



CÓDIGO DE PROYECTO: IMDEEA/2021/91

DATOS DEL PROYECTO	
ACRONIMO	SUFRAPUR
TITULO PROYECTO	Secuencias sostenibles para el fraccionamiento y purificación de matrices líquidas mediante tecnologías alineadas con la química verde: fraccionamiento con CO2 supercrítico

Referencia Entregable

**Entregable
E1.1 Resumen actualización 2021**



ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN	4
2.	METODOLOGÍA	5
3.	CONTENIDOS.....	5
	3.1 PATENTES	6
	3.2 PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN.....	9
	3.3 PUBLICACIONES	10
4.	CONCLUSIONES	24
5.	BIBLIOGRAFÍA	25



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Resumen de las principales patentes localizadas en relación con el fraccionamiento mediante tecnología de fluidos supercríticos.....	7
Tabla 2 Resumen de los principales proyectos europeos localizados en relación con el fraccionamiento mediante tecnología de fluidos supercríticos.....	9
Tabla 3 Publicaciones relacionadas con el fraccionamiento supercrítico de productos y derivados no acuosos empleados en el consumo humano.....	12
Tabla 4 Composición de un aceite esencial de carácter cítrico, concretamente naranja (Budich & Brunner, 1999).....	14
Tabla 5 Publicaciones relacionadas con la desterpenización de aceites esenciales en matrices no acuosas.....	15
Tabla 6 Publicaciones relacionadas con el fraccionamiento de subproductos de pescado mediante tecnología supercrítica.....	20
Tabla 7 Investigaciones experimentales sobre fraccionamiento supercrítico de mezclas acuosas.....	22
Tabla 8 Investigaciones sobre fraccionamiento supercrítico que modelan o simulan la operación de fraccionamiento supercrítico o que investigan variables termodinámicas que influyen en el desempeño del proceso	23

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Tendencia de aparición de publicaciones relacionadas con fraccionamiento supercrítico (fuente: Scopus).	10
Figura 2 Representación de una columna de fraccionamiento operando a régimen contracorriente para la separación de una muestra binaria (Brunner, 2009).	11



1. INTRODUCCIÓN

El objetivo general del proyecto SUFRAPUR es la concreción de secuencias sostenibles de fraccionamiento y purificación de matrices líquidas de diferente naturaleza (densidad, viscosidad, etc.) basadas en procesos de fraccionamiento con CO₂ supercrítico contemplando su potencial combinación con otras operaciones alineadas con la química verde para la obtención de fracciones objetivo según la tipología de la materia prima.

De esta manera, se busca la obtención de productos más concentrados, de mayor funcionalidad y valor añadido a partir de matrices líquidas, mejorando y ampliando ingredientes actuales de aplicación alimentaria, cosmética y nutracéutica. Además, se contempla el uso de esta tecnología para la reducción de sustancias indeseadas en las materias primas empleadas (sustancias aromáticas indeseadas, sustancias que comprometan la estabilidad del producto, plaguicidas o moléculas lipídicas no deseadas), buscando así la recuperación de su valor o la ampliación de su uso en las anteriormente mencionadas industrias.

Para alcanzar estos objetivos generales se debe, de manera previa, realizar un profundo estudio bibliográfico y del estado del arte que dé a conocer las técnicas y conocimientos más actualizados en el campo de aplicación del proyecto. De esta manera, se deben alcanzar los siguientes **objetivos particulares**:

- Actualización de la información técnica sobre el fraccionamiento con CO₂ supercrítico en columnas de relleno para la purificación y/o eliminación de sustancias indeseadas de matrices líquidas. En concreto, la información más relevante buscada de las fuentes recopiladas es:
 - Matrices más comúnmente utilizadas en trabajos previos, además del preacondicionamiento llevado a cabo para la correcta realización de experiencias.
 - Disposición de elementos y configuraciones experimentales utilizados durante el fraccionamiento de matrices líquidas: tipología del relleno utilizado, características dimensionales de la columna empleada, existencia de distintas camisas en las columnas para provocar gradiente térmico, disposición de los separadores y recipientes de recogida del refinado, etc. En concreto, se presta especial interés en configuraciones que trabajen en modalidad continua y a contracorriente.
 - Evaluación de las variables de proceso (presión, temperatura, S/F, tiempos de ensayo, etc.) y la naturaleza de su repercusión en procesos de fraccionamiento.
 - Análisis de las condiciones que llevan a la consecución de los mejores resultados (mayor fraccionamiento, pureza del refinado, rendimientos de extracción, etc.).

Así pues, el presente documento constituye el entregable E1.1, en el que se reflejan las informaciones relacionadas con la actualización bibliográfica realizada durante la anualidad 2021 del proyecto.



2. METODOLOGÍA

La actualización bibliográfica de la información técnica disponible se ha llevado a cabo realizando búsquedas en diferentes bases de datos entre las que cabe destacar:

- Science Direct
- Scopus
- ResearchGate
- PoliBuscador. El servicio de búsqueda bibliográfica de la Universidad Politécnica de Valencia.

Por otro lado, también se realiza una búsqueda de patentes sobre fraccionamiento supercrítico, la cual se efectúa en las siguientes webs y portales:

- Google Patents
- PatentScope
- USPTO (United States Patent and Trademark Office)
- OEPM (Oficina Española de Patentes y Marcas)

Por último, también se obtiene información acerca de otros proyectos de investigación realizados dentro del ámbito de aplicación del proyecto SUFRAPUR. Para ello, se utilizan buscadores en páginas web de proyectos europeos de la Comisión Europea como CORDIS, LIFE o ECO INNOVATION además del buscador de Google.

3. CONTENIDOS

La utilización de la tecnología de fluidos supercríticos con fines separativos viene cobrando importancia en las últimas décadas por poseer ventajas con respecto a las extracciones tradicionales que emplean disolventes orgánicos, como no dejar residuo en el producto extraído además de las propias de la utilización de dióxido de carbono (CO₂) como fluido supercrítico pues es no es tóxico, ni inflamable pero sí abundante, pues es un subproducto de gran número de industrias. En este tipo de procesos de la tecnología de fluidos supercríticos (FSC), en los que el CO₂ supercrítico es el fluido más frecuentemente utilizado, se aprovecha la capacidad del CO₂ a determinadas condiciones de presión y temperatura superiores a su punto crítico, para solubilizar determinados compuestos, siendo una alternativa interesante para procesos que impliquen etapas de extracción, purificación, impregnación, reacción, etc. Esto ha provocado la consolidación de algunos conocidos procesos ya clásicos hasta escala industrial como la obtención de extracto de lúpulo destinado a elaboración de cerveza, la descafeinización de café junto a la obtención de la propia cafeína, la reducción de los niveles de nicotinas en tabacos, etc.; (Knez et al, 2014; Brunner G., 2010; Gamse T., 2005) además de la continua realización de nuevos estudios, ampliándose así el abanico de extractos supercríticos a partir de otras matrices también sólidas que pueden encontrarse en productos comerciales en la actualidad.



Este acentuado crecimiento en el campo de la utilización de fluidos supercríticos se debe principalmente al tratamiento de matrices sólidas en extractores trabajando en batches para la obtención de extracto. No obstante, pueden situarse hasta escala productiva otras opciones del CO₂ como agente de fraccionamiento, como lo atestiguan los servicios que ofrecen dos empresas, (concretamente Solutex y KDPharma) para la obtención de fracciones enriquecidas en omega 3 principalmente a partir de aceites de pescado tras una previa esterificación y un post-tratamiento mediante una etapa de cromatografía supercrítica posterior, a las que siguen otras etapas de purificación como destilación molecular, precipitación con urea, desodorización...No en vano, el uso de la tecnología supercrítica presenta un gran potencial de aplicación en la separación y fraccionamiento en régimen continuo de sustancias líquidas basándose en las diferencias de solubilidad de los elementos que componen la matriz líquida en el fluido supercrítico. Ello explica que la obtención de fracciones más purificadas o enriquecidas mediante fraccionamiento supercrítico haya sido objeto de algunas investigaciones, mucho más minoritarias que el de las encontradas con matrices sólidas debido a su carácter todavía novedoso. De hecho, el análisis de las publicaciones realizado en el contexto SUFRAPUR y con especial atención a las novedades, ha llevado a ratificar el carácter incipiente de esta temática respecto a otras y a reforzar la configuración en columna en contracorriente como una herramienta innovadora con numerosos retos asociados que merecen estudio para catalizar su potencial aplicación futura.

3.1 PATENTES

En cuanto la búsqueda de **patentes** se localiza un elevado número de registros de aplicación de la tecnología para la obtención de fracciones enriquecidas mediante el uso de CO₂ supercrítico. Ello es conseguido mediante el uso de extracciones secuenciales o de columnas de fraccionamiento individuales o en serie operando a contracorriente.

En la **Tabla 1** se resumen los resultados más relevantes de entre los consultados, siendo estos en su mayoría relativamente recientes, lo cual muestra el creciente interés en el desarrollo de este tipo de procesos. En ella, se puede observar como una parte significativa de las patentes consultadas se centran en la obtención de fracciones enriquecidas en el compuesto de interés, aunque, por otro lado, existen otros trabajos centrados en la eliminación de sustancias indeseadas como olores, metales pesados (CA2278531) y eliminación de pesticidas (CN103005005). En cuanto a las materias primas trabajadas se tienen generalmente aceites vegetales, resinas y ácidos grasos. En el caso de que la materia de partida sea una matriz sólida la etapa de fraccionamiento va precedida por una de extracción.



