

# FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

**Aldo Adolar Maul**  
Universidade de São Paulo  
Faculdade de Ciências Farmacêuticas  
Depto. Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica  
[aldomaul@usp.br](mailto:aldomaul@usp.br)

## Situação atual e futuro da extração supercrítica

**N**os últimos vinte anos, a extração por fluido supercrítico (SFE) e a cromatografia supercrítica (SFC) conquistaram um lugar de destaque tanto na química analítica quanto nos processos industriais. A extração por fluido supercrítico é geralmente mais rápida que a extração líquida e quando usa o bióxido de carbono como solvente, muito mais ecológica. De fato, boa parte da ênfase dada à SFE vem da necessidade de substituir solventes orgânicos devido a pressões internacionais dos ambientalistas e também devido à tendência de um rápido aumento dos custos industriais. Em consequência, a SFE tornou-se uma alternativa importante na extração de materiais de plantas em escala industrial.

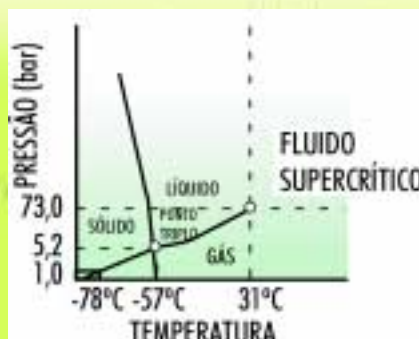
Acima de uma certa temperatura e pressão, os gases passam para um estado intermediário entre o líquido e o gasoso: tornam-se “supercríticos”, podendo então agir como solventes. O bióxido de carbono em estado supercrítico pode dissolver ou incorporar a maioria das moléculas orgânicas. Já utilizado pela indústria agro-alimentar, está conquistando as indústrias farmacêutica e cosmética.

O presente trabalho tem como objetivo apresentar o atual estágio de utilização, as vantagens e desvantagens, os princípios e as perspectivas futuras de aplicação da tecnologia de extração por fluidos supercríticos, principalmente utilizando-se o bióxido de carbono supercrítico ( $\text{CO}_2$ ), de uma maneira ampla, na obtenção de insumos farmacêuticos, fitoterápicos e alimentícios.

### INTRODUÇÃO:

As técnicas para a extração de componentes ativos de substratos naturais evoluíram consideravelmente nos últimos anos. Os primeiros processos de extração foram de digestão de flores e condimentos em óleos e gorduras e de ervas e partes de plantas em água e vinho. Óleos essenciais e fixos foram obtidos por expressão a frio. Isso foi seguido pela técnica de extração chamada de “enfleurage”, que consiste na absorção de substâncias voláteis de flores e plantas sobre gorduras (6).

Mais tarde, no caso de produtos voláteis, predominou a destilação direta e a destilação por arraste de vapor d'água. Nos últimos anos, o processo de extração de matérias-primas por diversos solventes, como, por exemplo, o hexano, o benzeno, os álcoois metílico, etílico e propílico, a acetona, o pentano e diversos solventes clorados, passaram a ser muito usados. Após a extração, o solvente é removido por evaporação ou destilação a pressão reduzida, deixando um extrato denso e resinoso.



**Figura 1:** Diagrama de fases do bióxido de carbono

Cada um desses processos pode produzir ingredientes de aromas e odores de muita qualidade, entretanto, a temperatura elevada (da destilação) e o uso de solventes orgânicos, podem fazê-los divergir da qualidade original.

Há dois problemas associados com as elevadas temperaturas (6, 10): Primeiro, os danos causados aos componentes, altamente sensíveis, de aromas, fragrâncias e

princípios ativos farmacêuticos; segundo, a perda de componentes altamente voláteis, de baixo peso molecular, que não podem mais ser recuperados e reincorporados aos extratos.

O problema com os solventes é o fato de ser praticamente impossível remover todo o solvente residual sem um grande dispêndio de energia e custos; além disso, o solvente pode provocar alterações químicas nas moléculas e provocar efeitos tóxicos nos consumidores. Portanto, na maioria das situações, tanto para fins sensoriais quanto para fins farmacológicos, o solvente residual pode ser indesejável num produto farmacêutico, no aromático e nas fragrâncias, devido à sua toxicidade, à sua capacidade reagente ou mesmo pela interferência no sabor e no aroma do extrato obtido.

