

MODELADO DE LOS FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

MODELING OF SUPERCRITICAL FLUIDS

REINALDO VELASCO¹ Y HECTOR S. VILLADA¹

PALABRAS CLAVE:

CO₂ Supercrítico, modelado, extracción

KEYWORDS:

Supercritical CO₂, modeling, extraction

RESUMEN

Se describen las ecuaciones matemáticas más empleadas en el modelado de procesos convencionales de extracción de diferentes principios activos, presentes en materias primas de la agroindustria. Se muestra su utilidad en la predicción de la solubilidad de estos principios activos en fluidos supercríticos, especialmente en el CO₂ supercrítico.

ABSTRACT

The article describes the most used mathematics equations in modeling conventional processes of extraction of different active principles that are present in agroindustrial raw material. The mathematics equation utility is shown in solubility prediction of these active principles in supercritical fluids, especially in supercritical CO₂.

Recibido para evaluación: Noviembre 16 de 2005. Aprobado para publicación: febrero 27 de 2006

1 Universidad del Cauca. Departamento de Agroindustria. Facultad de Ciencias Agropecuarias. Calle 5 No. 4 -70. Popayán, Cauca, Colombia. Grupo de Investigación, Aprovechamiento de Subproductos de Origen Agroindustrial (ASUBAGROIN). Vicerrectoría de Investigaciones (VRI).

INTRODUCCIÓN

La extracción con fluidos supercríticos (FSC) es una técnica que día a día viene ganando un espacio en las industrias de alimentos y la farmacéutica, porque los FSC no dejan residuos químicos, poseen un alto coeficiente de difusión y una viscosidad más baja que la de los líquidos; carecen de tensión superficial, lo cual aumenta el rendimiento de la operación de extracción, dada la rápida penetración de estos fluidos al interior de los poros de la matriz heterogénea y además, porque se puede manipular la selectividad durante la extracción, dada la variación de las diferentes condiciones de operación, temperatura y presión que afectan la solubilidad de varios componentes en el FSC (1, 2, 3, 4, 5).

Se han utilizado diferentes FSC, para la extracción de un sinnúmero de compuestos a partir de matrices sólidas. Uno de los fluidos más utilizados es el CO₂ supercrítico (CO₂ SC), debido a una serie de ventajas frente a otras sustancias, entre las cuales se menciona: no tóxico, no inflamable, no corrosivo (aunque sí lo son sus mezclas con agua), incoloro, no es costoso, se elimina fácilmente, sus condiciones críticas son relativamente fáciles de alcanzar y se consigue con diferentes grados de pureza, se puede trabajar a baja temperatura y por tanto, se pueden separar compuestos termolábiles, se puede obtener a partir de procesos de fermentación alcohólica y ayuda a prevenir la degradación térmica de ciertos componentes químicos del alimento cuando son extraídos (1, 2, 6).

El CO₂ SC tiene la capacidad de extraer ciertos compuestos químicos con el uso de determinados solventes específicos bajo la combinación de temperatura y presión (1, 7). Algunos fluidos supercríticos usados para la extracción de compuestos químicos, con sus respectivos puntos críticos de temperatura (T_c), presión (P_c) y densidad se muestran en la Tabla 1. En el caso del dióxido de carbono (CO₂), el punto crítico es a 31.06 °C y 73.86 bar. El problema con muchos de los fluidos que aparecen en el Tabla 1, en comparación con el CO₂ es que hay ciertas dificultades en obtener solventes puros del fluido (7).

El CO₂ supercrítico también ha sido usado en innumerables aplicaciones industriales que incluyen diferentes campos como: alimentos, agricultura, acuicultura, pesticidas, procesos microbianos, petroquímica y farmacéutica (1, 3, 4, 8).

Tabla 1. Propiedades críticas de los fluidos supercríticos

Fluido	T _c (°C)	P _c (bar)
Hidrógeno	-240	12.97
Neon	-228	26.54
Nitrógeno	-147	33.98
Argon	-122	48.60
Oxígeno	-118	50.43
Metano	-83	45.95
Kriptón	-64	54.90
Etileno	9	50.40
Xenón	17	58.70
Dióxido de Carbón	31	73.86
Etano	32	48.71
Acetileno	36	62.47
Oxido Nitroso	36	72.85
Propano	97	42.47
Clorodiflorometano	97	49.67

El objetivo de esta publicación es revisar la literatura existente para agrupar los modelos matemáticos propuestos por diferentes investigadores en el tema.

