

APLICACIÓN DE TRANSDUCTORES ULTRASÓNICOS DE PLACA PARA LA MEJORA DE PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE MATERIA EN ALIMENTOS

PACS: 43.35.Zc.

Enrique Riera¹, Víctor M. Acosta¹, Alfonso Blanco¹, Alberto Pinto¹, Roque R. Andrés¹, Miguel Blasco²

¹Dpto. Sensores y Tecnologías Ultrasónicas (DSSU), ITEFI, CSIC, Serrano 144, E28006-Madrid, España, enrique.riera@csic.es

²Ainia, centro tecnológico, Parque Tecnológico de Valencia, Benjamín Franklin 5-11, E46980-Paterna, Valencia, España, mblasco@ainia.es

ABSTRACT

This work aims to show the most recent advances on the use of power ultrasound (PU) to enhance mass transfer processes (MTP) in foodstuff. Mass transfer tests have been performed using airborne ultrasonic piezoelectric transducers working at 18 - 22 kHz and power capacities from 100 W up to 300 W. The effect of ultrasound for the improvement of the mass transfer rate has been evaluated at pressures between 100 and 450 bar and temperatures from 40 to 50 °C. For this purpose two innovative PU systems have been developed to accelerate MTP with CO₂ supercritical.

RESUMEN

Este trabajo tiene como objetivo mostrar los avances más recientes en el uso de los ultrasonidos de potencia (UdP) para la mejora los procesos de transferencia de materia (PTM). Los experimentos de transferencia de materia se han realizado utilizando transductores ultrasónicos piezoeléctricos que trabajan a frecuencias comprendidas entre 18 – 22 kHz con capacidades de potencia desde 100 W a 300 W. El efecto de los ultrasonidos se ha evaluado a presiones comprendidas entre 100 y 450 bar y temperaturas comprendidas entre 40 y 50 °C. Con este fin se han desarrollado dos sistemas innovadores de UdP para acelerar los PTM con CO₂ supercrítico

INTRODUCCIÓN

El uso de ultrasonidos de potencia (UdP) en la industria alimentaria representa una manera eficiente de acelerar y mejorar los procesos de transferencia de materia (PTM) como se ha demostrado en trabajos previos publicados por los grupos de investigación involucrados en el desarrollo de esta tecnología ultrasónica. Ello se debe a los efectos mecánicos generados por la propagación de las ondas de elevada intensidad en el fluido supercrítico: compresiones y descompresiones; fuerza de radiación, turbulencia, agitación, inestabilidades en la interface

sólido-gas, viento acústico, etc. Es importante señalar que esta es probablemente la única forma práctica de generar una intensa agitación durante el proceso de extracción con fluidos supercríticos (EFS) debido a que el uso de los agitadores mecánicos es prácticamente inviable a altas presiones [1]. La EFS asistida por UdP representa una técnica potencial para mejorar el proceso de transferencia de materia. Ello se debe a que la energía mecánica proporcionada por la aplicación de UdP contribuye a la reducción de las resistencias interna y externa a la transferencia de materia en una matriz sólida [2]. La extracción con fluidos supercríticos (EFS) es un proceso de separación basado en el contacto de una sustancia que contiene el compuesto extraíble con un disolvente como CO₂ en condiciones supercríticas. Actualmente la extracción con CO₂ supercrítico se ha convertido en una técnica muy prometedora utilizada en muchos sectores industriales como el alimentario, el químico y el farmacéutico entre otros.

La EFS se utiliza generalmente en alimentación para extraer productos químicos, aceites, antioxidantes, productos anticancerígenos, colorantes y saborizantes a partir de sustancias orgánicas. Este proceso se aprovecha de algunas de las propiedades termo-físicas de los fluidos supercríticos. El valor de la densidad cuasi-líquida de los fluidos supercríticos facilita la solubilidad, y el valor de la viscosidad y difusividad cuasi-gaseosa aceleran el proceso de extracción y purificación comparadas con la extracción y la purificación mediante disolventes líquidos convencionales. Además, los fluidos supercríticos no presentan tensión superficial en la interface debido a la ausencia de fase gas/líquido en el estado supercrítico. La calidad de los productos extraídos se obtiene mediante el ajuste fino de la presión y temperatura del fluido supercrítico durante el proceso. Sin embargo, la extracción supercrítica de una sustancia a partir de una matriz sólida presenta una cinética de extracción muy lenta incluso cuando se recirculan disolventes libres de soluto. Por ello estos procesos requieren mejoras que aceleren la transferencia de materia con objeto de abaratar los costes de extracción.