A extração com fluidos supercríticos, em escala industrial, teve seu início na Alemanha, no final dos anos 70, com o processo da remoção da cafeína do café (1, 2, 11). Os processos de extração supercrítica se destacam no ciclo evolutivo, enfatizando-se as seguintes características atuais, como muito importantes: a utilização de uma tecnologia limpa, que não deixa resíduos, o trabalho com solventes não tóxicos, a não alteração das propriedades das matérias-primas e a extração de produtos de alta qualidade.

A extração de matérias-primas naturais com bióxido de carbono supercrítico, efetivamente, resolve questões associadas com as altas temperaturas e com o uso de solventes orgânicos (13). As temperaturas empregadas são bastante baixas nesse processo e o único solvente usado, o gás carbônico, dissipa-se totalmente após a descompressão, no final da extração, sendo um componente do ar atmosférico, de grande uso na gaseificação de refrigerantes e de outras bebidas.

Em datas mais recentes, atividades de desenvolvimento comercial, de pesquisas, e mesmo acadêmicas, envolvendo a extração por fluidos supercríticos, têm continu-

ado a crescer. Como exemplos comerciais, incluem-se a extração de princípios amargos e aromáticos do lúpulo (9,11,14) para a indústria da cerveja; a descafeinização do café (1, 2) e do mate; a remoção da nicotina do tabaco (6) para a produção dos cigarros "light"; a obtenção comercial dos carotenos da cenoura (18); a produção de bases para cosméticos a partir do resíduo das cervejarias (7,9); a extração de óleos essenciais de plantas (5,14,17); a retificação e desodorização de óleos comestíveis em geral (15) e a extração de matérias-primas das plantas medicinais para a indústria farmacêutica (3, 4, 6, 9, 17).

Operações comerciais incluem firmas de grande porte como a SKW, a HAG, a MESSER-GRIESSHEIM, a MARBET, a FLAVEX, a HERMSEN e a HVG, na Alemanha; a CARLTON UNITED e a PFIZER HOPS, na Austrália; a CAL-PFIZER e a CEA-RP, a CAMMILLI ALBERT & LOUIE, na França; a PFIZER, a GENERAL FOODS, a PHILIP MORRIS, a WHITE MARTINS, a HOPS EXTRACTION CORP, a J. I. HAAS INC. e a KERR Mc GEE, nos Estados Unidos da América; a PAULS & WHITE e a AGRO-FARM, na Inglaterra; e, no Japão, as firmas: MORI OILS MILLS, FUJI FLAVOR, SUMITOMOSEIKO, YASUMA, HASEGAWA KORYO, TAKASAGO FOODS e TAKEDA PHARMACEUTICALS.

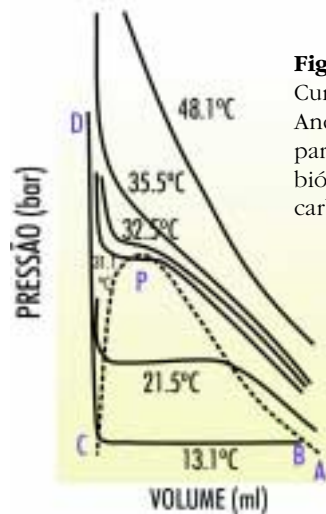
### O QUE É UM FLUIDO SUPERCRÍTICO?

Quando uma substância é elevada acima de seus pontos críticos de temperatura e pressão, ela passa para uma condição chamada de "o estado fluido supercrítico".

A temperatura crítica de um gás é aquela temperatura acima da qual ele não pode mais ser liqüefeito, não importando a quanto se eleve a pressão.

A pressão crítica é definida como a pressão acima da qual o gás não pode mais ser liqüefeito, não importando a quanto se diminua a temperatura. É um estado intermediário em que o gás se encontra, isto é, entre o líquido e o gasoso (Figura 1). Nessas condições, o gás é relativamente denso comparado com um gás convencional e as forças de solubilização são mais intensas.

