



**Tecnoparque**  
nodo Rionegro

**SENNOVA**



# **GUÍA DE EXTRACCIÓN POR FLUIDOS SUPERCRÍTICOS: FUNDAMENTOS Y APLICACIONES**



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-  
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).



**GUÍA DE EXTRACCIÓN POR FLUIDOS  
SUPERCRÍTICOS:  
FUNDAMENTOS Y APLICACIONES**

AUTORES:

Melissa Andrea Román Páez

Carlos Mario Rivera Narváez

Liliana María Cardona Bermúdez

Laura María Muñoz

Dorely David Gómez

Catarina Passaro Carvalho

Juan Manuel Quiceno Rico

Rionegro – Antioquia

2016



## **Vista general de un Equipo de fluidos Super criticos**

Diagrama realizado por Juan Manuel Quiceno R, 2016.



**SERVICIO NACIONAL DE APRENDIZAJE - SENA**

Alfonso Prada gil

**Director general**

Juan Felipe Rendón Ochoa

**Director regional Antioquia**

Jorge Antonio Londoño

**Subdirector Centro de la Innovación la  
Agroindustria y la Aviación**

Adel II González Alcalá

**Dinamizador Tecnoparque Nodo Rionegro**

## TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN .....	8
2. FLUIDOS SUPERCRÍTICOS .....	10
2.1 Propiedades de los Fluidos Supercríticos .....	10
2.2 Etapas de Extracción .....	13
2.3 Variables a tener en cuenta al momento de emplear la extracción mediante Fluidos Supercríticos .....	16
2.4 Aplicaciones de la Extracción con Fluidos Supercríticos ...	20
2.5 Extracción de Biocompuestos.....	22
2.6 Otras Aplicaciones .....	34
2.7 Limitaciones de la Extracción por Fluidos Supercríticos ...	39
3. BIBLIOGRAFÍA .....	40

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Condiciones críticas de solventes comunes, empleados en fluidos supercríticos .....	13
Tabla 2 Antioxidantes aislados de hiervas y especias .....	21
Tabla 3 Compuestos fenólicos con actividad antioxidante de algunas hiervas y especias .....	25

Tabla 4 Condiciones generales de extracción FSC de diferentes materias primas vegetales encontradas en Colombia .....	28
---	----

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Diagrama de fases .....	11
Figura 2 Diagrama básico equipo de fluidos supercríticos .....	12
Figura 3 Diagrama representativo de las fases en capa etapa del equipo .....	12
Figura 4 Principales partes empleadas para extracción por fluidos supercríticos, en artículos publicados entre el 2000 – 2013.....	23


# 1. INTRODUCCIÓN

La extracción es la técnica más empleada para la separación y posterior purificación de componentes en una mezcla, o para aislar un compuesto orgánico de sus fuentes naturales. Se define como la separación de un componente de una mezcla por medio de un disolvente orgánico.

En una extracción los diferentes componentes de una mezcla se distribuyen entre las fases orgánica y acuosa, según sus solubilidades relativas. El producto de la extracción contiene además del producto deseado, residuos del material original, productos secundarios y disolvente.


Los métodos de extracción usados actualmente, emplean tóxicos y costosos solventes, que van en detrimento de la salud, igualmente los mismos métodos requieren de elevadas temperaturas de trabajo que aceleran la degradación de los productos esperados modificando su estructura o permitiendo la formación de otros metabolitos (Velásquez, 2008).

Recientemente se han desarrollado metodologías y tecnologías que son respetuosas con el ambiente y que al mismo tiempo no constituyen riesgos para la salud, garantizando la integridad y calidad de los productos. La tecnología de extracción por fluidos supercríticos surge prometiendo cumplir con estos requisitos, y se basa en la utilización de un fluido llamado supercrítico como solvente, siendo el dióxido de carbono el más comúnmente empleado (Velásquez, 2008; Kiran et al., 2012) debido a su temperatura crítica relativamente baja (alrededor de 30°C), su baja toxicidad y alta disponibilidad (Kiran et al., 2012; Brunner, 2013).



La extracción por fluidos supercríticos satisface en gran manera los requisitos exigidos, puesto que el impacto de este para el medio ambiente es considerablemente más bajo comparado con los métodos de extracción convencionales y los productos obtenidos mantienen sus propiedades. La conservación de las propiedades se debe en gran medida a que las materias primas utilizadas no son sometidas a temperaturas elevadas que alteran las propiedades químicas de los compuestos obtenidos; por ejemplo, la calidad de los ácidos grasos poliinsaturados de diferentes materias primas no se ve afectada, ya que mediante el empleo de esta técnica, la extracción se realiza a temperaturas inferiores a 65°C (Alkio et al., 2000).

Así mismo, pese al empleo del dióxido de carbono para realizar las extracciones, la técnica permite el reciclado y uso del mismo variadas veces antes de su liberación al medio ambiente, por lo que es considerado amigable si se compara con los solventes empleados para hacer las extracciones por las técnicas tradicionales.



## 2. FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

El proceso de extracción por fluidos supercríticos o “tecnología de los solventes verdes” es muy similar a la extracción convencional, una de las principales diferencias radica en usar como agente extractor un fluido supercrítico en lugar de un líquido (García, 1995). El poder solvente de los fluidos supercríticos se encuentra en función de la densidad (Kiran et al., 2012), esta densidad puede ser variada por aumentos graduales ya sea en la presión o en la temperatura (Velasco et al., 2007).

Los fluidos supercríticos son conocidos desde mediados del siglo XIX, pero sus primeras aplicaciones aparecen en la década de los 70's, donde se reportan los primeros casos exitosos de extracción en el proceso de descafeinado del café (Maul et al., 1996).

### 2.1 Propiedades de los Fluidos Supercríticos

Todas las sustancias se caracterizan por poseer un diagrama de fases (representación gráfica de condiciones termodinámicas de equilibrio), el cual permite conocer el estado de agregación de estas a cualquier valor de temperatura y presión (Figura 1). El estado de equilibrio es aquel en el que una sustancia no cambia sus propiedades en el tiempo, a menos que sea afectada por una alteración de la temperatura o la presión, entre otras.

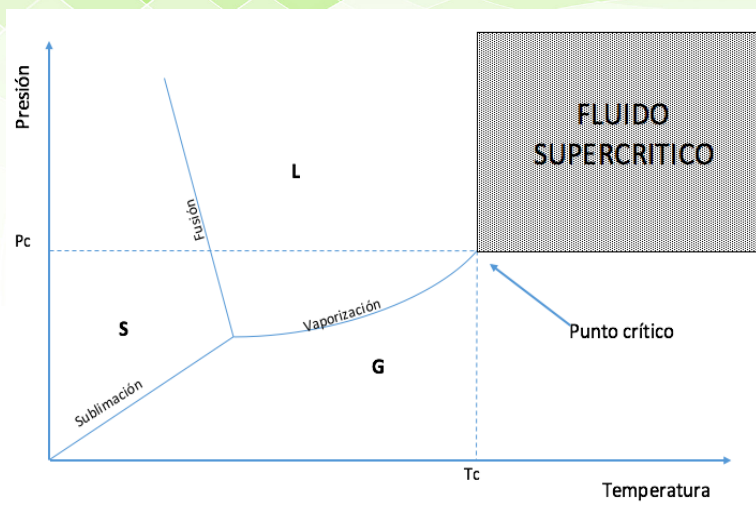


Figura 1 Diagrama de fases

Los diagramas se encuentran definidos por tres líneas, de sublimación, de fusión y de vaporización. Esta última se caracteriza por desaparecer en un punto denominado, punto crítico, en el cual la presión y la temperatura reciben el nombre de presión crítica y temperatura crítica (García, 1995; Kiran et al., 2012). Cuando una sustancia está por encima de sus valores críticos, dicha sustancia recibe el nombre de fluido supercrítico (Velásquez, 2008), condición en la cual la sustancia no se licua por más que se aumente la presión ni se vaporiza por más que se eleve la temperatura, lo que hace que la fase líquida sea indistinguible de la fase gaseosa (Brunner, 2013) debido a que no existe interacción entre las fases. En este punto la sustancia no puede ser considerada ni como un gas, ni como un líquido (Kiran, 2012) ya que solo existe una fase.

