

Extração Supercrítica: Aspectos Técnicos e Econômicos

Supercritical Extraction: Technical and Economical Issues

Meireles, M.A.A.

LASEFI (Laboratório de Tecnologia Supercrítica: Extração, Fracionamento e Identificação de Extratos Vegetais), Departamento de Engenharia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos - DEA/FEA, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP; Rua Monteiro Lobato, 80, 13083-862, Campinas, SP

Correspondência: E-mail: meireles@fea.unicamp.br

Unitermos

Extração Supercrítica, Dióxido de Carbono Pressurizado, Dióxido de Carbono Comprimido, Projeto de Processo.

Key words

Supercritical Fluid Extraction, Pressurized Carbon Dioxide, Compressed Carbon Dioxide, Process Design.

Resumo

*Este trabalho discute alguns aspectos técnicos e econômicos da extração supercrítica. As principais etapas para o desenvolvimento do processo são discutidas em termos da elaboração de extratos de macela (*Achyrocline alata* e *Achyrocline satureioides*) e cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllus*). Dados de processo tais como a temperatura, a pressão e o rendimento são apresentados para a obtenção de extratos de pimenta-do-reino (*Piper nigrum*), capim limão (*Cymbopogon citratus*), bacuri (*Platonia insignis*), recuperação de carotenóides de resíduos das fibras de dendê (*Elaeis guineensis*), *Artemísia* (*Artemisia annua*), erva-baleeira (*Cordia verbenacea*), funcho (*Foeniculum vulgare*), alecrim (*Rosmarinus officinalis*), gengibre (*Zingiber officinale*), erva-doce (*Pimpinella anisum*), etc..*

Abstract

*This work discusses some technical and economical issues related to supercritical extraction. The major steps in process development are discussed as applied to obtaining extracts from macela (*Achyrocline alata* and *Achyrocline satureioides*) and clove buds (*Eugenia caryophyllus*). Process data such as temperature, pressure, and yield are presented for obtaining extracts from black pepper (*Piper nigrum*), lemongrass (*Cymbopogon citratus*), bacuri (*Platonia insignis*), recovery of carotenoids from palm (*Elaeis guineensis*) residue, *Artemisia* (*Artemisia annua*), erva-baleeira (*Cordia verbenacea*), fennel (*Foeniculum vulgare*), rosemary (*Rosmarinus officinalis*), ginger (*Zingiber officinale*), anise (*Pimpinella anisum*), etc.*

Introdução

O fenômeno do aumento do poder de solvatação de alguns gases, quando próximos ao ponto crítico, é conhecido desde o século XIX, tendo sido descrito pela primeira vez por Hannay e Hogarth em 1979, segundo McHugh e Krukonis (1986). Em 1936 foi concedida a primeira patente na área para desasfaltação de petróleo (McHUGH e KRUKONIS, 1986). Por volta de 1973, quando da primeira grande crise da indústria petrolífera, parte da comunidade acadêmica acreditou que a extração supercrítica (SFE = Supercritical Fluid Extraction) pudesse ser uma alternativa aos processos convencionais de extração. Isto, por ser menos intensiva no uso de energia. No entanto, atualmente, com o desenvolvimento de uma base sólida de conhecimento técnico, sabe-se que as motivações pelo uso da SFE estão respaldadas em dois pontos: (1) obtenção de produtos de maior qualidade

e (2) uso de tecnologia não agressiva ao meio ambiente. Nos processos de extração convencionais, mesmo quando o solvente de extração é benigno, como o etanol, misturas etanol e água, ou solventes similares, existem inúmeras vantagens para se optar pela SFE. Estes fatos só ficam aparentes quando se considera o processo de produção de um extrato botânico de maneira sistêmica, ou seja, consideram-se todas as etapas do processo tais como: preparo da matriz botânica, extração, remoção do solvente e/ou umidade, remoção do solvente da torta sólida, padronização do extrato, destinação dos co-produtos, etc. Por exemplo, do funcho podemos obter o óleo volátil por destilação por arraste a vapor, neste caso teríamos como produto o óleo volátil e como subproduto ou co-produto o resíduo sólido que depois de submetido ao processo de secagem poderia ser, por exemplo, utilizado na produção de sachês aromatizantes. Se, alternativamente, SFE fosse empregada, além do óleo volátil e do resíduo sólido, um outro co-produto poderia ser obtido: o óleo fixo formado por uma mistura de ácidos graxos e substâncias lipídicas presentes abundantemente nas sementes de funcho (MOURA et al., 2005). Nesta alternativa de processo, na qual nos primeiros 60 minutos de processo se obtém o óleo volátil, e em seguida o óleo fixo; podem-se apontar duas vantagens: (1) a extração das substâncias lipídicas deixaria o resíduo sólido menos vulnerável à oxidação e conseqüente menos vulnerável ao surgimento de artefatos que degradariam a qualidade odorífera do sachê, (2) o resíduo sólido não requer secagem. Outro exemplo contundente é o do extrato de vetiver conforme mostrado por Martinez e colaboradores (2004), cujo tempo de extração por SFE é de cerca de 1 h a 200 bar e 40 °C e com rendimento de 3,2 % (base planta seca – b.s.). Para o processo de hidrodestilação após vários tratamentos das raízes de vetiver, tais como o uso de N₂, NaOH e enzimas, o rendimento do processo foi de 1,8 % (b.s.) num período de 16 horas. Certamente, o aumento no rendimento do extrato obtido por SFE

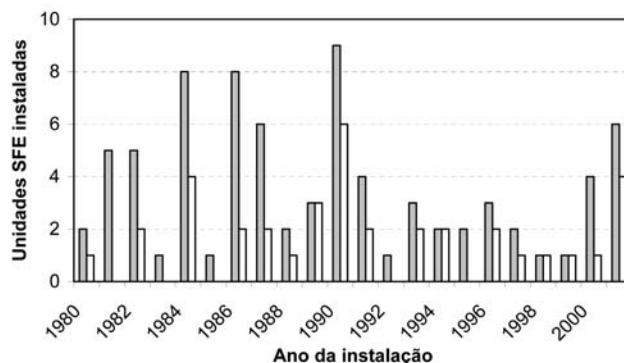
deveu-se à co-extração de compostos mais pesados, que, em princípio, não representam um problema de processo, pois estas substâncias podem encontrar facilmente uma destinação lucrativa, além do que, a fração mais volátil do extrato pode ser separada durante o processo de extração.