Tabla 1 Resumen de las principales patentes localizadas en relación con el fraccionamiento mediante tecnología de fluidos supercríticos.

Patente y referencia	Autor principal	Año	Matriz de partida	Proceso
EP0511673 (A1)	Uy Nguyen	1992	Espicias (jengibre, canela y pimienta)	Extracción y fraccionamiento mediante columna a contracorriente de oleorresinas. Fracción 1: 100-200 bar y 80-100 °C. Fracción 2: 30-50 bar y 0-30 °C
US5281406 (A)	David Stalling	1994	Hollín	Extracción y recuperación de fullerenos por cromatografía en columna
EP0719854 (A2)	Juergen Heidlas	1997	Aceites y grasas (aceite de soja)	Fraccionamiento de betacaroteno con mezcla de CO2 y propano como disolvente en columna a contracorriente
US5925737 (A)	Peggy Tomasula	1997	Suero de leche	Fraccionamiento de proteínas en continuo mediante columna operando a contracorriente
CA2278531 (A1)	Wieslaw Majewski	1998	Aceite de pescado (EPAX-5500)	Fraccionamiento de acilglicéridos, desodorización y eliminación de metales
US5719302 (A)	Michel Perrut	1998	Aceite de pescado	Recuperación de ácidos grasos poliinsaturados mediante cromatografía en lecho estacionario o fraccionamiento en columna a contracorriente
US6677469 (B1)	Nurtharn T. Dunford	2000	Aceite de salvado de arroz, fibra de maíz, soja y cártamos	Fraccionamiento de fitoesteroles con dos columnas operando en serie
US6352728 (B1)	Desley Butters	2003	Semilla de apio	Extracción y fraccionamiento en columna a contracorriente de prostaglandina. Presiones de 100 a 300 bar y temperaturas de 30 a 40°C. Utilización de CO2 supercrítico con metanol
US7906666 (B2)	Florence Marciacq	2006	Aceites de hígado de bacalao y atún.	Fraccionamiento de DHA mediante columna a contracorriente. Presiones de trabajo de entre 100 y 160 bares. Temperaturas de al menos 70 °C. Se consigue un factor de recuperación de al menos de un 50%.
CA2642972 (A1)	Li Dan	2007	Espicias de canela	Fraccionamiento de glucoproteínas y proantocianidina
MY128728 (A)	Kadir Omar Bin Ab	2007	Semilla de palma	Extracción (207-483 bar; 27-80 °C) y fraccionamiento (presión y temperatura ambiente) de aceite de palma. El fraccionamiento se da mediante recogida a diferentes intervalos de tiempo
US2007051130 (A1)	Chung Ming-Chi	2007	[-]	Diseño de dispositivo de fraccionamiento con cuerpo absorbente en el interior de la columna
US2014046080 (A1)	Rodger Marentis	2009	Germen de maíz	Extracción y fraccionamiento de aceite de maíz. El fraccionamiento se lleva a cabo mediante el uso de 3 separadores



Patente y referencia	Autor principal	Año	Matriz de partida	Proceso
JP2010163524 (A)	Misumi Yukihiro	2010	Resinas	Fraccionamiento de resinas fenol y resinas epoxi de diferentes pesos moleculares
US2011021743 (A1)	Katrina Cornish	2011	Guayule	Extracción, separación, fraccionamiento y purificación de biopolímeros (especialmente goma y resinas)
CN101978984 (A)	Wen Zhen	2013	<i>Atractylodes macrocephala</i>	Extracción (150-300 bar; 308-438 K), fraccionamiento en columna (250-300 bar; 313-358 K) y separación (50 bar y 323 K) de monoterpenos y sesquiterpenos
FR2989373 (A1)	Philippe Looten	2013	Productos de fermentación generados por microalgas	Extracción y fraccionamiento de escualenos
CN103005005 (A)	Li Ye	2013	Aceites vegetales	Eliminación de pesticidas
ES2387906 (A1)	Carlos Torres Olivares	2012	Mezclas lipídicas	Extracción y fraccionamiento mediante el uso de CO2 supercrítico y un alcohol como codisolvente de 1 a 4 átomos de carbono para el fraccionamiento de fosfolípidos
US10214711 (B2)	Raymond Marriott	2014	Aceite de lúpulo	Extracción y fraccionamiento de aromas - Primera fracción (40-72.8 bar y 0-30 °C) - Segunda fracción (>72.8 bar y 31-80 °C) - Tercera fracción >72.8 bar y >31 °C
CN107383042 (A)	Wang Qi	2017	Aceite de sésamo	Enriquecimiento del contenido en aceite de sésamo del alimento
CN201810527001 (A)	Tu Xinghao	2018	Aceite de nuez de macadamia	Extracción y fraccionamiento de omega 7
US2018230400 (A1)	Raymond Marriott	2018	Olíbano	Fraccionamiento de aceites esenciales: - Pretratamiento mediante molido de la materia prima - Primera fracción (0-30 °C y 40-73.8 bar) - Segunda fracción (31-100 °C y >72.8 bar)
CN107794119	Ding Bodong	2020	Manteca de cerdo	Extracción y fraccionamiento de colesterol
CN111690053	Li Yuan	2020	Espirulina	Fraccionamiento mediante dos extracciones sucesivas. Primera extracción con CO2 supercrítico para la obtención de ficocianina. Segunda extracción con CO2 supercrítico y disolventes orgánicos para la eliminación de grasa Eliminación de disolventes orgánicos mediante ventilación de la muestra



3.2 PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN

En lo que respecta a **proyectos de investigación** relacionado con el fraccionamiento supercrítico se encuentran distintos proyectos que trabajan con mezclas líquidas de origen vegetal como aceites cítricos ("Advanced and innovative techniques for the citrus fruits industry"), mostos de uva ("Supercritical fluid extraction and thermodynamic study application to fractionation of aromatic systems"), yema de huevo ("Multidisciplinary Hen Egg Research") y melaza de caña de azúcar ("Integration model of two supercritical CO₂-based processes: encapsulation and impregnation on/of lipidic matrices").

De igual manera la tecnología de fraccionamiento supercrítico es aplicada en otros campos relacionados con el ámbito energético y la biorrefinería como son el caso de "Continuous production of biodiesel from waste cooking using green engineering" y "FUEL4ME: Future European League for Microalgal Energy" en los que se estudia la producción de biocombustibles a partir de aceites de cocina usados y microalgas respectivamente.

Tabla 2 Resumen de los principales proyectos europeos localizados en relación con el fraccionamiento mediante tecnología de fluidos supercríticos.

Proyectos Europeos

- Advanced and innovative techniques for the citrus fruits industry. Funded under FP2-ECLAIR. From 1991-05-01 to 1994-04-30.
 - Supercritical fluid extraction and thermodynamic study application to fractionation of aromatic systems. Funded under FP4-TMR. From 1998-02-25 to 1999-02-24.
 - Product engineering for nutraceuticals with superior quality. Funded under FP5-GROWTH. From 2000-03-01 to 2003-02-28.
 - Multidisciplinary Hen Egg Research. Funded under IC-COST. From 2002-04-10 to 2006-07-08.
 - Integration model of two supercritical CO₂-based processes: encapsulation and impregnation on/of lipidic matrices. Funded under FP6-MOBILITY. From 2007-02-01 to 2008-02-29.
 - Continuous production of biodiesel from waste cooking using green engineering. Funded under FP7-PEOPLE. From 2008-05-01 to 2011-04-30.
 - FUEL4ME: Future European League for Microalgal Energy. Funded under FP7-ENERGY. From 2013-01-01 to 2016-12-31.
-



3.3 PUBLICACIONES

A nivel de **publicaciones** científicas se localizan diversos estudios en los que se observa un interés creciente en procesos de fraccionamiento supercrítico en las últimas décadas desde finales de los años 70, donde se publicaba menos de una decena de publicaciones anuales hasta rondar las 60 en estos últimos años (Figura 1).