As propriedades físicas de um fluido supercrítico são intermediárias entre um gás e um líquido típicos. Por exemplo, a



**Figura 2:** Curva de Andrews para o bióxido de carbono

densidade de um fluido supercrítico pode ser mudada pela variação da pressão aplicada sobre o fluido. Assim, um fluido supercrítico pode ter a densidade que oscila entre aquelas exibidas pelos gases até valores típicos dos líquidos, quando o fluido é comprimido a altas temperaturas.

Um fluido supercrítico mantido a relativamente alta densidade tem a capacidade

\* a viscosidade é baixa como a de um gás (produzindo baixas quedas de pressão em colunas de mercúrio);

\* a difusão é intermediária entre gases e líquidos, variando com a sua densidade.

### POR QUE GÁS CARBÔNICO SUPERCRÍTICO ?

O gás carbônico supercrítico tem a densidade próxima à de um líquido, baixa viscosidade, e se difunde como um gás, o que lhe confere excelentes qualidades de extração. É o solvente de escolha para a extração de uma grande faixa de substratos naturais. A seletividade de extração de um dado substrato pode ser variada, mudando-se a temperatura e a pressão dentro da região supercrítica (Figura 2).

As regras gerais da extração com bióxido de carbono supercrítico podem ser assim resumidas:

\* compostos lipofílicos, como hidrocarbonetos, éteres, ésteres, cetonas e aldeídos, são facilmente extraídos.

\* substâncias polares, como açúcares, polissacarídeos, aminoácidos, proteínas, fosfatídios, glicosídeos e sais orgânicos, não são solúveis.

\* o fracionamento é possível quando a substância apresenta diferenças na volatilidade, no peso molecular ou na pressão de vapor.

Abaixo listamos diversas razões por que o gás carbônico supercrítico é indicado para o uso na SFE:

\* temperatura crítica: 31,04°C. As extrações podem ser conduzidas a uma temperatura suficientemente baixa para não ofender as propriedades organolépticas e químicas dos extratos;

\* pressão crítica: 73,8 bar. É fácil de obter e trabalhar em um processo de

produção industrial;

\* inerte. Não oferece riscos de reações secundárias, como oxidações, reduções, hidrólises e degradações químicas;

\* seguro. O bióxido de carbono é um material inofensivo, não explosivo, não poluente, não tóxico, de uso significativo na gaseificação de bebidas;

\* a polaridade do gás carbônico está próxima àquela do pentano e do hexano, solventes apolares comumente usados em extrações tradicionais por solventes;

\* versátil. Os parâmetros de extração do bióxido de carbono supercrítico po-



**Figura 3:** Fluxograma de extração supercrítica

de dissolver uma variedade de materiais, exatamente como fazem os líquidos convencionais, mas com o poder de penetração dos gases.

Fluidos supercríticos carregam as propriedades dos gases e dos líquidos:

\* compressibilidade semelhante a um gás, enchendo completa e uniformemente um recipiente;

\* dissolução de solutos, como um líquido (quando suficientemente comprimidos);

| Fluido                  | Temperatura crítica (°C) | Pressão crítica (bar) |
|-------------------------|--------------------------|-----------------------|
| Nitrogênio              | -147,00                  | 33,934                |
| Metano                  | -82,49                   | 46,407                |
| Etileno                 | 9,21                     | 50,313                |
| Bióxido de carbono      | 31,04                    | 73,800                |
| Etano                   | 32,25                    | 48,839                |
| Óxido nitroso           | 36,45                    | 72,549                |
| Hexafluoreto de enxofre | 45,56                    | 37,602                |
| Metanol                 | 79,90                    | 240,200               |
| Propileno               | 91,60                    | 46,103                |
| Propano                 | 96,85                    | 42,557                |
| Frigen 12               | 111,70                   | 39,400                |
| Amônia                  | 132,40                   | 112,998               |
| Bióxido de enxofre      | 157,50                   | 79,841                |
| Pentano                 | 196,60                   | 33,300                |
| Hexano                  | 243,20                   | 29,600                |
| Água                    | 374,40                   | 226,800               |

Tabela I: Propriedades físicas de alguns fluidos comuns ordenados pela temperatura crítica em ordem crescente

dem ser modificados facilmente pela adição de pequenas quantidades de outros produtos, chamados de cossolventes, polares ou apolares, como a água e o etanol, e também pela seleção das condições de temperatura e pressão específicas. Essas opções adicionam flexibilidade e permitem a adequação de condições de extração para as necessidades específicas dos produtos a serem extraídos e ao produto final desejado.