A lo largo de las dos últimas décadas la aplicación de la energía ultrasónica en la industria alimentaria combinada con la extracción con CO₂ supercrítico ha demostrado de manera clara un efecto beneficioso que se concreta en la aceleración y mejora de la cinética del proceso de extracción así como en la calidad del producto obtenido. Citaremos a modo de ejemplo los trabajos extracción de aceite de almendra [1,3] y de manteca de cacao [2,3], aceite de semillas de adlay [4] y de canola [5], aceite de germen de trigo [6], aceite de raíz de isatis [7], ácidos grasos de semillas de membrillo [8], aceite de raíz de jengibre [9], aceite de espino amarillo para tratamiento del escorbuto [10], cafeína de granos de café [11,12], componentes antioxidantes en micro-algas [13] y en la flor de la caléndula [14], componentes fenólicos del coco [15], extracción de vitamina E a partir de semillas de amaranto [16], extracción de aceite de semillas de té [17], y la extracción y eliminación de cafeína de hojas de té verde [18].

La EFS asistida por ultrasonidos también se ha aplicado con éxito en el sector medioambiental en la remediación de suelos contaminados con alquitrán y diésel [19] y en la mejora de las cinéticas de disolución de óxidos de uranio en la industria nuclear tanto en la producción del combustible para los reactores nucleares como en reprocesamiento del combustible nuclear gastado [20,21]. Por último conviene citar los trabajos realizados dentro del sector farmacéutico para la formación y obtención de nanopartículas y micropartículas [22,23,24].

Hasta ahora, la investigación de los UdP para mejorar la transferencia de masa en los procesos de extracción que utilizan gases densos, como el CO₂ supercrítico se ha limitado a aplicaciones a pequeña escala donde se utilizan unidades de extracción que van desde unos pocos miligramos a algunos gramos. No obstante, los autores además de ser los pioneros e iniciadores de este nuevo proceso han llevado a cabo el escalamiento de dos sistemas ultrasónicos de potencia (UdP) para ser instalados en el interior de dos plantas piloto de extracción con CO₂ supercrítico (Ainia, Valencia) con distinta capacidad. La primera planta consta de cuatro extractores con 5L de capacidad cada uno, capaces de trabajar a presiones de hasta 320 bares, temperaturas de 80°C y flujo másico de 20 kg/h para tratar 1.5 kg de producto por extractor, mientras que la segunda es una nueva planta piloto con dos extractores

con 20 L de capacidad cada uno, capaces de trabajar a presiones máximas de 550 bares para tratar 3 kg de producto por extractor.

El objetivo de este trabajo es presentar los últimos avances alcanzados a escala semi-industrial en la aplicación de los UdP para mejorar los procesos de transferencia de materia (PTM) con CO₂ supercrítico.

SISTEMA EXPERIMENTAL

Desarrollo de sistemas ultrasónicos de potencia (UdP) para mejorar los procesos de transferencia de materia con CO₂ supercrítico a escala de planta piloto

Actualmente existen en la bibliografía tres tipos de montaje del transductor ultrasónico en el extractor:

- montaje interior (Langevin, Sonotrodo, Transductor de placa circular)
- montaje exterior (Sonotrodo)
- montaje híbrido (Langevin con cabeza radiante focalizada)

En los casos a) y b) el transductor se instala dentro o fuera del extractor con objeto de que todo él trabaje en las mismas condiciones de operación. Por el contrario, en el caso c) mientras la masa radiante del transductor (horn) se sitúa dentro de la unidad de extracción-presurización, la parte piezoeléctrica se mantiene fuera por lo que las condiciones de operación (presión y temperatura) varían a lo largo del transductor lo que puede generar inestabilidades en el funcionamiento del transductor debido al posible desplazamiento de la posición del nodo de vibración de su modo extensional.

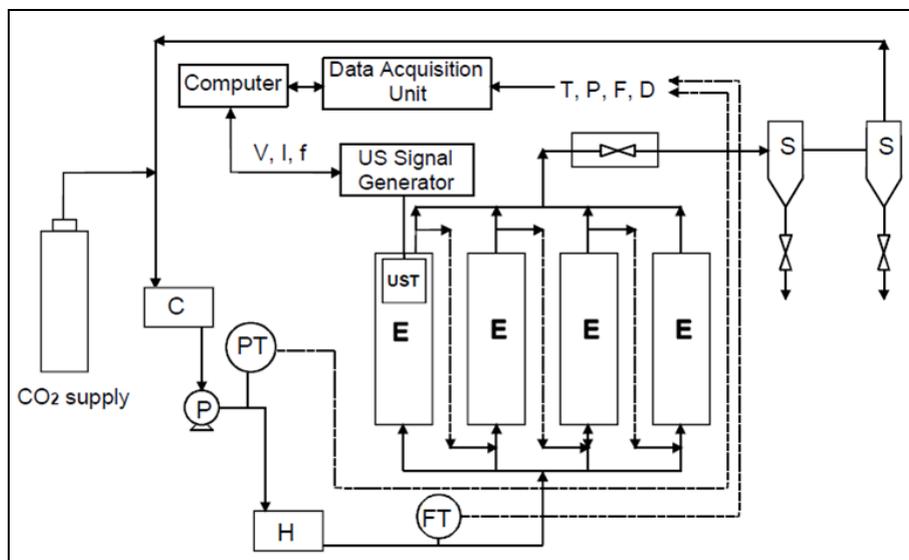


Figura. 1 Esquema del dispositivo experimental para los experimentos de extracción con CO₂ supercrítico (Ainia-CSIC-UPV). Montaje interior