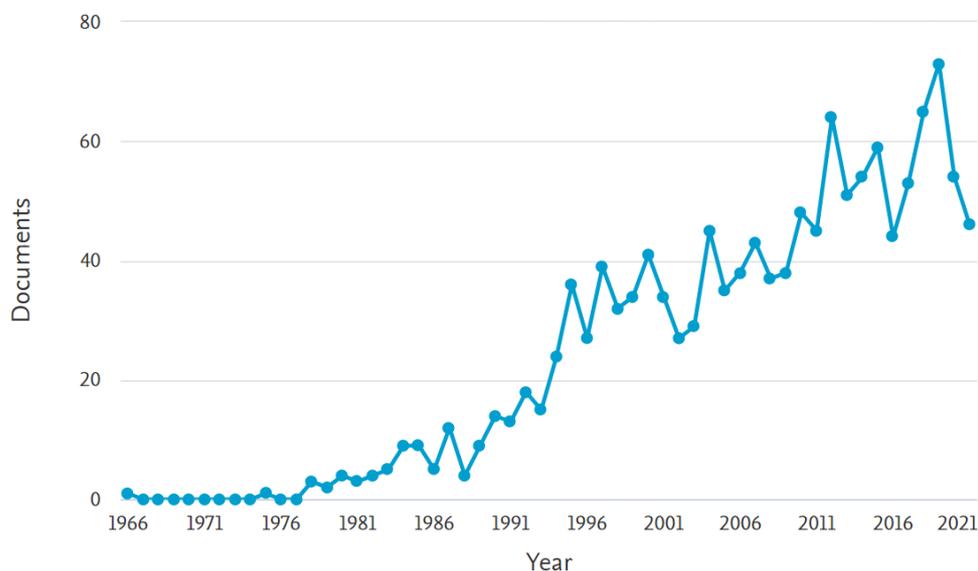
En concreto, el primer trabajo en el área de fraccionamiento supercrítico fue publicado en 1974 a modo de patente por K. Kosel como diseño de un proceso para la recuperación de caféina, lo que posteriormente derivó en una primera publicación en 1978 en el que el propio Kosel (Kosel, 1978) propuso distintos procesos en el que la tecnología supercrítica pudiese tener una aplicación práctica para el fraccionamiento de matrices líquidas. Dicho estudio estimuló la publicación de otros autores que indagaron en dicha tecnología, como Brunner que publicó por primera vez un trabajo de enfoque experimental utilizando una columna de fraccionamiento en régimen a contracorriente para la separación de sustancias no volátiles (Brunner, 1978).

Sin embargo, el número de aplicaciones de la tecnología de fraccionamiento supercrítica es limitada debido a que cada proceso ha de ser diseñado para cada aplicación, y el know-how no es universalmente compartido por todos los miembros de la comunidad científica.

Figura 1 Tendencia de aparición de publicaciones relacionadas con fraccionamiento supercrítico (fuente: Scopus).

TITLE-ABS-KEY(supercritical AND fractionation)

Documents by year



La mayoría de los trabajos experimentales en fraccionamiento supercrítico se llevan a cabo en columnas de relleno a régimen a contracorriente en el cual el flujo de las corrientes existentes se debe a diferencias de presión y la propia acción de la gravedad. Las operaciones a contracorriente presentan numerosas ventajas debido a que se disminuye la cantidad de disolvente necesario, incrementa el rendimiento y posibilita una mayor transferencia del soluto en el extracto a la vez que disminuye su concentración en el refinado cuando se compara esta operación con procesos de una sola etapa o multietapa en flujo cruzado.



Es por ello por lo que la utilización de columnas en régimen a contracorriente es absolutamente necesario para alcanzar una separación razonable en un matriz compuesta por dos elementos con un bajo factor de separación como mezclas etanol-agua (Brunner, 2009).

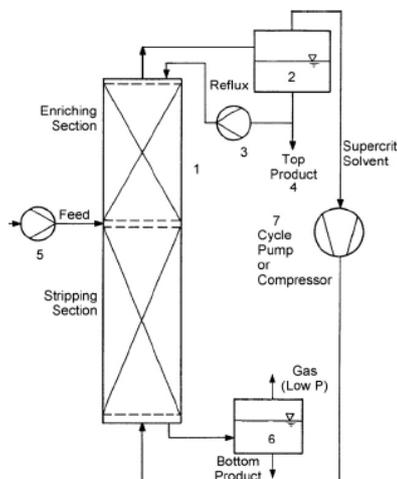


Figura 2 Representación de una columna de fraccionamiento operando a régimen contracorriente para la separación de una muestra binaria (Brunner, 2009).

Estas columnas operan albergando en su interior un relleno que posibilita una mayor superficie para que se dé el fenómeno de transferencia de materia entre el alimento y el disolvente, en este caso el CO₂ supercrítico. Estos dispositivos, también denominados columnas empacadas han estado presentes en la industria desde la aparición de la ingeniería química hace algo más de un siglo y también en su consolidación hasta niveles productivos en sectores industriales como el petroquímico. Las columnas verticales de relleno se vienen utilizando ampliamente en procesos que integran etapas de absorción, agotamiento o lavado (stripping), destilación, etc. (Li et al, 2021) y más recientemente en otras operaciones más avanzadas como la purificación de compuestos biofarmacéuticos como proteínas mediante columnas cromatográficas preparativas (Catani M. y De Luca, C., 2022) o la biodegradación de compuestos mediante biorreactores en columnas empacadas (PBCB, packed-bed column bioreactors) (Iluta e Iluta, 2021). Entre este tipo de operaciones, destacan especialmente los procesos en contracorriente que se concentran en nuevos procesos cromatográficos de alta velocidad (high-speed countercurrent chromatography, HSCCC), ya sea en configuraciones de columnas únicas, en combinación con otras operaciones cromatográficas más clásicas como cromatografías preparativas (Nie et al, 2021) o en configuraciones multicolumna (Catani M. y De Luca, C., 2022).

En general las publicaciones realizadas en el campo del fraccionamiento supercrítico investigan temáticas bastante diversas, pudiéndose dividir en dos amplias categorías: fraccionamiento de mezclas no acuosas y acuosas y tres grandes objetos de investigación: lípidos, aceites esenciales y bebidas alcohólicas.

En esta primera categoría (matrices no acuosas) se encuentra un gran número de estudios en los que este proceso se aplica para el fraccionamiento y concentración en aceites derivados de productos comúnmente usados en la dieta humana para la obtención de componentes de alto valor añadido como esteroides, escualenos, escleroleos, tocoferoles, ácidos grasos y carotenoides en distintas matrices vegetales como fruta de la pasión, salvia, vainilla, soja, palma o aceite de oliva.



Tabla 3 Publicaciones relacionadas con el fraccionamiento supercrítico de productos y derivados no acuosos empleados en el consumo humano

Referencia	Objetivo	Proceso	Condiciones aplicadas	Resultados
Santos, et al., 2021	Extracción de escualenos, tocoles y carotenoides a partir de subproductos de fruta de la pasión	Fraccionamiento supercrítico en extractor.	Extractor: · Presión: 35 MPa · Temperatura: 40°C · Alimento de CO ₂ = 0.63 kg/h a 35 MPa · S/F= 46 kg CO ₂ /kg MP	Se fracciona en 3 corrientes. Destaca el alto contenido en escualenos en la fracción 3, multiplicando por 5.2 su concentración que cuando es obtenido por procesos simples de extracción con CO ₂
Dufour, et al., 2017	Obtención de esclareol a partir de extracto de salvia	Fraccionamiento en columna de manera continua a contracorriente. Se lleva a cabo extracción supercrítica de manera previa a la operación de fraccionamiento para conocer las condiciones de operación a implementar	Columna: · Presión: 11-13 MPa · Gradiente de temperaturas en la columna de 50 a 65 °C (parámetro fijo en todas las experiencias) · S/F= 25-115	Condiciones óptimas de fraccionamiento para el mayor enriquecimiento de esclareoles: · 12.6 MPa · S/F=114.5 % de masa en el refinado de esclareol=75.3% (Feed contiene un 25%) % de masa en el extracto de esclareol=4.6% Yield esclareol refinado= 82.4%
Vega, et al., 2016	Obtención de vainillina a partir de una matriz de oleorresinas de vainilla.	Fraccionamiento semicontinuo en extractor. De manera previa al proceso de fraccionamiento se estudia la interacción de la matriz con el CO ₂ supercrítico	Extractor (para las experiencias de fraccionamiento): · Temperatura=37 °C · Presión= 140 bar Separador: · Presión=atmosférica	Factor de recuperación de la vainillina del 91% con 105 g de CO ₂ . Se extraen 0.37 g de vainillina por kg de CO ₂ supercrítico impulsado al extractor. Se concluye que la experiencia de extracción posee un bajo rendimiento cuando el contenido en vainillina de la materia prima baja del 35%.
Torres, et al., 2009	Obtención de fitoesteroles a partir de aceite de soja	Fraccionamiento en columna a contracorriente de manera continua	En la columna: · Temperaturas: (45-55) °C en condiciones isoterms (sin gradientes de temperatura) · Presiones: 200-280 bar · S/F= 15/35 kg/kg · Feed= 100 mL/h · tiempo de extracción = 1 hora Separadores: · S1: 150-160 bar y 55 °C · S2=20 bar y 15-20 °C	A 250 bar, 55 °C y un S/F de 35 se consigue el mayor concentrado de fitoesteroles con un 82.4% en el refinado y un alto yield del 72%. Adicionalmente, el fraccionamiento obtenido mediante la cascada de separación permite obtener el 60% de los tocoferoles en la fracción proveniente del primer separador y un 90% de los esterés de ácidos grasos en el segundo separador.



