



## **Evolução da extração supercrítica de matrizes de sementes oleaginosas cultivadas no brasil: uma revisão**

### **Evolution of the supercritical extraction of oilseeds matrix cultivated in brasil: a review**

**DOI: 10.56238/isevjhv2n4-006**

Recebimento dos originais: 15/06/2023

Aceitação para publicação: 07/07/2023

**Miriam Paz De Melo e Silva**

Universidade Federal do Maranhão – UFMA  
Bacharelado Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia

**Larisse do Nascimento Teixeira**

Universidade Federal do Maranhão – UFMA  
Bacharelado Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia

**Ailton Eustaquio de Melo Trajano**

Universidade Federal do Maranhão – UFMA  
Bacharelado Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia

**Samara Lopes Pereira**

Universidade Federal do Maranhão – UFMA  
Bacharelado Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia

**Anderson Alles De Jesus**

Universidade Federal do Maranhão – UFMA  
Bacharelado Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia

#### **RESUMO**

A diversidade de sementes oleaginosas no Brasil faz com que o país tenha um papel muito importante na produção de matérias-primas e produtos vegetais, como óleos e extratos. Os processos de extração de óleo com fluidos supercríticos são potenciais métodos alternativos para a obtenção de óleo vegetal em substituição aos métodos tradicionais de extração, como a prensagem manual e a extração com solvente. Esse método apresenta vantagens como a rápida taxa de reação, a flexibilidade da matéria-prima, a eficiência da produção e os benefícios ecológicos. Este artigo apresenta uma revisão sobre cenários reais de extração supercrítica de óleo vegetal a partir de matérias-primas encontradas em abundância no Brasil. A revisão apresenta uma discussão sobre a influência dos principais parâmetros de operação sobre o rendimento da extração, os modos de operação e a proximidade com a aplicação industrial, em uma grande compilação de trabalhos no período entre 2000 e 2016, a fim de desvendar esses indicadores e suas tendências.

**Palavras-chave:** Sementes oleaginosas, Cultivo brasileiro, Óleo vegetal.

## 1 INTRODUÇÃO

A industrialização de sementes oleaginosas se tornou uma das atividades mais importantes do setor agrícola. Os produtos obtidos como resultado dessas atividades são utilizados na formulação de alimentos, cosméticos, combustíveis e produtos farmacêuticos. Por isso, a busca por processos de extração de oleaginosas que minimizem os impactos ambientais e gerem produtos de alta qualidade tem grande importância industrial (TEMELLI, 2009).

A grande biodiversidade de sementes oleaginosas vegetais do Brasil destaca o país como um forte candidato em potencial para se tornar um grande produtor de matérias-primas e produtos de óleo vegetal, como extratos e óleo. O desenvolvimento de tecnologias para obter extratos e óleos vegetais permite que o país deixe a posição de fornecedor de matéria-prima e almeje a posição de fornecedor de produtos com maior valor agregado.

Na obtenção de óleos vegetais, além do enfoque dado às matrizes vegetais, a escolha do método de extração é fundamental para a preservação de suas características. Nos primórdios, os óleos vegetais eram extraídos pelo método físico, por meio do uso de prensas. Nas primeiras décadas deste século, a extração de óleos vegetais por solventes se mostrou mais interessante, sendo o hexano o solvente mais utilizado, embora apresente várias desvantagens, como o fato de ser extraído de uma fonte de matéria-prima não renovável, ser tóxico e inflamável. A busca por óleos de alta qualidade levou os pesquisadores a encontrar técnicas seguras para extrair os componentes desejados e, ao mesmo tempo, reduzir a degradação térmica e a contaminação por solventes.

Dentre os novos métodos de extração, o uso de fluido supercrítico tornou-se foco de estudos por apresentar diversas vantagens em relação aos demais métodos, devido às condições operacionais brandas, ausência de resíduos após a extração, remoção efetiva de óleos vegetais, bem como a facilidade na etapa de recuperação do solvente devido à volatilidade do fluido (SANTOS et al., 2011).

Nessa operação unitária, os solventes são empregados em temperaturas e pressões acima de seus pontos críticos para extrair componentes solúveis de uma mistura (WILLIAMS, 1981). Nessa região, as propriedades termodinâmicas são particularmente sensíveis às mudanças de temperatura e pressão. Pequenas mudanças na pressão ou na temperatura geram enormes mudanças na densidade e, conseqüentemente, no poder de solubilização. Além disso, a etapa de separação entre o solvente supercrítico e o soluto requer apenas uma diminuição da pressão, tornando o soluto e o solvente insolúveis e causando a separação, ao contrário das técnicas convencionais que exigem outras operações de separação (CORSO, 2008).

A extração dos componentes ativos do óleo vegetal utilizando fluidos supercríticos (SFE - *Supercritical Fluid Extraction*), especialmente o dióxido de carbono, é uma tecnologia com vantagens significativas em relação aos métodos convencionais de extração (DEL VALLE & AGUILERA, 1999; CHEN & LING, 2000; HUIE, 2002; MEIRELES, 2003). O potencial como solvente foi estudado na década de 60 por um grupo de pesquisadores russos em Kniip, e nos Estados Unidos pelo departamento de agricultura da Califórnia. Os equipamentos em pequena escala e em escala industrial surgiram na década de 70 e a primeira planta industrial em grande escala surgiu na década de 80, na Alemanha, para a descafeinação do café para a extração do lúpulo (substância utilizada na produção de cerveja, para dar o aroma característico).

A pesquisa sobre SFE evoluiu e se diversificou desde o início dos trabalhos de pesquisa nas décadas de 1970 e 1980, quando essa tecnologia apareceu vigorosamente como uma tarefa promissora. Até o presente momento, além de todo o progresso alcançado, as implementações de uma ampla variedade de tecnologias no SFE ainda estão surgindo, embora haja um grande número de pesquisas nesse campo. As perspectivas e os avanços recentemente alcançados na área de extração supercrítica usando óleo vegetal têm ganhado muito espaço e ainda estão chamando a atenção de muitos pesquisadores para essa área (LEE, WILSON, 2014).

Ao longo de mais de uma década, o desenvolvimento e as investigações da extração com fluidos supercríticos (SFE) de matrizes vegetais vêm ganhando maior reconhecimento em diversos escritos. Com o objetivo de retratar o estado atual desse campo e sua evolução em termos de matérias-primas vegetais cultivadas no Brasil, produtos, modos de operação, otimização e proximidade com a aplicação industrial, esta revisão apresenta uma vasta compilação de trabalhos de pesquisa de 2000 a 2016 com o propósito de elaborar esses indicadores e suas tendências. Além disso, são identificados os pontos fracos e fortes de cada estudo e são feitas algumas observações que podem ajudar a orientar a próxima geração de pesquisadores.

## **2 ÓLEO DE MATRIZ VEGETAL**

O crescente interesse pela utilização de substâncias de origem vegetal vem se intensificando ao longo dos anos, uma vez que muitas plantas produzem um amplo espectro de metabólitos que são de interesse para as indústrias farmacêutica, cosmética e/ou alimentícia (Suffredini et al., 2004). O Brasil tem um papel importante a desempenhar nessa área, pois possui a maior diversidade de plantas do mundo, com mais de 55.000 espécies conhecidas, de um total de 350000 a 550000 aproximadamente (Nodari & Guerra, 2001).

O consumo de óleo vegetal tem aumentado em todo o mundo, substituindo parte do consumo de gorduras animais. Embora tenham algumas especificidades com relação às características químicas, os vários tipos de óleos vegetais, mas também as gorduras animais, competem entre si. A maioria desses óleos é usada em processos industriais e em alimentos e rações animais. Devido ao aumento do consumo, a produção, que pode ser obtida por meio de várias espécies de plantas, também aumentou.

De acordo com dados do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA), em 2007 a produção mundial de óleos vegetais aumentou aproximadamente 400% entre 1974/75 e 2006/07, passando de 25,7 milhões de toneladas para cerca de 123,1 milhões de toneladas. No Brasil, o consumo anual de óleos vegetais é de cerca de 3,72 milhões de toneladas. O óleo de soja é de longe o mais consumido, atingindo cerca de 3,2 milhões de toneladas em 2006/07 ou 86% do total consumido. Em seguida, na segunda posição, aparece o óleo de algodão, com 255 mil toneladas. Considerando o óleo de palma e o palmiste juntos, são 195 mil toneladas consumidas em 2006/07, ocupando a terceira posição.

O Brasil pode ser considerado um dos países mais privilegiados em termos de capacidade agrícola do mundo. O país está localizado na região tropical, que é privilegiada pela incidência regular de energia solar, além de possuir um regime de chuvas adequado e grandes reservas de terras férteis. Todas essas condições fazem do Brasil um país com grande capacidade de produção de alimentos, biocombustíveis e outros derivados de óleos vegetais para atender aos mercados nacional e internacional (TOBERGTE, CURTIS, 2013).

Há um grande número de espécies nativas e exóticas que produzem óleo em frutas e grãos no Brasil, com diferentes potenciais e adaptações naturais às diferentes condições de clima e solo do país. Para a região Norte do país, por exemplo, o uso de matérias-primas como dendê, babaçu e soja. Na região Nordeste, as sementes oleaginosas mais importantes são o babaçu, a soja, a mamona, a palma (dendê), o algodão e o coco. Em relação ao Centro-Oeste, destacam-se a soja, a mamona, o algodão, o girassol e o dendê. Já na região Sul, a soja, a colza, o girassol e o algodão são predominantemente utilizados. Na região Sudeste, predominam a soja, a mamona, o algodão e o girassol (CAMPOS, 2003).

Com relação ao uso dos óleos vegetais consumidos no Brasil, verificou-se que mais de 84% são utilizados para fins alimentícios e aproximadamente 16% para fins industriais, sendo que das 3,92 milhões de toneladas consumidas na última safra, 3,32 milhões foram utilizadas para fins alimentícios e 598 mil toneladas para fins industriais. O óleo de soja é o mais consumido tanto para fins alimentícios quanto industriais, como pode ser visto na tabela abaixo.

Os óleos vegetais consistem principalmente de triglicerídeos (95-98%) e uma mistura de componentes menores (2-5%) com uma ampla composição qualitativa e quantitativa de uma grande variedade de compostos químicos, dependendo da espécie vegetal da qual foram obtidos. Entretanto, na mesma espécie, o conteúdo e a composição desses componentes podem variar devido às condições climáticas e agronômicas, à qualidade da matéria-prima, ao método de extração e aos procedimentos de refino. Os principais grupos de componentes menores presentes nos óleos vegetais são: hidrocarbonetos, ceras, álcoois, componentes fenólicos voláteis, fosfolipídios, pigmentos, tocoferóis, tocotrienóis e ácidos triterpênicos (CERT, MOREDA & PÉREZ-CAMINO, 2000).

Os óleos são obtidos principalmente de sementes oleaginosas, da polpa de algumas frutas e do germe de cereais. A tabela abaixo mostra algumas sementes oleaginosas com seu respectivo teor de óleo.

Tabela 1: teor de óleo de origem vegetal

| Oil plant    | Content of oil (%) |
|--------------|--------------------|
| Sesame       | 50 – 55            |
| Palm pulp    | 45 – 50            |
| Lump of palm | 45 – 50            |
| Peanut       | 45 – 50            |
| Rapeseed     | 40 – 45            |
| Sunflower    | 35 – 45            |
| Olive        | 25 – 30            |
| Rice bran    | 20 – 30            |
| Soy          | 18 – 20            |

Fonte: CERT, MOREDA & PEREZ-CAMINO (2000).

### 3 EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO

A extração com fluido supercrítico é uma alternativa de técnica de extração relativamente recente, comumente usada para obter extratos de alto valor agregado de fontes naturais. No campo da indústria química, a tecnologia tem se mostrado promissora, economicamente viável e ecologicamente vantajosa em vários processos industriais (RIBAS et al., 2014).

De acordo com Hung e Unger (1994), o processo de extração de fluido supercrítico consiste essencialmente em duas etapas: fracionamento e separação. A mistura entra em contato com o fluido no extrator. Durante a extração, a matriz sólida absorve o solvente supercrítico, dilatando a

estrutura celular. Ocorre uma diminuição na resistência à transferência de massa, e os compostos extraídos se dissolvem no solvente e são transferidos por difusão para a superfície externa (Brunner, 1994). O material pode ser extraído por um sistema contínuo ou em lote e, após a fase de extração, a separação é realizada pela expansão do fluido saturado por meio de uma válvula de redução de pressão, em que a queda de pressão torna o soluto insolúvel e com possibilidade de separação.

A extração supercrítica explora as altas densidades (próximas ao líquido) dos fluidos supercríticos. Valores altos de densidade associados a valores intermediários de difusividade (entre gases e líquidos) e baixas viscosidades (características do gás) favorecem as taxas de extração eficientes. Altos valores de densidade promovem alto poder de solvatação e baixos valores de viscosidade associados a altos valores de difusividade promovem alto poder de penetração na matriz sólida (Muller, 1999 e Rodrigues, 1996 citados por Yoda, 2001).

A cinética de extração, determinada a partir das curvas globais de extração (OEC = *Overall Extraction Curves*), caracteriza-se como uma informação importante para a definição dos parâmetros do processo supercrítico (MEIRELES, 2003; QUISPE-CONDORI et al., 2005; VASCONCELLOS, 2007). Os processos de extração são descritos graficamente por curvas de extração, denominadas curvas globais de extração ou simplesmente curvas de extração: OEC - Overall Extraction Curves (curvas de extração global) (BRAGA, 2005). Uma OEC é obtida considerando a massa de extrato obtida em função do tempo de extração. Uma das principais informações obtidas por meio da curva é o tempo necessário para uma batelada (MEIRELES, 2008). De acordo com Lee et al. (1986) e Ferreira et al. (1993), a curva de extração pode ser dividida em três regiões distintas: o período de taxa constante de extração (CER: *Constant Extraction Rate*), no qual a maior parte da resistência à transferência de massa ocorre na região externa da partícula, sendo esta controlada por convecção. Nesse momento, o soluto pode ser facilmente encontrado na superfície das partículas da matriz. No período de queda ou diminuição da taxa de extração (FER: *Falling Extraction Rate*), a camada de extrato está se esgotando. Nessa fase, o processo de transferência de massa por difusão torna-se significativo. No período de taxa de extração controlada por difusão (DC: *Diffusion Controlled*), há ausência de soluto na superfície das partículas. Nesse caso, a taxa de extração é determinada pela difusão do solvente nas partículas sólidas.

### 3.1 SOLVENTES E MODIFICADORES

O método de extração supercrítica tem apresentado eficiência na extração de óleo vegetal (PEDERSSETTI et al., 2011), minimizando a alteração química e a degradação de compostos sensíveis ao calor, em que o extrato é obtido a temperaturas relativamente baixas e livre de resíduos de solventes orgânicos (YIN et al., 2005). O fluido comprimido é facilmente separado do extrato pela redução da pressão, eliminando a etapa posterior de recuperação e separação do solvente.

O dióxido de carbono é o solvente mais utilizado, principalmente na indústria alimentícia, pois não é tóxico, não é inflamável (YAMAGUCHI, 1986), está disponível em alta pureza a baixo custo, tem baixa temperatura crítica (31°C) e baixa pressão crítica (74 bar), apresenta vantagens em termos de necessidade de energia e conservação de substâncias termolábeis e tem baixo ponto de ebulição, sem resíduos de solvente no material extraído (Reverchon, Ósse, SESTI, 1994). Quando utilizado para a purificação de óleos comestíveis, apresenta alto poder de solvatação, além de não alterar suas propriedades nutricionais (RIZVI et al., 1986; BRUNETTI, 1989), e não apresenta odor e sabor, o que o torna interessante para essas indústrias (SANTOS, 2000)

Há muitos relatos na literatura de estudos sobre a extração supercrítica de óleo de semente usando solventes como CO<sub>2</sub> (BARTHET E DAUN, 2002, SUN ET AL, 2008, BOUTIN E BADENS, 2009), propano (ILLÉS ET Neste artigo, apresentamos uma análise dos resultados obtidos por Hume et al. Etanol (JESUS ET AL., 2013), em que os autores relataram bons resultados.