Extração Supercrítica: uma tecnologia estabelecida

SFE a partir de matrizes sólidas é considerada uma tecnologia já estabelecida. Numa pesquisa bibliográfica realizada para o período de janeiro de 2001 a junho de 2003, nas bases de dados: 'ISI Web of Science' e na 'Scirus for scientific information only' foram encontrados 514 e 696 artigos, respectivamente (MEIRELES, 2003). A pesquisa brasileira na área é bastante expressiva no cenário mundial conforme compilação de dados realizada por Rosa e Meireles (2005b) para o período de 1994 até 2004. Na Figura 1 encontra-se os números de unidades SFE instaladas, por um dos maiores fabricantes de equipamentos SFE, de 1980 até 2002. Na Figura 1 mostram-se também os números de unidades SFE industriais, ou seja, aquelas cujos extratores têm volume igual ou maior do que 100 litros, com capacidade de processar aproximadamente 50 kg de matéria-prima seca por batelada. Estes números corroboram que a tecnologia já se disseminou no ambiente industrial, embora no Brasil ou em qualquer outro país da América do Sul, nenhuma planta industrial tenha sido instalada. Segundo Fukuzato (2003), durante a década de 1980 foram instaladas 9 indústrias no Japão com extratores de 200 a 1.200 litros. Na década de 1990 foram instaladas fábricas no Japão (4), na Coreia (2), em Taiwan (1) e na China (6) com extratores de 170 a 500 litros, enquanto que a partir do ano 2000 foram instaladas 8 fábricas na China e apenas 1 no Japão, cujos extratores têm volume de 500 a 3.500 litros. Estes números indicam um movimento importante dos países asiáticos na adoção da tecnologia SFE.

Figura 1 – Número de unidades SFE

- Número total de unidades SFE
- número de unidades industriais com extratores de volume igual ou maior do que 100 litros (UHDE, 2001).



O que é extração supercrítica?

Originalmente, era o nome dados aos processos que empregam gases pressurizados como solvente de extração. Atualmente, extração supercrítica pode designar uma variedade de processos tais como: (1) processos nos quais o solvente de extração é um gás quando nas condições normais de temperatura e pressão. O melhor exemplo de solvente para este caso é o dióxido de carbono por suas características tais como: ser inerte ao corpo humano e à matriz biológica, ter condições críticas amenas (31 °C e 73,8 bar); mas, outros gases como o propano, etano, NO₂ também

são utilizados; (2) processos nos quais o solvente de extração é um líquido quando nas condições normais de temperatura e pressão. Neste caso, os processos de extração com água superaquecida representam os melhores exemplos; (3) processos onde o solvente de extração é formado por uma mistura de duas ou mais substâncias, em geral, sendo que nas condições normais de temperatura e pressão uma delas é um gás e a(s) outra(s) líquida(s). Por exemplo, o etanol foi utilizado por diversos autores como cosolvente ou modificador do dióxido de carbono para extração de substâncias mais polares (Tabela 1). Neste caso, o processo denomina-se de SFE com cosolvente.

Tabela 1 – Exemplos de plantas estudadas no LASEFI: indicação de uso de SFE com cosolvente

Nome vulgar	Nome botânico	Princípio ativo	Cosolvente	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Rendimento ¹ (%)	Referência
Bacuri	<i>Platonia insignis</i>	Ácidos graxos	Etanol	16 – 21	63 – 70	0,22 – 0,49	Monteiro et al. (1997)
Cúrcuma	<i>Curcuma longa</i>	Curcuminóides	Etanol	30	200 – 300	5,8	Braga et al. (2003)
			Isopropanol	30	200 – 300	5,7 – 8,0	
			Etanol + Isopropanol	30	200 – 300	5,9 – 8,0	
Estévia	<i>Stevia rebaudiana</i>	Glicosídeos	Água	16 – 45	120 – 200	3,4 – 0,59	Pasquel et al. (2000)
			Etanol	16 – 45	65 – 200	0,12 – 0,34	
			Água + Etanol	16 – 45	120 – 200	0,39 – 0,41	
Gengibre	<i>Zingiber officinalis</i>	Oleoresina	Etanol	25 – 35	200 – 250	1,9 – 2,5	Zancan et al. (2002)
			Isopropanol	25 – 35	200 – 250	2,0 – 2,2	
Khoa	<i>Satureja boliviana</i>	Óleo essencial	Etanol	16 – 21	65 – 70	3,2 – 5,0	Portillo (1999)
Leiteira de 2 irmãos	<i>Tabernaemontana catharinensis</i>	Coronaridina + voacangina	Etanol	35 – 55	200 – 300	0,42 – 0,70	Pereira et al. (2004)
			Água	45	250	15,8	Pereira et al. (2003)
			Etanol	45	250	2,5	
			Isopropanol	45	250	2,5	
			Etanol + Isopropanol	45	250	2,3	
Manjeriço	<i>Ocimum basilicum</i> fenólicos	Compostos	Água	30	100 – 300	8,0 – 11,0	Leal (2005)

¹ Rendimento em extrato bruto.