Referencia	Objetivo	Proceso	Condiciones aplicadas	Resultados
K. Gast, 2005	Purifica los tocoferoles del aceite comestible. Enriquecer de vitamina E a partir de aceite de palma crudo y un destilado desodorante de aceite de soja. Descripción teórica de las medidas de equilibrio de fase de la separación.	Fraccionamiento en columna a contracorriente de manera continua	En la columna: <ul style="list-style-type: none">· Temperatura: 70- 100 °C· Presión: 20-30 MPa	Se concluye con la idoneidad de utilizar temperaturas altas (100 °C) y presiones bajas con un factor S/F de entre 10-20 para disminuir el número de etapas necesarias para el fraccionamiento de las sustancias de interés
Hurtado-Benavides, et al., 2004	Obtención de esteroides y vitamina E provenientes de aceite de oliva	Fraccionamiento en columna a contracorriente de manera continua	En la columna: <ul style="list-style-type: none">· Temperatura: 40°C· Presión: 20 MPa· Feed: 100 mL/h· Flujo de CO₂: (2.09-3.77) kg/h· Estabilización durante 30 minutos, extracción en 60 Separadores: <ul style="list-style-type: none">· S1: 10 MPa y 40 °C· S2: 3 MPa y 0°C	<ul style="list-style-type: none">· Condiciones óptimas: S/F= 23.14-27.77 kg CO₂/kg de aceite· Mejor relleno: anillos Fenkse
Brunner, et al., 1991	Obtención de tocoferoles provenientes de soja	Fraccionamiento en columna a contracorriente de manera continua	En la columna: <ul style="list-style-type: none">· Temperatura: 70°C· Presión: 13-25 MPa	Las mezclas con hasta un 8.4% de tocoferoles las concentraciones de estos compuestos se mantienen constante en su relación extracto/refinado. Un aumento en el contenido de ácidos grasos en el alimento disminuye la relación en estos componentes. Para obtener una fracción 99% pura en el extracto se necesitan 16 etapas, se concluye que en el estudio tan solo alcanzan 2.5.



Dentro de esta misma categoría, la de fraccionamiento de compuestos no acuosos, también se encuentran numerosos estudios acerca de la desterpenación de numerosos aceites esenciales, generalmente, aunque no únicamente en aceites cítricos. Esto es debido al carácter termosensible y fotosensible de los terpenos existentes en aceites esenciales que contribuyen al empeoramiento de las cualidades organolépticas de los aceites. Las investigaciones realizadas en este ámbito se centran por lo tanto en la separación de terpenos (los cuáles generan valor añadido al ser considerados disolventes "verdes") y aumentar el contenido de compuestos oxigenados que mejoran la calidad del aceite, ejemplos de estos siendo el linalool, decanal y geranial los cuáles conforman la fracción aromática del aceite. Esta fracción terpénica es mayoritaria en el aceite esencial, destacando sobre todo como terpeno mayoritario el limoneno.

Tabla 4 Composición de un aceite esencial de carácter cítrico, concretamente naranja (Budich & Brunner, 1999).

Composition of different orange peel oil (wt.%)

Type	Origin	Σ Terpenes	Σ Aroma	D-limonene	Linalool	Decanal	Geranial
A	Brazil	98.255	1.745	95.230	0.504	0.278	0.109
B	Brazil	98.497	1.503	95.380	0.420	0.276	0.094
C	Greece	98.767	1.233	95.447	0.237	0.210	0.110

El proceso de desterpenización en aceites esenciales es un proceso de purificación especialmente común en la industria alimentaria ya que los terpenos son sustancias altamente sensibles a la luz y al calor siendo así fácilmente degradadas pudiendo dar lugar a la formación de olores y sabores no deseados mermando así sus cualidades organolépticas y por ende la calidad del aceite. De igual manera, se pueden eliminar por medio de tecnologías supercríticas otros compuestos no deseados como ceras que elevan la turbidez del aceite y otros componentes fototóxicos como cumarinas y psoralenos.

La aplicación de la tecnología supercrítica para la desterpenación ha sido utilizada como una alternativa eficiente que sustituye a otros métodos más clásicos como la destilación a vacío que debido a sus altas temperaturas de operación degrada algunos compuestos del aceite y las extracciones líquido-líquido con disolventes orgánicos que afectan directamente a la calidad del aceite (Budich & Brunner, 1999). Además, el fraccionamiento y recuperación de terpenos es especialmente interesante debido a su elevado potencial de generar valor añadido debido a su creciente utilización como disolvente del poliestireno en procesos químicos de reciclado (Kondo, et al., 2001).



Tabla 5 Publicaciones relacionadas con la desterpenización de aceites esenciales en matrices no acuosas.

Referencia	Objetivo	Proceso	Condiciones aplicadas	Resultados
Bejarano & Del Valle, 2017	Obtención de aromas de manzana a partir de una mezcla acuosa con componentes orgánicos (E)-2 hexenal, hexanal y hexanol. Siendo de interés los dos primeros	Fraccionamiento en columna a contracorriente de manera continua	Columna: · T: (40-60) °C · Presiones: (8-14) MPa · S/F= (5-15) kg CO ₂ / kg alimento Recogida a los 60, 80, 100, 110 y 120 min. Separadores: · Presión 50 MPa en los dos · Primer separador a 40°C · Segundo separador: -5°C	· Condiciones óptimas: 40°C, 14 MPa y S/F=5 Alto factor de separación de aromas respecto del agua (10 ⁴) Rendimiento de extracción de aromas >86% Concentración de aromas más alta en el extracto del 20% w/w
Yasumoto, et al., 2015	Separación de aceites esenciales y de semilla a partir de una mezcla de limoneno y aceite de canola	Fraccionamiento en columna a contracorriente de manera continua	En la columna: · T: 30-60 °C · Presiones: 8-15 Ma · Flujo de CO ₂ : 4-8 L/min · Feed: 1.55 mL/min (mitad de la columna) · S/F= 6-12 · Sin recirculación de CO ₂ · Tiempos de recogida de extracto y refinado (min.): 30, 60, 120, 180, 240 y 300	Efecto de la T y P: · Separación óptima entre el limoneno y el aceite de canola a 30 °C y 10 MPa Efecto de la ratio de flujo y S/F: · S/F óptimo de 12 y fow ratio de 4 Efecto del gradiente de T: La aplicación de un gradiente a lo largo de la columna aumenta la concentración de limoneno en el extracto.
Gutierrez, et al., 2014	Desterpenización de aceites cítricos	Diseño de columna de fraccionamiento a contracorriente Mediante proposición de modelo semiempírico que describa las solubilidades de terpenos en CO ₂ supercrítico	Modelo validado para predecir las solubilidades de los principales compuestos existentes en aceite esenciales de ácidos cítricos a Temperaturas de entre 40 y 60 °C y hasta 120 bar	Estimación de las solubilidades de terpenos no descritos en literatura conociendo las siguientes características de las sustancias: peso molecular, densidad, punto de ebullición y parámetro de solubilidad bajo las condiciones de presión y temperatura antes mencionadas
Gañán & Brignole, 2013	Eliminación de monoterpenos para el enriquecimiento de terpenos oxigenados en el refinado debido a su alto potencial biocida. Matrices: <i>Tagetes minuta</i> ; <i>Salvia officinalis</i>	Fraccionamiento semicontinuo con equipo de extracción	En el extractor: · T: 313 K · Presión: 80 bar · Recogida de extracto cada 2 horas · Duración: hasta extracción del 40-50% del contenido de aceite de la materia prima · S=0.1 g/min · Carga: (1-1.5) mL	En el aceite de <i>T. minuta</i> se obtiene un elevado grado de separación (95% de factor concentración de terpenos oxigenados en el refinado con tan solo un 26% de pérdida de estos en el extracto). El aceite de <i>S. officinalis</i> presenta peor separación, teniendo más terpenos oxigenados en el extracto que en el refinado, aunque el contenido de monoterpenos es mayor en el extracto que en el refinado. Se realiza una simulación del proceso con resultados que indican la idoneidad de utilizar un sistema de recirculación externa.



Referencia	Objetivo	Proceso	Condiciones aplicadas	Resultados
Terada, et al., 2010	Desterpenización del aceite de yuzu	Fraccionamiento en columna a contracorriente de manera semicontinua	En la columna: · T: 40-100 °C (también se aplican gradientes de temperatura en la columna en este rango) · Presión: 8.8-20 MPa · Recogida: Ciclos de 30 minutos hasta consumo de 3L de CO ₂ · Tiempo del experimento: 2 horas	Mayor rendimiento de extracción (0.754 g/g de nuestra): - Alta presión (20MPa y baja T (40° C) Mayor enriquecimiento de sesquiterpenos en el refinado (20%): - Baja presión (8.8 MPa) y alta T con gradiente en la columna (40-100°C)
Danielski, et al., 2007	Desterpenización del aceite esencial de mandarina mediante FSC. Dos variedades provenientes de mandarinas con distintos grados de maduración	1. Fraccionamiento en columna a contracorriente de manera continua. 2. Fraccionamiento mediante adsorción/desorción con CO ₂ supercrítico en batch en extractor	1. En la columna: T: 50-60 °C · Presión: 8.5-10 MPa · S/F=20-80 En el separador: T ^a : 60 °C Presión: 6 MPa 2. En el extractor: · Fracción terpénica recogida a 7.5, 8 y 10 MPa a 35-40 °C · Compuestos oxigenados a 150, 20 y 24 MPa a 35-40 °C	1. El rendimiento de separación entre la fracción terpénica y los aromas aumenta con el incremento de presión y de temperatura (máximo 10 MPa y 60 °C) 2. Carga óptima 25% de aceite. Escalón óptimo de presión 8 MPa para la fracción terpénica y 20 MPa para los compuestos oxigenados a 40 °C
Diaz, et al., 2005	Simulación de proceso de desterpenización de aceite esencial de naranja	Fraccionamiento en columna a contracorriente de manera continua: - Recirculación de CO ₂ - Cascada de dos separadores para obtención de extracto	Generación de un modelo termodinámico simplificado en el que el aceite de naranja es aproximado a un sistema binario limoneno-linalool (GC-EOS). La simulación es llevada a cabo para optimizar el número de etapas y la posición de entrada del alimento para conseguir el objetivo (concentración "five-fold" en el refinado y un 90% de linalool) maximizando el rendimiento económico	Condiciones óptimas de proceso (Alimento=25 kg/hr; 98% limoneno 2% linalool): P=100 bar T ^a : 330 K Ratio de recirculación= 2.45 S/F=150 Diámetro de la columna= 0.26 m Altura de la columna=16.7 m 28 etapas Entrada de alimento óptima en etapa 11
Shen, et al., 2002	Desterpenización del aceite esencial de naranja con CO ₂ supercrítico.	Columna de desorción con CO ₂ supercrítico	En ausencia de CO ₂ : · Carga de adsorbente: 100 g · Bombeo de aceite esencial de naranja: 2.8 g aceite/min hasta alcanzar los 500 g Una vez bombeados los 500 g se introduce CO ₂ a 2 o 4 kg/hr a la presión y temperatura de trabajo (9,66, 13,10 o 24,14 MPa y 35, 45 o 55 °C)	Concentración de compuestos oxigenados: Mayor grado de concentración obtenido trabajando a 13.1 MPa, 35 °C y 2kg/h