De acordo com Kur e Hron (1994), o uso de modificadores, como etanol ou isopropanol, pode contribuir para o aumento da solubilidade do óleo, o que leva a um aumento do coeficiente de transferência de massa e conseqüente aumento da eficiência da extração. O uso de água pressurizada como co-solvente de extração e CO<sub>2</sub> como solvente principal permite a formação de compostos com uma ampla faixa de polaridade. As condições de operação, como pressão e temperatura, permitem a variação da constante dielétrica da água, tornando-a um solvente de polaridade variada, com a vantagem de ser atóxico, não inflamável e não poluente (LEAL, 2005).

Alguns estudos sugeriram o uso do propano para a extração de produtos naturais (FREITAS et al., 2008, RIBAS et al., 2014). O propano é barato e também não deixa resíduos tóxicos. Além disso, tem baixa temperatura e pressão críticas. Do ponto de vista econômico, processos que envolvem pressões e temperaturas mais baixas podem reduzir o custo da extração, obtendo maiores rendimentos em menor tempo e, conseqüentemente, diminuindo o consumo de solventes, sendo possível atingir uma condição ótima de extração (ILLÉS et al., 1997; ILLÉS et al. 2000; BRAVI et al., 2002; HEGEL et al., 2007; CORSO, 2008; FREITAS et al., 2008;

PEDERSSETTI, 2008). A Tabela 2 mostra os principais solventes utilizados na extração supercrítica.

Tabela 2: alguns dos solventes usados na extração espacial crítica (hierro, 1994)

| Substância   | Tc(°C) | Pc (Mpa) |
|--------------|--------|----------|
| CO2          | 31     | 7,27     |
| ÁGUA         | 374    | 21,72    |
| METANO       | -82    | 4,54     |
| ETANO        | 32     | 4,82     |
| PROPANO      | 97     | 4,19     |
| PENTANO      | 197    | 3,33     |
| ETILENO      | 9      | 4,97     |
| TOLUENO      | 319    | 4,06     |
| METANOL      | 240    | 7,99     |
| ETANOL       | 241    | 6,06     |
| ACETONA      | 235    | 4,64     |
| ÉTER ETÍLICO | 194    | 3,59     |

### 3.2 VARIÁVEIS DO PROCESSO

A dependência da solubilidade do soluto, da temperatura, da pressão do fluido supercrítico, do tamanho da partícula e do solvente deve ser estudada e compreendida para permitir a especificação das melhores condições operacionais.

#### 3.2.1 Temperatura

Estudos na literatura mostram que a temperatura é um parâmetro que influencia o rendimento da extração de óleos vegetais (NORULAINI et al., 2004a, 2004b; ZAIDUL, 2003; DANLAMI et al., 2015b). No estudo da influência da temperatura, dois fatores devem ser considerados: a pressão de vapor do soluto e a densidade do CO<sub>2</sub>. Esses fatores atuam de forma contrária. O aumento da temperatura do sistema provoca um aumento na pressão de vapor do soluto, favorecendo a solubilidade. Esse aumento enfraquece e/ou rompe as interações dos analitos com a matriz e leva a uma diminuição da viscosidade e da tensão superficial do solvente, promovendo uma maior penetração nos poros da matriz (MOZAJSKA, BROWSKI, NAMIESNIK, 2001; BRUCE ET AL. 1996; PÖRSCHMANN, PLUGGE, TOTH, 2001).

Entretanto, a densidade do CO<sub>2</sub> diminui com o aumento da temperatura, causando uma redução na solubilidade do soluto (MARENTIS, 1988, apud PEREIRA, 2005). Esse fenômeno gerado pela competição dos dois fatores é conhecido como cross-over nas isotermas de

solubilidade (TEMELLI, 2008). Assim, a influência da temperatura no rendimento do processo será ditada pela sobreposição de um parâmetro sobre o outro em uma determinada pressão de trabalho.

Louli et al. (2004) estudaram o efeito da temperatura na extração supercrítica e concluíram que o aumento desse parâmetro leva a uma diminuição na taxa de extração nas condições estudadas. Esse fenômeno pode ser atribuído à diminuição da densidade do CO<sub>2</sub>, que domina o aumento da pressão de vapor do soluto na pressão estudada. No entanto, em pressões de extração mais altas, esse fenômeno pode ser revertido. Gomes et al. (2007), Wang et al. (2007), Grosso et al. (2008) também relataram que o aumento da temperatura levou a uma diminuição da taxa de extração. Provavelmente, esse fenômeno ocorreu devido à redução da densidade do CO<sub>2</sub> em altas temperaturas.

Zaidul, et al. (2007) estudaram a extração supercrítica de óleo de palma do palmiste. Eles observaram que um aumento na temperatura causou um aumento no rendimento total do óleo de palmiste em uma determinada taxa de fluxo e pressão.

Assim, vários estudos da literatura mostram que duas propriedades físico-químicas afetam o rendimento geral do extrato em fluidos supercríticos: a densidade do fluido supercrítico e a pressão de vapor e/ou sublimação do extrato.

### 3.2.2 Pressão

A pressão do sistema é um parâmetro de grande influência nas propriedades de um fluido supercrítico próximo ao seu ponto crítico, como a densidade e a viscosidade. Estudos da literatura mostram que o aumento da pressão em uma temperatura constante causa um aumento no rendimento da extração do óleo. Normalmente, o maior rendimento de extração é obtido na condição de maior pressão (MUSTAPA et al., 2009). Esse aumento na taxa de extração pode ser justificado pelo fato de o aumento da pressão provocar um aumento na densidade do solvente supercrítico, o que favorece seu poder de solvência e contribui para a solubilização do óleo.

Papamichail, Louli, Magoulas (2000) estudaram a influência da pressão na extração supercrítica do óleo de aipo (*Apium Graveolens*). Na pressão de 100 bar, a quantidade total de extrato obtida foi pequena, mas com o aumento da pressão, houve um aumento na quantidade de extrato devido a uma elevação da densidade do CO<sub>2</sub> e, conseqüentemente, de sua capacidade de dissolução.

Jokic, S. et al (2010) realizaram uma extração supercrítica de óleo de soja e observaram que, em pressões muito baixas, o rendimento do óleo extraído era baixo. Entretanto, com o

aumento da pressão, o rendimento do óleo extraído aumentou significativamente. Esse resultado está de acordo com os trabalhos publicados por Louli et al. (2004), Wang et al. (2007), Rubio-Rodríguez et al. (2008).

Rahman et al (2012) estudaram a separação do óleo do palmiste usando dióxido de carbono supercrítico. Os experimentos foram realizados a uma temperatura constante de 70 °C e pressão operacional de 27,57, 34,47 e 41,36 MPa. Os autores observaram que, para a maior pressão aplicada de 41,36 MPa, foi obtida uma separação eficiente do óleo da matriz com um rendimento de 8,61%. O mesmo comportamento foi observado por Zaidul et al. (2006), que obtiveram que o rendimento da extração do óleo de palmiste da semente descascada aumentou com a pressão (34,5-48,3 MPa a 353,2 K), atingindo um valor de 49 g de óleo de amêndoa / 100 g de palmiste a 48,3 MPa e 353,2 K.

Assim, a literatura relata que uma extração supercrítica é muito influenciada pelo parâmetro de pressão, uma vez que valores elevados da variável promovem o aumento do rendimento da não extração devido ao aumento da densidade do solvente supercrítico.

### 3.2.3 Solubilidade

A solubilidade de um soluto no fluido supercrítico é caracterizada por uma importante propriedade termofísica que deve ser determinada para a escolha do fluido supercrítico eficaz no processo de extração. A solubilidade de óleos em dióxido de carbono supercrítico (CO<sub>2</sub>-SC), por exemplo, é frequentemente um parâmetro limitante na taxa de extração de sementes de materiais com alto teor de óleo (DAUKSAS et al., 2002; MOLERO et al., 2002; MARONGIQUET al., 2004; ILLÍES et al., 2000; LEEKE et al., 2002; MENAKER et al., 2004).

A solubilidade do soluto no fluido supercrítico é uma função da pressão de vapor do soluto e da densidade do solvente. Os efeitos contrários desses parâmetros levam a uma inversão da curva de solubilidade (GÜÇÜ-ÜSTUNDAG e TEMELLI, 2004).

Durante a extração, o período em que o solvente sai saturado do extrator refere-se à etapa linear da curva de extração experimental (massa total de óleo extraído versus tempo de extração ou massa de solvente usado). O valor da solubilidade do óleo nas condições de operação corresponde à inclinação da reta, no caso da curva de massa total de óleo extraído versus massa de solvente utilizada. (SOUSA, 2001).

Salgin U., Doker, U., C, alımlı, A. (2006) realizaram a extração supercrítica de óleo de girassol usando CO<sub>2</sub> supercrítico. Eles relataram que a solubilidade do óleo de girassol em CO<sub>2</sub> supercrítico aumentou ligeiramente com a temperatura em pressões mais altas (acima de 30 MPa).

Entretanto, a solubilidade do óleo de girassol em CO<sub>2</sub> supercrítico a 20 MPa de pressão diminuiu significativamente com a temperatura.

Norulaini, N.N.A., et al. (2009) estudaram a extração de óleo de coco usando CO<sub>2</sub>-SC. Os autores observaram que, em pressões abaixo de 27 MPa, o aumento da temperatura faz com que a solubilidade do óleo em CO<sub>2</sub> diminua a uma pressão constante. Entretanto, em pressões superiores a 29,5 MPa, o aumento da temperatura faz com que a solubilidade do óleo aumente a uma pressão constante.

Regueira, T. et al. (2013) estudaram a solubilidade do CO<sub>2</sub> em três óleos vegetais: óleo de girassol, óleo de colza e óleo de rícino. Os óleos de girassol e de colza apresentaram solubilidades de CO<sub>2</sub> semelhantes em toda a faixa de composição. Neste trabalho, para a fração de massa de CO<sub>2</sub> maior que o valor de 0,2, a solubilidade começa a aumentar lentamente, especialmente para o óleo de rícino.

Danlami et al. (2015a) realizaram a determinação da solubilidade do óleo de rícino usando dióxido de carbono supercrítico como solvente de extração. Os resultados mostraram que a solubilidade do óleo de rícino variou de  $1,29 \times 10^{-3}$  a  $4,88 \times 10^{-3}$  (g de óleo) / (g de CO<sub>2</sub>). Foi observado que a solubilidade aumentou com o aumento da pressão. Essa tendência está relacionada à maior densidade do dióxido de carbono supercrítico em altas pressões, resultando em um maior poder de solvência. Um comportamento semelhante também foi observado com o aumento da temperatura, com maior solubilização do óleo de mamona em CO<sub>2</sub> supercrítico.

Zuknik, M. H. et al. (2016) investigaram a solubilidade do óleo de coco virgem (OCV) em CO<sub>2</sub> supercrítico. O maior valor de solubilidade obtido foi de 0,0408 g / g, sob as condições de temperatura e pressão mais altas: 353 K e 34,5 MPa, respectivamente. A solubilidade do OCV aumentou com a temperatura em pressões que variam de 31,0 a 34,5 MPa, enquanto que em pressões entre 20,7 e 24,1 MPa, a solubilidade do OCV diminuiu com o aumento da temperatura.

Assim, observa-se que, em pressões muito altas, a solubilidade é fortemente influenciada pela mudança na pressão de vapor do soluto, e não mais pela variação da densidade. Quanto maior a densidade, maior o poder de extração de um fluido, porém, menor sua seletividade.

### **3.2.4 Tamanho da Partícula**

A eficiência da extração está diretamente relacionada ao tamanho, à forma e à porosidade das partículas, tornando-se, assim, um fator importante na taxa de transferência de massa (SOVILJ et al., 2011) (ZABOT et al., 2012). Embora o uso de partículas pequenas promova o aumento da superfície de contato, o que leva ao aumento do soluto acessível e a uma maior taxa de rendimento,

elas também podem levar à obstrução da extração, tornando seu uso dispensável nesses casos. Dessa forma, a condição do tamanho da partícula é de grande influência no rendimento da extração. A escolha das condições ideais requer muito conhecimento sobre a matriz-alvo, bem como sobre a solubilidade dos compostos a serem extraídos pela técnica de extração com fluido supercrítico (HERRERO et al., 2013) (PEREIRA; MEIRELES, 2009) (ZABOT et al., 2012).

O aumento da taxa de rendimento nas partículas menores se deve ao fato de que a moagem libera o óleo das células quebradas, facilitando sua extração. No entanto, o óleo que permaneceu nas células intactas exige que o solvente passe primeiro por um processo de difusão para entrar nas matrizes sólidas, promovendo a solubilização do óleo e, por fim, passe por um processo de difusão para sair (ÖZKAL; YENER, 2016). Dessa forma, partículas entre 8 e 24 malhas são os tamanhos comumente utilizados em extrações de alta pressão (JESUS et al., 2013).

### **3.2.5 A Taxa de Fluxo do Solvente**

O estudo das curvas de extração supercrítica e o conhecimento dos efeitos das variáveis operacionais permitem o estabelecimento da taxa de fluxo do solvente. De acordo com vários pesquisadores, as curvas de extração global são claramente divididas em três períodos: taxa de extração constante, em que a superfície externa das partículas está coberta de soluto (facilmente acessível) e a solubilidade é o principal mecanismo de transferência de massa; no segundo estágio, em que se inicia o processo de difusão, combinado com a solubilidade; e o período controlado pela difusão, em que a camada externa de óleo praticamente desapareceu e a transferência de massa ocorre principalmente por difusão para o interior das partículas sólidas (DA PORTO; DECORTI; NATOLINO, 2014) (MESOMO et al., 2013) (MINOZZO et al., 2012) (MEZZOMO; MARTÍNEZ; FERREIRA, 2009).

Nos estágios iniciais da extração com fluidos supercríticos, as curvas seguem de perto a linha de solubilidade. No entanto, com o uso de uma taxa de fluxo de solvente menor, obtém-se um rendimento de extração de óleo um pouco mais alto, já que se aproxima mais da solubilidade. Enquanto o uso de uma taxa de fluxo mais alta permite o uso de um tempo de operação mais curto para obter o mesmo rendimento e também faz com que a espessura do filme diminua ao redor das partículas, o que reduz a resistência à transferência de massa, conseqüentemente, a eficiência da extração é aprimorada (SODEIFIAN et al., 2016) (HONARVAR et al., 2013) (SILVA et al., 2014) (ÖZKAL; YENER, 2016) (ÖZKAL, 2009).

Assim, a taxa de fluxo do solvente afeta tanto o tempo de residência, ou seja, o tempo de contato do solvente com a camada de partículas, quanto o coeficiente de transferência de massa.

Entretanto, a partir da taxa ideal, o aumento do fluxo de solvente leva a um aumento no coeficiente de transferência de massa e a uma diminuição no tempo de retenção, com consequências vantajosas e prejudiciais para o rendimento da extração de óleo. Assim, esses fenômenos opostos cancelam seus efeitos, levando à produção de óleo quase constante (LU et al., 2007) (GASPAR et al., 2003) (TOPAL et al., 2006).

#### 4 EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE SEMENTES OLEAGINOSAS NO BRASIL

A maioria dos óleos vegetais é extraída por destilação e extração com solvente. No caso da extração com solvente, há a dificuldade de separar o solvente do óleo extraído e o risco de o solvente permanecer no óleo, embora esse método tenha o mérito de obter uma grande quantidade de óleo. Quando os óleos são extraídos por extração supercrítica, não há risco de contaminação por solvente, termolabilidade, alteração química, o que ocorre com a extração por solvente ou destilação (KIM et al., 1999).

A extração supercrítica de óleos vegetais é caracterizada pelo uso de solventes em condições de alta pressão. A literatura apresenta vários estudos que utilizam essa metodologia, nos quais o efeito das variáveis do processo sobre a taxa de extração é avaliado usando diferentes tipos de matéria-prima e diferentes solventes ou misturas de solventes.

Dessa forma, a Tabela 3 resume alguns trabalhos encontrados na literatura entre os anos de 2000 a 2016 em que são discutidas as oleaginosas de maior produção no Brasil.

##### 4.1 SOJA (*GLYCINA MÁXIMA*)

O óleo de soja é produzido a partir de sementes de soja, *Glycina máxima*, que crescem em todo o mundo. A soja é nativa do leste da Ásia, onde os chineses usam a semente na alimentação há centenas de anos (LEE, 2007). A soja é composta, em média, por 40% de proteína, 20% de gordura, 35% de carboidratos e 5% de cinzas, com base no peso seco da semente (LIU, 1997). O'Brien (2000) mostra que a soja tem cerca de 18-20% de teor de óleo e os principais produtores de óleo são os Estados Unidos, o Brasil e a Argentina.