La densidad de un fluido supercrítico es similar a la de los líquidos, lo que le brinda la característica de poseer un gran poder solvatante (pudiendo actuar con gran cantidad de solutos, al tiempo que la viscosidad es similar a la de los gases y la difusividad es superior a la de los líquidos, lo que favorece la capacidad de penetración en los poros de la muestra (García, 1995; Sancho et al., 2003; Kiran 2012)

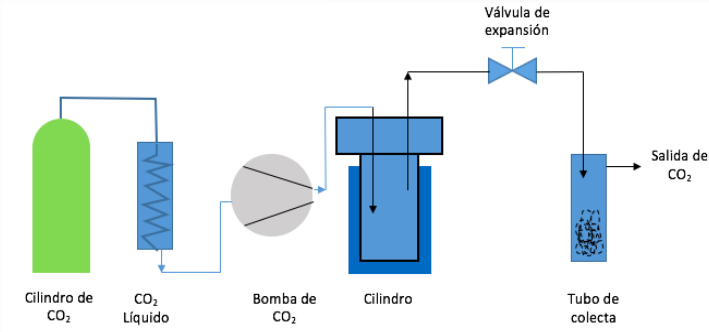


Figura 2 Diagrama básico equipo de fluidos supercríticos

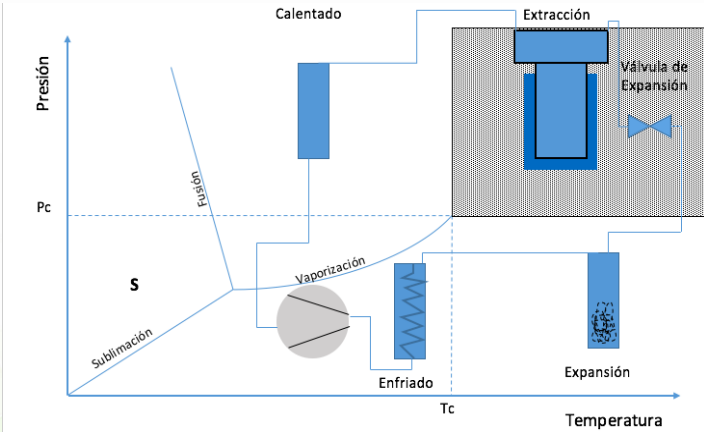


Figura 3 Diagrama representativo de las fases en cada etapa del equipo

Tabla 1 Condiciones críticas de solventes comunes, empleados en fluidos supercríticos (Conde y Guerrero, 2009; Velasco et al., 2007; Reglero et al., 2005; Kiran et al. 2012).

Solvente	Temperatura crítica (°C)	Presión crítica (bar)
Dióxido de carbono	30,95	73,76
Agua	373,94	220,64
Metano	-82,75	46
Etano	32,15	48,73
Propano	96,65	42,45
Etileno	9,25	50,35
Propileno	91,75	46
Metanol	239,45	80,85
Etanol	240,75	61,40
Acetileno	36	62,47
Butano	152	70,6
Éter	193,6	63,8
Pentano	196	32,9
Amoníaco	132,5	109,9
Acetona	234,95	47,01

## 2.2 Etapas de Extracción

El proceso de extracción por fluidos supercríticos, consta básicamente de 4 etapas (Kiran, 2012; Brunner, 2013)

1. Presurización: Se eleva la presión, por encima de la presión crítica de la sustancia a emplear como solvente.

2. Ajuste de temperatura: Se eleva o disminuye la temperatura, por cualquier medio físico o mecánico, para llevar el solvente a la temperatura adecuada de extracción (por encima de su temperatura crítica).
3. Extracción: El fluido supercrítico entra en contacto con la muestra que contiene el soluto de interés en el extractor.
4. Separación: El solvente se descomprime a una presión inferior a la crítica, lo que provoca que se libere del soluto.

La extracción mediante fluidos supercríticos puede llevarse a cabo de forma estática o forma dinámica. En la forma estática, la celda o cilindro de extracción es presurizado manteniendo cerrada la válvula de salida del extractor. Finalizada la extracción la válvula es abierta, permitiendo el paso del fluido con los compuestos extraídos al sistema de colección (García, 1995; Brunner, 2013). En la forma dinámica el fluido en estado supercrítico se deja fluir de manera continua por el cilindro de extracción, manteniendo las válvulas de entrada y salida del cilindro extractor abiertas durante el tiempo de extracción.

Se tiende a pensar que la extracción dinámica produce mejores y más rápidas recuperaciones, ya que de esta manera, durante todo el proceso se produce la continua renovación que entra en contacto con la muestra, lo que dificulta la posibilidad que el fluido pueda llegar a saturarse. Sin embargo, la extracción estática permite una mayor penetración del fluido en los poros de la muestra, permitiendo alcanzar el equilibrio de reparto del analito entre la matriz y el fluido. Por esta razón la técnica de extracción estática en la práctica es la más empleada, seguida por

una extracción dinámica corta, donde se recolecta el compuesto de interés (García, 1995; Brunner, 2013; Kiran, 2012)

La limitación de los fluidos supercríticos no polares se supera fácilmente por adición de pequeñas cantidades de disolvente orgánico polar, el cual recibe el nombre de modificador, codisolvente, segundo disolvente o cosolvente. La adición de este modificador provoca cambios en las propiedades del fluido supercrítico, presentando cierta polaridad, lo que permitirá aumentar su capacidad disolvente (García, 1995).

Entre los cosolventes utilizados en FSC podemos encontrar una gran diversidad, donde se destaca el empleo de etanol, por ser inocuo tanto a nivel de la salud humana como para el medio ambiente, por lo que se emplea para obtener compuestos de uso en la industria alimenticia, cosmética y farmacéutica, si se compara con solventes como n-hexano o metanol los cuales son altamente tóxicos, por lo que su uso no se recomienda para la extracción de productos cuya finalidad vaya a ser el consumo (humano o animal) o cosmético.

Los cosolventes más empleados para la extracción con FSC en matrices vegetales son: Etanol, metanol, agua, diclorometano, n-hexano y aceites vegetales. El empleo de estos según revisión realizada por De Melo et al. (2014), ubica al etanol como el preferido, con un porcentaje de uso según las investigaciones revisadas del 53%, seguido por el metanol (21%), agua (5%).

El empleo de fluidos con CO<sub>2</sub> modificado se ha implementado de dos (2) maneras diferentes, la más convencional implica la mezcla del CO<sub>2</sub> con el cosolvente en una porción fija a lo largo del tiempo, lo que requiere una bomba y una línea de alimentación

independiente para cada fluido, mientras que la otra alternativa implica impregnar la matriz con el cosolvente al inicio de los ensayos, seguido por la extracción con FSC.

Hasta este punto se ha descrito la extracción de compuestos a partir de una matriz sólida, pero existe también la extracción de compuestos, a partir de una matriz líquida. Para este caso se emplea una columna de extracción líquido – líquido clásico, especialmente diseñada para su uso a altas presiones. En esta, la materia líquida es inyectada dentro de la columna, manteniéndose un flujo contracorriente de dióxido de carbono supercrítico; del mismo modo que con una extracción a partir de un sólido, se seleccionan los parámetros de temperatura, presión y recirculación para optimizar el proceso de extracción. La extracción líquido – líquido es un proceso continuo y tiene ciertas ventajas operacionales inherentes, sobre los procesos de extracción de sólidos (Maul et al., 1996). Una gran variedad de materias primas puede ser extraída por este proceso, como extracción de aceites esenciales, jugos concentrados de frutas, jugo de vegetales, extracción de medios de cultivo fermentados y la desodorización de aceites en la industria de los alimentos (Maul et al., 1996) y desalcoholizado de bebidas alcohólicas (Domínguez y Parzanese, 2010).

### **2.3 Variables a tener en cuenta al momento de emplear la extracción mediante Fluidos Supercríticos**

Las principales variables a tener en cuenta son: densidad del fluido (Presión y temperatura), tipo de extracción (Dinámica o estática), volumen y velocidad de flujo del disolvente o tiempo de

extracción, modificador (tipo y forma de adición), características de la muestra (tamaño de partícula, grado de humedad, entre otros), tipo de restrictor y sistema de colección (tipo y volumen de disolvente o material absorbente y disolvente de elución, temperatura, entre otros) (García, 1995; Kiran, 2012; Brunner 2013; Reglero et al., 2005; Conde y Guerrero, 2009).