En ciencias puras y, sobre todo, en ciencias aplicadas, se denomina modelo a una idealización de la realidad utilizada para plantear un problema, normalmente de manera simplificada en términos relativos y planteados desde un punto de vista matemático, aunque también puede tratarse de un modelo físico. Es una representación conceptual o un modelo a escala de un proceso o sistema, con el fin de analizar su naturaleza, desarrollar o comprobar hipótesis o supuestos y permitir una mejor comprensión del fenómeno real al cual el modelo representa.

Para hacer un modelo es necesario plantear una serie de hipótesis, de manera que lo que se quiere representar esté suficientemente plasmado en la idealización, aunque también se busca, normalmente, que sea lo bastante sencillo como para poder ser manipulado y estudiado.

MODELAMIENTO DE FSC

La solubilidad de las sustancias en los FSC ha sido descrita por muchos métodos diferentes. Estos métodos presentan ventajas y desventajas en la extracción por FSC. Los parámetros de solubilidad describen la

solubilidad de sustancias en CO₂SC bajo “condiciones de laboratorio” y no durante procesos convencionales de extracción. Además, el parámetro de solubilidad es influenciado por la ecuación de estado, la cual se usa para calcular algunas variables necesarias para este parámetro. Dos ecuaciones de estado han sido usadas frecuentemente, Peng-Robinson y Sanchez-Lacombe. Ambos modelos toman en cuenta la porosidad de la materia prima de la cual se extrae el compuesto, la densidad de la fase sólida y el tiempo usado para la extracción de los compuestos. Aunque cada método es diferente, proveen importante información sobre el proceso de extracción (7).

También, se han desarrollado modelos basados en el balance de masa por medio de procesos que describen la extracción natural de productos con los FSC (9).

Parámetro de solubilidad.- El parámetro de solubilidad es la capacidad de solvatación de un gas comprimido dada por la variación de la densidad. Se entiende que a mayor presión, mayor densidad y por lo tanto, mayor solubilidad. Se puede interpretar el parámetro de solubilidad o de Hildebrand (δ), como se muestra en la ecuación (1):

$$\delta^2 = \frac{\Delta E_v}{V} = \frac{\rho(\Delta H_v - RT)}{M} \quad \text{EC (1)}$$

ΔE_v energía de vaporización, V volumen molar, ρ densidad, ΔH_v calor de vaporización, R constante de los gases, T temperatura absoluta y M peso molecular del soluto.

La diferencia existente entre el parámetro de solubilidad del fluido supercrítico utilizado y el de un determinado soluto establece su solubilización, de modo que cuanto menor sea esa diferencia, mayor es la solubilidad (2).

El parámetro de solubilidad (δ) se puede correlacionar con la presión crítica así:

$$\delta = 1.25 P_c^{1/2} (\rho_{r,g} / \rho_{r,l}) \quad \text{EC (2)}$$

Donde. P_c presión crítica del fluido, $\rho_{r,g}$ densidad reducida del gas y $\rho_{r,l}$ densidad del líquido. La ecuación (2) es particularmente útil cuando se pretenden establecer condiciones de extracción que permitan obtener el mayor poder de solubilización de un grupo de compuestos. Se hace evidente que el aumento de la densidad provoca un aumento en el parámetro de solubilidad, aunque ello puede significar una disminución de la selectividad del proceso de extracción (2, 7).

Con esta ecuación, se puede apreciar el efecto que genera la presión en el parámetro de solubilidad. Cuando la presión es atmosférica, el parámetro de solubilidad es cero. Cuando la presión se incrementa el parámetro de solubilidad se incrementa hasta alcanzar la presión crítica (10).

Aunque esta ecuación fue usada con mucho éxito en algunos trabajos de investigación para describir la solubilidad de algunos solutos en FSC, en otros trabajos no mostró buenos resultados en la determinación del parámetro de solubilidad de determinados esteres, cetonas, alcoholes y otros líquidos polares (7).

Otra ecuación había sido propuesta para definir el parámetro de solubilidad. Esta ecuación usó la energía interna del gas isotérmicamente expandido a un estado de gas ideal como la energía cohesiva del gas (11).