O óleo de soja é o mais usado no mundo. Sua cor é levemente amarelada e transparente, com odor e sabor suaves característicos. É amplamente utilizado na área de alimentos, tanto em residências quanto em indústrias. Possui alto teor de ácido linoleico (ômega 6), ácido oleico (ômega 9) e ácido linolênico (ômega 3).

No Brasil, Araujo, Nicolino e Blatt (2000) avaliaram o uso de CO<sub>2</sub> supercrítico na extração e concentração de óleo de soja utilizando duas extrações sequenciais: pré-extração a uma

temperatura de 80°C e pressão de 76 bar para a remoção de substâncias interferentes e extração de tocoferóis a 50°C e 197 bar. Foi possível verificar que o uso do solvente permite a extração de tocoferóis e que a combinação de duas extrações, variando a densidade, a temperatura e o tempo de extração, aumenta a concentração total de tocoferóis de 9,2% para 40,6% no destilado e a pré-extração, a baixa pressão, provoca a remoção de interferentes.

Mendes, Pessoa e Uller (2002) estudaram a concentração de tocoferóis presentes no destilado do desodorizador de óleo de soja usando dióxido de carbono supercrítico. As condições de operação variaram de 40 a 80°C e 90-170 bar. Durante a extração, os ácidos graxos foram extraídos e os tocoferóis concentrados dentro do extrator. Os melhores resultados foram obtidos em condições de baixa temperatura e pressão, atingindo um valor máximo de 60%. O rendimento do processo foi reduzido com o aumento da pressão a uma temperatura constante. Isso ocorre devido ao aumento da solubilidade do tocoferol no dióxido de carbono supercrítico.

Joki'c et al. (2012) realizaram o estudo da extração de óleo de soja com CO<sub>2</sub> supercrítico. Uma série de parâmetros operacionais do óleo de soja supercrítico (pressão: 300-500 bar, temperatura: 40-60 ° C, taxa de fluxo de massa de CO<sub>2</sub>: 0,194-0,436 kg/h e tamanho de partícula característico: 0,238-1,059 Mm) foram investigados em um dispositivo em escala de laboratório. Os resultados indicaram que os rendimentos da extração foram significativamente afetados pelos parâmetros operacionais aplicados com um valor máximo de rendimento de 19,33%. O aumento da pressão, da temperatura e da taxa de fluxo do solvente melhorou o rendimento da extração, bem como a diminuição do tamanho das partículas, reduzindo a resistência à difusão intrapartícula. Os autores também realizaram a análise quimiométrica do conteúdo de tocoferol, mostrando que o conteúdo total de tocoferóis variou de acordo com as condições de extração investigadas. Assim, eles mostraram que a seleção das condições relevantes do processo de extração supercrítica, bem como o fracionamento, possibilita a obtenção de óleo de soja com diferentes concentrações em massa de tocoferóis.

## 4.2 GIRASSOL

O óleo de girassol é uma importante fonte de ácidos graxos mono saturados em produtos nutricionais (SALGIN et al., 2006). Também é usado em produtos de proteção solar porque contém boa resistência à rancidez ao longo do tempo quando comparado a outros óleos disponíveis, devido à baixa presença de ácidos graxos poliinsaturados e ao alto rendimento de tocoferol (NIMET et al. , 2011). Além disso, o girassol tem alto teor de óleo (50% em peso) com uma grande quantidade de proteína (50-60%) e, portanto, tem um excelente potencial para seu uso

na produção de produtos de formulação de óleo e alimentos (SALGIN et al., 2006). O óleo de girassol tem uma grande quantidade de ácidos graxos insaturados (77-82%), como o ácido linoleico (59-67,5%) e o ácido oleico (14,0-18,1%), e é usado principalmente como óleo de cozinha (SHAHIDI; ZHONG, 2005).

SALGIN et al. (2006) analisaram a extração de óleo de girassol usando dióxido de carbono supercrítico em um processo de extração em leite embalado. Os experimentos foram realizados em pressões de 20-60 MPa, temperaturas de 313-353K e taxas de fluxo de CO<sub>2</sub> de 1-6 cm<sup>3</sup> / min. Os resultados mostraram que a taxa de extração aumentou com o aumento da pressão, devido ao aumento da solubilidade dos constituintes do óleo com a pressão. Com relação à temperatura, a solubilidade do óleo aumenta com o aumento da temperatura para altas pressões; entretanto, para a pressão de 20 MPa, a solubilidade diminuiu significativamente com a temperatura. Também foi demonstrado que não é a taxa de fluxo que influencia o rendimento da extração, mas a quantidade total de CO<sub>2</sub> usada em um determinado momento, levando à conclusão de que a solubilidade, e não a transferência de massa, controla o processo de extração.

CASAS et al. (2007) avaliaram o efeito da adição de co-solvente na extração supercrítica de compostos bioativos da semente de girassol. A influência de diversas variáveis, temperatura (35-50°C), pressão (10-50 MPa) e modificadores, foi investigada. Como modificador, foram adicionados 5% de metanol, água ou dimetilsulfóxido. Os melhores rendimentos de extração foram obtidos a 50°C, 50 MPa de pressão e usando 5% de água. Comparando o uso do dimetilsulfóxido com o metanol, apesar de o primeiro ser mais polar, os rendimentos de extração foram menores, pois a viscosidade do dimetilsulfóxido é maior do que a do metanol, evidenciando a importância da transferência de massa. Em um estudo anterior, CASAS et al. (2005) já haviam estudado o efeito do pré-tratamento das amostras na extração de substâncias da semente de girassol usando dióxido de carbono supercrítico. As amostras foram tratadas de quatro maneiras diferentes e sobre o efeito de dois fatores (pressão e temperatura). As amostras secas foram aquelas que produziram um melhor rendimento de extração sob as condições de 50 °C e 50 MPa.

FIORI (2009) avaliou os resultados da extração de óleo de sementes de girassol usando dióxido de carbono supercrítico. Os testes foram realizados investigando os diferentes tamanhos de partícula (0,19-1,2 mm) e a faixa de pressão (28-55 MPa), a temperatura e o fluxo de solvente foram mantidos constantes em cerca de 40°C e 10 g/min. Assim como estudos anteriores, esse trabalho mostrou o aumento da solubilidade do óleo no CO<sub>2</sub> com o aumento da pressão, favorecendo o processo de extração. Em relação ao tamanho da partícula, um maior rendimento de extração é obtido com um tamanho de partícula menor, no entanto, a parte inicial das curvas de

extração coincidiu para todos os testes, evidenciando que a parte linear da curva está relacionada à solubilidade do óleo.

BOUTIN et al. (2011) estudaram a influência da pressão, com taxa variando de 30 a 34 MPa, da temperatura, variando de 45 a 70°C, e do fluxo de CO<sub>2</sub> supercrítico, de 5,1 a 25 kg/h, nas curvas de extração de sementes de girassol. Observaram que o aumento da pressão aumenta a eficiência da extração, mas o aumento da temperatura causa o efeito inverso devido ao seu efeito preponderante na redução da densidade. Quanto à influência do fluxo de CO<sub>2</sub>, ele reduz consideravelmente o tempo de extração, mas tem uma pequena influência na eficiência da extração devido ao aumento do coeficiente de transferência de massa. O melhor resultado foi obtido com 34 MPa, 50°C e 5,1 kg/h de CO<sub>2</sub>, alcançando uma eficiência de extração próxima a 68%.

Nimet et al. (2011) avaliaram os efeitos da temperatura e da pressão na extração de óleo de semente de girassol usando dióxido de carbono e propano como solventes. Os experimentos foram realizados na faixa de temperatura de 30 a 60°C e na faixa de pressão de 8 a 25 MPa. O melhor rendimento de extração foi obtido usando propano a 60°C e 12 MPa como solvente, com um resultado próximo a 100%. Nesse estudo, observou-se que, embora a quantidade de ácidos graxos detectada nas amostras extraídas com dióxido de carbono e propano tenha sido semelhante, o extrato de óleo obtido com propano apresentou uma alta concentração de vitamina E (tocoferol).

RAI et al. (2016) também estudaram a extração de óleo de girassol usando CO<sub>2</sub> supercrítico, mas também avaliaram a influência da pressão (20 a 30 MPa), temperatura (60 a 100°C) e fluxo de CO<sub>2</sub> (5 a 15 g/min), observaram o efeito da adição de um co-solvente, o etanol, variando sua porcentagem em relação ao CO<sub>2</sub> de 0 a 10%. As condições ideais obtidas foram 80,54°C, 34,5 bar, 10,50g/min e 7,58% de etanol, alcançando uma eficiência de extração de 98%.

#### 4.3 PALMEIRA (*ELAEIS GUINEENSES*)

O óleo de palma contém proporções iguais de ácidos graxos saturados (palmítico 44% e esteárico 4%) e ácidos graxos insaturados (oleico 40% e linoleico 10%), o que o torna um óleo vegetal com grande potencial para alta produtividade de biodiesel a partir dessa planta (PRATEEPCHAIKUL; ALLEN; LEEVIJIT, 2007). O óleo de palma também é uma fonte natural de vitamina E, tocoferóis e tocotrienóis, que atuam como antioxidantes. Ele também é rico em betacaroteno, uma importante fonte de vitamina A. Esses compostos são amplamente utilizados na indústria farmacêutica e alimentícia (FRANK, MEIRELES, 1997) (LIK NANG LAU et al., 2008).

LAU et al. (2006) caracterizaram o óleo extraído do mesocarpo da palma por extração supercrítica com dióxido de carbono, sob condições de 40 a 80°C e 14 a 30 MPa. Verificou-se que, no óleo extraído, o teor de ácidos graxos livres é de 0,61%, comparado a 3,15% do óleo comercial. O peróxido também foi analisado e concluiu-se que esse tipo de extração não induz a formação de peróxidos e hidroperóxidos indesejáveis. Além disso, componentes como carotenos, vitamina E e fitoesteróis foram co-extraídos durante o processo. Em 2008, eles submeteram a fibra do mesocarpo da palma à extração supercrítica por dióxido de carbono a 40°C, a fim de produzir duas frações de óleo, uma enriquecida com vitamina E e outra com caroteno. A extração foi realizada em três etapas, a primeira a 10 MPa para extrair a vitamina E, a segunda a 20 MPa para remover os triglicerídeos e a terceira a 30 MPa para produzir a fração enriquecida com caroteno. Isso mostra que a técnica com dióxido de carbono supercrítico pode ser usada para a extração seletiva de componentes da palma (LIK NANG LAU et al., 2008).

ZAIDUL et al. (2007) analisaram a extração de óleo de palma utilizando dióxido de carbono supercrítico nas condições de temperatura de 313,2 e 353,2K e pressões de 20,7 a 48,3 MPa. Nesse trabalho, observou-se o aumento do rendimento com o aumento da pressão, quando se utilizou a temperatura de 353,2K, chegando a um valor de 49 g de óleo/100g de palma. Observou-se também que menores quantidades de triglicerídeos, em termos de componentes de ácidos graxos, foram extraídas em pressões mais baixas.

AB RAHMAN et al. (2012) estudaram o uso de dióxido de carbono para a extração supercrítica de óleo do palmiste. A pressão (27,57-41,36 MPa), a temperatura (40-70°C) e o fluxo de solvente (1-3 mL / min) foram ajustados; o tamanho da partícula também foi estudado. Os resultados mostraram que o maior rendimento de óleo removido foi obtido para condições de temperatura de 70°C, pressão de 41,36 MPa e taxa de fluxo de 2 ml/min, produzindo um rendimento de 9,26 g de óleo/100 g de amostra.

No Brasil, JESUS et al. (2013) avaliaram os efeitos da temperatura (293-333 K), da pressão (10-20 MPa) e do fluxo de solvente (1-5 mL/min), também observaram o rendimento da extração ao usar uma mistura de solventes, etanol pressurizado e propano. Rendimentos totais de 75% foram obtidos com o uso de uma mistura 1:1 dos solventes estudados, a uma temperatura de 60°C, 15 MPa e uma taxa de fluxo total de 3 mL/min. Entretanto, esses autores observaram que a presença de propano aumenta o rendimento total do processo em todas as composições investigadas, evidenciando que o propano é um solvente melhor para óleos vegetais do que o etanol.

DAL PRÁ et al. (2016) estudaram a influência da temperatura e da pressão no rendimento da extração e na composição química, usando gás liquefeito de petróleo e dióxido de carbono como

solventes na extração de compostos da palma. O CO<sub>2</sub> produziu um rendimento cerca de três vezes melhor do que quando se usou GLP como solvente. As melhores condições testadas foram a 60°C e 25 MPa. No entanto, ambos os solventes apresentaram perfis químicos semelhantes em seu extrato, em que os ácidos láurico, palmítico e oleico corresponderam a 80% do total de ácidos graxos.

#### 4.4 PALMEIRA DE MACAÚBA

A macaúba é uma palmeira do gênero *Acrocomia*, pertencente à família *Arecaceae*, do reino *Plantae* (MOURA, 2007), sendo uma das mais promissoras no Brasil como fonte de óleo para a indústria cosmética, alimentícia e de combustíveis. Os frutos da macaúba fornecem dois tipos de óleo economicamente importantes: o óleo da polpa e o óleo da amêndoa. O óleo da polpa da macaúba tem cor alaranjada devido à presença de carotenoides e contém uma proporção de ácidos graxos monoinsaturados semelhante à do azeite de oliva. Esse perfil de ácidos graxos está diretamente relacionado à redução de doenças cardiovasculares e ao controle da dislipidemia (POTENCIALIDADES, 2011).

Os frutos são oleaginosos com teor de óleo na faixa de 50-60% em base seca e 20-25% em base úmida (frutos frescos) (RETTORE; MARTINS, 1983). De acordo com estimativas, essa oleaginosa pode produzir 4.500 litros de óleo por ha/ano (Roscoe, Richetti & Maranhão, 2007). Quantitativamente, os principais ácidos graxos presentes na polpa da macaúba são o ácido oleico, 65,87%, e o ácido palmítico, 15,96% (HIANE, RAMOS FILHO, RAMOS & MACEDO, 2005).

No Brasil, alguns trabalhos que avaliam a extração supercrítica do óleo de macaúba foram desenvolvidos nos últimos anos. Navarro Diaz et al. (2014), avaliaram a caracterização e a produção de ésteres de ácidos graxos de diferentes amostras de óleo de macaúba brasileiro, obtido por prensagem mecânica com processo contínuo, livre de catalisadores sob álcoois supercríticos. A análise das amostras de óleo mostrou que o principal ácido graxo na polpa era o ácido oleico (62,8%). A quantidade de ácidos graxos livres (FFA) era muito alta (37,4 a 65,4%), e as amostras continham glicerídeos com umidade em torno de 1,0%. Além das vantagens sociais e ambientais em relação a outras fontes de óleo usadas para a produção de biodiesel, o óleo de macaúba bruto tem alta produtividade, não é comestível, tem custos mais baixos e alta conversão de ésteres em álcoois supercríticos. Todas essas características, juntamente com políticas governamentais adequadas, podem incentivar o setor a investir no óleo de macaúba como matéria-prima alternativa para o biodiesel e em novas tecnologias, como o método supercrítico de produção de biocombustíveis.

Trentini et al. (2014) avaliaram o efeito da temperatura (40 a 80 °C) e da pressão (180 a 220 bar) no rendimento da extração, com uma vazão de solvente constante de 3 mL/min e um tempo total de extração de 200 minutos. O objetivo foi avaliar a extração do óleo da amêndoa da macaúba utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico como solvente. Os autores observaram que o aumento da pressão promoveu o aumento do rendimento devido aos maiores valores de densidade do CO<sub>2</sub>, enquanto o aumento da temperatura reduziu a densidade do solvente e causou uma redução no rendimento da extração. A condição experimental de 40°C e 220 bar produziu aproximadamente 42% de rendimento em óleo.