Há outros gases que também têm propriedades solventes interessantes no seu estado supercrítico. Entretanto, por razões de custo, perigo de explosão, toxicidade, inflamabilidade e propriedades físicas adversas, poucos são usados comercialmente (Tabela I).

### PRINCÍPIOS DE EXTRAÇÃO POR FLUIDO SUPERCRÍTICO

O princípio de extração por fluido supercrítico (10) aproveita as propriedades físicas dos fluidos no estado supercrítico. Como a densidade é semelhante à de um líquido, oferece maior capacidade de dissolução para várias substâncias químicas. Por conta da semelhança entre a sua viscosidade e a dos gases e o fato do coeficiente de difusão ser maior que o dos líquidos, a extração das substâncias é muito facilitada. Como somente uma pequena mudança da pressão/temperatura leva a uma grande mudança na solubilidade, o uso do fluido supercrítico permite um

isolamento altamente eficiente dos componentes a serem extraídos. Para o processo de extração clássico, segue o fluxograma da figura 3.

### EXTRAÇÃO DE SÓLIDOS POR FLUIDO SUPERCRÍTICO

Matérias-primas sólidas podem ser maceradas ou moídas para facilitar a extração. Esse material é então colocado dentro do cilindro extrator. Em cada ponta do cilindro extrator existe uma capa de metal poroso, que tem por finalidade permitir a livre circulação do fluido supercrítico e as

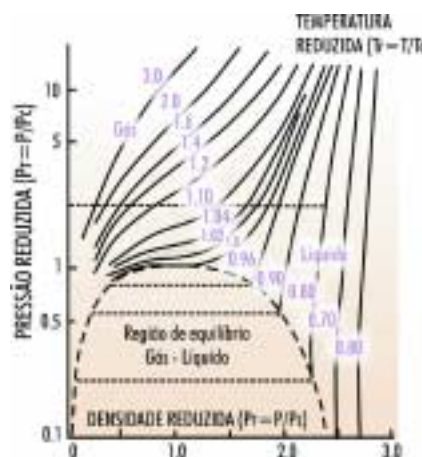


Figura 4: Diagrama de fases, genérico para qualquer substância

substâncias dissolvidas enquanto mantêm o resíduo sólido no seu devido lugar. Assim que o bióxido de carbono passa através das matérias-primas, os aromas e os óleos são dissolvidos e extraídos até um nível de solubilidade de equilíbrio (cerca de 10% p/p). A solução gasosa que sai do extrator passa através da válvula redutora de pressão, a pressão (e a força de solubilização) do CO<sub>2</sub> é reduzida, causando a precipitação dos componentes no separador; os aromas e óleos são separados do bióxido de carbono, que é reciclado pelo compressor, continuando-se o processo cíclico até que todos os componentes sejam extraídos e coletados no separador. A quantidade do gás, o fluxo, a temperatura, a pressão e o número de vezes de reciclagem são selecionados e calculados para otimizar a extração e dependem do produto e dos componentes que se queiram extrair, variando, caso a caso.

Devido a essa diversidade de parâmetros possíveis, uma grande variedade de matérias-primas sólidas pode ser efetivamente extraída por esse processo (16).

### EXTRAÇÃO DE LÍQUIDOS POR FLUIDO SUPERCRÍTICO

O extrator, nesse caso, é uma coluna de extração líquido clássica, especialmente construída para uso sob alta pressão. A matéria-prima líquida é injetada para dentro da coluna, mantendo-se um fluxo em contra-corrente de bióxido de carbono supercrítico. Do mesmo modo que, com a extração de sólidos, selecionam-se os parâmetros de temperatura, pressão, e reciclagem, para otimização do processo extrativo.