Independentemente do solvente utilizado, o processo SFE é realizado a pressões bem acima da pressão atmosférica, portanto, o solvente de extração é pressurizado através de bombas ou compressores até a pressão de processo. A Figura 2 mostra como a densidade do dióxido de carbono varia devido à aplicação de pressão sobre o mesmo; esta mudança na densidade é acompanhada por um aumento no poder de solvatação do fluido. Na Figura 3 encontra-se um fluxograma de uma unidade SFE, na qual dióxido de carbono é o solvente de extração. Geralmente, as instalações industriais possuem 2 extratores, sendo que um deles se encontra em operação durante o ciclo de extração e o outro está sendo limpo e preparado para entrar em operação;

desta forma, o processo pode se aproximar de operação contínua. No reservatório de solvente (CO₂) a pressão é de aproximadamente 20 bar, para ser utilizado no processo o dióxido de carbono é pressurizado com a bomba (B) a pressões, em geral, acima de 100 bar e, se for necessário, é aquecido no trocador de calor (TC). O solvente na condição de processo passa por um dos extratores e, na seqüência, a mistura extrato/solvente é submetida à descompressão no sistema válvula de expansão (VE)/separador. Nesta etapa, a pressão do sistema decresce, o solvente perde o poder de solvatação, o extrato se separa e o solvente retorna ao tanque de armazenamento com o auxílio do compressor (C). Portanto, SFE é

conduzida em equipamentos que resistem às pressões de processo, desta forma, estamos falando de custo de investimento elevado quando comparado com o custo de extratores e/ou destiladores que operam a baixas pressões. Por exemplo, uma unidade SFE piloto contendo 2 extratores de 5 litros (capacidade para aproximadamente 2,5 kg de matéria prima) pode custar de US\$ 100 a 200 mil dependendo da instrumentação e dos periféricos. Por outro lado, o custo de uma unidade industrial com 2 extratores de 400 litros (capacidade para aproximadamente 200 kg de matéria prima), custava, em 1998, cerca de US\$ 2 milhões, atualmente, o preço varia de US\$ 1,5 a 1,8 milhões; o decréscimo no custo deve-se ao desenvolvimento da engenharia do processo SFE. Logo, para a manutenção das características de tecnologia amigável com o meio ambiente e, simultaneamente, justificar os custos de investimento, é importante que os solventes utilizados em SFE sejam do tipo GRAS (Generally Recognized as Safe). Seria pouco defensável o uso de SFE no caso de se utilizar solventes que sejam nocivos à saúde humana e/ou agridam o meio ambiente. No entanto, existem algumas exceções, o consumo de solventes para, por exemplo, preparo de amostras, pode ser enormemente diminuído com o uso de SFE com cosolvente. Braga e colaboradores (2003) mostraram que a quantidade de etanol necessária para a obtenção de extratos de cúrcuma é 10 vezes menor para SFE com cosolvente quando comparada com o processo de extração à pressão ambiente. Portanto, o uso de solventes não GRAS em SFE pode ser justificável quando é uma solução para a redução do consumo de solventes mais agressivos, seja em cromatografia preparativa seja no processo em escala industrial.

Figura 2 – Variação da densidade do dióxido de carbono do estado gasoso até o estado supercrítico.

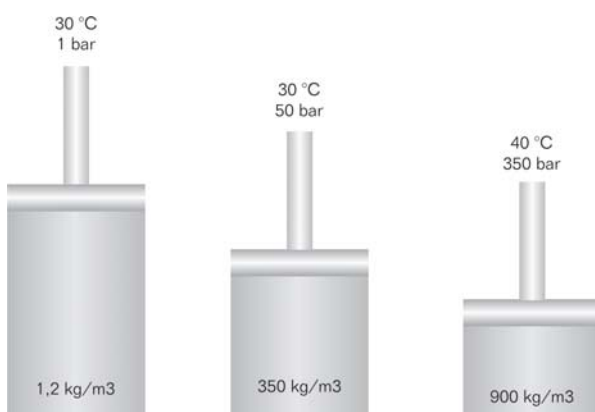
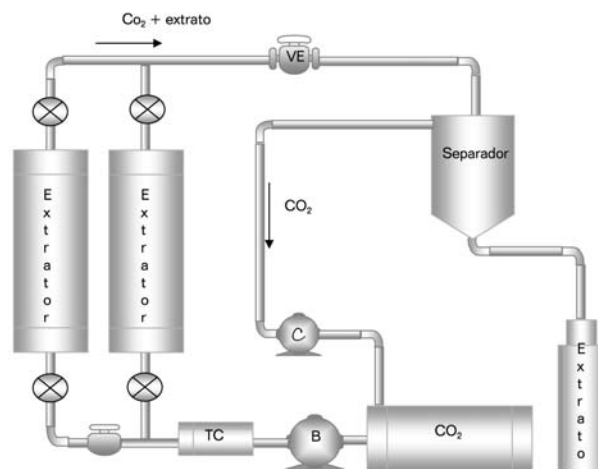


Figura 3 – Fluxograma de um processo SFE onde são utilizados 2 extratores e ciclone separador. B: bomba de CO₂, C: compressor de CO₂; TC: trocador de calor; VE: válvula de expansão.