Referencia	Objetivo	Proceso	Condiciones aplicadas	Resultados
Budich & Brunner, 1999	Desterpenización del aceite esencial de naranja con CO ₂ supercrítico.	Diseño de geometría de una columna de fraccionamiento mediante obtención de datos de equilibrio y de densidad del sistema CO ₂ + aceite esencial de naranja	Obtención de datos de equilibrio L-V y "flooding point" del sistema CO ₂ -aceite esencial de naranja a: Temperaturas: 323, 333, 343 K Presiones: 7 a 13 MPa	Se obtienen correlaciones que explican la solubilidad del sistema CO ₂ -aceite esencial de naranja las cuáles coinciden con los datos experimentales además de los resultados obtenidos por otros autores. Se propone una ecuación útil para el escalado del proceso en el que diámetro mínimo interno de la columna puede ser obtenido en función de la presión de trabajo y el cociente de recirculación
Budich, et al., 1999	Separación de terpenos y aromas a partir de aceites cítricos provenientes de la cáscara de naranja	Fraccionamiento en columna a contracorriente de manera continua:	En la columna: · Temperaturas: (50-70) °C · Presiones: (8-13) MPa En el separador: · 5 MPa y 30°C	Estimación de las condiciones del proceso de escalado: A 333 K y 10.7 MPa se obtiene una concentración de factor 20 (terpenos) respecto a la corriente de alimento con una columna de 9 m, y un factor de recirculación de 2.5.
Reverchon, 1997	Desterpenización de aceites cítricos mediante procesos de desorción con gel de sílice	Proceso de adsorción/desorción en batch en extractor. De manera adicional se propone un modelo	En el extractor: · Carga de adsorbente=90g · Presiones= 75 a 200 bar · Temperaturas= 40,50 y 60 °C En el separador: Temperatura a 12 °C para evitar el arrastre ed limoneno y linalool por parte del flujo de CO ₂ · Flujo de CO ₂ = 0.8 y 1.2 kg/h · Cargas de materia prima= 0.05-0.2 kg de soluto/ kg de adsorbente	Condiciones óptimas de proceso: · Temperatura del proceso=40°C · Presión: Cascada en dos pasos (75 bar para desorción de limoneno y 200 bar para el linalool) · 0.1 kg de aceite / kg de adsorbente · 0.8 kg/h de CO ₂
Sato, et al., 1996	Desterpenización de aceite esencial de naranja mediante procesos de desorción con gel de sílice	Fraccionamiento mediante adsorción/desorción en continuo con tres columnas: - Una vacía para la eliminación de ceras y pigmentos - Dos columnas empacadas con gel de sílice como absorbedores de 0.5 m (L) y 9 mm (Ø interno) con gel de sílice. Tres separadores para obtener dos fracciones.	Etapa de adsorción: · Flujo de CO ₂ =0.047 g/s / · Presión= 8.8 MPa · Temperatura=313 K Etapa de desorción: en separadores · Flujo de CO ₂ =0.010 g/s · Presión= 19.4 MPa · Temperatura=313 K - En el salto de 8.8 MPa a 19.4 MPa (primer separador) se desorben terpenos (primera fracción). Las otras dos fracciones de compuestos oxigenados se obtienen en los otros dos separadores a 19.4 MPa	El aumento de concentración de compuestos oxigenados en el Feed disminuye la concentración de la fracción de oxigenados debido a que el tiempo de desorción no es suficiente para compensar el aumento de concentración adsorbida. Buen factor de concentración del decanol y el geranial (C/C ₀ de aprox 30) con peores resultados para el linalool y α-Terpineol



Referencia	Objetivo	Proceso	Condiciones aplicadas	Resultados
Sato, et al., 1995	Desterpenización de mezcla de compuestos oxigenados y terpenos y de aceite esencial de naranja	Fraccionamiento en columna de manera semicontinua - Columna: · Diámetro interno de 9 mm · Altura de 1 m · Relleno Dixon Packing de 2x2 mm · Caudal de CO ₂ = 0.091-0.512 g/s - Extractor: · Volumen= $8 \cdot 10^{(-5)}$ m ³	En la columna: · T en la columna con gradiente: 313 (parte inferior)-333 K (parte superior) · Presiones: 8.8-11.8 MPa · Flujo de CO ₂ = 0.091-0.512 g/s En el extractor: · Carga de 24g de aceite	Resultados con la mezcla mencionada: · El gradiente de temperatura de 313 a 333 K mejora la selectividad del fraccionamiento: - Con gradiente: 80% linalool :0% limoneno (última fracción) - Sin gradiente: a 313 K 40% linalool:10% limoneno, y a 333 K 40% linalool, 10% limoneno (últimas fracciones) · Mayor grado de selectividad a 8.8 MPa que 9.8 MPa - El fraccionamiento a mayores caudales de CO ₂ no merma el grado de selectividad de la operación. Debido a que aumenta la velocidad de fraccionamiento, se considera 0.0512 g/s el caudal óptimo de CO ₂ . Resultados con el aceite esencial de naranja: - Se aplican las antes mencionadas mejores condiciones de operación, pasando del aceite con un 98.7% de terpenos a un 49.7% en el refinado



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"



Otra importante aplicación en esta categoría es la separación de ácidos grasos poliinsaturados, especialmente el ácido eicosapentaenoico (EPA) y el docosahexaenoico (DHA), comúnmente denominados omega-3 provenientes del aceite de pescado. La importancia de estos ácidos grasos en la dieta humana ha estimulado la aparición de nuevas oportunidades de mercado y el interés por parte de la comunidad científica en el diseño de métodos de extracción y concentración para su empleo en la producción de productos farmacéuticos, aditivos para la industria alimentaria y suplementos dietéticos. Estos componentes han sido tradicionalmente obtenidos mediante el prensado hidráulico de pescado para finalmente obtener los componentes de interés mediante extracción con disolventes orgánicos. Sin embargo, la aparición de nuevas técnicas como la extracción enzimática y sobre todo el uso de la tecnología supercrítica están poco a poco desplazando los procesos más tradicionales.

La utilización de tecnología supercrítica sustituye al comúnmente utilizado proceso de destilación debido que se evita utilizar temperaturas altas de extracción. En concreto para el destilado ácidos grasos (C14-C18) las condiciones comúnmente empleadas son de 3 mbar y aproximadamente 200 °C. La utilización de CO₂ supercrítico se aplica a temperaturas comprendidas entre 40 y 70 °C lo cual elimina problemas asociados a la estabilidad térmica de los componentes (Brunner, 2009).

El uso de la tecnología de fraccionamiento supercrítico de ácidos grasos provenientes de pescado se inició por primera vez hace 20 años (Sahena, et al., 2009). En general los autores que publican en esta aplicación concreta no se centran en el estudio de nuevas matrices o componentes de valor a concentrar o separar abarcando nuevos horizontes o posibles aplicaciones, sino que centran sus esfuerzos en la obtención de los parámetros de proceso que llevan a la consecución del mayor rendimiento de obtención y concentración de ácidos grasos utilizando matrices prácticamente idénticas en composición y naturaleza, aunque provengan de especies de pescado distintas. Ejemplo de ello es el trabajo de Peretti (2007) que evaluó la posibilidad de aumento de concentración de ácidos grasos manteniendo una ratio EPA/DHA favorable optimizando las condiciones de caudal y presión, siendo esta última aplicada en diferentes escalones durante un tiempo definido mientras se mantenía un gradiente de temperaturas en las camisas integradas a lo largo de la columna para la obtención de fracciones con distinto perfil de composición.