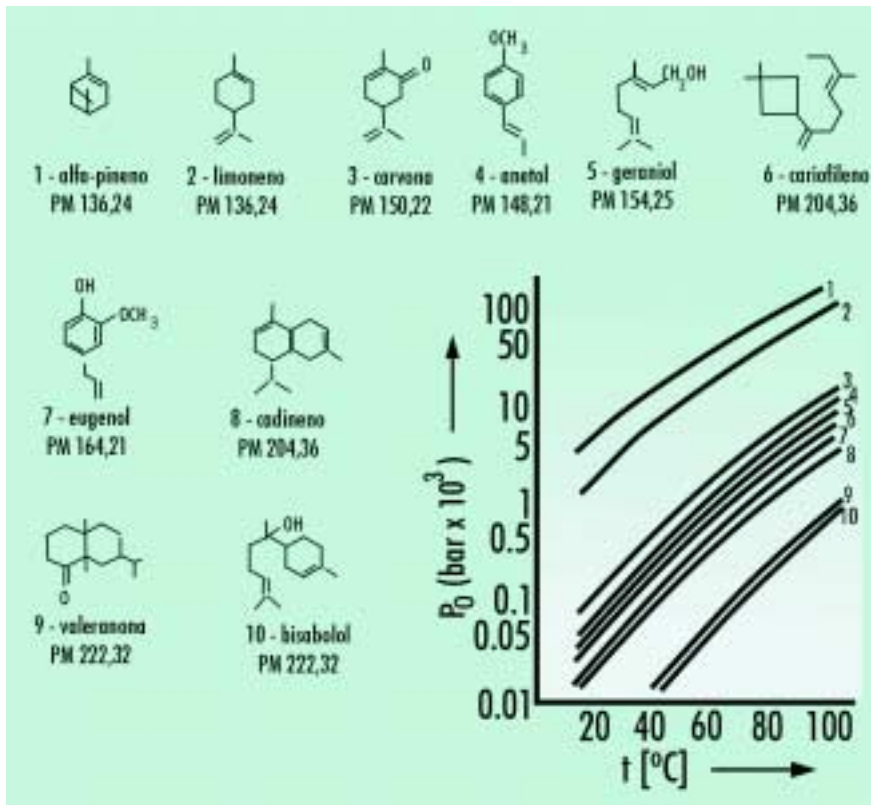
A extração de líquidos é um processo contínuo e tem certas vantagens operacionais inerentes, sobre os processos por lote, da extração de sólidos. Uma grande variedade de matérias-primas pode ser efetivamente extraída por esse processo. Como exemplos, podemos citar a extração dos óleos essenciais (6), os sucos de frutas concentrados (1, 6), os sucos vegetais (1, 6, 18), os óleos comestíveis (15), as extrações de meios de cultura de processos de fermentação (13), além de ser muito usado na desodorização de óleos fixos (10, 15) pela indústria de alimentos.

### VANTAGENS

Das muitas vantagens particulares da extração supercrítica, as principais são:

\* os solventes usados, geralmente, são gasosos à pressão normal e temperatura ambiente. Isso significa, que, após a extração, eles podem ser facilmente eliminados de ambos, dos resíduos de extração e dos

**Figura 5:** Alguns componentes comuns em óleos essenciais e sua curva de pressão em função da temperatura



produtos extraídos e recuperados;

\* a maioria dos gases utilizados são fisiologicamente seguros e inertes;

\* com muitos gases, a separação de materiais é feita a baixas temperaturas, o que é extremamente importante quando se extraem substâncias naturais;

\* as propriedades solventes dos gases comprimidos podem ser grandemente variadas, tanto pelo ajuste apropriado da temperatura e da pressão quanto pela introdução de agentes aditivos que mudem a polaridade dos gases. Em adição, pela alteração gradual da temperatura e da pressão, podem ser feitas extrações multifase e fracionamento do extrato, nos produtos desejados;

\* os extratos quase não sofrem hidrólise, oxidação, esterificação, caramelização ou alterações térmicas, por isso representam melhor o material original;

\* a força solvente é ajustada via compressão mecânica;

\* difundibilidade do soluto, consideravelmente maior do que a dos solventes líquidos;

\* com a adição de cossolventes, permite-se a extração diferencial de solutos não polares até solutos de polaridade alta;

\* não permanece solvente residual nos extratos obtidos por fluido supercrítico e a adição de cossolventes orgânicos aumenta a solubilidade do material a ser extraído;

\* outra vantagem é que o gás carbônico é um material inerte, não inflamável e, como solvente, depois da água, é o de menor custo;

\* os solventes podem ser reusados, o que significa um baixo custo operacional

#### DESvantagens

O processo torna-se caro devido ao custo dos equipamentos. Nossa unidade de teste (Figura 6), pertencente à White Martins S.A., tem um custo estimado em \$ 160.000,00 e processa somente 5,0 litros por vez. Uma unidade industrial não sai por menos de \$ 1.000.000,00 e processa 450 litros de cada vez. Assim, produtos de baixo valor agregado e baixo rendimento não podem ser economicamente extraídos por esse processo. Ainda, compostos muito polares, dificilmente serão extraídos sem a adição de um cossolvente adequado.

