperatura de trabalho?

☐ Sim

☐ Não

6) Há vazamentos ou peças mal encaixadas? (Apenas com pressão do cilindro).

☐ Sim

☐ Não

7) O banho de aquecimento já está em temperatura desejada para trabalho?

☐ Sim

☐ Não

8) A bomba está funcionando corretamente? (Pressurizar apenas a linha, para testar).

☐ Sim

☐ Não

9) Confirmar se a válvula de bloqueio após o extrator está fechada?

☐ Sim

☐ Não

Obs.: Em caso de alguma não conformidade, tomar medidas necessárias para resolver esse problema, pois isso impossibilitará a extração.

Esse POP é apresentado em forma de tópicos, estilo passo a passo, para melhor entendimento de como ligar e operar a unidade SFE-2×1L.

- 1) Ligar banho de resfriamento uma hora antes de iniciar a extração;
- 2) Ligar banho de aquecimento 20 minutos antes do início da extração;
- 3) Carregar o extrator com a matéria prima desejada;
- 4) Abrir a válvula do cilindro de CO₂;



- 5) Abrir a válvula de bloqueio antes da bomba;



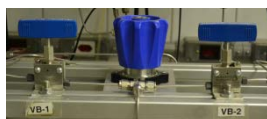
- 6) Ajustar a pressão do ar comprimido para que a bomba comece a operar;



- 7) Ligar o aquecimento e ajustar a temperatura do extrator que se pretende utilizar;
- 8) Observar nos manômetros se a bomba (booster) está pressurizando antes de abrir a válvula de bloqueio para começar a pressurizar o extrator;



- 9) Abrir a válvula de bloqueio antes do extrator que se pretende utilizar;



- 10) Pressurizar o extrator até a pressão desejada;
- 11) Deixar o extrator em tempo estático, para que haja homogeneização da temperatura interna do extrator;
- 12) Colocar frasco de coleta, devidamente pesado e lacrado;



- 13) Anotar o número apresentado no medidor de vazão,



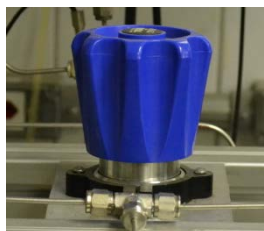
- 14) Ligar e ajustar o aquecimento da válvula micrométrica que será utilizada;
- 15) Abrir a válvula de bloqueio após o extrator;



- 16) Ajustar a vazão na válvula micrométrica e utilizar o fluxômetro para evitar que tenha uma grande oscilação da vazão durante a extração;



- 17) Coletar o extrato nos frascos de coleta;
- 18) Caso a bomba esteja trabalhando e parando devido ter atingido a pressão de trabalho desejada, e por acaso achar que essa oscilação de pressão está muito alta, pode-se fazer o ajuste fino de pressão utilizando a válvula back-pressure;

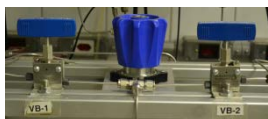


POP de desligamento da unidade SFE-2×1L

- 1) Fechar o ar comprimido, assim desligando a bomba;



- 2) Fechar as válvulas de bloqueio antes dos extratores;



- 3) Fechar a válvula de bloqueio antes da bomba;



- 4) Fechar a válvula do cilindro de CO₂;



- 5) Despressurizar o extrator até pressão ambiente;
- 6) Desligar o aquecimento da válvula micrométrica e do extrator;
- 7) Desligar os banhos de resfriamento e aquecimento;
- 8) Descarregar o extrator;
- 9) Proceder com o POP de limpeza da unidade.

POP de limpeza da unidade SFE-2×1L

Como antes do extrator não há contato com o extrato, a parte crítica da limpeza é o extrator e toda tubulação após este;

- 1) Lavar com bucha e sabão neutro o extrator e enxaguá-lo com água;
- 2) Utilizando um Becker para coletar o resíduo passar etanol pela tubulação após o extrator, em caso de corante e óleos de grande viscosidade é aconselhável usar pérolas de vidro dentro do extrator e passar álcool pelo sistema pressurizando-o;
- 3) Lavar as mangueiras utilizadas na linha de saída do CO₂ com solvente;

CURIOSIDADES OCORRIDAS NA UNIDADE SFE-2×1L

A demora para que a referida unidade ficasse pronta se deveu à at rasos com mercadorias de importação direta, por exemplo, o booster demorou aproximadamente 6 meses para que fosse entregue.