Dependiendo de las prácticas de cultivo y de las condiciones climáticas y genéticas, los rendimientos y calidad de los extractos obtenidos pueden variar considerablemente (Pereira y Meireles, 2010). Además de las condiciones edafoclimáticas, los nutrientes del suelo afectan el desarrollo de las plantas y la composición de los extractos (Petri et al. 1993). Un ejemplo de la variabilidad estacional fue observado por Gómez-Coronado and Barbas (2003) en la extracción de  $\alpha$  y  $\gamma$  tocoferoles a partir de hojas de laurel. La cantidad de estos compuestos se incrementaba de noviembre a diciembre, disminuyendo de manera constante hasta abril, incrementándose en mayo, disminuyéndose nuevamente desde julio hasta agosto (Pereira y Meireles, 2010). Otro factor que afecta el rendimiento, es la edad del cultivo (Pereira y Meireles, 2010). Una investigación realizada con hojas de té de mate de 6 a 24 meses de edad muestra grandes diferencias en la composición de los extractos de hojas jóvenes y hojas más viejas (Esmelindro et al., 2004). La parte de la planta usada es otro factor importante a ser considerado en el proceso de extracción (Pereira y Meireles, 2010). Un ejemplo típico de extractos disimilares fue observado por Stashenko et al. (1996) en la extracción de compuestos volátiles de tallos y hojas de *Spilanthes americana*. En este estudio los autores verificaron que los extractos obtenidos mediante fluidos supercríticos de tallos eran ricos en sesquiterpenos, mientras que los extractos de hojas y flores eran ricos en grandes cantidades

de compuestos nitrogenados y oxigenados (Pereira y Meireles, 2010).

La morfología y locación del soluto en la matriz; las especies vegetales se caracterizan por una gran complejidad en sus estructuras y una variedad de lugares para almacenar solutos (Pereira y Meireles, 2010). Los solutos pueden estar ubicados en la superficie de la célula, sin embargo, la mayoría de ellos se encuentran localizados en los espacios intracelulares. Para facilitar su extracción, se hace necesario el empleo de un pretratamiento como trituración o molienda. Por ejemplo, los aceites volátiles se encuentran a menudo en estructuras secretoras especiales localizadas dentro de los tejidos vegetales o en la planta, lo que dificulta el contacto con el disolvente. En tal caso la eficiencia de los procesos de extracción se mejora por la disminución de la resistencia a la transferencia de masa de las estructuras celulares (Pereira y Meireles, 2010).

Otros factores como tamaño de partícula, forma y porosidad del material sólido afectan directamente la transferencia de masa del proceso. Con el fin de aumentar la extracción, la matriz sólida debe ser triturada para aumentar el área de contacto y transferencia de masa (Pereira y Meireles, 2010) No obstante, las partículas demasiado pequeñas deben ser evitadas, ya que su uso puede aumentar la resistencia interna de transferencia de masa, causando la canalización dentro del lecho de extracción. Como resultado la tasa de extracción disminuye debido a la falta de homogeneidad. De manera general los tamaños de partícula pueden variar entre 0,25 a 1,8mm, sin embargo se debe realizar una evaluación para cada caso específico (Pereira y Meireles, 2010).

La forma de la partícula también debe ser considerada, ya que debido al proceso de molienda, las partículas pueden ser esféricas, placas, escamas u otras formas, lo que puede o no favorecer la difusión (Gaspar et al., 2003). También se sabe, que la porosidad influye en los procesos de transferencia de masa, por lo que un aumento en la porosidad de la matriz facilitará la extracción (Taylor, 1996).

El agua presente en las matrices vegetales compite con el soluto para interactuar con el solvente, lo que contribuye con la disminución de los rendimientos en los procesos de extracción (Pereira y Meireles, 2010), siendo necesario el secado adecuado de la materia prima, no obstante hay casos donde la presencia de agua es necesaria para permitir la interacción del solvente con el soluto, como es el caso de la extracción de cafeína de los granos de café verde, donde el agua contribuye con la hinchazón de la célula, facilitando el flujo del solvente dentro de la misma (Pereira y Meireles, 2010). Regularmente las matrices vegetales empleadas para las extracciones contienen entre 4 y 14% de humedad, lo que en algunos casos puede provocar efectos no deseados. Su coextracción puede aumentar la formación de bloqueos de hielo debido al efecto Joule-Thompson en el recipiente separador, se puede presentar la ionización e hidrólisis de los compuestos, y la vida útil del producto final se puede ver alterada (leeke et al., 2002) o la formación de espumas atribuida a la coextracción de saponinas, las cuales puede traer problemas al flujo de fluidos (Pereira et al., 2003).

Generalmente una alta tasa de flujo de solvente incrementa la capacidad de extracción (Reverchon and Marrone 2001). Sin embargo, en algunos casos tasas de flujo muy elevadas disminuyen

el tiempo de contacto entre el soluto y el solvente (Papamichail et al., 2000), al tiempo que un elevado flujo eleva los costos de operación sustancialmente (Pereira y Meireles, 2010).

La selección de las condiciones de operación depende de las características del compuesto objetivo. Se ha establecido que los aceites esenciales se deben extraer a temperaturas entre 29 y 60°C y presiones entre 10 y 25MPa (Pereira y Meireles, 2010). Incrementos en la presión y la temperatura implica la extracción de compuestos pesados tales como ceras. La temperatura y presión afectan la solvatación debido a sus efectos sobre la densidad del disolvente, por lo que el poder de solvatación puede modificarse manipulando la presión y la temperatura del proceso (Pereira y Meireles, 2010).

Como se explico anteriormente, otra de las variables a considerar al momento de realizar extracciones son los modificadores o cosolventes, los cuales contribuyen a aumentar la eficiencia de extracción del CO<sub>2</sub>, contribuyendo al aumento de la solubilidad de este.

## **2.4 Aplicaciones de la Extracción con Fluidos Supercríticos**

Debido al rechazo cada vez mayor hacia el uso de antioxidantes sintéticos como el BHA (Butil hidroxil anisol) y el BHT (Butil hidroxil tolueno) y además, dadas las restricciones actuales levantadas hacia estos productos en diferentes países, se ha potenciado el empleo de antioxidantes naturales, como los ácidos fenólicos, los flavonoides y los tocoferoles (Zancan et al., 2002; Yépez et al., 2002). Se emplea CO<sub>2</sub> crítico para la obtención de tocoferoles a partir de soja (Del Valle et al., 2005) y subproductos del aceite de oliva (Ibáñez et al., 2000). Igualmente se obtienen

antioxidantes naturales a partir de la extracción de plantas tales como salvia y romero, que tienen actividad similar o mayor que los antioxidantes sintéticos. Por ejemplo, el Labex, es un antioxidante obtenido con CO<sub>2</sub> a 80 – 100°C y 500bar a partir de plantas labiadas de la familia de las Lamiaceae.

Tabla 2 Antioxidantes aislados de plantas aromáticas, medicinales y especias (Conde y Guerrero, 2009).

Planta	Nombre científico	Sustancia
Romero	<i>Rosemarinus officinalis</i>	Ácido carnósico, camosol, ácido rosmarinico, rosmanol
Salvia	<i>Salvia officinalis</i>	Carnosol, ácido carnósico, rosmanol, ácido rosmarinico
Orégano	<i>Origanum vulgare</i>	Derivados de ácidos fenólicos, flavonoides, tocoferoles
Tomillo	<i>Thymus vulgare</i>	Timol, carvacrol, r-cumeno- 2,3 diol, bifenoles, flavonoides
Jengibre	<i>Zingiber officinale</i>	Compuestos gingerol, diaryheptanoides
Cúrcuma	<i>Curcuma domestica</i>	Curcuminas
Pimienta negra	<i>Piper nigrum</i>	Amidas fenólicas, flavonoides
Pimentón o ají dulce	<i>Capsicum annum</i>	Capsaicina
Ají	<i>Capsicumfrutescence</i>	Capsaicina, capsaicinol
Clavo	<i>Eugenia caryophyllata</i>	Eugenol, galatos
Mejorana	<i>Majorana hortensis</i>	Flavonoides
Toronjil	<i>Melissa officinalis</i>	Flavonoides
Regaliz	<i>Glycyrrhiza glabra</i>	Flavonoides, fenólicos regaliz

## 2.5 Extracción de Biocompuestos

Numerosas especies vegetales han sido empleadas como fuentes de compuestos bioactivos en procesos de extracción con fluidos supercríticos. Diversos estudios han revelado que los extractos obtenidos mediante fluidos supercríticos mantienen o exceden la bioactividad de los extractos obtenidos por técnicas convencionales, debido a la gran especificidad de los procesos, que promueven la extracción selectiva de compuestos, libres de solventes orgánicos y sin pérdidas por deterioro o degradación de los mismos (Pereira y Meireles, 2010).