#### CARACTERÍSTICAS DOS EXTRATOS OBTIDOS POR FLUIDO SUPERCRÍTICO

Uma excelente descrição das possibilidades da tecnologia de SFE foi relatada por K. Kerrola. A destilação por arraste de vapor produz um extrato da maioria das frações voláteis (óleos essenciais). Um

extrato completo, menos algumas "top notes", é obtido pela extração por solventes. Os extratos obtidos por gás carbônico supercrítico são similares, em muitos aspectos, aos óleos essenciais (Figura 5) ou concretos, mantendo as frações leves e não apresentando o sabor de queimado, causado pela caramelização de açúcares, devido às temperaturas elevadas usadas no processamento, nem o sabor dos produtos da decomposição química ou do resíduo do solvente utilizado na extração por solventes.

#### INDICAÇÕES DE APLICAÇÃO

Pelo processo da extração por fluido supercrítico, podem ser feitos desenvolvimentos de processos para a indústria farmacêutica, de alimentos, cosmética, de engenharia de alimentos, de perfumaria e para as indústrias de processamento químico, com as seguintes finalidades (1-18):

\* preparação de extratos que representam mais fielmente os componentes das matérias-primas originais, tanto do aspecto químico quanto do ponto de vista sensorial;

\* isolamento, remoção, e/ou concentração de princípios ativos naturais, tais como: antioxidantes, corantes, constituintes organolepticamente idênticos, constituintes fitoterápicos e produtos indesejáveis, como a nicotina, a cafeína e certos componentes tóxicos;

\* extração de matérias-primas e fármacos de fontes botânicas;

\* processamento de produtos sanitários e suplementos alimentícios;

\* produção de uma variedade de oleorresinas de condimentos de alta qualidade;

\* purificação de polímeros;

\* extração e refino de óleos comestíveis;

\* concentração de óleos cítricos;

\* extração e fracionamento de óleos de sementes e ácidos graxos;

\* extração de aromas e constituintes cosméticos;

\* extração de inseticidas naturais de plantas;

\* extração dos corantes da páprica, cúrcuma, urucum, genipapo, tagetes e pimentas vermelhas;

\* extração da lecitina pura da lecitina bruta;

\* separação do colesterol da gema de ovo, de gorduras animais e de carnes;

\* extração rápida de produtos naturais, como café, lúpulo, cafeína, lipídios;

\* separação de aromáticos de produtos do petróleo;

\* remoção de metais do resíduo do petróleo;

\* extração de derivados da lignite;

\* extração de hidrocarbonetos líquidos



**Figura 6:** Aparelho de extração por fluido supercrítico ES-204

do carvão de pedra e da hulha;

\* extração de óleos essenciais de plantas aromáticas, etc.

#### PERSPECTIVAS FUTURAS

As perspectivas do emprego da extração supercrítica relacionadas com os resultados das pesquisas em desenvolvimento dão maior consciência aos demais profissionais da área sobre as possibilidades que o processo oferece, sobre sua viabilidade econômica, disseminação dos atuais conhecimentos sobre o assunto, escolha das matérias-primas mais adequadas, necessidade de obter produtos isentos de solventes orgânicos, as restrições cada vez mais presentes ao uso dos solventes orgânicos tóxicos, necessidade de fracionamentos de óleos essenciais sem quebra de moléculas e obtenção de produtos idênticos aos existentes na natureza, são adequadas para a indústria alimentícia, cosmética e farmacêutica.