Otra ecuación había sido propuesta para definir el parámetro de solubilidad. Esta ecuación usó la energía interna del gas isotérmicamente expandido a un estado de gas ideal como la energía cohesiva del gas (11).

$$\delta_r = \left[\frac{C_1}{R} \frac{(E^* - E) P_r}{T_c} \frac{1}{T_r Z} \right]^{1/2} \quad \text{EC (3)}$$

Donde: δ_r parámetro de solubilidad reducido, C_1 factor de conversión que hace que las unidades se cancelen, R constante universal de los gases, E energía interna del gas a temperatura T y presión P , P_r y T_r presión y temperatura reducida respectivamente, T_c temperatura crítica, Z es el factor de compresibilidad y E^* energía interna del gas isotérmicamente expandido a presión cero, donde la separación intermolecular es infinita y las fuerzas de cohesión intermolecular son cero (11).

Los valores para el factor de compresibilidad y el $(E^*-E)/T_C$ y Z pueden ser calculados usando las siguientes ecuaciones:

$$PV = ZRT \quad \text{EC (4)}$$

$$Z = F(T_r, P_r, Z_c) \quad \text{EC (5)}$$

$$\left(\frac{H-H^*}{T_C}\right)_r = \left[RT_r^2 \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r}\right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r} \right]_r \quad \text{EC (6)}$$

$$\frac{E^*-E}{T_C} = \frac{H^*-H}{T_C} - (1-Z)RT_r \quad \text{EC (7)}$$

Donde, H : entalpía del FSC y H^* : entalpía del gas ideal a alguna temperatura determinada (11). Los valores para la relación $(H^*-H)/T_C$ y Z son obtenidos del libro, *Principales Procesos Químicos, Parte dos* (12). La ecuación 2 se usa para predecir la solubilidad de una sustancia en diferente fluido supercrítico a diferente presión (11).

Ecuación de estado de Peng-Robinson

Esta ecuación se ha usado para describir el comportamiento de solutos disueltos en fluidos supercríticos (7).

$$Z_i = \frac{PV_i}{RT} = \frac{V_i}{V_i - b_i} - \frac{a_i(T)(V_i)}{RT(V_i + b_i)(V_i + \sigma b_i)} \quad \text{EC (8)}$$

Donde, Z : factor de compresibilidad, P : presión, T : temperatura y R : constante universal de los gases. Esta ecuación es usada para describir el comportamiento de compuestos puros. Puede ser modificada para describir el comportamiento de mezclas como se muestra en la Ecuación 9, donde a y b son valores de mezclas

los cuales se relacionan con a_i y b_i por la regla del mezclado. Además, σ y ω son constantes específicas de la ecuación. Los valores para la ecuación de estado de Peng-Robinson son 0.414214 y 2.414214, respectivamente (13).

$$Z = \frac{V}{V - b} - \frac{a(T)V}{RT(V + \epsilon b)(V + \sigma b)} \quad \text{EC (9)}$$

La ecuación 9 puede ser explicada como:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a_m}{v(v + b_m) + b(v - b_m)} \quad \text{EC (10)}$$

Donde:

$$a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N X_i X_j a_{ij} \quad \text{EC (11)}$$

$$b_m = \sum_{i=1}^N X_i b_i \quad \text{EC (12)}$$

a_m parámetro de atracción de la mezcla, b_m valor de las fuerzas de atracción de Van der Waals de la mezcla, X_i fracción mol del líquido o de la fase del FSC y i y j representan los diferentes componentes de la mezcla.

a_{ij} es el parámetro de interacción de las fuerzas de atracción de van der Waals (10).

La región de transición (crossing-over)

La región de transición es una observación fenomenológica que puede usarse para sintetizar el Proceso de Extracción con Fluidos Supercríticos (PEFSC). La existencia de tal fenómeno está soportada por varios estudios experimentales que indican que pueden haber regiones de temperatura y de presión en las cercanías del estado de fluido crítico donde la solubilidad del soluto disminuye con un aumento isobárico en la temperatura (14).

La síntesis de PEFSC proporciona una configuración del proceso basada en los fenómenos físicos y químicos inherentes del proceso a través de un procedimiento para identificar sistemáticamente temperaturas de funcionamiento y presiones para el proceso. En consecuencia, puede ahorrarse trabajo experimental y tiempo de laboratorio prediciendo la conducta de la región crossing-over y presiones separables de la región en la mezcla de la fase fluida (15).