Protocolo para desenvolvimento do processo SFE

Quando SFE é considerada uma alternativa de processo e o solvente selecionado é o dióxido de carbono, de imediato deve-se excluir a obtenção de extratos ricos em proteínas e carboidratos, uma vez que proteínas e carboidratos são insolúveis em dióxido de carbono. Tendo-se optado pelo uso de SFE, uma das primeiras etapas do projeto do processo será a de redução da umidade da matriz biológica. A água, muito embora seja usada como cosolvente em alguns processos para a extração de alcalóides (McHUGH; KRUKONIS, 1986) e glicosídeos (PASQUEL et al., 2000), influi negativamente na extração de várias substâncias tais como terpenóides e substâncias lipídicas. Em geral, a umidade da matriz biológica não deve ser superior a 18% (base úmida), para flores, folhas e sementes um processo de secagem simples pela exposição ao ar pode ser empregado. No caso de alguns rizomas, como cúrcuma e gengibre, cujas umidades originais são maiores do que 70% será necessário usar um secador com circulação forçada de ar. As próximas etapas para o desenvolvimento do processo SFE serão agrupadas em 3 categorias: (1) Seleção da condição de temperatura e pressão de extração, (2) Seleção do tempo de extração e, (3) Estudo do aumento de escala para o processo. A literatura contém grande quantidade de informações para as 2 primeiras etapas do desenvolvimento do processo SFE como atestam as inúmeras

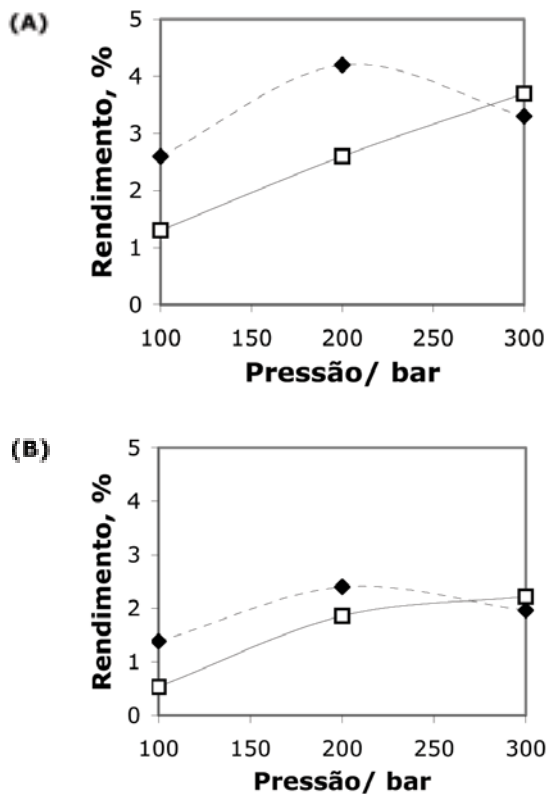
publicações na área (MEIRELES, 2003; ROSA; MEIRELES, 2005b). Em relação ao aumento de escala as informações são bastante restritas, alguns poucos trabalhos recentes se dedicaram a este estudo (BRAVI et al., 2002; CARVALHO Jr et al., 2005; MOURA et al., 2005; PERRUT, 2000), a maior parte da informação é detida pelos fabricantes de equipamentos que comercializam tanto os equipamentos quanto o desenvolvimento do processo SFE.

Etapa 1: Seleção da temperatura e pressão de operação

Esta etapa do projeto do processo SFE é decisiva para a posterior otimização do processo. Inicialmente, a definição do composto alvo ou biomarcador indicará ou não a necessidade do uso de cosolvente (Tabela 1). A seguir, deve-se proceder à determinação das isotermas de rendimento global (GYI = *Global Yield Isotherms*) em pelo menos 2 temperaturas, muito embora o ideal sejam 3 temperaturas para que as pressões de inversão possam ser corretamente identificadas. A Figura 4 mostra as (GYI) para SFE de espécies de macela onde a pressão de inversão é aproximadamente igual a 280 bar. Leal (2005) determinou que os compostos majoritários dos extratos das folhas de macela, detectáveis por CG-DIC, são o beta-cariofileno e o alfa-humuleno. O extrato SFE obtido a 200 bar e 30 °C contém 25,7 % (área relativa) e 4,4% de beta-cariofileno para *A. alata* e *A. satureioides*, respectivamente. O extrato SFE de *A. alata* obtido a 300 bar e 40 °C contém 31,9% e o da *A. satureioides* apenas traços desta substância. Uma análise da Figura 4 mostra que o rendimento global a 200 bar e 30 °C foi maior do que o obtido a 300 bar e 40 °C para ambas as espécies. Para a seleção da condição de extração será necessário considerar o composto alvo. Supondo que o beta-cariofileno seja selecionado como composto alvo, então, a 200 bar e 30 °C obter-se-iam 10,8 mg/100g de planta seca e a 300 bar e 40 °C 11,8 mg/100g de planta seca. Portanto, a decisão sobre a condição de extração dependerá de um balanço energético aonde sejam considerados os custos de refrigeração (operação a 30 °C) e pressurização (operar a 200 ou 300 bar), para verificar se o aumento de 1 mg/100 g de planta seca no rendimento, justifica a operação da unidade SFE a 300 bar e 40 °C. Nesta etapa do projeto, os dados experimentais podem ser obtidos em unidades SFE com extratores de 5 a 50 mL; o uso de extratores de maior volume é possível, muito embora não indicado

pele expressivo acréscimo do tempo de experimentação e, conseqüentemente, dos custos.

Figura 4 – Isoterma de rendimento global a 30 °C (-♦-) e 40 °C (-□-) para os sistemas: (A) folhas de *A. alata* + CO₂; (B) folhas de *A. satureioides* + CO₂ (LEAL, 2005).