La Figura 1 muestra el esquema de la planta piloto de extracción de Ainia dotada con cuatro reactores de 5L de capacidad cada uno, utilizada en el estudio del efecto de los ultrasonidos en la mejora la cinética del PTM con CO₂ supercrítico. Se observa en la figura que el transductor ultrasónico desarrollado por el CSIC está situado dentro del reactor y fijado en su tapa de cierre.

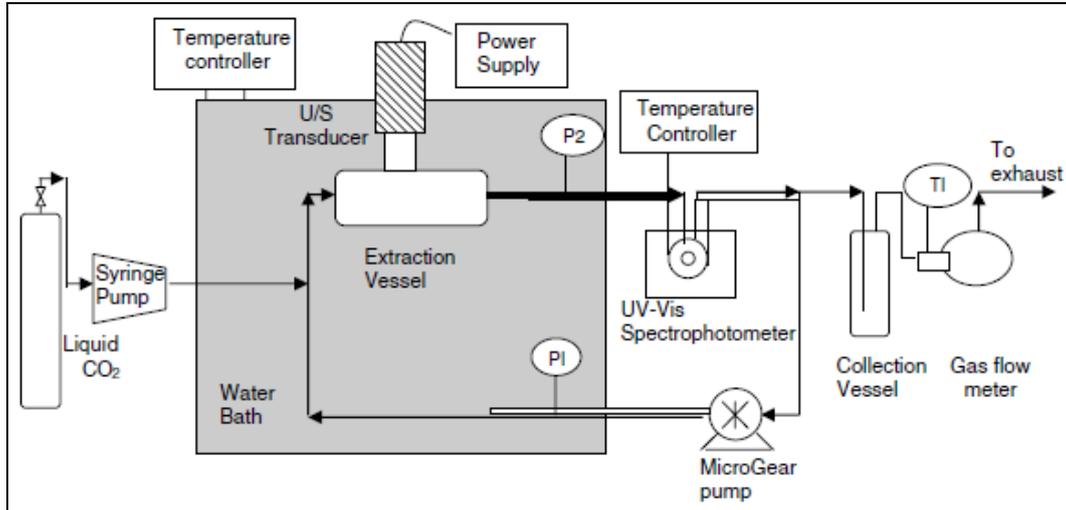


Figura 2. Diagrama del proceso de flujo para los experimentos de extracción con CO₂ supercrítico asistido por UdP [9]. Montaje exterior del transductor

La Figura 2 muestra unidad experimental de extracción desarrollada por Balachandran y col. [9] en la Universidad de Melbourne para estudiar el efecto de los UdP a 20 kHz en la extracción de componentes anticancerígenos de raíz de jengibre previamente liofilizada y granulada. En este trabajo los autores muestran que tanto la cinética de extracción como la cantidad de producto extraído se incrementaron hasta un 30% a 160 bar y 40 °C al aplicar alrededor de 300W al transductor. En la instalación la unidad experimental consta de un extractor de 150 ml en acero inoxidable acoplado a un transductor ultrasónico comercial tipo sonotrodo que trabaja a 20 kHz (Modelo UIP500, Dr. Hielsheler) y es excitado mediante un controlador de potencia de 500 W. Como se aprecia en la figura 2 en este sistema el transductor está acoplado a la pared exterior-superior del extractor. Por este motivo, el conjunto se ha situado en el interior de un tanque de agua a temperatura constante que refrigera la zona de unión entre la punta del sonotrodo y la pared exterior superior del reactor debido al calentamiento que se produce en esta zona durante la aplicación de los UdP.