Nascimento et al. (2016) avaliaram a extração de óleos de polpa e macaúba usando CO<sub>2</sub> supercrítico e solventes orgânicos, como n-hexano e etanol, a fim de comparar a eficiência do processo. O aumento da pressão representou uma melhora no rendimento da extração em temperatura constante. A análise química dos extratos obtidos identificou cinco ácidos graxos livres (AGLs) diferentes para os extratos da polpa de macaúba e nove AGLs diferentes quando se considera a amêndoa de macaúba como matéria-prima. Devido à alta seletividade do CO<sub>2</sub>, os extratos supercríticos obtidos para todas as condições experimentais apresentaram áreas mais altas de pico de AGL (especialmente ácido oleico, C18: 1) em comparação com as extrações de baixa pressão (Soxhlet). Os rendimentos totais obtidos foram de 26,90% e 31,10% (p/p), considerando a amêndoa e a polpa da fruta, respectivamente.

#### 4.5 CASTOR (*RICINUS COMMUNIS L.*)

O óleo de rícino é a mais antiga cultura cultivada e atualmente representa cerca de 0,15% do óleo vegetal produzido no mundo (Dalimi et al., 2015a). O óleo de mamona (*Ricinus communis L.*) é altamente viscoso, devido à alta quantidade (90% em peso) do ácido graxo hidroxilado do ácido ricinoleico (C18: 1c9-12-OH). De acordo com Regueira et al. (2013), outros componentes como o ácido oleico (7,21%), o ácido linoleico (8,40%), o ácido palmítico (2,25%) e o ácido esteárico (2,50%) também são encontrados no óleo de rícino. Esse óleo tem muitas aplicações industriais, por exemplo, na produção de polímeros sintéticos, lubrificantes, tintas, revestimentos e cosméticos (Robbelen, Downey e Ashri, 1989). As sementes de mamona, no entanto, são extremamente tóxicas devido à presença de uma lectina citotóxica que inibe a síntese de proteínas em células de mamíferos ao atacar o ribossomo (Lord; Roberts; Robertus, 1994).

Turner et al. (2004) otimizaram o processo de extração com fluido supercrítico (SFE) / reação enzimática para determinar a composição de ácidos graxos em sementes de mamona. Para catalisar a reação de metanólise em dióxido de carbono supercrítico, foi usada a lipase de *Candida*

antártica (Novozyme 435). O estudo dos efeitos das variáveis pressão (200-400 bar), temperatura (40-80°C), concentração de metanol (1-5% em volume) e concentração de água (0,02-0,18% em volume) sobre o rendimento do óleo de rícino metilado usando o projeto experimental Box-Behnken foi utilizado. As superfícies de resposta em conjunto com os experimentos adicionais produziram condições ideais de reação/extração para CO<sub>2</sub> supercrítico a 300 bar e 80°C com 7% de volume de metanol e 0,02% de volume de água. As composições de FAME nas sementes de mamona são semelhantes usando as duas metodologias.

Danlami et al. (2015b) realizaram a extração de óleo de mamona (*Ricinus communis L*) usando CO<sub>2</sub> supercrítico. A influência dos parâmetros temperatura, pressão e taxa de fluxo de CO<sub>2</sub> foi avaliada usando a metodologia de superfície de resposta no rendimento do óleo. O projeto Box-Behnken foi usado para estudar a resposta do rendimento do óleo. A pressão e o fluxo de solvente foram os principais fatores que contribuíram para o aumento do rendimento da extração de óleo de mamona. O modelo matemático obtido previu um valor máximo no rendimento do óleo de 9,29% sob as condições de temperatura de 63,72 °C, pressão de 29,90 MPa e taxa de fluxo de 4,15 mL / me. A análise GC-MS identificou os ácidos palmítico, esteárico, oleico, linoleico, linolênico e ricinoleico após a formação de ésteres metílicos de ácidos graxos.

#### 4.6 COCO (*COCOS NUCIFERA*)

O óleo de coco é um óleo vegetal também conhecido como manteiga de coco, obtido da *Cocos nucifera* (família Arecaceae). A polpa do coco seco contém mais de 60% de óleo e cerca de 90% de ácidos saturados extraíveis, sendo utilizada como matéria-prima para diversos setores (alimentício, cosmético e têxtil). Os ácidos graxos saturados (mais de 80%) presentes no óleo de coco são: caproico, caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico e esteárico, e os ácidos graxos insaturados são: oleico e linoleico. O óleo de coco é rico em ácido láurico, com concentração acima de 40%. As gorduras láuricas são resistentes à oxidação não enzimática e são amplamente utilizadas na indústria cosmética e alimentícia (MACHADO, CHAVES, ANTONIASSI, 2006). Além de ser rico em ácido láurico, o óleo de copra não sofre degradação em altas temperaturas.

O óleo de coco foi usado como matéria-prima para a produção de biodiesel em um estudo realizado por Bunyakitat et al. (2006) em condições supercríticas usando metanol sem o uso de catalisador. Os experimentos foram realizados em um reator tubular e a reação foi estudada em uma faixa de 270-350°C e 10-19 MPa em várias proporções molares em uma faixa de 6-42. O rendimento máximo alcançado foi de 95%, com um tempo de residência de 400 segundos e biodiesel caracterizado de acordo com as normas ASTM.

Norulaini et al. (2009) realizaram o estudo da extração de óleo de coco com dióxido de carbono supercrítico (SC-CO<sub>2</sub>) sob várias pressões, temperaturas e níveis de consumo de CO<sub>2</sub>. Foi observado que quase todo o óleo pode ser extraído (mais de 99%). O rendimento da extração e o teor de triglicerídeos de cadeia média (MCTs) do óleo extraído variaram de acordo com as condições de extração.

#### 4.7 RAPESEED (*BRASSICA NAPUS*)

O óleo de colza é uma das plantas vegetais mais populares no mercado global de gorduras comestíveis. Ele é rico em gordura monoinsaturada e ácidos graxos ômega-3, antioxidantes como polifenóis, esteróis, flavonoides, tocoferóis etc., que apresentam atividade antirradicalar (Szydłowska-Czernecka et al., 2008). De acordo com Regueira et al., o óleo de colza possui ácido palmítico (4,86%), ácido esteárico (1,65%), ácido oleico (65,28%), ácido linoleico (19,49%), ácido linolênico (6,9%), entre outros.

Quando o óleo de colza é usado no processamento de alimentos e nas indústrias farmacêuticas, é necessário um número relativamente alto de etapas de processamento para promover a remoção de fosfolipídios (degomagem) e resíduos de solventes orgânicos após a extração e o refino do óleo (Stahl, Schütz, Mangold, 1980) (Johnson, 1998).

Boutin et al. (2011) realizaram a extração de óleos de sementes oleaginosas (girassol e colza) com fluido supercrítico e fizeram a modelagem dos resultados. A configuração experimental permitiu a avaliação da influência da pressão, da temperatura e da taxa de fluxo de CO<sub>2</sub> supercrítico nas curvas de extração por meio da massa de óleo extraído. As condições de pressão utilizadas variaram de 30 a 34 MPa, a temperatura de 45 a 70°C e a taxa de fluxo de CO<sub>2</sub> de 5,1 a 25 kg<sup>-1</sup>. Para completar o comportamento da extração de fluido supercrítico, foi realizada uma modelagem na qual a determinação de vários parâmetros vem de correlações e as outras constantes são obtidas com todos os resultados experimentais. Eles obtiveram que a modelagem estava de acordo com os resultados experimentais.

Cvjetko et al. (2012) realizaram a otimização do processo de extração de óleo de colza com CO<sub>2</sub> supercrítico usando a metodologia de superfície de resposta. Os parâmetros temperatura, pressão e tempo de extração foram investigados a fim de obter um alto rendimento. O projeto Box-Behnken (BBD) foi aplicado para a extração ideal. Os resultados mostraram que as condições ideais para obter um alto rendimento do processo de extração foram 29,7 MPa, 52,14 °C e 3,36 h, e o rendimento do óleo foi previsto em 28,27%. O rendimento do óleo obtido com esse método foi cerca de 27% menor em comparação com o método Soxhlet. A composição dos ácidos graxos foi

determinada para a condição operacional ideal e para a extração usando hexano, não mostrando diferenças significativas entre os dois métodos.

#### 4.8 BABASSU (*ORBIGNYA PHALERATA*)

A planta do babaçu (*Orbignya phalerata*) é uma palmeira típica das florestas de transição dos ecossistemas Amazônia/Cerrado e Amazônia/Caatinga, sendo de grande importância econômica, social e ambiental nessas regiões (ALBERTO, MACIEL, GAMERO, 2011).

Seu fruto é composto por uma parte externa fibrosa (epicarpo), uma intermediária fibrosa amilácea (mesocarpo) e uma parte interna lenhosa (endocarpo), onde se encontram as amêndoas (DA SIVA, 2011; SILVA, A., 2011). Suas amêndoas possuem um teor de 66% de óleo e as demais partes do fruto podem ser reaproveitadas para diversos fins, tais como: suplementação alimentar, produção de etanol e carvão vegetal (SILVA, A., 2011).

No Brasil, Costa (2013) avaliou as curvas de extração do óleo de babaçu usando dióxido de carbono supercrítico sob as condições de 20, 25 e 30 MPa a uma temperatura de 50 °C. As curvas obtidas foram ajustadas a um modelo que descreve a transferência de massa interfacial como uma cinética de primeira ordem, a constante da taxa de extração tendo um único parâmetro de ajuste dependente da solubilidade do soluto no solvente supercrítico e as características do substrato sólido.

#### 4.9 ALGODÃO (*GOSSYPIUM HIRSUTUM L.*)

O caroço de algodão pertence à família Malvaceae, que é composta por 80 gêneros e 1.000 espécies. Entre elas, são mais cultivadas as espécies *Gossypium arboreum*, *Gossypium herbaceum*, *Gossypium barbadense*, *Gossypium hirsutum* e *Gossypium religiosum*. As sementes contêm de 15 a 25% de óleo comestível e o rendimento varia de acordo com a espécie e as condições climáticas, além da influência do pré-tratamento da semente, do método de extração e dos tratamentos pós-extração (Bhattacharjee; Singhal; Tiwari, 2006). O óleo de algodão bruto contém cerca de 0,21% de gossipol, dependendo da extensão do tratamento térmico da semente antes do processo de extração (List, Friedrich, & Pominski, 1984).

Bhattacharjee; Singhal; Tiwari (2006) realizaram a extração de óleo de algodão de uma variedade local usando a técnica de extração de fluido supercrítico (SFE). O dióxido de carbono foi usado como fluido supercrítico devido à sua alta eficiência, ao curto tempo de processo de extração, à ausência de resíduos químicos e à menor necessidade de refino. Técnicas estatísticas, como o projeto de rotação composta central (CCRD) e a metodologia de resposta de superfície

(RSM), foram usadas para estudar os efeitos da pressão, da temperatura e do tempo. O objetivo do planejamento era maximizar o rendimento da extração de óleo e minimizar a extração de gossipol. A análise do modelo de regressão mostrou que a pressão e a temperatura de extração são as variáveis mais importantes na extração do óleo de algodão. Os resultados mostraram que o rendimento da extração pode ser melhorado com o uso de uma pressão superior a 550 bar na faixa de temperatura de 70-80°C e o tempo de extração de 2 a 3 horas.

#### 4.10 AMENDOIM (*ARACHIS HYPOGAEA*)

O amendoim se tornou um importante produto agrícola, e seu óleo é um ingrediente fundamental em processos culinários em muitos países (PATTEE, CAROLINA, 2005). O amendoim contém aproximadamente 38% p/p em óleo e 25-28% em proteína (GOODRUM; KILGO, 1987).

Recentemente, não foram realizados muitos estudos com relação à extração de óleo de amendoim. No Brasil, há poucos grupos trabalhando nessa área de pesquisa. Assim, o trabalho mais recente encontrado veio da Indonésia, onde (Anggriano et al., 2014) investigaram a aplicação da extração supercrítica com dióxido de carbono para a remoção de gorduras de amendoim. Três parâmetros foram avaliados: pressão (25-35 MPa), temperatura (40-60°C) e fluxo de CO<sub>2</sub> (10-20 g/min). Os resultados mostraram que as condições ideais para o processo foram 35 MPa, 60°C e 15 g/min de CO<sub>2</sub>, obtendo-se um rendimento de 48,5%.

#### 4.11 MORINGA (*ACROCOMIA ACULEATA*)

A semente de moringa contém aproximadamente 35-40% em óleo, de seu peso seco, dependendo da variedade da planta e do clima. Seu óleo se tornou um dos suplementos dietéticos mais populares devido aos seus excepcionais benefícios nutricionais à saúde (LAI et al., 2003).

Além disso, ele se assemelha ao azeite de oliva devido à sua composição de ácidos graxos, contendo níveis semelhantes de ácido oleico e ácido linoleico (LALAS; TSAKNIS, 2002).

NGUYEN et al. (2011) estudaram a extração de óleo da moringa por meio da técnica com fluido supercrítico. Seu trabalho buscou identificar os parâmetros operacionais que proporcionam um maior rendimento. Para isso, os experimentos foram realizados na faixa de pressão de 15 a 30 MPa, faixa de temperatura de 35 a 60°C, com tamanho médio de partícula de 0,16 a 1,12 mm e vazão de CO<sub>2</sub> de 0,5m<sup>3</sup>/h. Também foi avaliada a adição de 10% de etanol no pré-tratamento do substrato, o que causou um aumento de 10% no rendimento da extração. Foi obtido um rendimento de 37,84% a uma pressão de 28,97 MPa, 44,30 °C e tamanho de partícula de 0,54 mm.

ZHAO e ZHANG (2013) investigaram a extração de óleo de sementes de Moringa usando CO<sub>2</sub> supercrítico. Os efeitos da pressão, da temperatura, da taxa de fluxo do fluido supercrítico e do tempo de extração no rendimento do óleo foram investigados usando uma estratégia de planejamento experimental composto central para determinar os parâmetros importantes e suas interações. Os resultados experimentais mostraram que o aumento da pressão, do tempo de extração e da taxa de fluxo de CO<sub>2</sub> levou a um aumento significativo no rendimento do óleo. Além disso, verificou-se que o rendimento do óleo aumentou com a diminuição do tamanho das partículas, o que sugere que a difusão intrapartícula desempenha uma função importante no processo. O maior rendimento (37,12%) foi obtido a 50 MPa, 60 °C, 120 minutos e uma taxa de fluxo de 7,36 g / min.

RUTTARATTANAMONGKOL et al. (2014) utilizaram o dióxido de carbono na extração de óleo das sementes de moringa, como solvente em condições subcríticas e supercríticas na faixa de pressão de 15 a 35 MPa e temperatura de 25 a 35°C a uma taxa de fluxo fixa de 20 kg/h. As extrações feitas sob pressão mais alta de 35 MPa e temperatura de 30°C mostraram um poder de solvência maior, extraíndo a quantidade máxima de óleo de 75,27%. O ácido oleico foi o ácido graxo insaturado mais abundante no óleo de Moringa, apresentando 72,26% a 74,72%. Na pressão mais baixa (15 MPa), o solvente agiu de forma mais seletiva para a extração de ácido oleico, tocoferóis e esteróis. As propriedades físico-químicas dos óleos extraídos por CO<sub>2</sub> supercrítico não foram substancialmente diferentes daquelas extraídas por métodos convencionais.

#### 4.12 LINHAÇA (*LINUM USITATISSIMUM L.*)

O linho (*Linum usitatissimum L.*) é uma semente de linho. A planta pertence à família Linaceae, caracterizada por ter fibras solúveis e insolúveis (NORTHRUP, 2004). A semente é rica em ácidos graxos essenciais, com alto teor de lipídios (32 a 38%), dos quais 50 a 55% são ácidos graxos insaturados  $\alpha$ -linolênicos ( $\omega$ -3) (GOMEZ, 2003). Tradicionalmente, o óleo de linhaça é usado na fabricação de tintas e vernizes, devido às suas propriedades de secagem e endurecimento quando exposto ao ar e à luz solar (Rebolé et al., 2002).

Bozan e Temelli (2002) estudaram a extração de óleo de linhaça usando dióxido de carbono supercrítico (SC-CO<sub>2</sub>). A extração de óleo supercrítico foi realizada a temperaturas de 50 e 70°C, pressões de 21, 35 e 55 MPa e taxas de fluxo de CO<sub>2</sub> de 1 e 3 L/min (medidas em condições ambientais) por 3 horas. Embora a solubilidade máxima do óleo de linhaça tenha sido obtida a 70°C/55 MPa, o rendimento do óleo obtido após 3 horas de extração nessa condição foi de apenas 25%, o que representou 66% do óleo total disponível da linhaça. Os autores mostraram que o teor

de ácido  $\alpha$ -linolênico do óleo extraído por SC-CO<sub>2</sub> foi maior do que o obtido por extração com solvente.