Relaciones termodinámicas. La presión del crossover se define como el punto donde la pendiente de la curva de la solubilidad contra la temperatura cambia de signo. En este punto, los efectos opuestos sobre la solubilidad de la presión de vapor del soluto y de la densidad del solvente se compensan mutuamente.

Matemáticamente, esto se expresa como:

$$\left[\frac{\partial \ln y_2}{\partial T} \right]_P = 0 \quad \text{EC (13)}$$

Donde y_2 , T y P denotan la solubilidad del soluto, la temperatura y la presión, respectivamente.

Es bien sabido que al graficar la solubilidad contra la presión, las curvas isotermales se cruzan dos veces y estas intersecciones se conocen como presión crossover inferior (LCP) y presión crossover superior (UCP). A presiones entre LCP y UCP, la solubilidad disminuye cuando la temperatura aumenta porque el efecto de la densidad del solvente supera el efecto de la presión de vapor. A presiones inferiores a LCP o superiores a UCP, la solubilidad aumenta con la temperatura como consecuencia del aumento rápido de la presión de vapor comparado con el efecto de la densidad del solvente menos pronunciado (16).

Cuando se calcula la solubilidad de un soluto sólido en un fluido supercrítico (FSC), se supone que el FSC no disuelve en la fase sólida, el volumen molar del sólido es independiente de la presión y el coeficiente de fugacidad del vapor puro a la temperatura T y a la presión de vapor es la unidad. En la mayoría de los casos, estas tres suposiciones permiten describir bien el comportamiento de fase. Como consecuencia, la solubilidad de soluto puede expresarse como (16):

$$\ln y_2 = \ln P_2^s + \frac{V_2^s(P - P_2^s)}{RT} - \ln \phi_2 - \ln P \quad \text{EC (14)}$$

Donde P_2^s , y_2 y ϕ_2 son la presión de vapor del soluto sólido, el volumen molar del sólido y el coeficiente de fugacidad del soluto en la fase líquida.

Aunque muchos sistemas exhiben dos presiones en la región de transición, sólo la UCP es de interés para la síntesis del PEFSC (14). Para sistemas con datos experimentales disponibles insuficientes cerca de la presión crítica del solvente, es muy difícil describir con precisión la naturaleza real del aumento en la solubilidad como función de la presión. Un buen ajuste en los datos de solubilidad no asegura que el modelo pueda representar esta función. Así que, la determinación de la presión UCP se torna de importante interés práctico para una mejor comprensión del fenómeno de la fase fluida supercrítica en una región donde la solubilidad es sumamente sensible a la presión (16, 17).

El coeficiente de fugacidad del soluto en la fase fluida se calcula usando la ecuación de estado de Peng-Robinson con reglas mixtas del método LCVM (linear combination of the Vidal Michelsen mixing rules) acopladas con el modelo UNIFAC (18), con sólo un parámetro ajustable. La temperatura crítica (T_c), la presión (P^s) y el volumen molar del sólido (V^s) se calculan por la contribución de grupo y sus valores se reestructuran internamente por el modelo siguiendo un procedimiento recomendado en la literatura (19). El volumen molar del sólido se toma del factor de corrección del volumen de van der Waals (V_w) que es 1.5 a 2.0 veces el valor de V_w . La presión de vapor del soluto se calcula con:

$$\ln P^s = A - \frac{B}{T} \quad \text{EC (15)}$$

Donde los parámetros A y B se obtienen de la contribución de grupo usando información de entrada de T_c , P_c y temperatura del punto de ebullición normal. La solubilidad del sólido es el único dato experimental realmente necesario para el cálculo por el modelo. Como la presión de vapor del soluto es muy baja (aproximadamente 1014 bar), es conveniente usar la siguiente ecuación:

$$\frac{B}{T^2} = \frac{V_2^s P}{RT^2} - \left(\frac{\partial \ln \phi_2}{\partial T} \right)_P = 0 \quad \text{EC (16)}$$

resolviendo esta ecuación para la raíz P se obtiene la presión crossover.