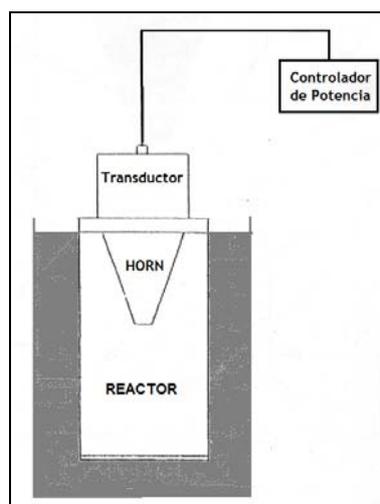


Figura 3. Diagrama del dispositivo de formación de nanopartículas usando CO₂ supercrítico asistido por UdP [20]. Montaje híbrido del transductor

En la Figura 3 se muestra el diagrama experimental básico utilizado por distintos autores [22, 23,24], para la obtención de nanopartículas y micropartículas monodispersas utilizando CO₂ supercrítico asistido por ultrasonidos. En el dispositivo el transductor que trabaja a frecuencias comprendidas entre 20-24 kHz está acoplado al reactor a modo de tapa de cierre, de forma que mientras la masa radiante o horn del transductor se encuentra en el interior del reactor, la parte del transductor que contiene las cerámicas piezoeléctricas y la contramasa se encuentra situada fuera del mismo.

Desarrollo de sistemas ultrasónicos de potencia (UdP) a escala de planta piloto para la mejora de los PTM con CO₂ supercrítico

El Grupo de Sistemas y Tecnologías Ultrasónicas del CSIC en colaboración con Ainia y con el Grupo ASPA de la UPV han diseñado, desarrollado, instalado y validado experimentalmente dos sistemas de ultrasonidos de potencia diferentes para trabajar en dos plantas pilotos de extracción con CO₂ supercrítico. En la primera planta el extractor tiene una capacidad de 5L (ver Figura 1), mientras que en la segunda planta la capacidad del extractor alcanza los 20L. En la planta de 5L se construyó e instaló un transductor Langevin en la tapa del extractor con una capacidad de potencia de 100W, mientras que para la segunda planta de 20L se desarrolló un nuevo prototipo de transductor de placa circular con objeto de aumentar la capacidad de potencia en torno a los 300W. Las figuras 4 y 5 muestran imágenes correspondientes al montaje del transductor Langevin en la tapa del extractor de 5 L y a la fijación del transductor de placa en la tapa del extractor de 20 L.

El primer sistema ultrasónico instalado en el extractor cuyo esquema se muestra en la Figura 1 consta básicamente de: a) un transductor piezoeléctrico de potencia tipo Langevin asimétrico con dos anillos cerámicos piezoeléctricos para trabajar a 19.2 kHz a una potencia máxima de 100 W en CO₂ (ver Figura 4); b) un controlador dinámico de resonancia; c) un amplificador de potencia en banda ancha; d) una unidad de adaptación de impedancias; y e) un software diseñado en Labview e instalado en un PC para la monitorización y control de los parámetros del transductor (voltaje, corriente, fase, frecuencia, impedancia y potencia aplicada), y del fluido supercrítico (presión, temperatura, densidad y flujo másico). Las condiciones de operación del extractor permiten alcanzar presiones de hasta 350 bar, temperaturas $\leq 80^{\circ}\text{C}$, caudales másicos ≤ 20 kg/h de CO₂, y densidades del orden de hasta 800 kg/m³.



Figura. 4 Vista del montaje del transductor Langevin en la tapa del extractor de 5 L

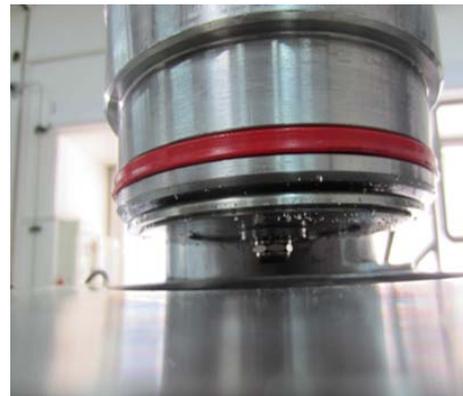


Figura 5 Montaje del transductor de placa en la tapa del extractor de 20 L

El segundo sistema ultrasónico dispone de un transductor de placa circular novedoso que trabaja a 21.6 kHz en un modo flexional con 3 círculos nodales (3CN) y tiene una capacidad de potencia efectiva en torno a los de 300 W cuando el extractor opera a presiones comprendidas entre los 200 y los 500 bar. Dicha potencia es suministrada por un sistema electrónico de

excitación comandado por PC mediante tarjeta de National Instruments. Para esta investigación se ha desarrollado un nuevo programa de control y monitorización de los parámetros eléctricos del transductor (ver Figura 6). El programa se ha configurado para importar durante el proceso de extracción los valores de la presión y la temperatura desde el PC industrial que controla el funcionamiento de la nueva planta de extracción de 20 L mediante Ethernet. El diseño numérico mediante COMSOL Multiphysics del transductor de placa, se ha realizado de manera que los dos modos de vibración correspondientes al transductor sándwich y a la placa vibrante converjan en uno solo a partir de presiones ≥ 200 bar.