Galvão et al. (2008) estudaram a extração do óleo de linhaça por meio de diferentes métodos de extração (solvente orgânico e CO<sub>2</sub> subcrítico), a análise da presença de compostos nas sementes que apresentam potencial antioxidante e a avaliação da eficácia por meio da co-oxidação do sistema B-caroteno/ácido linoleico. Os resultados mostraram que, entre os métodos de extração avaliados, o maior rendimento foi observado para a extração de SO, usando éter etílico como solvente (25,89%). Os extratos de linho apresentaram atividade antioxidante e mostraram a presença de compostos fenólicos, especialmente o extrato aquoso. Isso mostrou boas porcentagens de proteção contra a oxidação de lipídios.

Pradhan et al. (2010) realizaram a extração de óleo de linhaça usando os métodos Soxhlet, prensa mecânica e CO<sub>2</sub> supercrítico. As condições operacionais da extração supercrítica foram: fluxo de solvente de 40g/min, temperatura de 50°C e pressão de 30Mpa. O óleo extraído pelo processo supercrítico de CO<sub>2</sub> tinha uma alta porcentagem de ômega 3 e ômega 6. Os testes mostraram que a composição química do óleo por extração mecânica era próxima à do óleo extraído por CO<sub>2</sub> supercrítico, enquanto o rendimento era cerca de 27% menor em comparação com o método de CO<sub>2</sub> supercrítico.

Khattab e Zeitoun (2013) avaliaram a qualidade do óleo de linhaça obtido por extração com fluido supercrítico (SFE) e por extração acelerada com solvente (ASE) e compararam com a extração convencional com solvente (SE). Os rendimentos de óleo por SFE, ASE e SE foram 36,49, 41,90 e 42,40g/100g, respectivamente. Os resultados mostraram que não houve diferenças significativas entre os óleos ASE e SE quanto às suas propriedades físico-químicas e perfil de ácidos graxos. O óleo extraído por extração supercrítica, no entanto, apresentou um ponto de fusão, índice de peróxido e ácidos graxos saturados mais baixos e alto teor de iodo e ácidos graxos poliinsaturados. A SFE também mostrou um óleo com maior teor de ácido fenólico (47,58 mg/g) em comparação com 20,88 mg/g e 15,69 mg/g nos óleos ASE e SE, respectivamente.

Özkal e Yener (2016) realizaram a extração supercrítica de óleo de linhaça usando dióxido de carbono (SC-CO<sub>2</sub>). Foram avaliados os efeitos dos parâmetros do processo, incluindo o tamanho da partícula (diâmetro médio da partícula <0,85-0,92 mm), a taxa de fluxo do solvente (2-4 g/min), a pressão (40-60 MPa) e a temperatura (50-70 °C). Grande parte do óleo de linhaça foi extraída no primeiro estágio de extração. Os autores observaram que a diminuição do tamanho das partículas promoveu um aumento na quantidade de óleo livre (óleo de fácil acesso). O aumento da pressão, da temperatura e do fluxo de solvente também aumentou a quantidade de óleo extraído.



## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta revisão apresenta uma avaliação dos trabalhos desenvolvidos na área de extração supercrítica de óleos de sementes oleaginosas originárias do Brasil, utilizando diferentes fluidos e variáveis operacionais. Assim, observa-se que o processo de extração com fluido supercrítico tem sido amplamente discutido em todo o mundo e tem recebido atenção especial para tornar esse processo ainda mais eficiente e versátil em sua aplicação industrial.

Esse processo apresenta grandes vantagens em relação aos métodos convencionais, o que justifica sua implementação e a aplicação de esforços em estudos que visem à melhoria de seu desempenho. Embora as exportações não tenham sido concluídas, especialmente as relacionadas à extração de óleo de soja e de girassol, novos trabalhos são essenciais para a consolidação do processo na indústria e para a utilização de novas estruturas vegetais, tanto para uso como para uso farmacêutico. Espera-se que esta revisão crie uma base para os leitores em geral que estejam interessados nesse campo de pesquisa.

## REFERÊNCIAS

AB RAHMAN, N. N. et al. Supercritical carbon dioxide extraction of the residual oil from palm kernel cake. *Journal of Food Engineering*, v. 108, n. 1, p. 166–170, (2012).

ANGGRIANTO, K. et al. Application of Supercritical Fluid Extraction on Food Processing: Black-eyed Pea (*Vigna Unguiculata*) and Peanut (*Arachis Hypogaea*). *Procedia Chemistry*, v. 9, p. 265–272, 2014.

ALBIERO, D.; MACIEL, A. J. S.; GAMERO, C. A. development and Project for the harvest of Babassu (*Orbignya phalerata* Mart.) for Family agriculture in the regions of the transition forest of the Amazon. *Acta amazonica*, v. 41, n.1, p. 57 – 68, 2011.

ANGGRIANTO, K. et al. Application of Supercritical Fluid Extraction on Food Processing: Black-eyed Pea (*Vigna Unguiculata*) and Peanut (*Arachis Hypogaea*). *Procedia Chemistry*, v. 9, p. 265–272, (2014).

ARAUJO, J. M. de A.; NICOLINO, A. P. N.; BLATT, C. Utilization of supercritical carbon dioxide in the Concentration of Tocopherols of Deodorized Distillate of Soybean Oil. *Brazilian Agricultural Research, Brasília*, v. 35, n. 1, p.201-205, 2000.

Barthet, V.J., Daun, J.K. An evaluation of supercritical fluid extraction as an analytical tool to determine fat in canola, flax, solin, and mustard. *The Journal of Supercritical Fluids* 79, 245–251. (2002).

Bhattacharjee, P., Singhal, R. S., Tiwari, S. R., Supercritical carbon dioxide extraction of cottonseed oil. *Journal of Food Engineering*, 79, 892–898 (2007).

Boutin, O., Badens, E. Extraction from oleaginous seeds using supercritical CO<sub>2</sub>: experimental design and products quality. *Journal of Food Engineering*. 92, 396 – 402, (2009).

Boutin, O., Nadaï, A. De., Perez, A. G., Ferrasse, J., Beltran, M., Badens, E., Experimental and modelling of supercritical oil extraction from rapeseeds and sunflower seeds. *Chemical Engineering Research and Design*, 89, 2477–2484 (2011).

Bozan, B.; Temelli, F. Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of Flaxseed. *Journal of the American Oil Chemists' Society* v. 79, p. 231–235 (2002).

BRAVI, M.; BUBBICO, MANNA, R.; VERDONE, F. N. Process optimisation in sunflower oil extraction by supercritical CO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Science*. v.57, p. 2753-2764, 2002

Bruce E. Richter, Brian A. Jones, John L. Ezzell, and Nathan L. Porter, Nebojsa Avdalovic and Chris Pohl; *Anal. Chem.* v. 68, p. 1033-1039, (1996).

BRUNETTI, L. Deacidification of Olive Oils by Supercritical Carbon Dioxide. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, U.S.A.,66 [2]:209-217, fev. 1989.

Bunyakiat, K.; Makmee, S.; Sawangkeaw, R.; Ngamprasertsith, S. Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol, *Energy Fuel*. 20, 812 – 817, (2006).

CASAS, L. et al. Effect of the pre-treatment of the samples on the natural substances extraction from *Helianthus annuus* L. using supercritical carbon dioxide. Section Title: Food and Feed Chemistry, v. 67, n. 1, p. 175–181, (2005).

CASAS, L. et al. Effect of the addition of cosolvent on the supercritical fluid extraction of bioactive compounds from *Helianthus annuus* L. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 41, n. 1, p. 43–49, (2007).

CERT, A.; MOREDA, W.; PÉREZ-CAMINO, M. C. Chromatographic analysis of minor constituents in vegetable Oils. *Journal Chromatography A.*, v. 881, p.313-148, 2000.

Chen, Y.T & Ling, Y.C. An overview of supercritical fluid extraction in Chinese Herbal Medicine: from preparation to analysis, *Journal of Food and Drug Analysis*, v.8,p.235-247, 2000.

CORSO, Marinês Paula. STUDY OF THE EXTRACTION OF GERGELIM SEED OIL (*Sesamun indicum* L.) UTILIZATING SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE AND PRESSURIZED N-PROPANE AS SOLVENTS. 2008. 93 f. Dissertation (Master degree) - Chemical Engineering Course, State University West of Paraná - Unioeste, Toledo - Pr, 2008

CORSO, M.P., FAGUNDES-KLEIN, M.R., Silva, E.A., Cardozo-Filho, L., Santos, J.N., Freitas, L.S., Dariva, C. Extraction of sesame seed (*Sesamun indicum* L.) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*. 52, 56–61, (2010).

COSTA, João Fernando Alves. EVALUATION OF THE INFLUENCE OF THE SOLID MATRIX ON NATURE ON THE SUPERCRITICAL EXTRACTION OF VEGETABLE OILS. 2013. 118 f. Dissertation (Master degree) - Course of Chemical Engineering, Federal University of Pará, Belém, 2013.

CRESTANA, S. Raw materials for biodiesel production: prioritizing alternatives. In: alternative fuels, vision, expectations and solutions. However, 130-142. (2005).

Cvjetko, M., Joki, S., Lepojevi, Z., Vidovi, S., Mari, B., Redovnikovi, I. R., Optimization of the Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of Oil from Rapeseed Using Response Surface Methodology. *Food Technology and Biotechnology*, 50, 208-215 (2012).

Danlami, J. M., Zaini, M.A. A. Arsad, A., Yunus, M.A., C. Solubility assessment of castor (*Ricinus communis* L.) oil in supercritical CO<sub>2</sub> at different temperatures and pressures under dynamic conditions. *Industrial Crops and Products*, 76, 34-40 (2015a).

Danlami, J. M., Zaini, M.A. A. Arsad, A., Yunus, M.A., C., A parametric investigation of castor oil (*Ricinus communis* L.) extraction using supercritical carbon dioxide via response surface optimization. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 53, 32-39 (2015b).

Dauksas, E., Venskutonis, P.R., Sivik, B. Supercritical fluid extraction of borage (*Borago officinalis* L.) seeds with pure CO<sub>2</sub> and its mixture with caprylic acid methyl ester. *The Journal of Supercritical Fluids*, 22, 211–219 (2002).

DA PORTO, C.; DECORTI, D.; NATOLINO, A. Water and ethanol as co-solvent in supercritical fluid extraction of proanthocyanidins from grape marc: A comparison and a proposal. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 87, p. 1–8, (2014).

DA SILVA, A. J. Extractivism of the babassu coconut (*Orbignya phalerata*, Mart.) In the Miguel Alves municipality - PI: Pathways to sustainable local development. Dissertation (Master in Development and Environment) - Federal University of Piauí, Teresina, PI, 2011.

DAL PRÁ, V. et al. Extraction of bioactive compounds from palm (*Elaeis guineensis*) pressed fiber using different compressed fluids. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 112, p. 51–56, (2016).

Del Valle, J.M. & Aguilera, J.M. Review: High pressure CO<sub>2</sub> extraction. Fundamentals and applications in the food industry, *Food Science and Technology International*, v.5, p.1-24, 1999.

FERREIRA, 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).

FIORI, L. Supercritical extraction of sunflower seed oil: Experimental data and model validation. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 50, n. 3, p. 218–224, (2009).

Freitas, L.S., Oliveira, J.V., Dariva, C., Jacques, R.A., Caramao, E.B. Extraction of grape seed oil using compressed carbon dioxide and propane: extraction yields and characterization of free glycerol compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56, 2558–2564, 2008.

FRANÇA, L. F.; MEIRELES, M. A. A. EXTRACTION OF OIL FROM PRESSED PALM OIL (*Elaeis guineensis*) FIBERS USING SUPERCRITICAL CO<sub>2</sub>. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 17, n. 4, p. 384–388, 1997.

GASPAR, F. et al. Modelling the extraction of essential oils with compressed carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 25, n. 3, p. 247–260, (2003).

GALVÃO, E. L.; SILVA, D. C. F.; SILVA, J. O.; MOREIRA, A. V. B., SOUSA, E. M. B. D. Avaliação do potencial antioxidante e extração subcrítica do óleo de linhaça. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 28, n.3, p. 551-557, (2008)

GALVÃO, E. L. ; SILVA, D. C. F. ; SILVA, J. O. ; MOREIRA, A. V. B., SOUSA, E. M. B. D. Evaluation of antioxidant potential and subcritical extraction of linseed oil. *Food Science and Technology*, v. 28, n.3, p. 551-557, (2008).

Gomes, P.B., Mata, V.G. & Rodrigues, A.E., Production of rose geranium oil using supercritical fluid extraction. *The Journal of Supercritical Fluids*, 41, 50–60 (2007).

GOODRUM, J. W.; KILGO, M. B. Peanut oil extraction using compressed CO<sub>2</sub>. *Energy in Agriculture*, v. 6, n. 3, p. 265–271, 1987.

Grosso, C., Ferraro, V., Figueiredo, A.C., Barroso, J.G., Coelho, J.A.& Palavra, A.M., Supercritical carbon dioxide extraction of volatile oil from Italian coriander seeds. *Food Chemistry*, 111, 197-203 (2008).

Güçlü-üstündag, O; Temelli, F. Correlating the solubility behavior of minor lipid components in supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 31, n. 3, p.235-253, (2004).

Hamdan, S., Daood, H.G., Toth-Markus, M., Illes, V. Extraction of cardamom oil by supercritical carbon dioxide and sub-critical propane. *The Journal of Supercritical Fluids*. 44, 25–30, (2008).

Hegel, P.E., Zabaloy, M.S., Mabe, G.D.B., Pereda, S., Brignole, E.A. Phase equilibrium engineering of the extraction of oils from seeds using carbon dioxide + propane solvent mixtures. *The Journal of Supercritical Fluids* 42, 318–324, (2007).

HERRERO, M. et al. Compressed fluids for the extraction of bioactive compounds. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, v. 43, p. 67–83, (2013).

HONARVAR, B. et al. Mathematical modeling of supercritical fluid extraction of oil from canola and sesame seeds. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 30, n. 1, p. 159–166, 2013.

HIANE, P. A.; FILHO, M. M. R.; RAMOS, M. I. L.; MACEDO, M. L. R. Bocaiuva, *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Iodd, Pulp na Kernel oils: characterization and fatty acid composition. *Brazil. Journal of Food Technol.* v. 8, 2005

HONARVAR, B. et al. Mathematical modeling of supercritical fluid extraction of oil from canola and sesame seeds. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 30, n. 1, p. 159–166, (2013).

Huie, C.W. A review of modern sample-preparation techniques for the extraction and analysis of medicinal plants, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v.373, p.23-30, 2002.

HUNG, T. V., Unger, M. A. Applications of supercritical fluid extraction in Japanese food industry. *Food Australia, Australia*, 40 (5):235-238, 1994.

Illes, V., Daood, H.G., Perneckzi, L.S., Szokonya, L., Then, M. Extraction of coriander seed oil by CO<sub>2</sub> and propane at super- and subcritical conditions. *The Journal of Supercritical Fluids*. 17, 177–186, (2000).

ILLÉS, V.; SZALAI, O.; THEN, M.; DAOOD, H.; PERNECZKI, S. Extraction of hiprose fruit by supercritical CO<sub>2</sub> and propane. *Journal of Supercritical Fluids*, v.10, p. 209-218, 1997.

ILLÉS, V.; DAOOD, H. G.; PERNECZKI, S.; SZOKONYA, L.; Then, M. Extraction of coriander seed oil by CO<sub>2</sub> and propane at super and subcritical conditions. *Journal of Supercritical Fluids*, v.17, p. 177-186, 2000.

JESUS, A. A. et al. Extraction of palm oil using propane, ethanol and its mixtures as compressed solvent. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 81, p. 245–253, (2013).

Jenab, E., Rezaei, K., Emam-Djomeh, Z. Canola oil extracted by supercritical carbon dioxide and a commercial organic solvent. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 108, 488–492, (2006).