Modelo de Sánchez-Lacombe

Otra ecuación de estado es la de Sanchez-Lacombe, la cual se basa en la teoría de flujo entrecruzado, asumiendo que el polímero tiene una estructura líquida flexible. Esto limita el uso de esta ecuación a polímeros no cristalinos. Esta ecuación también se ha usado para modelar la solubilidad del CO₂ supercrítico en sólidos y en polímeros amorfos y fundidos. Además, describe el subsecuente hinchamiento del polímero cuando el FSC se disuelve en el polímero (7). Tres consideraciones son necesarias cuando se usa la ecuación de Sanchez-Lacombe: 1. La solubilidad del gas en el polímero representa un dato de equilibrio, 2. La solubilidad del polímero en la fase del gas a alta presión es esencialmente cero y 3. El polímero amorfo sobre su temperatura de transición vítrea puede ser modelado como un líquido (7).

$$\tilde{\rho}_r + \tilde{P}_r + \tilde{T}_r \left\{ \ln \left(1 - \tilde{\rho} \right) + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \tilde{\rho}_r \right\} = 0 \quad \text{EC (17)}$$

Donde: $\tilde{\rho}_r$, \tilde{P}_r y \tilde{T}_r , son la densidad, presión y temperatura reducida respectivamente. r representa el número de sitios entrecruzados por molécula. Comparada con la ecuación de estado de Peng-Robinson, la cual tiene solamente dos parámetros de ajuste de mezclado, la ecuación de Sanchez-Lacombe tiene tres características ajustables (20). Las variables en esta ecuación son:

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*} \quad \text{EC (18)}$$

$$T^* = \varepsilon^* / R \quad \text{EC (19)}$$

$$\tilde{P} = P / P^* \quad \text{EC (20)}$$

$$P^* = \varepsilon^* / v^* \quad \text{EC (21)}$$

$$\tilde{v} = 1 / \tilde{\rho} = V / V^* \quad \text{EC (22)}$$

$$V^* = N(rv^*) \quad \text{EC (23)}$$

$$\tilde{\rho} = \rho / \rho^* \quad \text{EC (24)}$$

$$\rho^* = M / rv^* \quad \text{EC (25)}$$

Donde:

\tilde{a}^* = Energía interna

R = Constante universal de los gases

v^* = Volumen de empaquetado del principal componente

V^* = Volumen de empaquetado de la mezcla

M = Peso molecular

Los valores para CO₂ de r^* , T^* y P^* son 1.510 (g/cm³), 305 (K) y 5670 (atm) respectivamente (20).

Modelo de Sovova

Otro modelo utilizado en procesos de extracción de productos naturales por FSC fue el desarrollado por Sovova. Este modelo está basado en las siguientes suposiciones: 1. El solvente fluye axialmente a través de una cama de materia prima en un extractor cilíndrico. 2. El solvente está libre de soluto al entrar en el extractor. 3. El soluto es parcialmente expuesto al solvente debido a una previa reducción de tamaño (9).

El balance de masa del proceso se describe por las ecuaciones 25 y 26 de abajo, donde r es la densidad del solvente, ε es la porosidad, y es la concentración de la fase solvente relativa al solvente libre de soluto, x es la concentración relacionada con la fase sólida libre de soluto, U es la velocidad superficial del solvente, h es la coordenada axial, ρ_s es la densidad en fase sólida, t es el tiempo, y $J(x,y)$ es velocidad de transferencia de masa.

$$\rho \varepsilon \frac{\partial y}{\partial t} + \rho U \frac{\partial y}{\partial h} = J(x, y) \quad \text{EC (26)}$$

$$- \rho_s (1 - \varepsilon) \frac{\partial x}{\partial t} = J(x, y) \quad \text{EC (27)}$$

Otros estudios se han centrado en determinar la solubilidad de ácidos grasos y triglicéridos en dióxido de carbono (21, 22). También, fue estudiada la solubilidad de diferentes ácidos esteárico, oleico, behénico y triglicéridos como tributirina, tripalmitina, triestearina, trioleína, y trilinoleína en un intervalo de temperaturas de 40°C a 80°C y presiones de 80 a 250 bar. En ese estudio se propuso la siguiente ecuación (ecuación 28) que relaciona la solubilidad (C_s) del soluto con la densidad del CO₂ (ρ) (23):

$$C_s = \rho^k \cdot e^{\frac{\Delta H_v}{RT}} + \delta \quad \text{EC (28)}$$

Donde ρ y T son la densidad y la temperatura absoluta del FSC respectivamente, ΔH_v es la suma de los calores de solvatación y latente de vaporización del soluto; k y δ son parámetros del modelo.