La gran cantidad de estudios encontrados a nivel mundial, se enfoca principalmente en la extracción de biocompuestos a partir de matrices vegetales, principalmente semillas y hojas, representadas aproximadamente por un 28% y 17% respectivamente. Mientras que frutas, raíces, flores, rizomas y cortezas representan el 10, 7, 5, 3 y 2% respectivamente (De Melo et al., 2014) (Figura 4).

En vista de la gran variedad de moléculas encontradas en las matrices naturales, el material vegetal es el más empleado para la obtención de diversos biocompuestos donde pueden encontrarse típicamente mezclas de componentes como: triglicéridos, ácidos grasos, flavonoides terpenoides, fitoesteroles, alcoholes grasos, tocoferoles y tocotrienoles (De Melo et al., 2014).

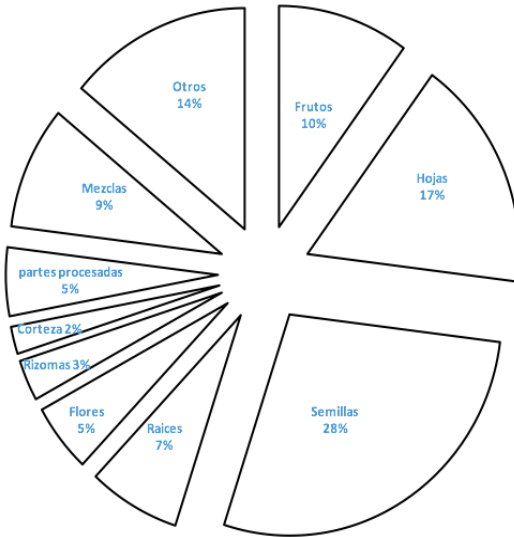


Figura 4 Principales partes empleadas para extracción por fluidos supercríticos, en artículos publicados entre el 2000 – 2013 (De Melo et al., 2014).

Los aceites esenciales o volátiles son mezclas complejas de componentes orgánicos responsables del aroma y se encuentran involucrados en los mecanismos de defensa de muchas plantas. Dependiendo de la familia de plantas, los aceites volátiles pueden producirse por estructuras secretoras especiales, tales como células secretoras, cavidades secretoras o ductos secretores (Zizovic et al. 2007). Estos componentes pueden ser almacenados en varios órganos, tales como flores (naranja, bergamota), hojas (limón, eucalipto y menta), corteza (Canela), madera (Sándalo y palo de rosas), raíces (cúrcuma y jengibre), frutas (anís estrellado, hinojo) o semillas (nuez moscada) (Simões et al., 1999).

Los principales componentes de los compuestos fenólicos se clasifican en dos grupos: hidrocarburos y compuestos oxigenados derivados de los hidrocarburos, incluidos alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas, fenoles y óxidos (Pereira y Meireles, 2010).

Los aceites esenciales contienen un importante grupo de componentes bioactivos, pero es importante no confundir la actividad farmacológica de algunos vegetales ricos en compuestos aislados con actividad farmacológica. Por ejemplo el aceite volátil del romero es antibacteriano, mientras que la infusión de la planta se emplea para el tratamiento de enfermedades digestivas (Simões et al., 1999). Infinidad de propiedades farmacológicas han sido atribuidas a los aceites esenciales, tales como antiviral, antibacterial, anti-inflamatorio, antioxidante, antiespasmódico y otros (Chao et al. 2005; Gornemann et al. 2008; Jirovetz et al. 2006; Mimica- Dukic et al. 2004; Tuberoso et al. 2005). Debido a estas propiedades, los aceites esenciales han sido usados como ingredientes de productos cosméticos, alimenticios y farmacéuticos (Pereira y Meireles, 2010).

Los compuestos fenólicos consisten en un gran número de compuestos estructuralmente diferentes, que incluyen simples y complejas configuraciones, en las que por lo menos se incluye un anillo aromático (Simões et al. 1999). Debido a sus propiedades funcionales los compuestos fenólicos son ampliamente empleados en formulaciones o como aditivos en productos alimenticios. Dentro de estos, los flavonoides representan los más importantes compuestos fenólicos.

Tabla 3 Compuestos fenólicos con actividad antioxidante de algunas plantas aromáticas, medicinales y especias (Conde y Guerrero, 2009).

Planta	Condiciones P/T/t/flujo	Compuesto activo
Cáscara de la hoja de aloe vera ( <i>Aloe barbadensis</i> )	45/32/-/36	Flavonoides
Boldo ( <i>Peumus boldus</i> )	40/340/2,5/1,5 kg/h	Boldino
Pronto alivio ( <i>Lippia alba</i> )	40/60/2/-	Hidrocarburos monoterpenos, monoterpenones, monoterpenos oxigenados
Marañón ( <i>Anacardium occidentale</i> )	25/40/5/-	Ácido anacárdico, cardolos, cardanolos
Manzanilla dulce ( <i>Matricaria chamomilla</i> )	20/30/0,5/60	Apigenina, apigenina-7-glucosido
Manzanilla ( <i>Chamomilla recutita</i> )	10/30/ 10/2,4 kg/h	$\alpha$ -bisabobol, chamazuleno
Semillas de cilantro ( <i>Coriandrum sativum</i> )	17,7/48/0,25/0,8 kg/h	-
Hojas de eucalipto ( <i>Eucalyptus camaldulensis</i> var. <i>Brevirostris</i> )	40/70/2/0,12	Eugenol, timol
Aceite de hojas de eucalipto ( <i>E. camaldulensis</i> var. <i>Brevirostris</i> )	20/50/2/0,12	Tiranol, monoterpenos hidrocarburos, sesquiterpenos, p-cimén-7-ol, 0-hidroxicumino
Semillas de hinojo ( <i>Foeniculum vulgare</i> )	8/40/4/0,2 kg/h	Monoterpenos hidrocarburos, 1,2- ácido bencenodicarboxílico
Jenjibre ( <i>Zingiber officinale</i> )	10/40/5-5,25/0,09 kg/h	Monoterpeno, sesquiterpenos, hidrocarburos

Planta	Condiciones P/T/t/flujo	Compuesto activo
Raíz de ginseng ( <i>Panax ginseng</i> )	31/35/4/-	Ginsenosidos
Hojas de guaco ( <i>Mikania glomerata</i> )	10.1/70/0,51-	Coumarino
Espino ( <i>Crataegus sp</i> )	50/50/-/0,036	Galato epigalocatequino, vitexino-2 "0-ramnosido, galatogalocatequino
Hojas secas de Curry ( <i>Helichrysum italicum</i> )	26/50/3/ 50 kg/h	Flavonoides
Escaramujo Rosa de mayo ( <i>Rosa majalis L.</i> )	30/45/1/-	-
Lúpulo ( <i>Humulus lupulus</i> )	12-28/40-60/4/ 1,2 kg/h	Flavonoides
Raíces de Hu Zhang ( <i>Polygonum cuspidatum</i> )	30/50/2/20 kg/h	Resveratrol, piceido (glúcosido resveratrol)
Magnolia ( <i>Magnolia officinalis</i> )	24,5/40/1/0,12	Magnolol
Caléndula ( <i>Calendula officinalis</i> )	30/50/3/0,036	Faradiol-3-0-miristato
Mejorana ( <i>Origanum vulgare</i> )	30-35/35-40/0,5-1/45 kg/h	-
Nuez moscada ( <i>Nigella sativa L.</i> )	20/40/2,8/0,12	Ácido ursólico, carnosol
Hojas de pasiflora ( <i>Pasiflora edulis</i> ) Gulupa	10,1/70/0,08/-	Vitexino, orientino, rutino
Oleoresina de pimienta negra ( <i>Piper nigrum L.</i> )	28/45/-/-	Piperina
Cascara de pistache ( <i>Pistachio vera</i> )	35,5/55/0,42/-	