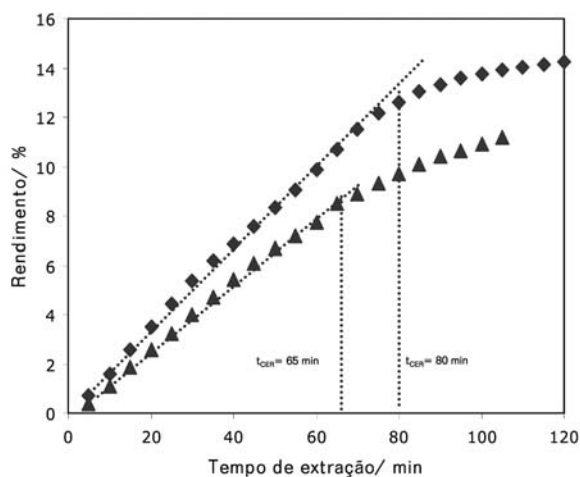


Etapa 2: Seleção do tempo de extração

A determinação do tempo de processo é feita pela análise de uma curva global de extração (OEC = *overall extraction curve*) que permite a determinação da velocidade de extração. A experimentação deve ser conduzida em unidades SFE com extratores de volume de 50 a 500 mL; em alguns casos, para matrizes sólidas muito diluídas recomenda-se o uso de extratores de maior volume, mas apenas excepcionalmente. A Figura 5 mostra curvas de extração para o sistema óleo-de-cravo + CO₂ (RODRIGUES, 2001). A curva de extração indica que o processo de extração pode ser dividido em 3 etapas: (1) período de velocidade constante de extração (CER = *Constant extraction rate*) no qual o soluto facilmente acessível ao solvente é extraído, (2) período de velocidade decrescente de extração (FER = *falling extraction rate*) no qual tanto os solutos de fácil quanto o de difícil acesso são extraídos e, (3) período

difusional (DC = *diffusion controlled*) no qual apenas soluto de difícil acesso é extraído. Da curva de extração, por um ajuste de spline linear com 2 retas (FREUND e LITTELL, 1995) obtém-se o tempo de extração (t_{CER}), ou seja, a duração da etapa CER e a velocidade de extração (M_{CER}) neste período. Em geral, a análise econômica indicará que o processo de extração deve ser conduzido até o final da etapa CER, continuar com o processo de extração para além deste tempo só se justificará em casos especiais, por exemplo, quando o composto alvo é obtido justamente durante o período de velocidade decrescente ou controlado pela difusão. Na Figura 5 estão indicados os tempos de extração t_{CER} para as temperaturas de 25 e 35 °C; nestas temperaturas as velocidades de extração são $M_{CER} = 0,35$ g/min e $M_{CER} = 0,27$ g/min, respectivamente. Desta forma, o aumento de temperatura resultou em diminuição da velocidade de extração, indicando que para este sistema a extração na temperatura de 25 °C é mais vantajosa. A curva de extração para a temperatura de 25 °C mostra claramente que o ganho de rendimento após 80 min, cerca de 2% dificilmente justificará a continuidade do processo para além de t_{CER} .

Figura 5 – Curva de extração (OEC) para o sistema cravo-da-índia + CO₂ a 100 bar e vazão de CO₂ igual a 1,64 g/ min: (■) 25 °C e (▲) 35 °C (RODRIGUES, 2001).



Etapa 3: Aumento de escala e otimização do processo

Esta etapa, que requer o uso de unidades SFE com extratores de pelo menos 5 litros; curvas de extração serão obtidas de modo que por um processo de tentativa/aprendizado sejam otimizados o tempo de extração, o consumo de solvente e as condições de

separação. Nesta etapa, as informações obtidas serão utilizadas para estimativas do custo de manufatura. Rosa e Meireles (2005a) fizeram, usando dados de Rodrigues et al. (2002) e Martínez et al. (2003a), cálculos de custos de manufatura para óleo de cravo-da-índia e oleoresina de gengibre. Os valores calculados foram US\$ 9,0/kg de óleo de cravo-da-índia e US\$ 100/kg de oleoresina de gengibre. Nos dois casos, os custos representam estimativas iniciais, pois foram obtidos usando-se as informações experimentais medidas em unidades SFE de tamanho de laboratório. Estimativas mais realistas dos custos só podem ser determinadas a partir de dados experimentais medidos em unidades SFE de tamanho piloto, ou seja, com extratores de volume igual ou maior do que 5 litros.

Desenvolvimento do processo SFE: alguns exemplos do LASEFI

Nas Tabelas 1 acima e na 2 abaixo são mostrados alguns exemplos de processos em desenvolvimento no LASEFI. Na Tabela 1 encontram-se sistemas para os quais cosolvente foi utilizado para possibilitar a extração do(s) composto(s) de interesse; nestes exemplos, as quantidades de cosolvente variaram de 5 a 10% (massa). Na Tabela 2, para algumas plantas as condições de extração já foram otimizadas, para o composto alvo indicado, como é o caso do alecrim, artemísia, erva-baleeira, funcho.

Outras aplicações de fluidos supercríticos

Os fluidos supercríticos têm encontrado inúmeras outras aplicações em diferentes áreas do processamento de materiais biológicos e químicos. Por exemplo, nas áreas de polímeros, cerâmica, espumas, aerogéis, desenho de partículas, limpeza a seco, esterilização e ruptura celular, microencapsulamento, reações, produção de biodiesel, cromatografia supercrítica, etc (BRUNNER et al., 2003). O bagaço de gengibre foi utilizado por Moreschi et al. (2004) para hidrólise com água e dióxido de carbono. Adicionalmente a todas estas aplicações, a produção de frações bioativas de referência poderia representar um uso especialmente interessante de SFE, tendo em vista que unidades SFE com extratores de volume pequenos (500 a 100 mL) podem ser perfeitamente adequadas a esta aplicação.

