

**SUSANA ESPINOSA
PABLO HEGEL
NICOLÁS GAÑAN**

**EXTRACCIÓN
Y FRACCIONAMIENTO
SUPERCRÍTICO
DE ACEITES NATURALES**

ESTEBAN BRIGNOLE
Editor



COLECCIÓN
CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Espinosa, Susana

Extracción y fraccionamiento supercrítico de aceites naturales / Susana Espinosa; Pablo E. Hegel; Nicolas Alberto Gañán; editor Esteban Brignole. - 1a ed. - Bahía Blanca: Editorial de la Universidad Nacional del Sur. Ediuns, 2021.

444 p.; 24 x 18 cm.

ISBN 978-987-655-261-5

1. Ingeniería Química. 2. Aceites. I. Hegel, Pablo E. II. Gañán, Nicolas Alberto. III. Brignole, Esteban, ed. Lit. IV. Título.

CDD 665.4



Editorial de la Universidad Nacional del Sur | Santiago del Estero 639 |
B8000HZK Bahía Blanca | Argentina | www.ediuns.com.ar |
ediuns@uns.edu.ar | Facebook: EdiUNS | Twitter: EditorialUNS



Librería
Universitaria
Argentina

CiN REUN

Diseño interior: Alejandro M. Banegas

Diseño de tapa: Fabián Luzi

No se permite la reproducción parcial o total, el alquiler, la transmisión o la transformación de este libro, en cualquier forma o por cualquier medio, sea electrónico o mecánico, mediante fotocopias, digitalización u otros métodos, sin el permiso previo y escrito del editor. Su infracción está penada por las Leyes n.º 11723 y 25446.

Queda hecho el depósito que establece la Ley n.º 11723

Bahía Blanca, Argentina, junio de 2021.

© 2021. EdiUNS.

Índice

Prólogo	9
Prefacio.....	13
Capítulo 1. Introducción a los fluidos supercríticos y sus aplicaciones	15
1.1. Fluidos supercríticos (15), 1.2. Propiedades fisicoquímicas de los fluidos supercríticos (19),	
1.2.1. Densidad y compresibilidad (19), 1.2.2. Calor específico (21), 1.2.3. Efecto Joule-	
Thomson (22), 1.2.4. Viscosidad (23), 1.2.5. Conductividad térmica (25), 1.2.6. Coeficientes de	
difusión (26), 1.2.7. Tensión superficial (27), 1.3. Fluidos supercríticos versus solventes líquidos	
tradicionales (28), 1.4. Solubilidad y solvatación en fluidos supercríticos (30), 1.4.1. Aspectos	
generales (30), 1.4.2. Volumen molar parcial y poder solvente (34), 1.4.3. Modelos de	
solubilidad (35), 1.5. Propiedades en la proximidad del punto crítico (37), 1.6. Cosolventes o	
<i>entrainers</i> (40), 1.7. Aplicaciones de fluidos supercríticos. Fundamentos (42), 1.7.1. Extracción,	
refinado y fraccionamiento (43), 1.7.2. Cromatografía (44), 1.7.3. Reacciones químicas (45),	
1.7.4. Diseño de partículas (45), 1.8. Aplicaciones de fluidos supercríticos al procesamiento de	
productos naturales renovables (47), 1.8.1. Aplicaciones a la industria de alimentos (47), 1.8.2.	
Extracción, refinado y fraccionamiento de aceites comestibles (47), 1.8.3. Extracción de com-	
puestos de alto valor agregado de aceites vegetales y animales (47), 1.8.4. Separación de terpenos	
y aceites esenciales de cítricos y plantas aromáticas (48), 1.8.5. Recuperación de aromas, sabores	
y aceites esenciales de hierbas y especias (48), 1.8.6. Recuperación de compuestos bioactivos de	
subproductos de la industria alimenticia (48), 1.8.7. Purificación de productos naturales (49),	
1.8.8. Cromatografía supercrítica (49), 1.8.9. Aplicaciones a la industria farmacéutica y	
cosmética (49), 1.8.10. Aplicaciones en nanomedicina (50), 1.9. Otras aplicaciones (50), 1.9.1.	
Fluidos supercríticos como medios de reacción (50), 1.9.2. Producción de biocombustibles	
(50), 1.9.3. Extracción de alcoholes de soluciones acuosas (51), 1.9.4. Tratamiento de materiales	
(51), 1.10. Referencias (51).	
Capítulo 2. Equilibrio de fases en mezclas con fluidos supercríticos.....	61
2.1. Equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias (61), 2.2. Inmiscibilidad líquido-líquido de	
mezclas binarias (63), 2.3. Clasificación de sistemas binarios (65), 2.3.1. Diagramas de fase Tipo	
I (67), 2.3.2. Diagramas de fase Tipo II (68), 2.3.3. Diagramas de fase Tipo III (70), 2.3.4.	
Diagramas de fase Tipo IV (71), 2.3.5. Diagramas de fase Tipo V (72), 2.3.6. Diagramas de fase	
Tipo VI (73), 2.4. Evolución del comportamiento de fases de mezclas binarias con el incremento	
de diferencias moleculares. Comportamientos de series homólogas (73), 2.4.1. Diagramas de	
fase de mezclas binarias que contienen etano (75), 2.4.2. Diagramas de fase de mezclas binarias	
que contienen propano (76), 2.4.3. Diagramas de fase de mezclas binarias que contienen	
dióxido de carbono (80), 2.5. Diagramas de fase de mezclas ternarias (82), 2.6. Referencias (85).	