Jokic, S., Zekovic, Z., Vidovic, S., Sudar. R., Nemet, I., Bilic, M., Velic, D., Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of soybean oil: process optimisation and triacylglycerol composition. *Journal of Food Science and Technology*, 45, 1939–1946 (2010).

JOKIĆ, S. et al. Chemometric analysis of tocopherols content in soybean oil obtained by supercritical CO<sub>2</sub>. *The Journal Of Supercritical Fluids*. v. 72, p.305-311, (2012).

JOKIĆ, S et al. Effects of supercritical CO<sub>2</sub> extraction parameters on soybean oil yield. *Food And Bioproducts Processing*. v. 90, n. 4, p.693 – 699, (2012).



Khattab, R. Y.; Zeitoun, M. A. Quality evaluation of flaxseed oil obtained by different extraction techniques. *Food Science and Technology*, v. 53, p. 338-345,(2013).

KIM, H. J. S.; LEE, B.; PARK, K. A.; HONG, I. K. Characterization of extraction and separation of rice bran oil rich in EFA using SFE process. *Separation and Purification Technology*, v. 15, p. 1-8, 1999.

KUR, M. S., Hron, R. J. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Cottonseed with Cosolvents. *J. Am. Oil Chem. Soc., U.S.A.*, 71 (12):1353-1356, 1994.

Kusdiana, D.; Saka, S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol, *Fuel*. 80, 693–698, (2001).

L. ZABOT, G.; N. MORAES, M.; ANGELA A. MEIRELES, M. 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.

LAI, O. M. et al. *Moringa oleifera*, Potentially a New Source of Oleic Acid-type Oil for Malaysia. In *Investing in Innovation 2003*, v. 3, p. 137–140, 2003.

LALAS, S.; TSAKNIS, J. Characterization of *Moringa oleifera* Seed Oil Variety “Periyakulam 1”. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 15, n. 1, p. 65–77, 2002.

LAU, H. L. N. et al. Characterization and supercritical carbon dioxide extraction of palm oil (*Elaeis guineensis*). *Journal of Food Lipids*, v. 13, n. 2, p. 210–221, (2006).

LEAL, Patrícia Franco. Obtaining Vegetable Extracts with functional properties via supercritical technology: use of CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. 2005. 164 f. Dissertation (Master degree) - Course of Food Engineering, State University of Campinas, Campinas - Sp, 2005.

LEE, A.K.K.; BULLEY, N.R.; FATTORI, M.; MEISEN, A. Modelling of Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Canola Oilseed in Fixed Beds. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 63 (1986) 921-925.

Lee, G. J.; Wu, X.; Shannon, J. G.; Slepser, D. A.; Nguyen, H. T.; 2007. Soybean: in *Genome mapping and molecular breeding in plants, Volume 2; Oilseeds*; ed C. Kole; Springer-Verlag; Berlin Heidelberg

Lee, M.; Lee, D.; Cho, J.; Lee, J.; Kim, S.; Kim, S.W.; Park, C. Optimization of enzymatic biodiesel synthesis using RSM in high pressure carbon dioxide and its scale up, *Bioprocess and Biosystems Engineering*. 35, 105–113, (2012).

Leeke, G., Gaspar, F., Santos, R., Influence of water on the extraction of essential oils from a model herb using supercritical carbon dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41, 2033–2039 (2002).

LIK NANG LAU, H. et al. Selective extraction of palm carotene and vitamin E from fresh palm-pressed mesocarp fiber (*Elaeis guineensis*) using supercritical CO<sub>2</sub>. *Journal of Food Engineering*, v. 84, n. 2, p. 289–296, (2008).



List, G. R., Friedrich, J. P., & Pominski, J. (1984). Characterization and processing of cottonseed oil obtained by extraction with supercritical carbon dioxide. *Journal of American Oil Chemists Society*, 61, p. 1847–1849.

Liu, K.; 1997. *Soybeans: Chemistry, Technology and Utilization*. Aspen Publishers, Gaithersburg, MD; 532

Lord, J. M.; Roberts, L. M.; Robertus, J. D. Ricin: Structure, mode of action, and some current applications. *FASEB J*, v.8, p.201-208, (1994)

Louli, V., Folas, G., Voutsas, E. & Magoulas, K., Extraction of parsley seed oil by supercritical CO<sub>2</sub>. *The Journal of Supercritical Fluids*, 30, 163–174 (2004).

LU, T. et al. Extraction of borage seed oil by compressed CO<sub>2</sub>: Effect of extraction parameters and modelling. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 41, n. 1, p. 68–73, (2007).

MACHADO, G. C. ; CHAVES, J.B.P. ; ANTONIASSI, R. the fatty acids composition and physical and chemical characterization of hydrogenated coconut oils. *Ceres Journal*. 53 (308), 463, 2006.

Marentis, R.T. Steps to developing a commercial supercritical carbon dioxide processing plant. In: Charpentier BA, Sevenants. M. R. *Supercritical Fluid Extraction and Chromatography*, 2<sup>nd</sup>ed. 254p (1988).

Marongiu, B., Porcedda, S., Piras, A., Rosa, A., Deiana, M., Dessì, M.A., Antioxidant activity of supercritical extract of *Melissa officinalis* subsp. *officinalis* and *Melissa officinalis* subsp. *inodora*. *Phytotherapy Research*, 18, 789–792 (2004).

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

Menaker, A., Kravets, M., Koel, M., Orav, A., Identification and characterization of super-critical fluid extracts from herbs. *Comptes Rendus Chimie*, 7,629–633 (2004).

MENDES, M.f.; PESSOA, F.l.p.; ULLER, A.m.c.. An economic evaluation based on an experimental study of the vitamin E concentration present in deodorizer distillate of soybean oil using supercritical CO<sub>2</sub>. *Journal Of Supercritical Fluids*. v. 23, p. 257-265, (2002).

MESOMO, M. C. et al. Supercritical CO<sub>2</sub> extracts and essential oil of ginger (*Zingiber officinale* R.): Chemical composition and antibacterial activity. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 80, p. 44–49, 2013.

MEZZOMO, N.; MARTÍNEZ, J.; FERREIRA, S. R. S. Supercritical fluid extraction of peach (*Prunus persica*) almond oil: Kinetics, mathematical modeling and scale-up. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 51, n. 1, p. 10–16, (2009).

MINOZZO, M. et al. Modeling of the overall kinetic extraction from *maytenus aquifolia* using compressed CO<sub>2</sub>. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 29, n. 4, p. 835–843, (2012).

Molero, Gomez, A., Martinez de la Ossa, E., Quality of borage seed oil extracted by liquid and supercritical carbon dioxide. *Chemical Engineering Journal*, 88, 103–109 (2002).

MOURA, B. dos S. Alkaline transesterification of vegetable oils for biodiesel production: technical and economic evaluation. Dissertation (master's degree) - Federal Rural University of Rio de Janeiro, Post-Graduation Course in Chemical Engineering. Seropédica - RJ. 2010. 146 f. Mozajska, H. G.; Browski, L.; Namiesnik, J.; *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, v. 31, n. 3, p. 149-165 (2001).

Mustapa, A. N., Manan, Z. A., Azizi, M. C. Y., Norulaini, N. N. A., Omar, A. K. M., Effects of parameters on yield for sub-critical R134a extraction of palm oil. *Journal of Food Engineering*, 95, 606–616 (2009).

NASCIMENTO, A. D. P. do et al. Extraction of *Acrocomia intumescens* Drude oil with supercritical carbon dioxide: Process modeling and comparison with organic solvent extractions. *The Journal Of Supercritical Fluids*. v. 111, p.1-7, (2016).

NAVARRO-DÍAZ, H. J. et al. Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: Characterization and ester conversion by the supercritical method. *The Journal Of Supercritical Fluids*. v. 93, p.130-137, (2014).

NGUYEN, H. N. et al. Extraction of oil from *Moringa oleifera* kernels using supercritical carbon dioxide with ethanol for pretreatment: Optimization of the extraction process. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 50, n. 11-12, p. 1207–1213, 2011.

Nodari, R.O. & Guerra, M.P. Biodiversity: Biological, Geographical, Legal and Ethical Aspects. In *pharmacognosy: from the plant to drug*; Simões, C.M. ; Schenkel, E.P. ; Gosmann, G. ; Mello, J.C. ; Mentz, L.A. ; Petrovick, P.R. Eds. ; Ed. University - UFRGS: Porto Alegre, Brazil, 2001, p. 833.

Norulaini, N. N. A., Zaidul, I. S. M., Anuar, O., & Omar, A. K. M., Supercritical reduction of lauric acid in palm kernel oil (PKO) to produce cocoa butter equivalent (CBE). *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 37(2), 194–203 (2004a).

Norulaini, N. N. A., Zaidul, I. S., Anuar, O., Omar, A. K. M., Supercritical enhancement for separation of lauric acid and oleic acid in palm kernel oil (PKO). *Separation and Purification Technology*, 35(1), 55–60 (2004b).

Norulaini, N. N. A., Setianto, W. B., Zaidul, I. S. M., Nawi, A. H., Azizi, C. Y. M., Omar, O. K. M., Effects of supercritical carbon dioxide extraction parameters on virgin coconut oil yield and medium-chain triglyceride content. *Food Chemistry*, 116, 193–197 (2009).

Nunes, Sidemar Presotto. *PRODUCTION AND CONSUMPTION OF VEGETABLE OILS IN BRAZIL*. Brasil: Deser, n. 159, 2007.

O'Brien, R.D., 2000. Fats and oils: an overview, in *Introduction to Fats and Oils Technology*, 2nd ed., O'Brien, R.D., Farr, W.E., and Wan, P.J., Eds., AOCS Press, Champaign, IL; 1–6.

ÖZKAL, S. Response surface analysis and modeling of flaxseed oil yield in supercritical carbon dioxide. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, (2009).

ÖZKAL, S. G.; YENER, M. E. Supercritical carbon dioxide extraction of flaxseed oil: Effect of extraction parameters and mass transfer modeling. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 112, p. 76–80, (2016).

Papamichail, I.; Louli, V.; Magoulas, K. Supercritical fluid extraction of celery seed oil. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 18, p. 213-226 (2000).

PATTEE, H. E.; CAROLINA, N. Peanut Oil. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 2005.

PEREIRA, C. G.; MEIRELES, M. A. A. *Supercritical Fluid Extraction of Bioactive Compounds : Fundamentals , Applications and Economic Perspectives*. (2009).

Pereira, CG Obtaining dairy extracts from two siblings (*Tabernaemontana catharinensis* A.DC.), cider (*Aloysia triphylla* L'Hérit Britton) and mango (*Mangifera indica* L.) by supercritical extraction: a study of process parameters, characterization and activity Antioxidant of extracts.

Thesis, (PhD in Food Engineering), Faculty of Food Engineering, State University of Campinas, Campinas - SP, (2005).

Pörschmann, J.; Plugge, J.; Toth, R.; *Journal of Chromatography A*, v. 909, p. 95-109, (2001). Industrial potential of macaúba fruit, native palm of Cerrado. (2011). [Editorial]. *The crop*.

PRATEEPCHAIKUL, G.; ALLEN, M. L.; LEEVIJIT, T. Methyl Ester Production From High Free Fatty Acid Mixed Crude Palm Oil. *Songklanakarin Journal of Science Technology*, v. 29, n. 2007, p. 1551–1561, 2007.

PRONYC, C.; MAZZA, G. Design and scale-up of pressurized fluid extractor for food and bioproducts. *Journal of Food Engineering*, v.95, p.215-226, 2009.

Rahman, A. N. N., Al-Rawi, S. S., Ibrahim, A. H., Nama, M. M. B., Kadir, A. M. O., Supercritical carbon dioxide extraction of the residual oil from palm kernel cake. *Journal of Food Engineering*, 108, 166–170 (2012).

RAI, A.; MOHANTY, B.; BHARGAVA, R. Supercritical extraction of sunflower oil: A central composite design for extraction variables. *Food Chemistry*, v. 192, p. 647–659, (2016).

Rebolé, A., Rodríguez, M.L., Ortiz, L.T., Alzueta, C., Centeno, C., Treviño, C., 2002. Mucilage in linseed: effects on the intestinal viscosity and nutrient digestion in broiler chicks. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 82 (10), 1171– 1176.

Regueira, T., Carvalho, P. J. Oliveira, M. B., Lugo, L., Coutinho, J. A. P., Fernández, J., Experimental measurements and modeling of CO<sub>2</sub> solubility in sunflower, castor and rapeseed oils. *The Journal of Supercritical Fluids*, 82, 191– 199 (2013).

ETTORE, R.P .; MARTINS, H. Production of liquid fuels from vegetable oils: study of the native oilseeds of Minas Gerais Project of the Minas Gerais Technological Center Foundation - CETEC, Belo Horizonte, 1983.

REVERCHON, E.; ÓSSEO, L. SESTI. Comparison of Processes for the Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Oil from Soybean Seeds. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, U.S.A., 71 [9]:1007-1012, set. 1994.

RIBAS, M.C.; MANTOVANI, D.; AWADALLAK, J.A.; CANEVESI, R.L.; TAZINAFO, N.M.; FILHO, L.C.; PALÚ, F.; SILVA, E.A. Study of candeia oil extraction using pressurized fluid and purification by adsorption process. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 92, p.177-182, 2014.

RIZVI, S. S. H., BEMADO, A. L., ZOLLWEG, J. A., DANIELS, J. A. Supercritical Fluid Extraction: Operating principles and Food Applications. *Food Technol.*, U.S.A., 40 [7]:57-64, 1986.

Robbelen, G.; Downey, R. K.; Ashri, A. *Oil Crops of the World*; McGraw-Hill: New York, 1989; p. 553 .

Rubio-Rodríguez, N., De Diego, S.M., Beltrán, S., Jaime, I., Sanz, M.T. & Rovira, J., Supercritical fluid extraction of the omega-3 rich oil contained in hake (*Merluccius capensis*–*Merluccius paradoxus*) by-products: study of the influence of process parameters on the extraction yield and oil quality. *The Journal of Supercritical Fluids*, 47, 215–226 (2008).

RUTTARATTANAMONGKOL, K. et al. Pilot-scale supercritical carbon dioxide extraction, physico-chemical properties and profile characterization of *Moringa oleifera* seed oil in comparison with conventional extraction methods. *Industrial Crops and Products*, v. 58, p. 68–77, 2014.

Saka, S.; Kusdiana, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, *Fuel*. 80, 225–231, (2001).

Salgin, U., Doker, O., Çalimli, A., Extraction of sunflower oil with supercritical CO<sub>2</sub>: Experiments and modeling. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 38, n. 3, p. 326–331 (2006).

SHAHIDI, F.; ZHONG, Y. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. Lipid Oxidation: Measurement Methods, n. 3, p. 357–385, 2005.

SILVA, A. P. S. Physicochemical and toxicological characterization of babassu mesocarp powder (*Orbignya phalerata* Mart): subsidy for the development of products. Dissertation (Master's Degree in Pharmaceutical Science) - Federal University of Piauí, Teresina, PI, 2011.

SILVA, C., CASTILHOS, F., OLIVEIRA, J.V.; FILHO, L.C. Continuous Production of Soybean biodiesel with compressed ethanol in a microtube reactor, *Fluid Processing Technology*, 91, 1274-1281, (2010).

SILVA, A. F.; DE MELO, M. M. R.; SILVA, C. M. Supercritical solvent selection (CO<sub>2</sub> versus ethane) and optimization of operating conditions of the extraction of lycopene from tomato residues: Innovative analysis of extraction curves by a response surface methodology and cost of manufacturing hybrid approach. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 95, p. 618–627, (2014).

SODEIFIAN, G. et al. Extraction of oil from *Pistacia khinjuk* using supercritical carbon dioxide: Experimental and modeling. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 110, p. 265–274, (2016).



SOVILJ, M. N.; NIKOLOVSKI, B. G.; SPASOJEVIĆ, M. D. Critical review of supercritical fluid extraction of selected spice plant materials. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, v. 30, n. 2, p. 197–220, (2011).

SOUSA, E. M. B. D. Construction and use of a pressurized fluid extraction device, applied to natural products. 2001. 195f. Thesis (Doctorate in Chemical Engineering) - Technology Center, Department of Chemical Engineering, Post-Graduation Program in Chemical Engineering, Federal University of Rio Grande do Norte, Natal.