Tabla 6 Publicaciones relacionadas con el fraccionamiento de subproductos de pescado mediante tecnología supercrítica

Referencia	Objetivo	Proceso	Condiciones aplicadas	Resultados
Ferdosh, et al., 2016	Extracción de ácidos grasos a partir de subproductos de pescado (atún)	Fraccionamiento semicontinuo con equipo de extracción	En el extractor: Tª: 65 °C · Presión: 40 MPa · t= 120 min · S=3 mL/min (80% CO ₂ / 20% etanol) · Carga de materia prima: 2 g · Obtención de fracciones mediante recogida de extracto a distintos tiempos.	Fracción 1: - Ac. grasos saturados (52.57-61.26) % - monoinsaturados (22.17-23.22) % - poliinsaturados (0.54-20.37) % Fracción 6: - ácidos grasos saturados 13.61% - monoinsaturados 35.39% - poliinsaturados 48.93%
G. peretti, 2007	Fraccionamiento de ácidos grasos derivados de pescado para la obtención de fracciones ricas en omega-3	Fraccionamiento en columna a contracorriente de manera continua	Condiciones aplicadas: - Presiones: 100, 140, 150 y 300 bar - Flujos de CO ₂ = 2.5, 3.5, 5 y 10 kg/h - Temperaturas= 40, 50 y 60 °C	El aumento de caudal de 2.5 a 5 kg/h disminuye la concentración de sustancias objetivos en el extracto
V. Riha, 2000	Fraccionamiento de productos derivados de sardina para la obtención de fracciones ricas en DHA y EPA de otros compuestos de bajo peso molecular en el aceite	Fraccionamiento en régimen continuo a contracorriente en columna de relleno	En la columna: Tª= 40-80 °C · Presiones=65-195 bar · Flujo de CO ₂ = · Tiempo de ensayo= 8 horas · F=1.6-3.4 kg/h	Se consigue la obtención de fracciones de un 95% de DHA y EPA con un rendimiento superior del 95%. · Condiciones óptimas del proceso de 60 °C y 145 bares
Fleck, et al., 1998	Obtención de ésteres etílicos de ácidos grasos (FAEE) a partir de una corriente de alimento compuesta por ácido eicosapentaenoico y docosahexaenoico	Fraccionamiento en columna a contracorriente de manera continua	Se aplican tres conjuntos de condiciones aplicadas: · 60 °C y 14.5 MPa / 70° °C y 17 MPa / · 80 °C y 19.5 MPa · Feed: 350 g/h Datos en condición estacionarias (tras 3/4 h)	Máximo yield y separación obtenida a 60°C y 14.5 MPa Buena separación de compuestos carbonados con longitud de cadena (C14-C18) de C20.
O.J. Catchpole, 1998	Estudio de solubilidad de matrices derivadas de pescado (Escualeno (de aceite de hígado de tiburón), palmitato de vitamina A y aceites de mielga, bacalao y reloj anaranjado) en sc-CO ₂ y sc-CO ₂ +etanol en columna	Columna a contracorriente	Datos de solubilidad obtenidos a: · Temperatura= 40-60 °C · Presiones=200-300 bar · Flujo de CO ₂ = 1 kg/h · Concentración en masa de etanol= 10-12%	Se proponen ecuaciones que modelizan la solubilidad de las matrices estudiadas en las condiciones aplicadas. El uso de etanol aumenta la solubilidad de las matrices estudiadas: · Del 3.5% de solubilidad escualeno al 15.5% a 250 bares y 60 °C. · En los aceites el incremento es menor, aunque notable. El aceite de reloj rojo aumenta desde el 1.2% al 6.3%
Dunford, et al., 1998	Estudio del efecto de la humedad en el proceso de extracción de ácidos grasos proveniente de caballa	Fraccionamiento en recipiente presurizado en discontinuo	Resultados obtenidos a: · Temperatura: 35 °C · Presión= 34.5 MPa · Grado de humedad= 62.2, 40.5, 21.4, 10.1 y 3.7 %	La solubilidad del aceite en CO ₂ disminuye a partir de valores de humedad > 40.5% con una drástica disminución por encima del 62.2%. Se propone un modelo matemático para la predicción de la solubilidad en función del grado de humedad



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
“Una manera de hacer Europa”



Por otro lado, en la segunda categoría de investigación activa en el área del fraccionamiento supercrítico de matrices acuosas destaca el fraccionamiento de bioaceites y disoluciones alcohólicas para la producción de biocombustibles tal y como se representa en la siguiente tabla.

Además, se encuentran, aunque en menor medida, estudios enfocados en la desalcoholización de bebidas alcohólicas y recuperación de aromas mediante fraccionamiento supercrítico. Algunos trabajos realizados en esta área han sido la extracción de etanol y aromas de subproductos del vino (Gamse, et al., 1999) o la separación de aromas de brandy (Senorans, et al., 2003).



Tabla 7 Investigaciones experimentales sobre fraccionamiento supercrítico de mezclas acuosas.

Referencia	Objetivo	Proceso	Condiciones aplicadas	Resultados
Novella, et al., 2020	Enriquecimiento del contenido de ácido acético de una mezcla acuosa. Resultados comparados con modelo termodinámico	Fraccionamiento en columna a contracorriente de manera continua	Columna: Presión: (10-15) MPa T: (40-60) °C Sin recirculación S/F=1-12 · F=0.48 kg/hr Dos separadores: S1: 20°C y 4 Mpa S2: 20°C y presión atmosférica · 1 h. hasta estabilización de caudales de refinado y extracto. Mediciones cada 10 min.	· S/F: alto aumenta la ratio de recuperación (a S/F=11.6, un 40%) no influyen en el factor de concentración (en torno a 6). · Presión: Aumento de presión incrementa la ratio de recuperación (15 MPa un 17% a 15 MPa un 33%) y el factor de concentración (de 5 con 10 MPa a 8 trabajando a 15 MPa) · Tª: Su aumento afecta negativamente a la ratio de recuperación y al factor de concentración
Fortunatti-Montoya, et al., 2019	Obtención de acetatos de glicerol a partir de subproductos de biocombustibles	Fraccionamiento de manera semicontinua en extractor	Extractor: · T: 28-50 °C · Presiones: 100-130 bar	Mayor rendimiento de extracción de triacetín y diacetín a 100 bar y Tª de 28-42 °C. Se concluye con la idoneidad de utilizar el modelo GCA-EOS para predecir la solubilidad del sistema binario de acetatos de glicerol y CO ₂ en condiciones supercríticas
Bui, et al., 2018	Separación de la lignina para obtener bioaceites a partir de serrín de madera de pino	Fraccionamiento semicontinuo en reactor	Extractor: El reactor se enfría hasta los -59°C, a continuación, se evacúan gases hasta 100 mbar. Después se calienta hasta 220, 250 o 280 °C (a 5°C/min) y se mantiene a esta Tª hasta 60 min. Los productos gaseosos son recuperados en el separador. Los gases son licuados, lavados con etanol y rotavaporeados para obtener la lignina.	Las condiciones experimentales subcríticas (220 °C) no tienen impacto en la extracción de los productos de interés en comparación con las supercríticas. El aumento de temperatura afecta principalmente a la formación de carbón (char).
Lalam, et al., 2015	Enriquecer el contenido de isopropanol en la corriente de extracto	Fraccionamiento en columna a contracorriente de manera continua	En la columna: · Presión: (10-20) MPa · T: (40-60) °C En los separadores: · S1 (6 MPa y 23 °C) / · S2 (0.1 MPa y 0 °C)	· Más presión: Menos selectividad, mayor rendimiento de extracción. Máxima selectividad trabajando a 13 MPa · Alto ratio S/F supone bajos contenidos de isopropanol en extracto. · Trabajar a 40° C maximiza la recuperación de isopropanol
Rezayat & H.S. Ghaziaskar, 2011	Obtención de acetatos de glicerol a partir de residuos obtenidos de biocombustibles	Fraccionamiento en continuo a contracorriente	En la columna: · Temperaturas= 56-70 °C · Presiones= 10-14 MPa	Bajo las mejores condiciones (140 bar y 1.5 mL/min) el rendimiento de extracción de triacetato y diacetato fue del 41.8 y el 3% sin ninguna presencia detectable de monoacetato
Naik, et al., 2010	Enriquecimiento del contenido de pirenoides, furanos, bencenoïdes y eliminación del agua del bioaceites de cicuta para su uso como biocombustible.	Fraccionamiento semicontinuo en extractor	En el extractor: · T= 40 °C · S=40 g de CO ₂ /min · Primera fracción obtenida a 10 MPa, segunda a 25 MPa y tercera a 30 MPa · Tiempo = 2 horas por cada fracción	▣ extracción a 10, 25 y 30 MPa: 6.8, 18.2 y 20.7% respectivamente · Incremento de la capacidad calorífica de la cicuta tras la extracción supercrítica desde los 18.6 MJ/kg hasta 43.2 MJ/kg en las tres fracciones (similar al diésel) debido a la disminución del contenido en humedad desde el 8.3% inicial hasta: 0.5% en la primera fracción, 1.5% en la segunda y 2.5% en la tercera · Enriquecimiento en el contenido de furanos, pirenoïdes y bencenoïdes



Sin embargo, existen otros tipos de procesos y enfoques que van más allá de los expuestos anteriormente, aunque de manera aislada y escasa. Ejemplo de ello es la separación de mezclas de disacáridos con CO₂ supercrítico y etanol como codisolvente (F. Montanes, 2007) o la separación de isocianatos y compuestos clorados (Brunner, 2004).