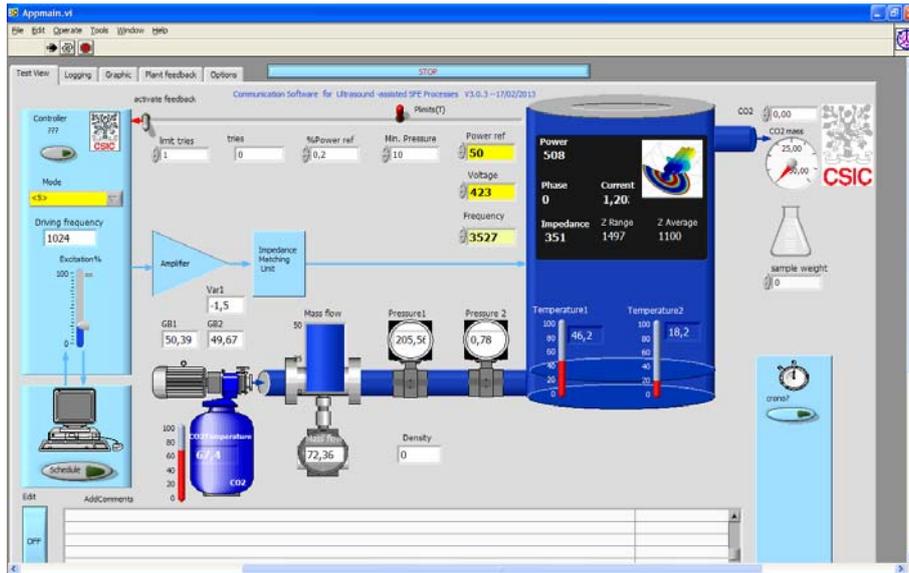


Figura 6. Vista de la primera página de la aplicación desarrollada en Labview para el control y monitorización de los parámetros tanto del transductor de placa como de la planta de extracción de 20L.

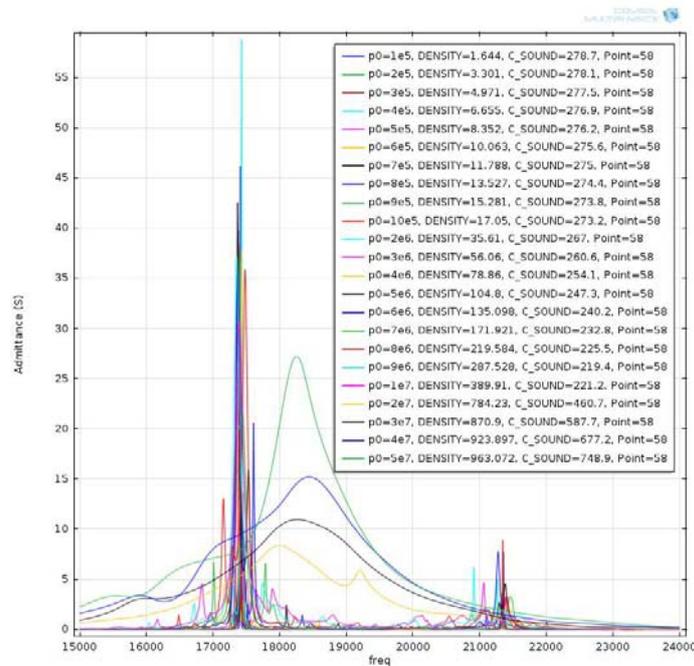


Figura 7. Admitancia del transductor de placa en función de la presión en el interior del extractor simulada mediante FEM.

La figura 7 muestra la evolución de la respuesta eléctrica del transductor de placa en función de la presión en el extractor simulada numéricamente. A bajas presiones se observan dos modos en el transductor. El primero en torno a 17.5 kHz corresponde al modo extensional del sándwich. El segundo que aparece en 21.5 kHz es el modo flexional de trabajo de la placa con 3CN. Al incrementar el valor de la presión se observa la presencia de un valor umbral alrededor de los 200 bar (línea amarilla) a partir del cual cambia bruscamente la respuesta del transductor. En efecto a partir de dicho umbral en lugar de detectar dos modos separados, presenta una respuesta en frecuencia que se extiende desde 16 kHz hasta 20 kHz, aproximadamente. También se observa que existe dentro de la banda una frecuencia dominante (para máxima admitancia) que es función del valor de la presión en el extractor. Este cambio en la respuesta del transductor se debe muy probablemente al aumento de la carga que ejerce el CO₂ supercrítico sobre el transductor a través de su impedancia acústica específica.