Stahl, E.; Schütz, E.; Mangold, H. K. Extraction of seed oils with liquid and supercritical carbon dioxide, *J. Agric. Food Chem.* v. 28, p.1153–1157, (1980).

Sun, M., Xu, L., Saldana, M.D.A., Temelli, F. Comparison of canola meals obtained with conventional methods and supercritical CO<sub>2</sub> with and without ethanol. *Journal American Oil Chemist's Society*. 85, 667–675. (2008).

Suffredini, I.B.; Sader, H.S.; Gonçalves, A.G.; Reis, A.O.; Gales, A.C.; Varella, A.D.;

Younes, R.N. Screening of antibacterial extracts from plants native to the Brazilian Amazon Rain Forest and Atlantic Forest, *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, v.37, p.379-384, 2004.

Szydłowska-Czerniak, A; Karlovits, G; Dianoczki, C; Recseg, K; Szlyk, E. Comparison of two analytical methods for assessing antioxidant capacity of rapeseed and olive oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.* v.85, p.141–149, (2008).

TEMELLI, F. Perspectives on supercritical fluid processing of fats and oils, *J. Supercrit. Fluids* (2008), doi: 10.1016/j.supflu.2008.10.014

TOPAL, U. et al. Extraction of lycopene from tomato skin with supercritical carbon dioxide: Effect of operating conditions and solubility analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 54, n. 15, p. 5604–5610, (2006).

TRENTINI, C. P .; SANTOS, K. A .; CARDOZO-FILHO, L .; SILVA, E. A .; SILVA, C. Extraction of the oil of macaúba paste (*Acrocomia aculeata*) using supercritical carbon dioxide. *Brazilian Congress of Chemical Engineering - COBEQ*. 1 - 8. (2014).

AB RAHMAN, N. N. et al. Supercritical carbon dioxide extraction of the residual oil from palm kernel cake. *Journal of Food Engineering*, v. 108, n. 1, p. 166–170, (2012).

ANGGRIANTO, K. et al. Application of Supercritical Fluid Extraction on Food Processing: Black-eyed Pea (*Vigna unguiculata*) and Peanut (*Arachis hypogaea*). *Procedia Chemistry*, v. 9, p. 265–272, 2014.

ALBIERO, D.; MACIEL, A. J. S.; GAMERO, C. A. Desenvolvimento e projeto de colhedora de babaçu (*Orbignya phalerata* Mart.) para agricultura familiar nas regiões de matas de transição da Amazônia. *Acta amazonica*, v. 41, n.1, p. 57 – 68, 2011.



ANGGRIANTO, K. et al. Application of Supercritical Fluid Extraction on Food Processing: Black-eyed Pea (*Vigna Unguiculata*) and Peanut (*Arachis Hypogaea*). *Procedia Chemistry*, v. 9, p. 265–272, (2014).

ARAUJO, J. M. de A.; NICOLINO, A. P. N.; BLATT, C. Utilização de Dióxido de Carbono Supercrítico na Concentração de Tocoferóis de Destilado Desodorizado do Óleo de Soja. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 35, n. 1, p.201-205, 2000.

Barthet, V.J., Daun, J.K. An evaluation of supercritical fluid extraction as an analytical tool to determine fat in canola, flax, solin, and mustard. *The Journal of Supercritical Fluids* 79, 245–251. (2002).

Bhattacharjee, P., Singhal, R. S., Tiwari, S. R., Supercritical carbon dioxide extraction of cottonseed oil. *Journal of Food Engineering*, 79, 892–898 (2007).

Boutin, O., Badens, E. Extraction from oleaginous seeds using supercritical CO<sub>2</sub>: experimental design and products quality. *Journal of Food Engineering*. 92, 396 – 402, (2009).

Boutin, O., Nadaï, A. De., Perez, A. G., Ferrasse, J., Beltran, M., Badens, E., Experimental and modelling of supercritical oil extraction from rapeseeds and sunflower seeds. *Chemical Engineering Research and Design*, 89, 2477–2484 (2011).

Bozan, B.; Temelli, F. Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of Flaxseed. *Journal of the American Oil Chemists' Society* v. 79, p. 231–235 (2002).

BRAVI, M.; BUBBICO, MANNA, R.; VERDONE, F. N. Process optimisation in sunflower oil extraction by supercritical CO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Science*. v.57, p. 2753-2764, 2002

Bruce E. Richter, Brian A. Jones, John L. Ezzell, and Nathan L. Porter, Nebojsa Avdalovic and Chris Pohl; *Anal. Chem.* v. 68, p. 1033-1039, (1996).

BRUNETTI, L. Deacidification of Olive Oils by Supercritical Carbon Dioxide. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, U.S.A.,66 [2]:209-217, fev. 1989.

Bunyakiat, K.; Makmee, S.; Sawangkeaw, R.; Ngamprasertsith, S. Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol, *Energy Fuel*. 20, 812 – 817, (2006).

CASAS, L. et al. Effect of the pre-treatment of the samples on the natural substances extraction from *Helianthus annuus* L. using supercritical carbon dioxide. Section Title: Food and Feed Chemistry, v. 67, n. 1, p. 175–181, (2005).

CASAS, L. et al. Effect of the addition of cosolvent on the supercritical fluid extraction of bioactive compounds from *Helianthus annuus* L. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 41, n. 1, p. 43–49, (2007).

CERT, A.; MOREDA, W.; PÉREZ-CAMINO, M. C. Chromatographic analysis of minor constituents in vegetable Oils. *Journal Chromatography A.*, v. 881, p.313-148, 2000.

Chen, Y.T & Ling, Y.C. An overview of supercritical fluid extraction in Chinese Herbal Medicine: from preparation to analysis, *Journal of Food and Drug Analysis*, v.8, p.235-247, 2000.

CORSO, Marinês Paula. ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE SEMENTES DE GERGELIM (*Sesamun indicum* L.) EMPREGANDO OS SOLVENTES DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO E N-PROPANO PRESSURIZADO. 2008. 93 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Unioeste, Toledo - Pr, 2008.

CORSO, M.P., FAGUNDES-KLEIN, M.R., Silva, E.A., Cardozo-Filho, L., Santos, J.N., Freitas, L.S., Dariva, C. Extraction of sesame seed (*Sesamun indicum* L.) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*. 52, 56–61, (2010).

COSTA, João Fernando Alves. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA NATUREZA DA MATRIZ SÓLIDA SOBRE A EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE ÓLEOS VEGETAIS. 2013. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, 2013.

CRESTANA, S. Matérias-primas para produção biodiesel: priorizando alternativas. in: combustíveis alternativos, visão, expectativas e soluções. São Paulo, p. 130-142. (2005).

Cvjetko, M., Joki, S., Lepojevi, Z., Vidovi, S., Mari, B., Redovnikovi, I. R., Optimization of the Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of Oil from Rapeseed Using Response Surface Methodology. *Food Technology and Biotechnology*, 50, 208–215 (2012).

Danlami, J. M., Zaini, M. A. A. Arsad, A., Yunus, M. A. C., Solubility assessment of castor (*Ricinus communis* L) oil insupercritical CO<sub>2</sub>at different temperatures and pressures underdynamic conditions. *Industrial Crops and Products*, 76, 34–40 (2015a).

Danlami, J. M., Zaini, M. A. A. Arsad, A., Yunus, M. A. C., A parametric investigation of castor oil (*Ricinus communis* L) extraction using supercritical carbon dioxide via response surface optimization. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 53, 32–39 (2015b).

Dauksas, E., Venskutonis, P.R., Sivik, B., Supercritical fluid extraction of borage (*Borago officinalis* L.) seeds with pure CO<sub>2</sub> and its mixture with caprylic acid methyl ester. *The Journal of Supercritical Fluids*, 22, 211–219 (2002).

DA PORTO, C.; DECORTI, D.; NATOLINO, A. Water and ethanol as co-solvent in supercritical fluid extraction of proanthocyanidins from grape marc: A comparison and a proposal. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 87, p. 1–8, (2014).

DA SILVA, A. J. Extrativismo do coco babaçu (*Orbignya phalerata*, Mart.) no município de Miguel Alves – PI: Caminhos para o desenvolvimento local sustentável. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – Universidade federal do Piauí, Teresina, PI, 2011.

DAL PRÁ, V. et al. Extraction of bioactive compounds from palm (*Elaeis guineensis*) pressed fiber using different compressed fluids. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 112, p. 51–56, (2016).



Del Valle, J.M. & Aguilera, J.M. Review: High pressure CO<sub>2</sub> extraction. Fundamentals and applications in the food industry, *Food Science and Technology International*, v.5, p.1-24, 1999.

FERREIRA, 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).

FIORI, L. Supercritical extraction of sunflower seed oil: Experimental data and model validation. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 50, n. 3, p. 218–224, (2009).

Freitas, L.S., Oliveira, J.V., Dariva, C., Jacques, R.A., Caramao, E.B. Extraction of grape seed oil using compressed carbon dioxide and propane: extraction yields and characterization of free glycerol compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56, 2558–2564, 2008.

FRANÇA, L. F.; MEIRELES, M. A. A. EXTRACTION OF OIL FROM PRESSED PALM OIL (*Elaeis guineensis*) FIBERS USING SUPERCRITICAL CO<sub>2</sub>. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 17, n. 4, p. 384–388, 1997.

GASPAR, F. et al. Modelling the extraction of essential oils with compressed carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 25, n. 3, p. 247–260, (2003).

GALVÃO, E. L.; SILVA, D. C. F.; SILVA, J. O.; MOREIRA, A. V. B., SOUSA, E. M. B. D. Avaliação do potencial antioxidante e extração subcrítica do óleo de linhaça. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 28, n.3, p. 551-557, (2008)

Gomes, P.B., Mata, V.G. & Rodrigues, A.E., Production of rose geranium oil using supercritical fluid extraction. *The Journal of Supercritical Fluids*, 41, 50–60 (2007).

GOODRUM, J. W.; KILGO, M. B. Peanut oil extraction using compressed CO<sub>2</sub>. *Energy in Agriculture*, v. 6, n. 3, p. 265–271, 1987.

Grosso, C., Ferraro, V., Figueiredo, A.C., Barroso, J.G., Coelho, J.A.& Palavra, A.M., Supercritical carbon dioxide extraction of volatile oil from Italian coriander seeds. *Food Chemistry*, 111, 197-203 (2008).

Güçlü-üstündag, O; Temelli, F. Correlating the solubility behavior of minor lipid components in supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 31, n. 3, p.235-253, (2004).

Hamdan, S., Daood, H.G., Toth-Markus, M., Illes, V. Extraction of cardamom oil by supercritical carbon dioxide and sub-critical propane. *The Journal of Supercritical Fluids*. 44, 25–30, (2008).

Hegel, P.E., Zabaloy, M.S., Mabe, G.D.B., Pereda, S., Brignole, E.A. Phase equilibrium engineering of the extraction of oils from seeds using carbon dioxide + propane solvent mixtures. *The Journal of Supercritical Fluids* 42, 318–324, (2007).

HERRERO, M. et al. Compressed fluids for the extraction of bioactive compounds. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, v. 43, p. 67–83, (2013).

HONARVAR, B. et al. Mathematical modeling of supercritical fluid extraction of oil from canola and sesame seeds. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 30, n. 1, p. 159–166, 2013.



HIANE, P. A.; FILHO, M. M. R.; RAMOS, M. I. L.; MACEDO, M. L. R. Bocaiuva, *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Iodd, Pulp na Kernel oils: characterization and fatty acid composition. Brazil. *Journal of Food Technol.* v. 8, 2005

HONARVAR, B. et al. Mathematical modeling of supercritical fluid extraction of oil from canola and sesame seeds. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 30, n. 1, p. 159–166, (2013).

Huie, C.W. A review of modern sample-preparation techniques for the extraction and analysis of medicinal plants, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v.373, p.23-30, 2002.

HUNG, T. V., Unger, M. A. Applications of supercritical fluid extraction in Japanese food industry. *Food Australia, Australia*, 40 (5):235-238, 1994.

Illes, V., Daood, H.G., Perneckzi, L.S., Szokonya, L., Then, M. Extraction of coriander seed oil by CO<sub>2</sub> and propane at super- and subcritical conditions. *The Journal of Supercritical Fluids*. 17, 177–186, (2000).

ILLÉS, V.; SZALAI, O.; THEN, M.; DAOOD, H.; PERNECZKI, S. Extraction of hiprose fruit by supercritical CO<sub>2</sub> and propane. *Journal of Supercritical Fluids*, v.10, p. 209-218, 1997.

ILLÉS, V.; DAOOD, H. G.; PERNECZKI, S.; SZOKONYA, L.; Then, M. Extraction of coriander seed oil by CO<sub>2</sub> and propane at super and subcritical conditions. *Journal of Supercritical Fluids*, v.17, p. 177-186, 2000.

JESUS, A. A. et al. Extraction of palm oil using propane, ethanol and its mixtures as compressed solvent. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 81, p. 245–253, (2013).

Jenab, E., Rezaei, K., Emam-Djomeh, Z. Canola oil extracted by supercritical carbon dioxide and a commercial organic solvent. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 108, 488–492, (2006).

Jokic, S., Zekovic, Z., Vidovic, S., Sudar. R., Nemet, I., Bilic, M., Velic, D., Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of soybean oil: process optimisation and triacylglycerol composition. *Journal of Food Science and Technology*, 45, 1939–1946 (2010).

JOKIĆ, S. et al. Chemometric analysis of tocopherols content in soybean oil obtained by supercritical CO<sub>2</sub>. *The Journal Of Supercritical Fluids*. v. 72, p.305-311, (2012).

JOKIĆ, S et al. Effects of supercritical CO<sub>2</sub> extraction parameters on soybean oil yield. *Food And Bioproducts Processing*. v. 90, n. 4, p.693 – 699, (2012).

Khattab, R. Y.; Zeitoun, M. A. Quality evaluation of flaxseed oil obtained by different extraction techniques. *Food Science and Technology*, v. 53, p. 338-345,(2013).

KIM, H. J. S.; LEE, B.; PARK, K. A.; HONG, I. K. Characterization of extraction and separation of rice bran oil rich in EFA using SFE process. *Separation and Purification Technology*, v. 15, p. 1-8, 1999.

KUR, M. S., Hron, R. J. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Cottonseed with Cosolvents. *J. Am. Oil Chem. Soc., U.S.A.*, 71 (12):1353-1356, 1994.



Kusdiana, D.; Saka, S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol, *Fuel*. 80, 693–698, (2001).

L. ZABOT, G.; N. MORAES, M.; ANGELA A. MEIRELES, M. 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.

LAI, O. M. et al. *Moringa oleifera*, Potentially a New Source of Oleic Acid-type Oil for Malaysia. In *Investing in Innovation 2003*, v. 3, p. 137–140, 2003.

LALAS, S.; TSAKNIS, J. Characterization of *Moringa oleifera* Seed Oil Variety “Periyakulam 1”. *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 15, n. 1, p. 65–77, 2002.

LAU, H. L. N. et al. Characterization and supercritical carbon dioxide extraction of palm oil (*Elaeis guineensis*). *Journal of Food Lipids*, v. 13, n. 2, p. 210–221, (2006).

LEAL, Patrícia Franco. Obtenção de Extratos Vegetais com propriedades funcionais via tecnologia supercrítica: uso de CO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. 2005. 164 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - Sp, 2005.

LEE, A.K.K.; BULLEY, N.R.; FATTORI, M.; MEISEN, A. Modelling of Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Canola Oilseed in Fixed Beds. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 63 (1986) 921-925.

Lee, G. J.; Wu, X.; Shannon, J. G.; Sleper, D. A.; Nguyen, H. T.; 2007. Soybean: in *Genome mapping and molecular breeding in plants, Volume 2; Oilseeds*; ed C. Kole; Springer-Verlag; Berlin Heidenberg.

Lee, M.; Lee, D.; Cho, J.; Lee, J.; Kim, S.; Kim, S.W.; Park, C. Optimization of enzymatic biodiesel synthesis using RSM in high pressure carbon dioxide and its scale up, *Bioprocess and Biosystems Engineering*. 35, 105–113, (2012).

Leeke, G., Gaspar, F., Santos, R., Influence of water on the extraction of essential oils from a model herb using supercritical carbon dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41, 2033–2039 (2002).