A partir de los datos de solubilidad dados por Chrastil se encontró que a un valor dado de temperatura y presión, los ácidos grasos son más solubles en CO₂ que sus correspondientes triglicéridos. Este hecho ha despertado el interés en la desacidificación de aceites, en especial de aceite de oliva, usando CO₂ supercrítico. Existen hace varios años patentes y estudios que demuestran la viabilidad de este proceso (23, 24).

Nomenclatura	
δ	parámetro de solubilidad
ΔE_v	energía de vaporización
V	volumen molar
ρ	densidad del solvente
ΔH_v	calor de vaporización
R	constante de los gases
T	temperatura absoluta
M	peso molecular del soluto
P_c	presión crítica del fluido
$\rho_{r,g}$	densidad reducida del gas
$\rho_{r,l}$	densidad del líquido
δ_r	parámetro de solubilidad reducido
C_i	factor de conversión que hace que las unidades se cancelen
E	energía interna del gas
P_r	presión reducida
T_r	temperatura reducida
T_c	temperatura crítica
Z	factor de compresibilidad
E^*	energía interna del gas isotérmicamente expandida a presión cero
H	entalpía del fluido supercrítico
H^*	entalpía del gas ideal a alguna temperatura determinada
P	presión
T	temperatura
ϵ	constante específica de la ecuación de estado de Peng-Robinson el valor es 0.41421
σ	constante específica de la ecuación de estado de Peng-Robinson el valor es 2.414214
a_m	Parámetro de atracción de la mezcla
b_m	valor de las fuerzas de atracción de van der waals de la mezcla
X	fracción mol del líquido o de la fase del fluido supercrítico
a_{ij}	parámetro de interacción de las fuerzas de atracción de van der Waals
$\tilde{\rho}_r$	densidad reducida
r	representa el numero de sitios entrecruzados por molécula
ϵ^*	energía interna
v^*	volumen de empaquetado del Componente principal
V^*	volumen de empaquetado de la Mezcla
ϵ	porosidad del empaquetado
y	concentración de la fase solvente relativa al solvente libre de soluto
x	concentración relacionada con la fase sólida libre de soluto
U	velocidad superficial del solvente
h	coordenada axial
ρ_s	densidad de la fase sólida
t	tiempo
$J(x,y)$	velocidad de transferencia de masa
C_s	la solubilidad del soluto con
ΔH_v	suma de calores: solvatación y latente de vaporización del soluto
K	parámetros del modelo Chrastil
δ	parámetros del modelo Chrastil

CONCLUSIÓN

Los modelos matemáticos permiten ahorrar costos y tiempo en los ensayos de investigación para encontrar las variables de proceso más cercanas a las ideales con las cuales se obtiene un mayor rendimiento de extracción del principio activo de interés. Permanentemente se están produciendo nuevas investigaciones en este campo y hay ejemplos exitosos de extracciones a nivel de laboratorio que pueden convertirse en grandes agroindustrias para la región latinoamericana. Esta revisión busca despertar el interés en los FSC en nuestras poblaciones para su utilización en la extracción de nuevos materiales y productos a partir de materias primas autóctonas.