Tabela 2 – Exemplos de plantas estudadas no LASEFI: indicação de uso de SFE sem cosolvente

Nome vulgar	Nome botânico	Princípio ativo	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Rendimento ¹ (%)	Referência
Alecrim ²	<i>Rosmarinus officinalis</i>	Extrato bruto	40	300	5,0	Carvalho Jr et al. (2005)
Alecrim pimenta ³	<i>Lippia sidoides</i>	Óleo volátil/timol	10 – 28	66,7 – 78,5	2,2 – 3,3	Sousa et al. (2002)
Alfavaca-cravo	<i>Ocimum gratissimum</i>	Óleo volátil/eugenol	40	100 – 300	0,8 – 1,8	Leal et al. (2003)
Artemísia ³	<i>Artemisia annua.</i>	Artemisinina	50	300	6,3	Quispe-Condori et al. (2005)
Camomila ⁴	<i>Chamomilla recutita</i>	Óleo volátil/oleoresina	30 – 40	100 – 200	0,82 – 4,3	Povh et al. (2001)
Canela-de-cunhã ⁴	<i>Croton zehntneri</i>	Óleo volátil/ anetol	10 – 28	66.7 – 78.5	2,1 – 3,8	Sousa et al. (2005)
Capim-limão	<i>Cymbopogon citratus</i>	Óleo volátil	5 – 24	69 – 74	0,30 – 0,40	Ferrua et al. (1994)
Cidrão	<i>Aloysia triphylla</i>	Óleo volátil/oleoresina	35 – 45	100 – 350	0,58 – 1,5	Pereira (2005)
Citronela	<i>Cymbopogon winterianus</i>	Óleo volátil	16 – 25	70 – 160	0,45 – 1,0	Müller et al. (2001)
Cravo-da-índia	<i>Eugenia caryophyllus</i>	Óleo volátil	10 – 25	66,7 – 100	9,6 – 14,1	Rodrigues et al. (2002)
Erva doce	<i>Pimpinella anisum</i>	Óleo volátil/anetol	30	80 – 180	10,8	Rodrigues et al. (2003)
Erva-baleeira	<i>Cordia verbenacea</i>	Beta-cariofileno	26 – 54	80 – 341	0,5 – 3,9	Quispe-Condori (2005)
Erva-cidreira	<i>Lippia alba</i>	Óleo volátil	40 – 50	80 – 120	1,5 – 5,0	Braga et al. (2005)
Espirulina	<i>Spirulina maxima</i>	Ácidos graxos e carotenóides	30 – 70	150 – 180	0,43 – 0,80	Canela et al. (2002)
Estévia	<i>Stevia rebaudiana</i>	Óleo volátil	30	200	2,9	Pasquel et al. (2000)
Eucaliptos	<i>Eucalyptus citriodora</i>	Óleo volátil	16 – 25	70 – 160	0,31 – 0,68	Müller et al. (2001)
Fibra de dendê	<i>Elaeis guineensis</i>	Carotenóides	45 – 55	200 – 300	1,8 – 5,3	França e Meireles (2000)
Funcho ³	<i>Foeniculum vulgare</i>	Anetol e fenchona	40	250	12,0	Moura et al. (2005)
Gengibre	<i>Zingiber officinale</i>	Oleoresina	25 – 35	200 – 250	1,9 – 2,5	Zancan et al. (2002)
Macela (folhas)	<i>Achyrocline alata</i>	Óleo volátil/flavonóides	30 – 40	100 – 300	1,3 – 4,2	Leal (2005)
	<i>Achyrocline satureioides</i>	Óleo volátil/flavonóides	30 – 40	100 – 300	0,5 – 2,6	
Manga (folhas)	<i>Mangifera indica</i>	Antioxidantes	45	250	1,0	Pereira (2005)
Manjeriço	<i>Ocimum basilicum</i>	Óleo volátil	30 – 50	100 – 300	1,0 – 2,0	Leal (2005)
Palmarosa	<i>Cymbopogon martini</i>	Óleo volátil	16 – 25	70 – 160	0,07 – 0,20	Müller et al. (2001)
Pimenta-do-reino	<i>Piper nigrum</i>	Oleoresina	13 – 20	63,5 – 73,5	1,0 – 2,6	Ferreira et al. (1993)
Pimenta-longa	<i>Piper aduncum</i>	Óleo volátil/oleoresina	30 – 40	100 – 300	1,4 – 1,8	Martínez et al. (2003b)
Vetiver ³	<i>Vetiveria zizanioides</i>	Óleo volátil/ oleoresina	40	200	3,2	Martínez et al. (2004)