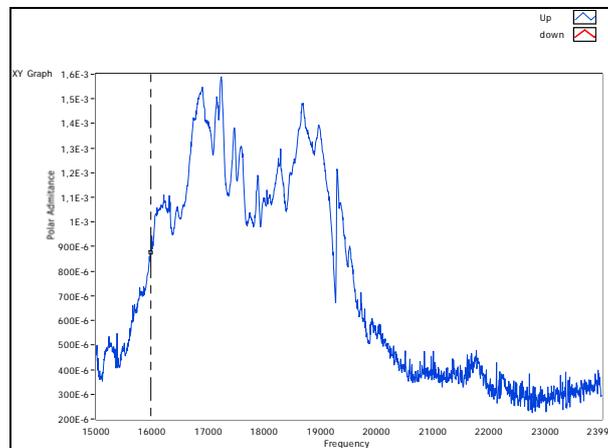


Figura 8 Admitancia del transductor de placa a una presión de 400 bar medida experimentalmente con puente de impedancias

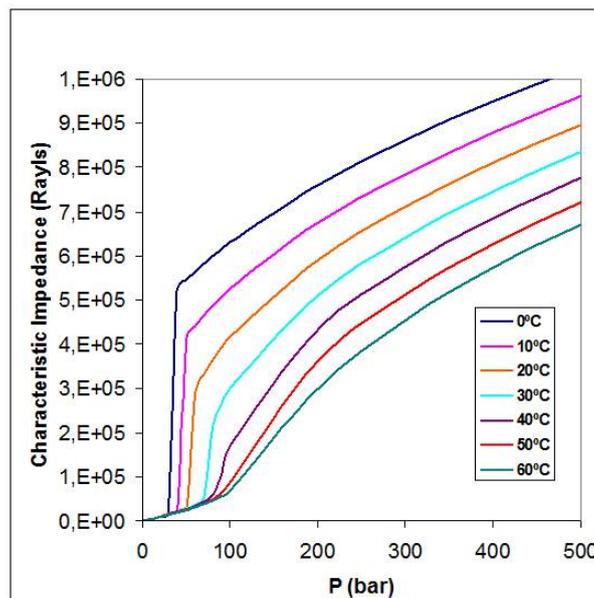


Figura 9. Variación de la impedancia característica del CO₂ en función de la presión y temperatura en el interior del extractor

La respuesta en frecuencia del transductor se mantiene para presiones superiores (300, 400 y 500 bar), así como la posición de la frecuencia dominante. En la figura 7 se puede observar que la posición de la frecuencia dominante del transductor está situada entre 18 y 19 kHz. Este comportamiento se ha comprobado experimentalmente in situ, es decir, con el transductor montado en el interior del extractor presurizado utilizando un puente de impedancias portátil (1677k, SinePhase) (ver Figura 8) si bien en este caso la frecuencia dominante se encuentra comprendida entre 17 y 18 kHz. Es importante hacer constar que la impedancia característica del CO₂ a 1 bar es muy similar a la del aire ($Z_{\text{AIRE}} \approx 429$ Rayls), mientras que la del CO₂ supercrítico a 300 bar y 55 °C es tres órdenes de magnitud mayor ($Z_{\text{CO}_2\text{SC}} \approx 5.9 \times 10^5$ Rayls) aproximándose mucho a la impedancia característica del agua ($Z_{\text{AGUA}} \approx 1.5 \times 10^6$ Rayls). En otras palabras, el CO₂ pasa de tener las propiedades de un gas (a 1 bar), a tener las propiedades de un líquido (a 300 bar).

En la Figura 9 se muestra la variación de la impedancia característica del CO₂ medida experimentalmente en función de la presión en el interior del extractor desde 0 hasta 500 bar y de la temperatura de operación en los experimentos entre 0 y 60 °C.

RESULTADOS EXPERIMENTALES. EFECTO DE LOS UdP EN EL PTM CON CO₂ SUPERCRÍTICO

El procedimiento que se ha seguido para llevar a cabo los experimentos sobre el efecto de los UdP en la cinética del proceso de extracción ha sido el siguiente: el sistema ultrasónico se pone en marcha (tiempo cero) unos minutos después de que se alcancen las condiciones de presión y temperatura deseadas en el extractor o condiciones de operación. De esta forma se consigue una respuesta del transductor estable a lo largo del tiempo de duración del ensayo.