Por último, hay que mencionar que esta atención reciente que están recibiendo las operaciones en columna vertical en contracorriente, y que se puede comprobar al elevado número de áreas estudiadas, radica en las amplias posibilidades que ofrecen para favorecer los fenómenos de transferencia y en los avances tecnológicos, si bien siguen encerrando numerosos retos relacionados con la propia dinámica de los procesos y con la escala a los que se pueden aplicar. Por un lado, las operaciones de separación en columna, y especialmente en contracorriente, presentan fenómenos en los que concurren distintos aspectos termodinámicos y fluidodinámicos, por lo que conllevan una complejidad especial en la operativa y su control. Por ello existen diversas investigaciones centradas en el estudio de variables que intentar modelizar y describir diferentes variables termodinámicas (solubilidad, equilibrios, tensión interfacial, ángulo de contacto etc.). Ejemplo de ello es el trabajo de Li et al (2021), en el que se profundizó en el entendimiento de las propiedades termodinámicas o reológicas con las que poder abordar con más solidez modelos para facilitar el entendimiento y simulación de los procesos, el estudio de nuevos métodos de monitorización y control para la regulación en tiempo real con el objetivo de actuar de forma temprana y evitar el anegamiento del dispositivo experimental

De igual manera, existen además numerosos trabajos de simulación con softwares especializados en el diseño de procesos basados en la utilización de modelos y ecuaciones que describen el sistema escogido.

Tabla 8 Investigaciones sobre fraccionamiento supercrítico que modelan o simulan la operación de fraccionamiento supercrítico o que investigan variables termodinámicas que influyen en el desempeño del proceso

Referencia	Objetivo	Proceso
Santos, et al., 2022	Estudio de la tensión interfacial y ángulo de contacto de equilibrio del ácido oleico y aceite de canola con CO ₂ supercrítico para el diseño de columnas de relleno de fraccionamiento	Uso de técnica de gota pendiente
Li, et al., 2021	Realización de modelos para prevenir anegamiento en el interior de la columna	Utilización de imágenes obtenidas mediante tomografía de capacitancia eléctrica (ECT)
Fortunatti-Montoya, et al., 2021	Determinación de las propiedades reológicas para realizar diseño de una columna de fraccionamiento.	-
Alonso, 2018	Diseño de proceso. Se diseñan 6 procesos secuenciales entre los que se encuentran dos de extracción con CO ₂ supercrítico. Estudio no experimental	Proceso de fraccionamiento mediante dos extracciones en serie
Zamudio, et al., 2015	Separación de mezclas de alcanos y alcoholes mediante columna de fraccionamiento	Modelado y simulación del proceso
Fiori, et al., 2014	Obtención de lípidos de omega-3 a partir de residuos de pescado utilizando columna de fraccionamiento supercrítico	Modelado y simulación del proceso
Maschietti & Pedacchia, 2014	Obtención de lípidos de omega-3 a partir de residuos de pescado utilizando columna de fraccionamiento supercrítico	Modelado y simulación del proceso
Kondo, et al., 2001	Extracción de terpenos (limoneno) del aceite de bergamota con el objetivo de aumentar el contenido de acetato de linalino en el refinado	Simulación (software: SIMSCI PRO/II) de fraccionamiento en semicontinuo y continuo a contracorriente



4. CONCLUSIONES

Como resultado final y tras consultar las fuentes de información correspondientes descritas en este documento se han asentado las bases metodológicas en lo que a ensayos de fraccionamiento supercrítico se refiere, además de mostrar configuraciones experimentales y condiciones de diseño del proceso las cuáles han otorgado buenos resultados en previas investigaciones. De igual manera, también se obtienen referencias en cuanto a materias primas con alto potencial de explotación para la obtención de productos de alto valor añadido.



5. BIBLIOGRAFÍA

- (ENECA), E. p. I. N. T. I. e. I., 1994. *Advanced and innovative techniques for the citrus fruits industry*, s.l.: FP2-ECLAIR.
- Alonso, E., 2018. The role of supercritical fluids in the fractionation pretreatments of a wheat bran-based biorefinery. *The Journal of Supercritical Fluids*, Volumen 133, pp. 603-614.
- Bejarano, A. & Del Valle, J., 2017. Countercurrent fractionation of aqueous apple aroma constituents using supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, Volumen 120, pp. 266-274.
- Bin Ab, K. O., Rahman Nik, N. & Hassan Mohammad, N., 2007. Malasya, Patente nº MY128728 (A).
- BOCHUM, R.-U., 2003. *Product engineering for nutraceuticals with superior quality*, s.l.: FP5-GROWTH.
- Bodong, D., Yongzhong, L. & Xihu, D., 2018. China, Patente nº CN107794119 (A).
- Breivik, H., Majewski, W. & Perrut, M., 1997. *PURIFYING POLYUNSATURATED FATTY ACID GLYCERIDES*. Canada, Patente nº CA2278531 (A1).
- Brunner, 2009. Counter-current separations. *The Journal of Supercritical Fluids*, Volumen 47, pp. 574-582.
- Brunner, A. B. a. G., 2004. Purification of isocyanates by supercritical fluid fractionation using carbon dioxide and carbon dioxide-propane mixtures. *International Society for the Advancement of Supercritical Fluids*.
- Brunner, G., 1978. The separation of nonvolatile substances by means of compressed gases in countercurrent processes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, Volumen 17, pp. 746-750.
- Brunner, G., Malchow, T., Stürken, K. & T. Gottschau, 1991. Separation of tocopherols from deodorizer condensates by countercurrent extraction with carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids*, Volumen 4, pp. 72-80.
- Budich, M. & Brunner, G., 1999. Vapor-liquid equilibrium data and flooding point measurements of the mixture carbon dioxide + orange peel oil. *Fluid Phase Equilibria*, Volumen 158-160, pp. 759-773.
- Budich, M. y otros, 1999. Countercurrent deterpenation of citrus oils with supercritical CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids*, Volumen 114, pp. 105-114.
- Bui, N. Q. y otros, 2018. Controlled pinewood fractionation with supercritical ethanol. *Comptes Rendus Chimie*, pp. 1-8.
- Butters, D. y otros, 2002. *Extracts of celery seed for the prevention and treatment of pain, inflammation and gastrointestinal irritation*. Estados Unidos, Patente nº US6352728 (B1).
- Chung, M.-C., Shane-Rong, S., Hui-Chuan, T. & Chich-Ho, T., 2007. Estados Unidos, Patente nº US2007051130 (A1).
- Cornish, K., Martin, J. & Marentis, R., 2011. Estados Unidos, Patente nº US2011021743 (A1).
- Danielski, L. y otros, 2007. Deterpenation of mandarin (*Citrus recirculata*) peel oils by means of countercurrent multistage extraction and adsorption/desorption with supercritical CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids*, Volumen 44, pp. 315-324.
- Diaz, S., Espinosa, S. & Brignole, E., 2005. Citrus peel oil deterpenation with supercritical fluids optimal process and solvent design. *The Journal of Supercritical Fluids*, Volumen 35, pp. 49-61.
- Dufour, C. y otros, 2017. Purification of sclareol by supercritical CO₂ fractionation process. *The Journal of Supercritical Fluids*, Volumen 122, pp. 35-42.
- Dunford, B. & King, J., 2004. *Supercritical fluid fractionation process for phytosterol ester enrichment vegetable oils*. Estados Unidos, Patente nº US6677469 (B1).
- Dunford, Goto & Temelli, 1998. Modeling of oil extraction with supercritical CO₂ from Atlantic mackerel (*Scomber scombrus*) at different moisture contents. *The journal of Supercritical Fluids*, Volumen 13, pp. 303-309.
- F. Montanes, T. F. P. M.-A. A. M. N. C. A. O. a. E. I., 2007. Selective fractionation of disaccharide mixtures by supercritical CO₂ with ethanol as co-solvent. *J. Supercrit. Fluids*, Volumen 41, pp. 61-67.
- Ferdosh, S. y otros, 2016. Simultaneous Extraction and Fractionation of Fish. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, Volumen 25, pp. 230-239.