Referências

- BRAGA, M.E.M., EHLERT, P.A.D., MING, L.C., MEIRELES, M.A.A. Supercritical fluid extraction from *Lippia alba*: global yields, kinetic data, and extract chemical composition. *Journal of Supercritical Fluids*, v.34, p.149-156, 2005.
- BRAGA, M.E.M., LEAL, P.F., CARVALHO, J.E., MEIRELES, M.A.A. Comparison of Yield, Composition, and Antioxidant Activity of Turmeric (*Curcuma longa* L.) Extracts Obtained Using Various Techniques. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.51, p.6604-6611, 2003.
- BRAVI, M., BUBBICO, R., MANNA, F., VERDONE, N. Process optimization in sunflower oil extraction by supercritical CO₂. *Chemical Engineering Science*, v.57, p.2753-2764, 2002.
- BRUNNER, G., KIKIC, M., PERRUT, M. (org.) *Proceedings of the 6th International Symposium on Supercritical Fluids*, ISASF: Nancy, França, v. 1-3, 2124p., 2003
- CANELA, A.P.R.F., ROSA, P.T.V., MARQUES, M.O.M., MEIRELES, M.A.A. Supercritical Fluid Extraction of Fatty Acids and Carotenoids from the Microalgae *Spirulina maxima*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.41, n.12, p.3012-3018, 2002.
- CARVALHO JÚNIOR, R.N., MOURA, L.S., ROSA, P.T.V., MEIRELES, M.A.A. Supercritical Fluid Extraction from Rosemary (*Rosmarinus officinalis*): kinetic data, extract's global yield, composition, and antioxidant activity. *Journal of Supercritical Fluids*, v.35, n.3, p.197-204, 2005.
- FERRERA, S.R.S., MEIRELES, M.A.A., CABRAL, F.A. Extraction

of Essential Oil of Black Pepper with Liquid Carbon Dioxide. *Journal of Food Engineering*, v.20, p.121-133, 1993.

- FERRUA, F.Q., MEIRELES, M.A.A. Cinética de Extração do Óleo Essencial de Capim-limão com Dióxido de Carbono Líquido. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 14, n. Sup., p.93-100, 1994.
- FRANÇA, L.F., MEIRELES, M.A.A. Modeling the Extraction of Carotene and Lipids from Pressed Palm Oil (*Elaeis guineensis*) Fibers Using Supercritical CO₂. *Journal of Supercritical Fluids*, v.18, p.35-47, 2000.
- FREUND, R.J.; LITTELL, R.C. *SAS System for Regression*. SAS Series in Statistical Applications, 2^a ed.; Cary: SAS Institute, p. 211, 1995.
- FUKUZATO, R. Current Status of Supercritical Fluid Technology in the East Asia. In BRUNNER, G., KIKIC, M., PERRUT, M. (org.) *Proceedings of the 6th International Symposium on Supercritical Fluids*, ISASF: Nancy, França, p.1-10, 2003.
- LEAL, P.F., SATO, D.N., CHAVES, F.C., MING, L.C., MARQUES, M.O.M., MEIRELES, M.A.A. Antioxidant and Antimicrobial activities of Basil (*Ocimum gratissimum*) extracts obtained by SFE. In BRUNNER, KIKIC, M., PERRUT, M. (org.) *Proceedings of the 6th International Symposium on Supercritical Fluids*, ISASF: Nancy, França, p.183-188, 2003.
- LEAL, P.F. Obtenção de extratos vegetais com propriedades funcionais usando tecnologia supercrítica: uso de CO₂ e CO₂ + H₂O. Campinas, 163p. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2005.
- McHUGH, M., KRUKONIS, V. *Supercritical Fluid Extraction:*

principles and practice. Stoneham: Butterworth Publishers, 1986.

15. MARTÍNEZ, J., MONTEIRO, A.R., MARQUES, M.O.M., MEIRELES, M.A.A. Multicomponent Model To Describe Extraction of Ginger Oleoresin with Supercritical Carbon Dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.42, p.1057-1063, 2003a.

16. MARTÍNEZ, J., ROSA, P.T.V., MING, L.C., MARQUES, M.O.M., MEIRELES, M.A.A. Extraction of Volatile Oil from *Piper aduncum* Leaves with Supercritical Carbon Dioxide. In BRUNNER, G., KIKIC, M., PERRUT, M. (org.) *Proceedings of the 6th International Symposium on Supercritical Fluids*, ISASF: Nancy, França, p.65-70, 2003b.

17. MARTÍNEZ, J., ROSA, P.T.V., MENUT, C., LEYDET, A., PALLET, D., MEIRELES, M.A.A. Valorization of Brazilian Vetiver (*Vetiveria zizanioides* (L.) Nash ex Small) Oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.52, p.6578-6584, 2004.

18. MEIRELES, M.A.A. Supercritical Extraction from Solid: process design data (2001-2003). *Current Opinion in Solid State and Material Science*, v.7, n.4, p.321-330, 2003.

19. MONTEIRO, A.R., MEIRELES, M.A.A., MARQUES, M.O.M., PETENATE, A.J. Extraction of the Soluble Material from the Shells of the Bacuri Fruit (*Platonia insignis* Mart) with Pressurized CO₂ and Other Solvents. *Journal of Supercritical Fluids*, v.11, n.1/2, p.91-102, 1997.

20. MORESCHI, S.R.M., PETENATE, A.J., MEIRELES, M.A.A. Hydrolysis of Ginger Bagasse Starch in Subcritical Water and Carbon Dioxide. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.52, n. 6, p.1753-1758, 2004.

21. MOURA, L.S., CARVALHO JÚNIOR, R.N., STEFANINI, M.B., MING, L.C., MEIRELES, M.A.A. Supercritical fluid extraction from fennel (*Foeniculum vulgare*): global yield, composition and kinetic data. *Journal of Supercritical Fluids*, v.35, n.3, p.212-219, 2005.

22. MÜLLER, C.M.O., MONTEIRO, A.R., RODRIGUES, V.M., VASCONCELLOS, V.R., MEIRELES, M.A.A., MARQUES, M.O.M. Supercritical Extraction of Essential Oils of *Cymbopogon martini*, *Cymbopogon winterianus*, and *Eucalyptus citriodora* with Carbon Dioxide. CPS The Chemistry Preprint Server, 2001. <http://www.sciencedirect.com/preprintarchive>.