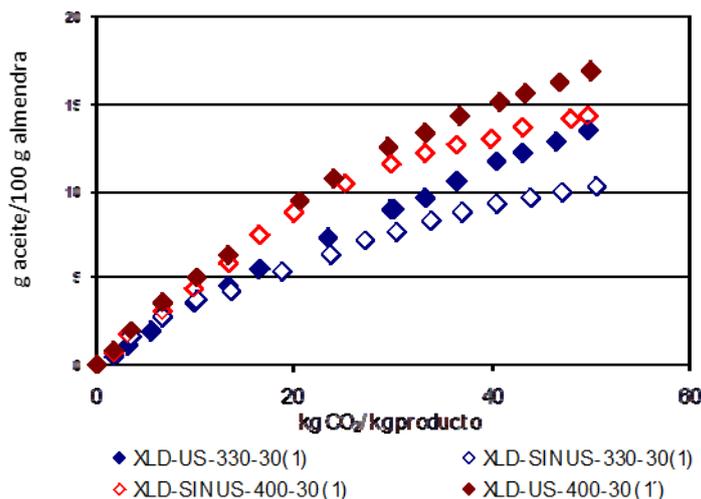


Figura 9 Curvas de las cinéticas de extracción de aceite de almendra granulada de 3-4 mm de tamaño. Parámetros de los ensayos: 330 – 400 bar, 45°C, 1.5 kg de producto y 35 kg/h de CO₂ supercrítico.

En la figura 9 se muestran los primeros resultados experimentales de cinéticas de extracción de aceite de almendra granulada (tamaño de partícula entre 3 y 4 mm) obtenidos en la planta piloto de extracción con CO₂ supercrítico de 20 L de capacidad por extractor. Los parámetros de operación del extractor con que se llevaron a cabo estos primeros ensayos de extracción

han sido: presiones en el extractor de 330 y 400 bar, temperatura 45°C, flujo másico de CO₂ supercrítico 35 kg/h, cantidad de producto tratado 1.5 kg de almendra por cesta. Los parámetros del sistema UdP fueron 250 W aplicados al transductor de placa de 21 kHz. El efecto positivo de los ultrasonidos se produce a partir de un flujo másico en torno a los 18 kg/h - 20 kg/h dependiendo del valor de la presión, siendo la cantidad de producto extraído (aceite) del orden de un 20%-30% mayor a 400 bar que el obtenido a 330 bar, tanto en el caso de la aplicación de ultrasonidos (US), como de no aplicación (SINUS). Los cambios de pendiente presentes en las cuatro graficas de la Figura 9 ponen de manifiesto la existencia de dos procesos diferentes de transferencia de materia durante la extracción, el primero de tipo difusivo y el segundo de tipo convectivo. Además, al incrementar el valor de la presión en el extractor de 330 a 400 bar, aumenta la cantidad de producto extraído. Estos resultados globalmente considerados presentan una tendencia semejante a la conseguida anteriormente en la planta piloto de extracción con CO₂ supercrítico de 5 L de capacidad por extractor.

Como línea de futuro queda pendiente la realización de un estudio paramétrico para la optimización del proceso de extracción con CO₂ supercrítico de aceite de almendra asistido por UdP en extractor de 20 litros.

CONCLUSIONES

Se han diseñado, construido y validado experimentalmente dos sistemas innovadores para la aplicación de ultrasonidos de potencia en procesos de extracción con CO₂ supercrítico en dos plantas piloto con extractores de 5 L y 20 L de capacidad. Ambos sistemas han demostrado ser una solución potencial aplicable a escala industrial en la industria alimentaria.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer al MINECO la financiación de este trabajo de investigación realizado en el marco de los proyectos de I+D, DPI2009-14549-C04-01 y DPI2012-37466-C01. Este agradecimiento se extiende a Alberto Pinto del Corral por su participación en la realización de los planos de diseño de los transductores, en su caracterización eléctrica a baja potencia y en el desarrollo de los montajes experimentales en el laboratorio.

BIBLIOGRAFIA

- [1] E. Riera, Y. Golás, A. Blanco, J.A. Gallego, M. Blasco, A. Mulet, Mass transfer enhancement in supercritical fluids extraction by means of power ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry*, 11 (2004) 241-244
- [2] E. Riera, A. Blanco, J. García, J. Benedito, A. Mulet, J.A. Gallego, M. Blasco, High-power ultrasonic system for the enhancement of mass transfer in supercritical CO₂ extraction processes, *Ultrasonics* 50 (2010) 306-309
- [3] O. Rodríguez, C. Ortuño, S. Simal, J. Benedito, A. Femenia, C. Rosselló, Acoustically assisted supercritical CO₂ extraction of cocoa butter: Effects on kinetics and quality, *The Journal of Supercritical Fluids* 94 (2014) 30-37
- [4] A. Hu, A. Zhang, J. Zheng, Y. Wang, Q. Chen, R. Liu, X. Liu, S. Zhang, Optimizations and comparison of two supercritical extractions of adlay oil, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 13 (2012) 128-133
- [5] A.R. Hwang, G.B. Lim, J.H. Ryu, Ultrasound assisted extraction of Canola oil using supercritical fluid process, *Korean Soc. for Biotechnology and Bioengineering Journal*, 25 (5) (2010) 437-442 (en coreano).
- [6] J. Chen, K. Yang, S. Chen, A. Tadafumi, A. Kunio, Effects of ultrasound on mass transfer in supercritical extraction, *Proceedings of the 4th International Symposium on Supercritical Fluids (ISSF97)*, pp 707-710, May-11-14, Sendai, Japan, 1997