Planta	Condiciones P/T/t/flujo	Compuesto activo
Romero ( <i>R. officinalis</i> )	20/30/-/0,252 kg/h	Carvacrol, carnosol, rosmanol, ácido car-nósico
Salvia ( <i>S. officinalis</i> L.)	25/100/-/3 kg/h	Carnosol, ácido car-nósico, rosmadial, rosmanol, epirosma-nol y metil carnosato
Semilla negra de sésa-mo ( <i>Sesamum indicum</i> L.)	20/55/3/25	Sesamol, sesamolino, sesaminolo y sesa-molinol
Harina de soya ( <i>Glycine max</i> )	36/40/0,5/0,03	Genistino, genisteino, daidzeino
Ajedrea de huerta ( <i>Satur-eja hortensis</i> L.)	12/40/2,5/53,5	Carvacrol, linalol, mirceno, mirtenol
Té verde ( <i>Camelia si-nensis</i> )	31/60/-/-	Galato epigalocate-quinol, galato galoca-tequinol, epicatequi-no, ácido galico
Tornillo ( <i>T. vulgaris</i> )	30-35/35-40/0,5-1/45 kg/h	Timol, carvacrol, sesquiterpenos, mo-noterpenos, alcoholes terpenilos
Aceite de cúrcuma ( <i>Cur-cuma longa</i> L.)	30/40/3/0,6	Z- $\gamma$ -atlantono, E- $\gamma$ -atlantono

P= presión (MPa), T= temperatura (°C), t=Tiempo (h), flujo= flujo del solvente

Tabla 4 Condiciones generales de extracción FSC de diferentes materias primas vegetales encontradas en Colombia (Modificado de De Melo et al., 2014).

Nombre científico	Parte de la planta	Condiciones (P/T/ cosolvente)	Objetivo
<i>Achyrocline satureioides</i>	Flores	200-300/30-35	Compuestos fenólicos
<i>Allium cepa</i>	Bulbo	100-300/45-65	Azufre
<i>Allium sativum</i>	Bulbo	100/45-55	3- Vinil- 4H- 1,2- di-tiina
<i>Allium sativum</i>	Escama	150-450/35-65	Alicina
<i>Amaranthus caudatus</i>	Semilla	200-400/40	Tocoferoles, ácidos grasos y esteroides
<i>Amaranthus caudatus</i>	Semilla	150-250/40-70	Escualeno
<i>Amaranthus caudatus</i>	Cépalo	100-300/40-70	Escualeno
<i>Apium graveolens</i>	Semillas	100-200/45	Fitoesteroides, β-sitosteroides, estigmasterol
<i>Artemisia absinthium</i>	Hojas y flores	90-180/40-50/ Etanol	Antocianinas
<i>Azadirachta indica</i>	Semillas	100-260/35-60	Nimbina
<i>Brassica oleracea</i>	Hojas	100-250/50-80/ Metanol	Aminoácidos
<i>Cajanus cajan</i>	Hojas	200-400/40-70/ Etanol	Pinostrobin, Ácido Cajaninstilbeno
<i>Calendula officinalis</i>	Flores	500/50	Faradiol
<i>Camellia sinensis</i>	Hojas	150-300/45-60	Cafeína
<i>Camellia sinensis</i>	Hojas	100-300/40-60	galato de epigallocatequina-3

Nombre científico	Parte de la planta	Condiciones (P/T/ cosolvente)	Objetivo
<i>Capsicum annum</i>	Semillas, fruto y vastago	200-300/45-100/ Etanol 13%	Vitaminas A y E
<i>Capsicum annum</i>	Fruto	81-85/300-500	Carotenoides
<i>Capsicum frutescens</i>	Semillas	162-218/40	Capsaisinoides
<i>Piper nigrum</i>		300/40	Piperina
<i>Zingiber officinale</i>		300/40	Piperina
<i>Catharanthus roseus</i>	Hojas	200-400/40-80/ Metanol 2,2-6,6%	Alcaloides indol terpenoides (Vindolina, Catharanthina)
<i>Citrullus lanatus</i>	Fruto	207-414/70-90/ Etanol 10-15%	Licopeno
<i>Citrullus lanatus</i>	Hojas	200-400/40-80	Fitoesteroles
<i>Citrus grandis</i>	Fruto	280-420/60-80	Flavonoides
<i>Citrus maxima</i>	Cascara	276-345/40-50/ Etanol 5-15%	Limoneno
<i>Citrus sinensis</i>	Cascara	200/50	Perrillyl Alcohol
<i>Citrus sinensis</i> (naranja)	Pulpa	100-300/40-50/ Etanol 2-8%	L-limoneno, ácidos oleico y palmítico, n butil benzenosulfonamida, $\beta$ sitosterol
<i>Coffea arabica</i>	Residuo	140-190/40-70	Cafestol, Kahweol
<i>Coffea arabica</i>	Grano	235-380/60-90	Cafestol, Kahweol
<i>Coffea arabica</i>	Grano	152-352/50-70	Cafeína
<i>Coriandrum sativum</i>	Semilla	200-300/35	Cariofileno
<i>Cucumis melo</i>	Semilla	600/40	Ácido linoleico
<i>Cucurbita ficifolia</i>	Semilla	40-43/180-200	Ácido linoleico

Nombre científico	Parte de la planta	Condiciones (P/T/ cosolvente)	Objetivo
<i>Cucurbita ficifolia</i> (calabaza)	Semilla	86-93/180-200	Ácido linoleico
<i>Cucurbita moschata</i>	Fruta	250-371/40-76	$\alpha$ caroteno, $\beta$ caroteno, luteína, esteres
<i>Curcuma longa</i>	Rizoma	200-400/40-60	Turmerona
<i>Curcuma longa</i>	Rizoma	250-300/45/ Etanol	Curcuminoides
<i>Cymbopogon citratus</i>	Hoja, raíz	80-120/23-50	Fenol
<i>Cynara cardunculus</i>	semillas	150-300/35-55	Fenol
<i>Daucus carota</i>	Raíz	330/40/Etanol	Carotenos
<i>Daucus carota</i>	Raíz	276-551/40-70/ Aceite de canola	Carotenoides
<i>Elaeis guineensis</i>	Núcleo	207-483/40-80	Triglicéridos
<i>Elaeis guineensis</i>	Fruto	140-300/40-80	Aceite
<i>Elaeis guineensis</i>	Fibra	200-300/45-55	Ácidos grasos, carotenos y lípidos
<i>Erythroxylum coca</i>	Hojas	150-250/40-100/ Metanol: Agua	Cocaína
<i>Eucalyptus camaldulensis</i>	Hojas	80-250/40-60	Cineol
<i>Eucalyptus globulus</i>	Corteza	100-200/40-60	Ácido betulínico, ácido betulónico, ácido oleanólico, ácido ursólico, $\beta$ sitosterol
<i>Eugenia uniflora</i>	Frutos	150-250/40-60	Sesquiterpenos, cetonas
<i>Foeniculum vulgare</i>	Semillas	200-350/45-55	Anetol
<i>Garcinia mangostana</i>	Fruto	180-380/35-65/ Etanol	Xantonas