O número de aplicações potenciais da extração por fluidos supercríticos, continua a crescer em todo o mundo. Pelo que se verifica, sua aplicação já é uma realidade, em parte impulsionada pela demanda crescente de produtos de alta qualidade e da globalização da economia, também no comércio de insumos farmacêuticos, alimentícios, químicos e cosméticos e principalmente, pela seletividade, facilidade e

capacidade de separação e fracionamento que oferece para um grande número de compostos orgânicos, muitas vezes impossíveis de extrair pelos processos tradicionais e aqueles cuja purificação torna-se por demais onerosa, necessitando de colunas de alta resolução, nem sempre disponíveis no mercado nacional.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, M. K. **Analysis of coffee: production and trade**. Allentown: Liquid Carbonic Industries Corporation, 1991.p. 1- 30.
- ANKLAM, E., MÜLLER, A. Extraction of caffeine and vanillin from drugs by supercritical carbon dioxide. **Pharmazie**, Berlin, v. 50, p. 364-5, 1995.
- DEGNAN, A. J.; ELBE, J. H. von; HARTEL, R. W. Extraction of annatto seed pigment by supercritical carbon dioxide. **J. Food Sci.**, Chicago, v. 56, n. 6, p. 1655-9, 1991.
- FONTANA, J. D. et al. Selective polarity- and Adsorption-guided extraction/purification of annona sp. acetogenins and biological assay against agricultural pest. **Appl. Biochem. Biotechnol.**, Clifton, v. 70-2, p. 67-76, 1998.
- GOPALAKRISHNAN, N.; NARAYANAN, C. S. Supercritical carbon dioxide extraction of cardamom. **J. Agric. Food Chem.**, Washington, v. 39, p. 1976-

8, 1991.

6. KERROLA, K. Literature review: isolation of essential oils and flavor compounds by dense carbon dioxide. **Food Rev. Int.**, New York, v. 11, p. 547-73, 1995.

7. KING, J. W., LIST, G. R. **Supercritical fluid technology in oil and lipid chemistry**. Champaign: AOCS, 1996. 435p.

8. LIM, S., HARTLAND, S. A new industrial process for extracting cocoa butter and xanthines with supercritical carbon dioxide. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Champaign, v. 73, p. 423-9, 1996.

9. MAUL, A. A. **Extração de insumos farmacêuticos por fluido supercrítico**. São Paulo, SP, Brasil, 1998. 142p. Dissertação de Mestrado (Mestre em Fármaco e Medicamentos). Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP, Brasil.

10. MAUL, A. A., WASICHY, R., BACCHI, E. M. Extração por fluido supercrítico. **Rev. Bras. Farmacog.** São Paulo, v. 5, p. 185-200, 1996.

11. McNALLY, M. E. P. Method development in supercritical fluid extraction. **J. AOAC Int.**, Washington, v. 79, p. 380-7, 1996.

12. MONTANARI, L., KING, J. W., LIST, G. R., RENNICK, K. A. Selective extraction of phospholipid mixtures by supercritical carbon dioxide and cosolvents. **J. Food Sci.**, Chicago, v. 61, p. 1230-3, 1253, 1996.

13. PELLERIN, P. Supercritical fluid extraction of natural raw materials for the flavor and perfume industry. **Perfum. Flavor.**, Wheaton, v.16, p. 37-9, 1991.

14. QUECKENBERG, O. R., FRAHM, A. W. Supercritical fluid extraction und selektivität in der naturstoffanalytik. **Pharmazie**, Berlin, v. 49, p.159-66, 1994.

15. REVERCHON, E., OSSÉO, S. Comparison of processes for the supercritical carbon dioxide extraction of oil from soybean seeds. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Champaign, v. 71, p. 1007-12, 1994.

16. SUN, R., SIVIK, B., LARSSON, K. The fractional extraction of lipids and cholesterol from dried egg yolk using supercritical carbon dioxide. **Fat. Sci. Technol.**, Leinfelden-Echterdingen, v. 97, n. 6, p. 214-9, 1995.

17. TREASE, G. E., EVANS, W. C. **Pharmacognosy**, 14. ed., London: W. B. Saunders, 1996. p. 120.

18. VEGA, P. J., BALABAN, M. O., SIMS, C. A., O'KEEFE, S. F., CORNELL, J. A. Supercritical carbon dioxide extraction efficiency for carotenes from carrots by RSM. **J. Food Sci.**, Chicago, v. 61, p. 757-9, 765, 1996.