Com o intuito de agilizar o que estava ao alcance, durante esse período aprendeu-se a utilizar o software SolidWorks com o intuito de desenhar a unidade de extração e prever como esta ficaria após montada e assim antecipando e solucionando qualquer desconformidade.

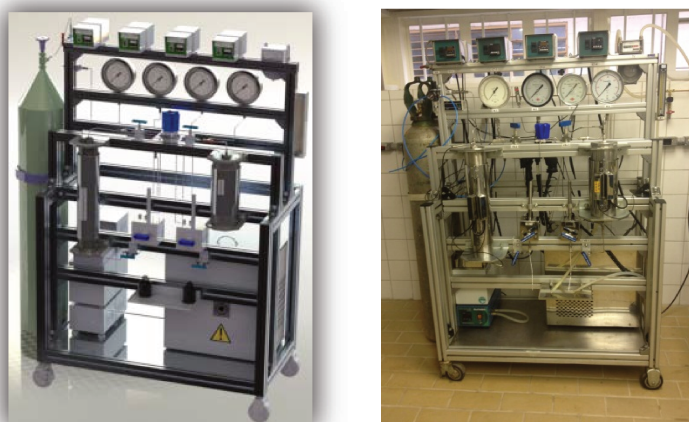


Figura L.1: Desenho e foto da unidade SFE-2×1L.

Dedicou-se também em aprender a utilizar com eficácia a metodologia PDSA e também softwares auxiliares que ajudem no planejamento da parte experimental como, por exemplo, o Microsoft Project e o Minitab, o que com certeza foi de grande valia para se fazer entender e visualizar algum equívoco. A facilidade na comunicação entre os membros em partes se deve à utilização dessas ferramentas descritas.

Com a unidade de extração pronta para os primeiros testes iniciou as extrações do óleo de cravo, com isso apareceram os primeiros problemas técnicos. A partir de certo tempo de extração o óleo de cravo começou a sair como uma espuma, o que provocou perdas conforme mostrado na Figura L.1.



Figura L.2: Problema com óleo de cravo sopitando.

E também a perda de óleo para a linha de saída do CO_2 estava dificultando que os equipamentos: totalizador de vazão e fluxômetro operassem corretamente, influenciando assim na resposta de quanto de CO_2 foi utilizado durante a extração, além logicamente da perda de extrato que era algo indesejado. Para solucionar esse problema inicialmente pensou-se em utilizar um tubo com lã de vidro para reter esse óleo na linha de saída, mas o CO_2 acabou por arrastar a lã de vidro e com a presença do óleo tornou-se uma obstrução para a linha de saída, esse fato pode ser observado na Figura L.3.

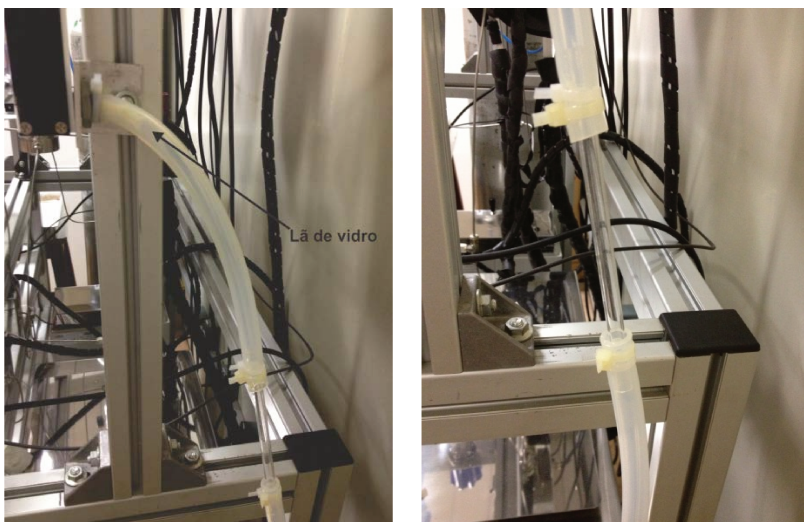


Figura L.3: Lã de vidro arrastada na tubulação.