Nombre científico	Parte de la planta	Condiciones (P/T/ cosolvente)	Objetivo
<i>Helianthus annuus</i>	Destilado	200-700/40-80	Polifenol, tocoferoles
<i>Helianthus annuus</i>	Hojas	380/50	Componentes alelopáticos
<i>Hylocereus undatus</i>	Semillas	250/40	Tocoferol
<i>Linum usitatissimum</i>	Desechos	552/60	Policosanoles
<i>Linum usitatissimum</i>	Semillas	350-450/40-60	Lignanós
<i>Linum usitatissimum</i>	Paja	200-400/40-70	Cera
<i>Lippia alba</i>	Hoja	80-120/40-50	Limoneno, Carvona
<i>Lippia dulcis</i>	Hojas y flores	100-140/45-50	Carvona
<i>Macadamia integrifolia</i>	Fruto	100-180/40-80	Licopeno
<i>Mangifera indica</i>	Hojas	100-400/35-75/ Etanol-Metanol	Mangiferina, quer- cetina
<i>Matricaria recutita</i>	Flores	240/40	Camazuleno, matri- cina
<i>Melissa officinalis</i>	Partes aéreas	100-300/40-80/ Metanol	Ácido gálico, ácido protocatecuico, ácido p hidroxibenzoico, ácido vanillico ácido siringico, fenoles
<i>Mentha pulegium</i>	Partes aéreas	100-200/35-55/ Metanol	Pulegona, mentona
<i>Mentha spicata</i>	Hojas	69-103/39-49	Limoneno, carvona
<i>Mentha spicata</i>	Hojas	100-300/40-60	Catequina, epicatequi- na, rutina, luteolina, miricetina, apigenina y naringenina

Nombre científico	Parte de la planta	Condiciones (P/T/ cosolvente)	Objetivo
<i>Morinda citrifolia</i>	Hoja, vástago	103-241/25-50	Compuestos fenólicos
<i>Moringa oleifera</i>	Núcleo	150-300/35-60/ Etanol	Compuestos fenólicos
<i>Morus alba</i>	Hojas y corteza	200-450/40	$\beta$ sitosterol
<i>Myrtus communis</i>	Hojas	100-350/80	Alquilciclobutanonas
<i>Nicotiana tabacum</i>	Hojas	100-300/40/Me- tanol	Nicotina, neofitadieno
<i>Nigella damascena</i>	Semillas	150-350/40/ Etanol	Nicotina, neofitadieno
<i>Ocimum basilicum</i>	Plántula	100-300/30-50/ Agua	Timoquinona
<i>Ocimum gratissimum</i>	Hojas	100-300/40	Timoquinona
<i>Ocimum gratissimum</i>	Hojas	70/33	Eugenol
<i>Olea europaea</i>	Cascara	100-300/40-60	Ácidos grasos
<i>Oryza sativa</i>	Salvado	120/50	Aroma
<i>Oryza sativa</i>	Salvado	200/40/etanol	Niosomas
<i>Persea americana</i>	Fruto	420-450/40-45	Citronelol
<i>Piper nigrum</i>	Semillas	160-260/35-50	Ácidos grasos, ácidos de resina
<i>Prunus persica</i>	Núcleo	150-250/40	$\beta$ caroteno
<i>Prunus persica</i>	Pulpa	50-200/20-60	$\beta$ caroteno
<i>Prunus persica</i>	Fruto	250/50	$\beta$ caroteno
<i>Prunus persica</i>	Semillas	180-220/40-60	$\beta$ caroteno
<i>Silybum marianum</i>	Semillas	100-300/5-80	Vitamina E

Nombre científico	Parte de la planta	Condiciones (P/T/ cosolvente)	Objetivo
<i>Solanum lycopersicum</i>	Piel	335-450/45-70	Licopeno
<i>Solanum lycopersicum</i>	Fruto	250-350/45-75/ Etanol-Aceite de canola	Licopeno
<i>Solanum lycopersicum</i>	Desechos	250-300/60-80	Lípidos, licopenos, $\beta$ caroteno
<i>Tagetes erecta</i>	Flores	175-325/45-55	Esteres de luteína
<i>Tanacetum cinerariifolium</i>	Flores	90-300/40-50	Piretrinas
<i>Tanacetum parthenium</i>	Flores	200-800/40-80	Partenolida
<i>Tanacetum parthenium</i>	Semillas	200-800/40-80	Partenolida
<i>Taraxacum officinale</i>	Hojas	150-450/35-65	$\beta$ sitosterol, $\beta$ amirina
<i>Theobroma cacao</i>	Semillas	350/60/Etanol	Escualeno
<i>Theobroma cacao</i>	Grano	152-248/50	Escualeno
<i>Theobroma cacao</i>	Grano	200-400/50	Cafeína, teobromina
<i>Theobroma grandiflorum</i>	Semilla	248-352/50-70	Cafeína, teobromina
<i>Valeriana officinalis</i>	Raíz	152-228/37-61	Ácido valerénico
<i>Vetiveria zizanioides</i>	Raíz	300/40	Khusimol, ácido hexanoico
<i>Vitis vinifera</i>	Semillas	180-220/40-50	Triglicéridos
<i>Vitis vinifera</i>	Frutos	250/40-60/Me- tanol	Glicósidos
<i>Vitis vinifera</i>	Bagazo	270-350/40-50	Polifenoles

Nombre científico	Parte de la planta	Condiciones (P/T/ cosolvente)	Objetivo
<i>Vitis vinifera</i>	Piel	80-150/40/Etanol	Resveratrol
<i>Vitis vinifera</i>	Pulpa	370/65	Fitosteroles
<i>Zingiber officinale</i>	Rizoma	200-250/25-35/ Etanol-Alcohol isopropilico	Gingerol

P=Presión (bar), T=Temperatura (°C)

## 2.6 Otras Aplicaciones

La extracción por fluidos supercríticos permite la modificación de las condiciones de extracción, modificando las propiedades del fluido, lo que permite focalizar la extracción de diferentes compuestos sin afectar a los demás, ya que después de realizar la extracción, se descomprime el fluido, permitiendo que las sustancias extraídas (de interés) queden libres para su uso, sin necesidad de una posterior purificación (Conde y Guerrero, 2009).

Aunque inicialmente los primeros usos dados a la técnica de extracción por fluidos supercríticos fueron para el descafeinado del café, posteriormente se empleó para la recuperación de teobromina de cáscara de cacao, extracción de componentes de plantas medicinales o aromáticas, recuperación de ingredientes de alimentos (colorantes, carotenos y antioxidantes), obtención de aromas y especias, purificación de lecitina, preparación de alimentos bajos en grasa y colesterol (Sancho y Escudero, 2003).

El café contiene del 0,8 al 2% de cafeína, cuyo consumo excesivo puede incidir en la salud de las personas por lo que industrialmente

se elimina, pero por otra parte, tiene un valor agregado por sus aplicaciones farmacéuticas (Brunner, 2005; Kopcak y Mohamed, 2005; Mohamed et al., 1997).

Se destaca la extracción amarga de compuestos responsables del sabor amargo de la cerveza (Humulonas y lupulonas). El CO<sub>2</sub> presenta grandes ventajas para la extracción del lúpulo al compararlo con disolventes orgánicos convencionales porque disuelve completamente aceites esenciales, parte de las resinas livianas y pesadas, trazas menores de grasas, ceras, clorofila y sales orgánicas. De este modo los extractos del lúpulo con CO<sub>2</sub> permiten conseguir un adecuado balance de aroma y el sabor amargo en la cerveza (Cobos et al., 1997).

Es de resaltar la eliminación de aceite en papas y croquetas de yuca fritas (Hurtado, 2002), la eliminación de alcohol en bebidas alcohólicas (Señorans et al., 2001), la extracción de aromas y sabores de jugos cítricos (Temelli et al., 1998). Igualmente se han desarrollado nuevos procesos de extrusión y esponjado con FSC (Alavi et al, 2003, 2003<sup>a</sup>; Gogoi et al., 2000; Jeong y Toledo, 2004), fraccionamiento de grasas y aceites, la eliminación de ácidos grasos libres (aceite de oliva) así como de otros aceites, la desodorización y la extracción de aceite a partir de lecitina y el aprovechamiento de residuos obtenidos de los procesos de refinación (Esquivel y Bernardo, 1993).

El proceso de extracción con fluidos supercríticos es altamente efectivo en procesos químicos, farmacéuticos, alimentarios y también es empleado en la eliminación de residuos y en la industria del petróleo y descontaminación de suelos (Gallego y Cardona, 2004; Sancho y Escudero, 2003; Pereira et al., 2010).