LIK NANG LAU, H. et al. Selective extraction of palm carotene and vitamin E from fresh palm-pressed mesocarp fiber (*Elaeis guineensis*) using supercritical CO<sub>2</sub>. *Journal of Food Engineering*, v. 84, n. 2, p. 289–296, (2008).

List, G. R., Friedrich, J. P., & Pominski, J. (1984). Characterization and processing of cottonseed oil obtained by extraction with supercritical carbon dioxide. *Journal of American Oil Chemists Society*, 61, p. 1847–1849.

Liu, K.; 1997. *Soybeans: Chemistry, Technology and Utilization*. Aspen Publishers, Gaithersburg, MD; 532

Lord, J. M.; Roberts, L. M.; Robertus, J. D. Ricin: Structure, mode of action, and some current applications. *FASEB J*, v.8, p.201-208, (1994)



Louli, V., Folas, G., Voutsas, E. & Magoulas, K., Extraction of parsley seed oil by supercritical CO<sub>2</sub>. *The Journal of Supercritical Fluids*, 30, 163–174 (2004).

LU, T. et al. Extraction of borage seed oil by compressed CO<sub>2</sub>: Effect of extraction parameters and modelling. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 41, n. 1, p. 68–73, (2007).

MACHADO, G. C.; CHAVES, J.B.P.; ANTONIASSI, R. Composição em ácidos graxos e caracterização física e química de óleos hidrogenados de coco babaçu. *Revista Ceres*. 53(308), 463, 2006.

Marentis, R.T. Steps to developing a commercial supercritical carbon dioxide processing plant. In: Charpentier BA, Sevenants. M. R. *Supercritical Fluid Extraction and Chromatography*, 2<sup>a</sup>ed. 254p (1988).

Marongiu, B., Porcedda, S., Piras, A., Rosa, A., Deiana, M., Dessì, M.A., Antioxidant activity of supercritical extract of *Melissa officinalis* subsp. *officinalis* and *Melissa officinalis* subsp. *inodora*. *Phytotherapy Research*, 18, 789–792 (2004).

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

Menaker, A., Kravets, M., Koel, M., Orav, A., Identification and characterization of super-critical fluid extracts from herbs. *Comptes Rendus Chimie*, 7,629–633 (2004).

MENDES, M.f.; PESSOA, F.l.p.; ULLER, A.m.c.. An economic evaluation based on an experimental study of the vitamin E concentration present in deodorizer distillate of soybean oil using supercritical CO<sub>2</sub>. *Journal Of Supercritical Fluids*. v. 23, p. 257-265, (2002).

MESOMO, M. C. et al. Supercritical CO<sub>2</sub> extracts and essential oil of ginger (*Zingiber officinale* R.): Chemical composition and antibacterial activity. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 80, p. 44–49, 2013.

MEZZOMO, N.; MARTÍNEZ, J.; FERREIRA, S. R. S. Supercritical fluid extraction of peach (*Prunus persica*) almond oil: Kinetics, mathematical modeling and scale-up. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 51, n. 1, p. 10–16, (2009).

MINOZZO, M. et al. Modeling of the overall kinetic extraction from maytenus aquifolia using compressed CO<sub>2</sub>. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 29, n. 4, p. 835–843, (2012).

Molero, Gomez, A., Martinez de la Ossa, E., Quality of borage seed oil extracted by liquid and supercritical carbon dioxide. *Chemical Engineering Journal*, 88, 103–109 (2002).

MOURA, B. dos S. Transesterificação alcalina de óleos vegetais para produção de biodiesel: avaliação técnica e econômica. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química. Seropédica – RJ. 2010. 146 f.

Mozajska, H. G.; Browski. L.; Namiesnik, J.; *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, v. 31, n. 3, p. 149-165 (2001).



Mustapa, A. N., Manan, Z. A., Azizi, M. C. Y., Norulaini, N. N. A., Omar, A. K. M., Effects of parameters on yield for sub-critical R134a extraction of palm oil. *Journal of Food Engineering*, 95, 606–616 (2009).

NASCIMENTO, A. D. P. do et al. Extraction of *Acrocomia intumescens* Drude oil with supercritical carbon dioxide: Process modeling and comparison with organic solvent extractions. *The Journal Of Supercritical Fluids*. v. 111, p.1-7, (2016).

NAVARRO-DÍAZ, H. J. et al. Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: Characterization and ester conversion by the supercritical method. *The Journal Of Supercritical Fluids*. v. 93, p.130-137, (2014).

NGUYEN, H. N. et al. Extraction of oil from *Moringa oleifera* kernels using supercritical carbon dioxide with ethanol for pretreatment: Optimization of the extraction process. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 50, n. 11-12, p. 1207–1213, 2011.

Nodari, R.O. & Guerra, M.P. Biodiversidade: Aspectos Biológicos, Geográficos, Legais e Éticos. In *Farmacognosia: da planta ao medicamento*; Simões, C.M.; Schenkel, E.P.; Gosmann, G.; Mello, J.C.; Mentz, L.A.; Petrovick, P.R. Eds.; Ed. Universidade - UFRGS: Porto Alegre, Brasil, 2001, p. 833.

Norulaini, N. N. A., Zaidul, I. S. M., Anuar, O., & Omar, A. K. M., Supercritical reduction of lauric acid in palm kernel oil (PKO) to produce cocoa butter equivalent (CBE). *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 37(2), 194–203 (2004a).

Norulaini, N. N. A., Zaidul, I. S., Anuar, O., Omar, A. K. M., Supercritical enhancement for separation of lauric acid and oleic acid in palm kernel oil (PKO). *Separation and Purification Technology*, 35(1), 55–60 (2004b).

Norulaini, N. N. A., Setianto, W. B., Zaidul, I. S. M., Nawi, A. H., Azizi, C. Y. M., Omar, O. K. M., Effects of supercritical carbon dioxide extraction parameters on virgin coconut oil yield and medium-chain triglyceride content. *Food Chemistry*, 116, 193–197 (2009).

Nunes, Sidemar Presotto. *PRODUÇÃO E CONSUMO DE ÓLEOS VEGETAIS NO BRASIL*. Brasil: Deser, n. 159, 2007.

O'Brien, R.D., 2000. Fats and oils: an overview, in *Introduction to Fats and Oils Technology*, 2nd ed., O'Brien, R.D., Farr, W.E., and Wan, P.J., Eds., AOCS Press, Champaign, IL; 1–6.

ÖZKAL, S. Response surface analysis and modeling of flaxseed oil yield in supercritical carbon dioxide. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, (2009).

ÖZKAL, S. G.; YENER, M. E. Supercritical carbon dioxide extraction of flaxseed oil: Effect of extraction parameters and mass transfer modeling. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 112, p. 76–80, (2016).

Papamichail, I.; Louli, V.; Magoulas, K. Supercritical fluid extraction of celery seed oil. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 18, p. 213-226 (2000).

PATTEE, H. E.; CAROLINA, N. *Peanut Oil*. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 2005.



PEREIRA, C. G.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical Fluid Extraction of Bioactive Compounds : Fundamentals , Applications and Economic Perspectives. (2009).

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

Pörschmann, J.; Plugge, J.; Toth, R.; *Journal of Chromatography A*, v. 909, p. 95-109, (2001).  
Potencialidades industriais do fruto da macaúba, palmeira nativa do Cerrado. (2011). [Editorial].  
A lavoura.

PRATEEPCHAIKUL, G.; ALLEN, M. L.; LEEVIJIT, T. Methyl Ester Production From High Free Fatty Acid Mixed Crude Palm Oil. *Songklanakarín Journal of Science Technology*, v. 29, n. 2007, p. 1551–1561, 2007.

PRONYC, C.; MAZZA, G. Design and scale-up of pressurized fluid extractor for food and bioproducts. *Journal of Food Engineering*, v.95, p.215-226, 2009.

Rahman, A. N. N., Al-Rawi, S. S., Ibrahim, A. H., Nama, M. M. B., Kadir, A. M. O., Supercritical carbon dioxide extraction of the residual oil from palm kernel cake. *Journal of Food Engineering*, 108, 166–170 (2012).

RAI, A.; MOHANTY, B.; BHARGAVA, R. Supercritical extraction of sunflower oil: A central composite design for extraction variables. *Food Chemistry*, v. 192, p. 647–659, (2016).

Rebolé, A., Rodríguez, M.L., Ortiz, L.T., Alzueta, C., Centeno, C., Treviño, C., 2002. Mucilage in linseed: effects on the intestinal viscosity and nutrient digestion in broiler chicks. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 82 (10), 1171– 1176.

Regueira, T., Carvalho, P. J. Oliveira, M. B., Lugo, L., Coutinho, J. A. P., Fernández, J., Experimental measurements and modeling of CO<sub>2</sub> solubility in sunflower, castor and rapeseed oils. *The Journal of Supercritical Fluids*, 82, 191– 199 (2013).

RETTORE, R.P.; MARTINS, H. Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais: estudo das oleaginosas nativas de Minas Gerai Projeto da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC, Belo Horizonte, 1983.

REVERCHON, E.; ÓSSEO, L. SESTI. Comparison of Processes for the Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Oil from Soybean Seeds. *J. Am. Oil Chem. Soc.* , U.S.A., 71 [9]:1007-1012, set. 1994.

RIBAS, M.C.; MANTOVANI, D.; AWADALLAK, J.A.; CANEVESI, R.L.; TAZINAFO, N.M.; FILHO, L.C.; PALÚ, F.; SILVA, E.A. Study of candeia oil extraction using pressurized fluid and purification by adsorption process. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 92, p.177-182, 2014.

RIZVI, S. S. H., BEMADO, A. L., ZOLLWEG, J. A., DANIELS, J. A. Supercritical Fluid Extraction: Operating principles and Food Applications. *Food Technol.*, U.S.A., 40 [7]:57-64, 1986.

Robbelen, G.; Downey, R. K.; Ashri, A. *Oil Crops of the World*; McGraw-Hill: New York, 1989; p. 553 .

Rubio-Rodríguez, N., De Diego, S.M., Beltrán, S., Jaime, I., Sanz, M.T. & Rovira, J., Supercritical fluid extraction of the omega-3 rich oil contained in hake (*Merluccius capensis*–*Merluccius paradoxus*) by-products: study of the influence of process parameters on the extraction yield and oil quality. *The Journal of Supercritical Fluids*, 47, 215–226 (2008).

RUTTARATTANAMONGKOL, K. et al. Pilot-scale supercritical carbon dioxide extraction, physico-chemical properties and profile characterization of *Moringa oleifera* seed oil in comparison with conventional extraction methods. *Industrial Crops and Products*, v. 58, p. 68–77, 2014.

Saka, S.; Kusdiana, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, *Fuel*, 80, 225–231, (2001).

Salgin, U., Doker, O., Çalimli, A., Extraction of sunflower oil with supercritical CO<sub>2</sub>: Experiments and modeling. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 38, n. 3, p. 326–331 (2006).

SHAHIDI, F.; ZHONG, Y. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products. Lipid Oxidation: Measurement Methods*, n. 3, p. 357–385, 2005.

SILVA, A. P. S. Caracterização físicoquímica e toxicológica do pó de mesocarpo do babaçu (*Orbignya phalerata* Mart): subsídio para o desenvolvimento de produtos. Dissertação (Mestrado em Ciência Farmacêutica) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, PI, 2011.

SILVA, C., CASTILHOS, F., OLIVEIRA, J.V.; FILHO, L.C. Continuous Production of Soybean biodiesel with compressed ethanol in a microtube reactor, *Fluid Processing Technology*, 91, 1274-1281, (2010).

SILVA, A. F.; DE MELO, M. M. R.; SILVA, C. M. Supercritical solvent selection (CO<sub>2</sub> versus ethane) and optimization of operating conditions of the extraction of lycopene from tomato residues: Innovative analysis of extraction curves by a response surface methodology and cost of manufacturing hybrid approach. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 95, p. 618–627, (2014).

SODEIFIAN, G. et al. Extraction of oil from *Pistacia khinjuk* using supercritical carbon dioxide: Experimental and modeling. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 110, p. 265–274, (2016).

SOVILJ, M. N.; NIKOLOVSKI, B. G.; SPASOJEVIĆ, M. D. Critical review of supercritical fluid extraction of selected spice plant materials. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, v. 30, n. 2, p. 197–220, (2011).

SOUSA, E. M. B. D. Construção e utilização de um dispositivo de extração com fluido pressurizado, aplicado a produtos naturais. 2001. 195f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

Stahl, E.; Schütz, E.; Mangold, H. K. Extraction of seed oils with liquid and supercritical carbon dioxide, *J. Agric. Food Chem.* v. 28, p.1153–1157, (1980).



Sun, M., Xu, L., Saldana, M.D.A., Temelli, F. Comparison of canola meals obtained with conventional methods and supercritical CO<sub>2</sub> with and without ethanol. *Journal American Oil Chemist's Society*. 85, 667–675. (2008).

Suffredini, I.B.; Sader, H.S.; Gonçalves, A.G.; Reis, A.O.; Gales, A.C.; Varella, A.D.;

Younes, R.N. Screening of antibacterial extracts from plants native to the Brazilian Amazon Rain Forest and Atlantic Forest, *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, v.37, p.379-384, 2004.

Szyd\_owska-Czerniak, A; Karlovits,G; Dianoczki, C; Recseg,K; Szlyk, E. Comparison of two analytical methods for assessing antioxidant capacity of rapeseed and olive oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.* v.85, p.141–149, (2008).

TEMELLI, F. Perspectives on supercritical fluid processing of fats and oils, *J. Supercrit. Fluids* (2008), doi: 10.1016/j.supflu.2008.10.014

TOPAL, U. et al. Extraction of lycopene from tomato skin with supercritical carbon dioxide: Effect of operating conditions and solubility analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 54, n. 15, p. 5604–5610, (2006).

TRENTINI, C. P.; SANTOS, K. A.; CARDOZO-FILHO, L.; SILVA, E. A.; SILVA, C. Extração do óleo da amêndoa da macaúba (*Acrocomia aculeata*) utilizando dióxido de carbono supercrítico. *Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ*. 1 – 8. (2014)

Turner, C., Whitehand, L. C., N. T., McKeon, T., Optimization of a Supercritical Fluid Extraction/Reaction Methodology for the Analysis of Castor Oil Using Experimental Design. *Journal of agricultural and food chemistry*, 52, 26-32 (2004).

Wang, H., Suo, Y., Wang, X., Li, Y., You, J. & Zhao, X., Extraction of *Nitraria tangutorum* seed oil by supercritical carbon dioxide and determination of free fatty acids by HPLC/APCI/MS with fluorescence detection. *Separation and Purification Technology*, 56, 371–377 (2007).

WILLIAMS, D. F. Extraction of triglycerides and phospholipids from canola with supercritical carbon dioxide and ethanol. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, U.S.A., 36 (11): 1769-1788, 1981.

ZABOT, L. G.; MORAES, N. M.; MEIRELES, A. A. M. 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).

Zaidul, I. S. M. (2003). Supercritical carbon dioxide as a process fractionation technology of palm kernel oil for cocoa butter quality fats. Doctoral thesis, Universiti Sains Malaysia, Penang, Malaysia.

Zaidul, I. S. M., Norulaini, N. N. A., Omar, A. K. M., & Smith, R. L. Jr., Supercritical carbon dioxide (SC-CO<sub>2</sub>) extraction and fractionation of palm kernel oil from palm kernel as cocoa butter replacers blend. *Journal of Food Engineering*, 73(3), 210–216 (2006).



Zaidul, I. S. M., Norulaini, N. N. A., Omar, A. K. M., & Smith, R. L. Jr., Supercritical carbon dioxide (SC-CO<sub>2</sub>) extraction of palm kernel oil from palm kernel. *Journal of food engineering*, 79, 1007–1014 (2007).

ZHAO, S.; ZHANG, D. A parametric study of supercritical carbon dioxide extraction of oil from *Moringa oleifera* seeds using a response surface methodology. *Separation and Purification Technology*, v. 113, p. 9–17, 2013.

Zuknik, M. H., Norulaini, N. N. A., Dalila, W. S. W. N., Ali, N. R., Omar, A. K. M., Solubility of virgin coconut oil in supercritical carbon dioxide. *Journal of Food Engineering*, 168, 240–244 (2016).

YAMAGUCHI, K. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Oils from Antarctic Krill. *J. Agric. Food Chem.*, U.S.A., 34 [5]:904-907, 1986.