- Fiori, L., Manfrini, M. & Castello, D., 2014. Supercritical CO₂ fractionation of omega-3 lipids from fish by-products: Plant and process design, modeling, economic feasibility. *Food and Bioproducts Processing*, Volumen 92, pp. 120-132.
- Fleck, U., Tieg, C. & Brunner, G., 1998. Fractionation of fatty acid ethyl esters by supercritical CO₂: highseparation efficiency using an automated countercurrent column. *Journal of Supercritical Fluids*, pp. 67-74.
- Fortunatti-Montoya, M., E.Hegel, F. A. S. P. & Pereda, S., 2019. Fractionation of glycerol acetates with supercritical CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids*, Volumen 153.
- Fortunatti-Montoya, M., Hegel, P. E. & Selva Pereda, 2021. Density and viscosity of mixtures of glycerol acetates saturated with CO₂ for the design of a supercritical fractionation column. *Journal of Supercritical Fluids*, pp. 1-13.
- G. peretti, A. M. E. B. F. F. L. M. P. F., 2007. Supercritical carbon dioxide fractionation of fish oil fatty acid ethyl esters. *Journal of Supercritical Fluids*, 40(3), pp. 349-353.
- Gamse, T., Rogler, I. & Marr, R., 1999. Supercritical CO₂ extraction for utilisation of excess wine of poor quality. *J. Supercrit. Fluids*, Volumen 14, pp. 123-128.
- Gañán, N. & Brignole, E. A., 2013. Supercritical carbon dioxide fractionation of *T. minuta* and *S. officinalis* essential oils: Experiments and process analysis. *Journal of Supercritical Fluids*, pp. 12-20.
- Gutierrez, C. y otros, 2014. Modeling the Phase Behaviour of Essential Oils in Supercritical CO₂ for the Design of a Countercurrent Separation Column. *I&EC Research*, Volumen 53, pp. 12830-12838.
- Hurtado-Benavides, A., Señorans, F., Ibañez, E. & Reglero, G., 2004. Countercurrent packed column supercritical CO₂ extraction of olive oil mass transfer evaluation. *The Journal of Supercritical Fluids*, pp. 29-35.
- Juergen, H. & Geogr, H., 1996. *Process for the fractionation or refining of lipid natural substances*. Alemania, Patente nº EP0719854 (A2).
- K. Gast, M. J. C. S. G. B., 2005. Purification of tocopherols from edible oil. Issue 34, pp. 17-25.
- Kondo, M., Goto, M., Kodama, A. & Hirose, T., 2001. Separation performance of supercritical carbon dioxide extraction column for the citrus oil processing: observation using simulator. *Separation Science and Technology*, Volumen 37, pp. 3391-3406.
- Kondo, M., Goto, M., Kodama, A. & Hirose, T., 2002. Separation performance of supercritical carbon dioxide extraction column for the citrus oil processing: observation using simulator. *Separation Science and Technology*, 37(15), pp. 3391-3406.
- Kosel, K., 1978. Separation with supercritical gases: practical applications. *Chem. Int. Ed*, Volumen 17, pp. 702-709.
- Lalam, R. y otros, 2015. Fractionation of aqueous isopropanol mixtures in a countercurrent. *The Journal of Supercritical Fluids*, Volumen 101, pp. 24-35.
- Li, D., Syper, G., Gow, R. & Alberte, R., 2008. Canada, Patente nº CA2642972 (A1).
- LISBOA, U. N. D., 1997. *Supercritical fluid extraction and thermodynamic study application to fractionation of aromatic systems*, s.l.: FP4-TMR.
- LISBOA, U. N. D., 2008. *Integration model of two supercritical CO₂-based processes: encapsulation and impregnation on/of lipidic matrices*, s.l.: FP6-MOBILITY.
- LISBOA, U. N. D., 2011. *Continuous production of biodiesel from waste cooking oil using green engineering*, s.l.: FP7-PEOPLE.
- Li, Y. y otros, 2013. China, Patente nº CN103005005 (A).
- Looten, P., Patinier, S., Perrut, M. & Perrut, V., 2013. Francia, Patente nº FR2989373 (A1).
- Marciaq, F., Soulayres, M. & Freiss, B., 2011. *DHA enrichment process*. Estados Unidos, Patente nº US7906666 (B2).
- Marentis, R., 2008. Estados Unidos, Patente nº US2014046080 (A1).
- Marriott, R., 2018. Estados Unidos, Patente nº US2018230400 (A1).
- Marriott, R., 2019. Estados Unidos, Patente nº US10214711 (B2).
- Maschietti, M. & Pedacchia, A., 2014. Supercritical carbon dioxide separation of fish oil ethyl esters by means of a continuous countercurrent process with an internal reflux. *The Journal of Supercritical Fluids*, pp. 76-84.



- Melgosa, R., Sanz, M. T. & Sagrario Beltrán, 2021. Supercritical CO₂ processing of omega-3 polyunsaturated fatty acids –Towards a biorefinery for fish waste valorization. *The Journal of Supercritical Fluids*.
- Naik, S. y otros, 2010. Supercritical CO₂ fractionation of bio-oil produced from wheat–hemlock biomass. *Bioresource Technology*, pp. 7605-7613.
- Natolino, A. & Porto, C. D., 2019. Supercritical carbon dioxide of pomegranate seed oil: Kinetic modelling and solubility evaluation. *The Journal of Supercritical Fluids*, pp. 30-39.
- Nguyen, U., 1992. *Process for the supercritical extraction and fractionation of spices*. Canada, Patente nº EP0511673 (A1).
- Novella, A., Camy, S. & J.-S. Condoret, 2020. Fractionation of a dilute acetic acid aqueous mixture in a continuous countercurrent packed column using supercritical CO₂: Experiments and simulation of external extract reflux. *The Journal of Supercritical Fluids*, 1 Marzo. Volumen 157.
- O.J. Catchpole, J. G. a. K. N., 1998. Solubility of fish oil components in supercritical CO₂ and CO₂ plus ethanol mixtures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, pp. 1091-1095.
- Perrut, M., Nicoud, R.-M. & Breivik, H., 02. *Processes for chromatographic fractionation of fatty acids and their derivatives*. Estados Unidos, Patente nº US5719302 (A).
- RESEARCH, S. W., 2016. *Future European League 4 Microalgal Energy*, s.l.: FP7-ENERGY.
- Reverchon, E., 1997. Supercritical desorption of limonene and linalool from silica gel: experiments and modelling. *Chemical Engineering Science*, 52(6), pp. 1019-1027.
- Rezayat, M. & H.S. Ghaziaskar, 2011. Continuous extraction of glycerol acetates from their mixture using supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids*, Volumen 55, pp. 937-943.
- Sahena, F. y otros, 2009. PUFAs in Fish: Extraction, Fractionation, Importance in Health. *Food Science and Food Safety*, Volumen 8.
- Santos, E., Waghmare, P. R. & Temelli, F., 2022. Interfacial tension and equilibrium contact angle of lipids on polished glass in supercritical CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids*, Volumen 181.
- Santos, L. C. d. y otros, 2021. Integrated supercritical CO₂ extraction and fractionation of passion fruit (*Passiflora edulis Sims*) by-products. *The Journal of Supercritical Fluids*.
- Sato, M., Goto, M. & Hirose, T., 1995. Fractional Extraction with Supercritical Carbon Dioxide for the Removal of Terpenes from Citrus Oil. *Ind. Eng. Chem. Res*, Volumen 34, pp. 3941-3946.
- Sato, M. y otros, 1996. Fractionation of Citrus Oil by Cyclic Adsorption Process in Supercritical CO₂. *Ind. Eng. Chem.*, 34(11), p. 3941-3946.
- Senorans, F. y otros, 2003. Isolation of brandy aroma by countercurrent supercritical fluid extraction. *J. Supercrit. Fluids*, Volumen 26, pp. 129-135.
- Shen, Z. y otros, 2002. Use of adsorbent and Supercritical Carbon Dioxide To Concentrate Flavor Compounds from Orange Oil. *J. Agric. Food Chem*, 50(1), p. 154-160.
- Stalling, D. L., Saim, S., Guo, C. & Kuo, K., 1994. *Recovery of C.sub.60 and C.sub.70 buckminsterfullerenes from carbon soot by supercritical fluid extraction and their separation by adsorption chromatography*. Estados Unidos, Patente nº US5281406 (A).
- Terada, A. y otros, 2010. Cold-pressed yuzu oil fractionation using countercurrent supercritical CO₂. *Separation and Purification Technology*, Volumen 71, pp. 107-113.
- Tomasula, P. & Nicholas, P., 1999. *Whey protein fractionation using high pressure or supercritical carbon dioxide*. Estados Unidos, Patente nº US5925737 (A).
- Torres, C., Casado, V. & Regleno, G., 2012. España, Patente nº ES2387906 (A1).
- Torres, C. F. y otros, 2009. Production of phytosterol esters from soybean oil deodorizer. *European Journal of Lipid Science and Technology*, pp. 459-463.
- Turku, U. o., 2006. *Multidisciplinary Hen Egg Research*, s.l.: IC-COST.
- Tu, X. y otros, 2018. China, Patente nº CN201810527001 (A).
- V. Riha, G. B., 2000. Separation of fish oil ethyl esters with supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, pp. 55-64.
- Vega, G. R. d. I. y otros, 2016. Fractionation of vanilla oleoresin by supercritical CO₂ technology. *The Journal of Supercritical Fluids*, Volumen 108, pp. 79-88.
- Wang, Q. y otros, 2017. China, Patente nº CN107383042 (A).



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de Desarrollo Regional
“Una manera de hacer Europa”



Yasumoto, S. y otros, 2015. Supercritical CO₂-mediated countercurrent separation of essential oil and seed oil. *The Journal of Supercritical Fluids*, pp. 104-111.

Yuan, L., Han, D., Qiang, H. & Xiaohong, Y., 2020. China, Patente nº CN111690053 (A).

Yukihiro, M., 2010. Japón, Patente nº JP2010163524 (A).

Zamudio, M., Schwarz, C. & Knoetze, J., 2015. Methodology for process modelling of supercritical fluid fractionation processes illustrated for the separation of alkane/alcohol isomer mixtures using CO₂. *Journal of Supercritical Fluids*, Volumen 104, pp. 272-280.

Zhen, W., Zongkun, Z., Xinkui, Y. & Jianhong, L., 2011. China, Patente nº CN101978984 (A).