Se han inactivado bacterias y esporas por FSC (Dillow et al., 1999; Shimoda et al., 2002; Watanabe et al., 2003)

Uno de los usos más innovadores de la extracción por fluidos supercríticos consiste en la extracción de crudo derramado en alta mar, donde se reduce la viscosidad de gran parte de este, lo que posibilita su retiro en la superficie.

La obtención de nano y micropartículas con distribución de tamaños controlada puede lograrse empleando FSC, con mejores resultados que por cristalización convencional, ya que se consigue una elevada nucleación, al tiempo que se reduce el crecimiento de los cristales, además de evitar en la mayoría de los casos el empleo de disolventes orgánicos convencionales (Schmieder et al., 1997).

Estas micropartículas son de gran interés en la industria farmacéutica para la preparación de fármacos microencapsulados de dosificación controlada o para mejorar la disponibilidad de compuestos difícilmente solubles (Sancho y Escudero, 2003).

La operación a presiones y temperatura elevadas, como suele ocurrir en la extracción con FSC, condiciona tanto la experimentación como el desarrollo de plantas industriales, ya que obliga al empleo de instalaciones y equipos complejos, con altos costos y elevados niveles de seguridad, que afecta la rentabilidad de los procesos. Por esto, las aplicaciones comerciales se enfocan en la generación de productos con alto valor agregado, relacionados principalmente con las industrias alimentaria, farmacéutica, de química fina y de materiales avanzados, así como técnicas de destrucción de contaminantes o residuos altamente tóxicos o peligrosos.

En muchos casos, los fluidos supercríticos proporcionan una vía única para extraer, reaccionar, espumar, cristalizar, separar, encapsular, impregnar o despolimerizar sustancias para obtener productos químicos que de otro modo no podrían fabricarse. Cosas notables se han logrado empleando  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  en su estado supercrítico (Brignole and Pereda, 2013):

Con  $\text{CO}_2$

- Calentadores de agua de bajo consumo.
- Descafeinado de té y café
- Arroz y aceites vegetales de larga duración.
- Alimentos funcionales e ingredientes alimentarios.
- Sabores naturales y exquisitos perfumes.
- Síntesis de polímeros amigables con el medioambiente.
- Métodos analíticos para cromatografía.
- Micronización y encapsulación de medicamentos.
- Nutracéuticos para fiebre estacional y alergias.
- Teñido de tejidos sin el empleo de agua.
- Limpieza en seco sin emplear disolventes orgánicos.
- Estructuras ósea y biomateriales para implantes.
- Stents cardiacos con medicamentos de liberación prolongada.

## Con agua

- Producción rápida de nanopartículas.
- Nanopartículas de puntos cuánticos para empleos biomédicos.
- Materiales de iluminación de bajo costo.
- Tratamiento oxidativo eficaz para aguas residuales.
- Reciclado de polímeros y plásticos de botellas.
- Análisis químicos libres de solventes orgánicos.
- Deslignificación de biomasa.
- Conversión de celulosa en materiales poliméricos.
- Procesamiento de lignocelulosa para biocombustibles y productos químicos.
- Mejora del petróleo.

En el mundo existen gran cantidad de plantas industriales de extracción con fluidos supercríticos. Un listado completo puede verse en Smith et al (2013).

El número de aplicaciones potenciales para la extracción con fluidos supercríticos continúa creciendo en todo el mundo, impulsado en su mayoría por la demanda creciente de productos de alta calidad, adicionalmente por la industria de insumos farmacéuticos, químicos, alimenticios y principalmente cosméticos, debido a la facilidad de separación y fraccionamiento de un gran número de compuestos orgánicos, los cuales muchas

veces serían imposibles de extraer por procesos convencionales.

La extracción de compuestos bioactivos, como aromas y sabores, entre muchos otros, a partir de plantas autóctonas, se constituye en un campo de aplicación importante tanto desde el punto de vista investigativo como comercial, para ser empleado en países con amplia diversidad de plantas como el nuestro.

### **2.7 Limitaciones de la Extracción por Fluidos Supercríticos (Modificado de Domínguez y Parzanese, 2010)**

- El equilibrio de fases entre soluto y solvente puede ser complicado.
- Cuando se emplean cosolventes con el propósito de alterar la polaridad del fluido, estos pueden quedar en el extracto, requiriendo una operación de separación posterior.
- Las altas presiones dificultan la adición continua de sólidos al extracto.
- Costos de operación elevados, por lo que la inversión inicial es alta.
- Costos de mantenimiento elevado

### 3. BIBLIOGRAFÍA

Alavi, S. H., Rizvi, S. S. H., & Harriott, P. (2003). Process dynamics of starch-based microcellular foams produced by supercritical fluid extrusion. I: model development. *Food Research International*, 36(4), 309-319.

Alavi, S. H., Rizvi, S. S. H., & Harriott, P. (2003a). Process dynamics of starch-based microcellular foams produced by supercritical fluid extrusion. II: Numerical simulation and experimental evaluation. *Food Research International*, 36(4), 321-330.

Alkio, M., Gonzalez, C., Jäntti, M., & Aaltonen, O. (2000). Purification of polyunsaturated fatty acid esters from tuna oil with supercritical fluid chromatography. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77(3), 315-321.

Brignole E, Pereda S. (2013). In: Esteban Brignole and Selva Pereda, Editor(s), *Supercritical Fluid Science and Technology*, Elsevier, 2013, Volume 3, Pages xiii-xiv

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

Brunner, G. (2013). Gas extraction: an introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes (Vol. 4). Springer Science & Business Media.

Chao, L. K., Hua, K. F., Hsu, H. Y., Cheng, S. S., Liu, J. Y., & Chang, S. T. (2005). Study on the antiinflammatory activity of essential oil from leaves of *Cinnamomum osmophloeum*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(18), 7274-7278.

Cobos. A., Díaz. O., L. Perales. y J. A. Ordóñez, El dióxido de carbono supercrítico en la elaboración de alimentos de origen vegetal. *Otras aplicaciones, Alimentación, equipos y tecnología*, 16 (8), 55-63 (1997).

Conde L., Guerrero J. (2009) Extracción supercrítica de antioxidantes naturales a partir de hierbas y especias. *Temas selectos de ingeniería de alimentos 3 – 1*: 96 – 110.

De Melo, M. M. R., Silvestre, A. J. D., & Silva, C. M. (2014). Supercritical fluid extraction of vegetable matrices: applications, trends and future perspectives of a convincing green technology. *The Journal of Supercritical Fluids*, 92, 115-176.

Del Valle, J. M., Juan, C., & Cardarelli, D. A. (2005). Contributions to supercritical extraction of vegetable substrates in Latin America. *Journal of Food Engineering*, 67(1), 35-57.

Dillow, A. K., Dehghani, F., Hrkach, J. S., Foster, N. R., & Langer, R. (1999). Bacterial inactivation by using near-and supercritical carbon dioxide. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96(18), 10344-10348.

Esmelindro, Â. A., Dos Santos Girardi, J., Mossi, A., Jacques, R. A., & Dariva, C. (2004). Influence of agronomic variables on the composition of mate tea leaves (*Ilex paraguariensis*) extracts obtained from CO<sub>2</sub> extraction at 30 C and 175 bar. *Journal of agricultural and food chemistry*, 52(7), 1990-1995.

Esquivel, M., & Bernardo-Gil, M. G. (1993). El uso de fluidos supercríticos en la industria de aceites alimentarios. *Grasas y aceites*, 44(1), 1-5.

Gallego L, Cardona Cardona C. 2004. Aplicaciones industriales de los fluidos supercríticos. En: *Ingeniería química*. 413; p 210 – 219.

García, A. V. (1995). Extracción con fluidos supercríticos: principios y aplicaciones al análisis de residuos de plaguicidas. In *Residuos de plaguicidas. Pesticide residues*. (pp. 141-154). Instituto de Estudios Almerienses.

Gaspar, F., Lu, T., Santos, R., & Al-Duri, B. (2003). Modelling the extraction of essential oils with compressed carbon dioxide. *The Journal of supercritical fluids*, 25(3), 247-260.

Gogoi, B. K., Alavi, S. H., & Rizvi, S. S. H. (2000). Mechanical properties of protein-stabilized starch-based supercritical fluid extrudates. *International Journal of Food Properties*, 3(1), 37-58.