23. PASQUEL, A., MEIRELES, M.A.A., MARQUES, M.O.M., PETENATE, A.J. Extraction of Stevia Glycosides with CO₂ + Water, CO₂ + Ethanol, and CO₂ + Water + Ethanol. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.17, n. 3, p.271-282, 2000.

24. PEREIRA, C.G; MARQUES, M.O.M, SIANI, A.C., MEIRELES, M.A.A. Supercritical extraction of indole alkaloids from *Tabernaemontana catharinensis*: an evaluation of the cosolvent on the extract compositions. In BRUNNER, KIKIC, M., PERRUT, M. (org.) *Proceedings of the 6th International Symposium on Supercritical Fluids*, ISASF: Nancy, França, p.47-52, 2003.

25. PEREIRA, C.G., MARQUES, M.O.M., BARRETO, A.S., SIANI, A.C., FERNANDES, E.C., MEIRELES, M.A. Extraction of indole alkaloids from *Tabernaemontana catharinensis* using supercritical CO₂ + ethanol: an evaluation of the process variables and the raw material origin. *Journal of Supercritical Fluids*, v.30, p.51-61, 2004.

26. PEREIRA, C.G. Obtenção de extratos de leiteira de dois irmãos (*Tabernaemontana catharinensis* A. DC.), cidrão (*Aloysia triphylla* L'Herit. Britton) e manga (*Mangifera indica* L.) por extração supercrítica: estudo dos parâmetros de processo, caracterização e atividade antioxidante dos extratos. Campinas, 225p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2005.

27. PERRUT, M. Supercritical Fluid Applications: Industrial Developments and Economic Issues. *Industrial & Engineering*

Chemistry Research v.39, p.4531-4535, 2000.

28. PORTILLO, R. Extração do Óleo Essencial de *Khoa* (*Satureja boliviana* Benth Briq) por Diferentes Processos: Destilação por Arraste a Vapor, Solventes Orgânicos e Dióxido de Carbono Pressurizado. Campinas, 192p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1999.

29. POVH, N.P., MARQUES, M.O.M., MEIRELES, M.A.A. Supercritical CO₂ Extraction of Essential Oil and Oleoresin from Chamomile (*Chamomilla recutita* [L.] Rauschert). *Journal of Supercritical Fluids*, v.21, p.245-256, 2001.

30. QUISPE-CONDORI, S. Determinação de parâmetros de processo nas diferentes etapas do processo de extração supercrítica de produtos naturais: *Artemisia annua*, *Cordia verbenacea*, *Ocimum selloi* e *Foeniculum vulgare*. Campinas, 239p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2005.

31. QUISPE-CONDORI, S., SANCHEZ, D., FOGGIO, M.A., ROSA, P.T.V., ZETZL, C., BRUNNER, G., MEIRELES, M.A.A. Global yield isotherms and kinetic of artemisinin extraction from *Artemisia annua* L leaves using supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, v.36, p.40-48, 2005.

32. RODRIGUES, V.M. Determinação da Solubilidade em Sistemas Pseudo-Ternários: Cravo-da-Índia (*Eugenia caryophyllus*) + CO₂, Gengibre (*Zingiber officinale*) + CO₂ e Erva Doce (*Pimpinella anisum*) + CO₂. Campinas, 320p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2001.

33. RODRIGUES, V.M., ROSA, P.T.V., MARQUES, M.O.M., PETENATE, A.J., MEIRELES, M.A.A. Supercritical Extraction of Essential Oil from Aniseed (*Pimpinella anisum* L.) Using CO₂: Solubility, kinetics, and Composition Data. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.51, p.1518-1523, 2003.

34. RODRIGUES, V.M., SOUSA, E.M.B.D., MONTEIRO, A.R., CHIAVONE FILHO, O., MARQUES, M.O.M., MEIRELES, M.A.A. Determination of the Solubility of Extracts from Vegetable Raw Material in Pressurized CO₂: A Pseudo-Ternary Mixture Formed by Cellulosic Structure + Solute + Solvent. *Journal of Supercritical Fluids*, v.22, p.21-36, 2002.

35. ROSA, P.T.V., MEIRELES, M.A.A. Rapid estimation of manufacturing cost of extracts obtained by supercritical fluid extraction. *Journal of Food Engineering*, v.67, p.235-240, 2005a.

36. ROSA, P.T.V., MEIRELES, M.A.A. Supercritical technology in Brazil: system investigated (1994 - 2003). *Journal of Supercritical Fluids*, v.34, p.109-117, 2005b.

37. SOUSA, E.M.B.D., CHIAVONE FILHO, O., MORENO, M.T.S., SILVA, D.N., MARQUES, M.O.M., MEIRELES, M.A.A. Experimental Results for the Extraction of Essential Oil from *Lippia sidoides* Cham. using Pressurized CO₂. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.19, n.2, p.229-241, 2002.

38. SOUSA, E.M.B.D., MARTÍNEZ, J., CHIAVONE FILHO, O., ROSA, P.T.V., DOMINGOS, T., MEIRELES, M.A.A. Extraction of volatile oil from *Croton zehntneri* Pax et Hoff with pressurised CO₂: solubility, composition and kinetics. *Journal of Food Engineering*, v.69, p.325-333, 2005.

39. UHDE (Alemanha; <http://www.uhde-co2.com/index.html>). Comunicação pessoal, 2001.

40. ZANCAN, K.C., MARQUES, M.O.M., PETENATE, A.J., MEIRELES, M.A.A. 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*, v.24, p.57-76, 2002.