REFERENCIAS

- (1) Brunner, G. *Supercritical fluids: technology and application to food processing*. Journal of Food Engineering, 67, 21-33 (2005).
- (2) Hurtado, B. A. M. *Estudio del proceso de extracción de componentes minoritarios de aceite de oliva con CO₂ supercrítico en contracorriente*. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, Dpto. de Ing. Química, Madrid, España (2002).
- (3) Sánchez, M. D. M., C. Mantell., M. Rodríguez., E. Martínez de la Ossa., L. M. Lubian. y O. Montero. *Supercritical fluid extraction of carotenoids and chlorophylla from Nannochloropsis gaditana*. Journal of Food Engineering, 66, 245-251 (2005).
- (4) Tonthubthimthong, P., S. Chuaprasert., P. Douglas. y W. Luewisutthicha. *Supercritical CO₂ extraction of nimbin from neem seeds - an experimental study*. Journal of Food Engineering, 47, 289-293 (2001).
- (5) Zkal, S. G. O., U. Salgýn. y M. E. Yener. *Supercritical carbon dioxide extraction of hazelnut oil*. Journal of Food Engineering, 69, 217-223 (2005).
- (6) Rosa, P. T. V. y M. A. A. Meireles. *Rapid estimation of the manufacturing cost of extracts obtained by supercritical fluid extraction*. J. Food Eng. 67, 235-240 (2005).
- (7) Rozzi, N. L. y R. K. Singh. *Supercritical Fluids and the Food Industry*. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 1, 33-44 (2002).
- (8) Vagi, E., B. Simandi., A. Suhajda. y E. Hethelyi. *Essential oil composition and antimicrobial activity of Origanum majorana L. extracts obtained with ethyl alcohol and supercritical carbon dioxide*. Food Research International, 38, 51-57 (2005).
- (9) Sovova H. *Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂ - I. Modeling of extraction curves*. Chemical Engineering Science, 49 (3). 409-414 (1994).
- (10) Rizvi, S. S. H., Yu, R., Bhaskar, A. R. y Chidambara, C. B. 1994. *Fundamentals of Processing with Supercritical Fluids*. Supercritical Fluid Processing of Food and Biomaterials, 1, 1-26 (1994).
- (11) Allada, S. R. *Solubility Parameters of Supercritical Fluids*. Industrial Journal Chem. Process Develop., 23. 344-348 (1984).
- (12) Hougen, O. A. y K. M. Watson. *Chemical Process Principles, Part Two, Thermodynamics*. John Wiley and Sons, INC., New York. (1947).
- (13) Smith, J. M., H. C. Van Ness. y M. M. Abbott MM. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, Fifth Edition*. McGrawHill Companies, Inc., New York, USA (1996).
- (14) Chimowitz, E. H. y K. J. Pennisi. *Process synthesis concepts for supercritical gas extraction in the crossover region*. AIChE Journal. 32, 10, p: 1665 - 1676 (1986).
- (15) Kelley, F. D. y Chimowitz, E. H. *Extraction of natural Products Using Near-Critical Solvents*. AIChE Journal, 35, 6, p. 981-987 (1989).
- (16) Subra, P., S. Castellani., H, Ksibi. and Y. Garrabos. *Contribution to the determination of the solubility of -carotene in supercritical carbon dioxide and nitrous oxide: experimental data and modelling*. Fluid Phase Equilibria. 131, 1-2, p: 269-286 (1997).
- (17) Viera de Melo, S. A. B., G. M. N. Costa. y F. L. P. Pessoa. *Modeling and Simulating Supercritical Fluid Extraction of Natural Products using Crossing-Over Region*. 2001. (Consultado 2 de mayo 2006), http://www.fap.se.gov.br/anais/anais_fap_01_02_03_2001/trabalhos_pdf/extracao_produtos.pdf
- (18) Boukouvalas, C., N. Spiliotis.; Ph. Coutosikos., N. Tzouvaras., y D. Tassios. *Prediction of vapor-liquid equilibrium with the LCVM model: a linear combination of the Vidal and Michelsen mixing rules coupled with the original UNIFAC and the t-mPR equation of state*. Fluid Phase Equilib. 92, 75 (1994).
- (19) Kiszka, M. B., M. A. Meilchen y M. A. McHugh. *Modeling High-Pressure Gas-Polymer Mixtures*

- Using the Sanchez-Lacombe Equation of State. J. Applied Polymer Sci. 36. 583-597 (1988).*
- (20) Nilsson, W. B., G. T. Seaborn. y J. K. Hudson. *Partition coefficients for fatty acid esters in supercritical fluid CO₂ with and without ethanol. J. Am. Oil Chem. Soc., 69, 305-308 (1992).*
- (21) Bamberger, T., J. C. Erickson. y C. L. Cooney. *Measurement and model prediction of solubilities of pure fatty acids, pure triglycerides and mixtures of triglycerides in supercritical carbon dioxide. J. Chem. Eng. Data, 33, 327-333 (1988).*
- (22) Chrastil, J. *Solubility of solids and liquids in supercritical gases. The J. Phys.Chem., 86, 3016-3021(1982).*
- (23) Bondioli, P., Mariani, C., Fedell, E., Mossa, A., Muller. y A. Lampante. *Olive oil refining with supercritical carbon dioxide. J. Am. Oil Chem. Soc., 69 (5), 477-480 (1992).*
- (24) Carmelo, P. J., P. J. Pereira., P. C. Simón y M. Nunes da Ponte. *Scale-up of a supercritical extraction unit for the deacidification of olive oil. High Press. Chem. Eng., 12, 487-492 (1996).*