- [7] T. Li, X. Qu, Q. Zhang, E. Wang, Ultrasound-assisted extraction and profile characteristics of seed oil from *Isatis indigotica* Fort, *Industrial Crops and Products* 35 (2012) 98-104
- [8] B. Daneshvand, K. M. Ara, F. Raofie, Comparison of supercritical fluid extraction and ultrasound-assisted of fatty acids from quince (*Cydonia oblonga* Miller) seed using response surface methodology and central composite design, *Journal of Chromatography A* 1252 (2012) 1-7.
- [9] S. Balachandran, S.E. Kentish, R. Mawson, M. Ashokkumar, Ultrasonic enhancement of the supercritical extraction from ginger, *Ultrasonics Sonochemistry* 13 (2006) 471-479
- [10] Jian-Zhong Yin, Dan Zhou, Ming-Shu Bi, Ling-Yun Jia, Ai-Qin Wang,, Solubility of Hippophae Rhamnoides L. seed oil in SC CO₂ and SCFE Process Enhancement by Ultrasound, *Chemical Engineering Communications*, 196(11) (2009) 1322-1331
- [11] W-Q Tang, D-C Li, Y-X Lv, J-G Jiang, Extraction and removal of caffeine from green tea by ultrasonic-enhanced supercritical fluid, *Journal of Food Science* 75 (4) (2010) C363-C368
- [12] N. Hasan, B. Farouk, Mass transfer entrainment in supercritical fluid extraction by acoustic waves, *The Journal of Supercritical Fluids*, 80 (2013) 60-70
- [13] M.D. Macías-Sánchez, C. Mantell, M. Rodríguez, E. Martínez de la Ossa, L.M. Lubian, O. Montero, Comparison of supercritical fluid and ultrasound-assisted extraction of carotenoids and chlorophyll a from *Dunaliella Salina*, *Talanta* 77 (2009) 948-952
- [14] Y. Gao, B. Nagy, X. Liu, B. Simndi, Q. Wang, Supercritical CO₂ extraction of luteína esters from marigold (*Tagetes erecta* L.) enhanced by ultrasound, *The Journal of Supercritical Fluids* 49 (2009) 345-350
- [15] S. Rodrigues, G.A.S. Pinto, Ultrasound extraction of phenolic compounds from coconut (*Cocos nucifera*) shell powder, *Journal of Food Engineering* 80 (2007) 869-872
- [16] R. Bruni, A. Guerrini, S. Scalia, C. Romagnoli, G. Sacchetti, Rapid techniques for the extraction of vitamin E isomers from *Amaranthus Caudatus* seeds: Ultrasonic and Supercritical Fluid Extraction, *Phytochemical Analysis* 13 (2002) 257-261
- [17] Ahmad Rajaei , Mohsen Barzegar, Yaddollah Yamini, Supercritical fluid extraction of tea seed oil and its comparison with solvent extraction, *Eur Food Res Technol* (2005) 220:401-405
- [18] W-Q Tang, D-C Li, Y-X Lv, J-G Jiang, Extraction and removal of caffeine from green tea by ultrasonic-enhanced supercritical fluid, *Journal of Food Science* 75 (4) (2010) C363-C368
- [19] Ik-B. Park, Y. Son, Il-S. Song, J. Kim, J. Khim, Remediation of diesel-contaminated soil using supercritical CO₂ and ultrasound, *Japanese Journal of Applied Physics* 47 (5) (2008) 4314-4316
- [20] T.I. Trofimov, M.D. Sansonov, S.C. Lee, N.G. Smart, C.M. Wai, Ultrasound enhancement of dissolution kinetics of uranium oxides in supercritical carbon dioxide, *J. Chem. Technology and Biotechnology* 76 (2001) 1223-1226
- [21] Y. Enokida, S. Abd El-Fatah, C.M. Wai, Ultrasound-enhanced dissolution of UO₂ in supercritical CO₂ containing a CO₂-Philic complexant of Tri-n-butylphosphate and nitric acid, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 2282-2286
- [22] R.B. Gupta, P. Chattopadhyay, Method of forming nanoparticles and microparticles of controllable size using supercritical fluids and ultrasound, US Patent US 2002/0000681 A1
- [23] Y. Hakuta, H. Hayashi, K Arai, Fine particle formation using SCF, *Current Opinion in Solid State and Mat Sci*, 7 (2003) 341-351
- [24] P. Muthukumar, L. Chordia, Nanoparticle drug processing using supercritical fluids and vibration, *Proceedings of the 4th Conference on Applications of Power Ultrasound in Physical and Chemical Processing*, pp 93-98. Beçanson, France, 22-23 May, 2003.