Por fim a solução encontrada para ambos os problemas foi: primeiramente utilizar frascos de perfil alto para fazer a coleta do óleo, evitando assim que caso houvesse formação de espuma essa não alcançasse o topo do frasco, além de minimizar o arraste de óleo e com o intuito de evitar que o óleo arrastado chegasse ao fluxômetro e o totalizador utilizou-se dois frascos com algodão entre o frasco de coleta e a linha de saída, e esses dois frascos funcionaram como filtros e pequenos tanques pulmões, na Figura L.4 é possível ver ambas as soluções em uso.

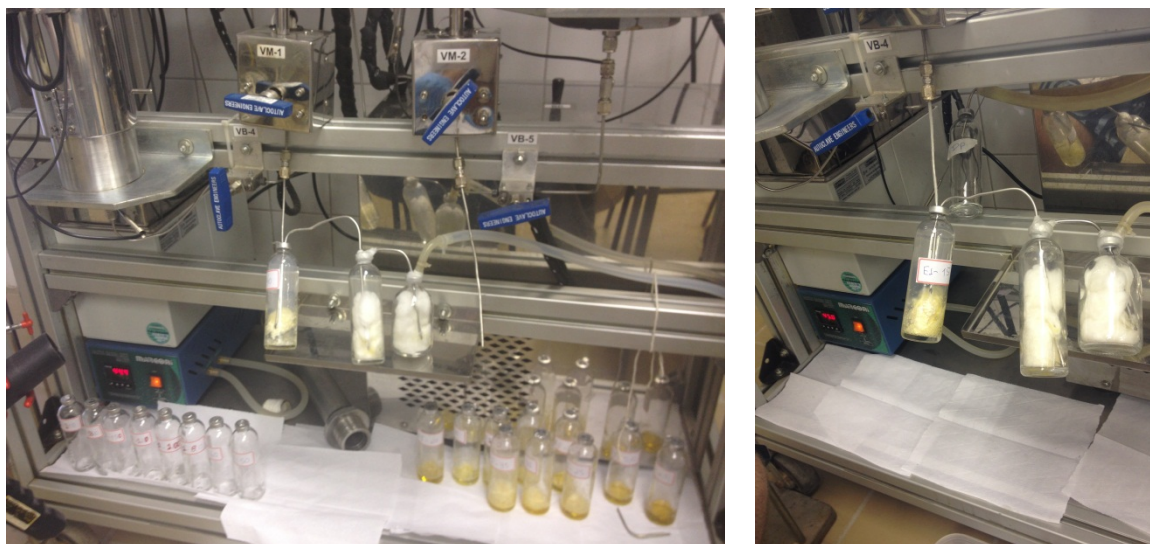


Figura L.4: Medida adotada para solucionar o problema de arraste.

Um aprendizado que foi de extrema importância para que a pesquisa fosse executada foi o desmontar e remontar o booster, ensinamento esse passado pelo técnico Ariovaldo Astini. Devido à exigência em relação ao booster ser maior quando se trabalha em modo contínuo ocorreu de a vedação do pistão devido ao frio causado pelo resfriamento do cabeçote da bomba, causar um enrijecimento da borracha e com isso atrapalhar a vedação, com isso o CO_2 expandiu por todo o corpo da bomba assim ocorrendo o efeito Joule-Thomson efeito esse que causou o congelamento da bomba como um todo, conforme pode ser visto na Figura L.5.

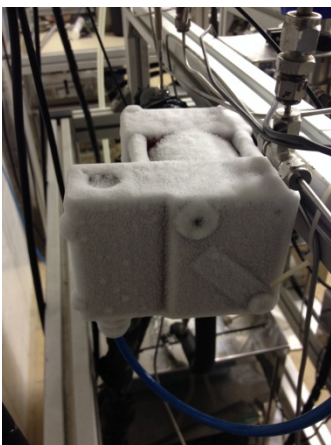


Figura L.5: Bomba congelada.

É importante lembrar que além da parte experimental houve sempre planejamento e discussão de como os experimentos seriam executados e se naquele ponto da pesquisa era importante a mudança do foco por ter-se descoberto algo mais interessante ou se continuaria investigando o que foi proposto desde o início. Essas discussões foram realizadas com a Prof^a. Dr^a. Maria Angela de Almeida Meireles em momentos que se julgavam importantes, e realmente foi bem harmonioso além de produtivo trabalhar dessa forma.