Gómez-Coronado, D. J., & Barbas, C. (2003). Optimized and validated HPLC method for  $\alpha$ - and  $\gamma$ -tocopherol measurement in *Laurus nobilis* leaves. New data on tocopherol content. *Journal of agricultural and food chemistry*, 51(18), 5196-5201.

Görnemann, T., Nayal, R., Pertz, H. H., & Melzig, M. F. (2008). Antispasmodic activity of essential oil from *Lippia dulcis* Trev. *Journal of ethnopharmacology*, 117(1), 166-169.

Hurtado Benavides, A. M. (2002). Estudio del proceso de extracción de componentes minoritarios de aceite de oliva con CO<sub>2</sub> supercrítico en contracorriente. Tesis doctoral. Universidad

autónoma de Madrid. Departamento de ingeniería química.

Ibanez, E., Palacios, J., Senorans, F. J., Santa-Maria, G., Tabera, J., & Reglero, G. (2000). Isolation and separation of tocopherols from olive by-products with supercritical fluids. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77(2), 187-190.

Jeong, H. S., & Toledo, R. T. (2004). Twin-screw extrusion at low temperature with carbon dioxide injection to assist expansion: extrudate characteristics. *Journal of food engineering*, 63(4), 425-432.

Jirovetz, L., Buchbauer, G., Stoilova, I., Stoyanova, A., Krastanov, A., & Schmidt, E. (2006). Chemical composition and antioxidant properties of clove leaf essential oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(17), 6303-6307.

Kopcak, U., & Mohamed, R. S. (2005). Caffeine solubility in supercritical carbon dioxide/co-solvent mixtures. *The Journal of supercritical fluids*, 34(2), 209-214.

Kiran, E., Debenedetti, P. G., & Peters, C. J. (Eds.). (2012). *Supercritical fluids: fundamentals and applications* (Vol. 366). Springer Science & Business Media.

Leeke, G., Gaspar, F., & Santos, R. (2002). Influence of water on the extraction of essential oils from a model herb using supercritical carbon dioxide. *Industrial & engineering chemistry research*, 41(8), 2033-2039.

Maul, A. A., Wasicky, R., & Bacchi, E. M. (1996). Extração por fluido supercrítico. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, 5(2), 185-200.

Mimica-Dukic, N., Bozin, B., Sokovic, M., & Simin, N. (2004). Antimicrobial and antioxidant activities of *Melissa officinalis* L.(Lamiaceae) essential oil. *Journal of agricultural and food chemistry*, 52(9), 2485-2489.

Mohamed R, D M A Saldaña y P Mazzafera. (1997) Extração dos Alcalóides: Cafeína e Trigonelina dos Grãos de Café Com CO<sub>2</sub> Supercrítico, *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 17 (4), 371-376.

Papamichail, I., Louli, V., & Magoulas, K. (2000). Supercritical fluid extraction of celery seed oil. *The Journal of Supercritical Fluids*, 18(3), 213-226.

Domínguez L, Parzanese M. (2010). Tecnologías para la industria alimentaria. *Fluidos supercríticos*. Ficha, (1), 1-12.

Pereira, C. G., Marques, M. O., Siani, A. C., & Meireles, M. A. A. (2003). Supercritical extraction of indole alkaloids from *Tabernaemontana catharinensis*: an evaluation of the cosolvent on the extract compositions. In *Proceedings of the 6th International Symposium on Supercritical Fluids, ISASF: Nancy, França* (pp. 47-52).

Pereira, C. G., & Meireles, M. A. A. (2010). Supercritical fluid extraction of bioactive compounds: fundamentals, applications and economic perspectives. *Food and Bioprocess Technology*, 3(3), 340-372.

Petri, G., Lemberkovics, E., Lelik, L., & Vitányi, G. Y. (1993, March). Essential oil composition of chervil growing wild in Hungary. In *International Symposium on Medicinal and Aromatic Plants 344* (pp. 52-62).

Reglero, G., Senoráns, F. J., & Ibáñez, E. (2005). Supercritical fluid extraction: an alternative to isolating natural food preservatives. *GV Barbosa-Canovas et al*, 539-553.

Sancho J L S, Escudero G O (2003). Procesos con fluidos supercríticos. In *Anales de la Real Sociedad Española de Química* (No. 4, pp. 15-23). Real Sociedad Española de Química.

Schmieder, H., Dahmen, N., Schön, J., & Wiegand, G. (1996). Industrial and environmental applications of supercritical fluids. *Chemistry under Extreme or Non-Classical Conditions*. Wiley and Spektrum, New York.

Señoráns, F. J., Ruiz-Rodríguez, A., Ibañez, E., Tabera, J., & Reglero, G. (2001). Optimization of countercurrent supercritical fluid extraction conditions for spirits fractionation. *The Journal of Supercritical Fluids*, 21(1), 41-49.

Shimoda, M., Kago, H., Kojima, N., Miyake, M., Osajima, Y., & Hayakawa, I. (2002). Accelerated death kinetics of *Aspergillus niger* spores under high-pressure carbonation. *Applied and environmental microbiology*, 68(8), 4162-4167.

Smith R, Inomata H, Peters C. (2013). Chapter 4 - Historical Background and Applications, In: Richard Smith, Hiroshi Inomata and Cor Peters, Editor(s), *Supercritical Fluid Science and Technology*, Elsevier, 2013, Volume 4, Pages 175-273

Simões, C. M. O., Schenkel, E. P., Gosmann, G., Auler Mentz, J. C. P. M., & Petrovick, P. R. (1999). *Farmacognosia: da Planta ao Medicamento*. Ed. Universidade/UFRGS/Ed. da UFSC: Rio Grande do Sul, Brazil.

Stashenko, E. E., Puertas, M. A., & Combariza, M. Y. (1996). Volatile secondary metabolites from *Spilanthes americana* obtained by simultaneous steam distillation-solvent extraction and supercritical fluid extraction. *Journal of Chromatography A*, 752(1), 223-232.

Taylor, L. T. (1996). *Supercritical fluid extraction (Vol. 4)*. Wiley-Interscience.

Temelli, F. C. S. Chen. y R. J. (1998). Braddock, *Supercritical fluid extraction in citrus oil processing*, *Food Technol.*, 42 (6), 145-150.

Tuberoso, C. I., Kowalczyk, A., Coroneo, V., Russo, M. T., Dessi, S., & Cabras, P. (2005). Chemical composition and antioxidant, antimicrobial, and antifungal activities of the essential oil of *Achillea ligustica* All. *Journal of agricultural and food chemistry*, 53(26), 10148-10153.

Velasco, R. J., Villada, H. S., & Carrera, J. E. (2007). *Aplicaciones de los fluidos supercríticos en la agroindustria*. *Información tecnológica*, 18(1), 53-66.

Velásquez A. (2008). *La tecnología de fluidos supercríticos, un proceso limpio para el sector industrial*. *Producción Más Limpia*, 3(2).

Watanabe, T., Furukawa, S., Hirata, J., Koyama, T., Ogihara, H., & Yamasaki, M. (2003). Inactivation of *Geobacillus stearothermophilus* spores by high-pressure carbon dioxide treatment. *Applied and Environmental Microbiology*, 69(12), 7124-7129.

Yepez, B., Espinosa, M., López, S., & Bolanos, G. (2002). Producing antioxidant fractions from herbaceous matrices by supercritical fluid extraction. *Fluid Phase Equilibria*, 194, 879-884.

Zancan, K. C., Marques, M. O., Petenate, A. J., & Meireles, M. A. A. (2002). Extraction of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) oleoresin with CO<sub>2</sub> and co-solvents: a study of the antioxidant action of the extracts. *The Journal of supercritical fluids*, 24(1), 57-76.

Zizovic, I., Stamenić, M., Ivanović, J., Orlović, A., Ristić, M., Djordjević, S., ... & Skala, D. (2007). Supercritical carbon dioxide extraction of sesquiterpenes from valerian root. *The Journal of Supercritical Fluids*, 43(2), 249-258.



**Tecnoparque**  
nodo Rionegro

**SENNOVA**



ISBN: 978-958-15-0229-5