Capítulo 3. Laboratorio de procesos supercríticos	89
3.1. Introducción (89), 3.2. ¿En qué consiste el proceso de extracción supercrítica? (90), 3.3. Equilibrio entre fases y medición de solubilidad (93), 3.3.1. Métodos analíticos (94), 3.3.2. Métodos sintéticos (102), 3.4. Selección de un método experimental (108), 3.5. Equipamiento experimental para estudios de equilibrio de fases y medición de solubilidad a alta presión (109), 3.5.1. Banco de pruebas para estudios de equilibrio de fases y propiedades volumétricas (109), 3.5.2. Celda de equilibrio dinámica para determinación de solubilidad, ensayos de fraccionamiento y selectividad (118), 3.6. Equipos de extracción de escala banco (124), 3.6.1. Extractor supercrítico semi-continuo de escala banco (125), 3.6.2. Extracción de aceites fijos mediante gases licuados (132), 3.7. Conclusiones (141), 3.8. Referencias (142).	
Capítulo 4. Modelado termodinámico de procesos	147
4.1. Modelado termodinámico (147), 4.1.1. Aspectos generales del modelado termodinámico (148), 4.1.2. Modelos a contribución grupal (148), 4.2. GC-EOS: Group Contribution Equation of State (149), 4.2.1. Descripción general del modelo (149), 4.2.2. Parametrización (151), 4.2.3. Tabla de parámetros (152), 4.2.4. Rango de aplicabilidad (153), 4.2.5. Aplicación a productos naturales (154), 4.3. Extensión de la GC-EOS al modelado de triglicéridos, aceites lipídicos y derivados (155), 4.3.1. Caracterización de los aceites lipídicos (155), 4.3.2. Parametrización de compuestos de alto peso molecular (160), 4.3.2.1. Lineamientos generales (160), 4.3.2.2. Evaluación del parámetro molecular del término repulsivo de la GC-EOS (162), 4.3.2.3. Parametrización de alcanos de alto peso molecular (165), 4.3.2.4. Parametrización de triglicéridos, aceites lipídicos y derivados (169), 4.4. Predicciones de la GC-EOS del equilibrio de fases de mezclas de triglicéridos, aceites lipídicos y derivados con SCF (175), 4.5. Aplicación de la GC-EOS al modelado del equilibrio de fases de mezclas de compuestos terpénicos y aceites esenciales con SCF (189), 4.5.1. Modelado de aceites esenciales (189), 4.5.2. Verificación de los parámetros del grupo cetónico (191), 4.5.3. Ajuste de parámetros de interacción cetona/olefinas (194), 4.5.4. Predicción de la presión de valor de terpenos puros (197), 4.5.5. ELV de sistemas binarios CO ₂ -terpeno (202), 4.6. Referencias (207).	
Capítulo 5. Los aceites esenciales como fuente de biocidas de origen natural	215
5.1. Biocidas de origen natural (215), 5.1.1. Definiciones y clasificaciones (215), 5.1.2. Plaguicidas. Importancia sanitaria y económica (216), 5.1.3. Plaguicidas. Breve desarrollo histórico (217), 5.1.4. Bioplaguicidas. Ventajas y perspectivas (219), 5.2. Aceites esenciales (220), 5.2.1. Definición y composición química. Terpenos (220), 5.2.2. Aspectos botánicos (223), 5.3. Actividad biocida de aceites esenciales (224), 5.3.1. Aspectos generales (224), 5.3.2. Aceite esencial de <i>Tagetes minuta</i> (225), 5.3.3. Aceite esencial de <i>Salvia officinalis</i> (231), 5.3.4. Aceite esencial de <i>Mentha piperita</i> (233), 5.4. Evaluación de la actividad biocida de aceites esenciales (235), 5.4.1. Métodos de evaluación (235), 5.4.2. Caso de estudio: actividad insecticida de cetonas de <i>Tagetes minuta</i> frente al gorgojo de maíz (237), 5.5. Referencias (240).	
Capítulo 6. Fraccionamiento de aceites esenciales con actividad biocida.....	247
6.1. Fraccionamiento con fluidos supercríticos (247), 6.1.1. Aspectos generales (247), 6.1.2. Columnas de fraccionamiento (248), 6.1.3. Tipos de columnas de fraccionamiento (252), 6.1.4. Fraccionamiento de mezclas naturales. Aspectos operativos (254), 6.1.5. Capacidad, selectividad y recuperación (255), 6.2. Fraccionamiento supercrítico y equilibrio entre fases (257), 6.2.1.	

Ingeniería del equilibrio de fases (257), 6.2.2. Análisis de la separación y ventana operativa (258), 6.3. Fraccionamiento supercrítico de aceites esenciales (260), 6.3.1. Desterpenado de aceites cítricos (260), 6.3.2. Extracción fraccionada de aceites herbales (263), 6.3.3. Fraccionamiento de concretos y oleorresinas (266), 6.3.4. Fraccionamiento de aceites obtenidos por destilación por arrastre con vapor (268), 6.4. Caso de estudio: Fraccionamiento supercrítico de aceites esenciales con actividad biocida (271), 6.4.1. Mediciones de equilibrio multi-componente (273), 6.4.2. Fraccionamiento semicontinuo. Efecto de la composición (285), 6.4.3. Separación entre componentes individuales e isómeros (295), 6.4.4. Selectividad y recuperación en el fraccionamiento semicontinuo (299), 6.5. Referencias (300).	
Capítulo 7. Simulación de columnas de fraccionamiento de productos naturales.....	305
7.1. Modelado de columnas de fraccionamiento en contracorriente (305), 7.1.1. Aspectos generales (305), 7.1.2. Aspectos fluidodinámicos y diseño de la columna (308), 7.1.3. Esquemas de proceso (308), 7.1.4. Criterios y consideraciones de análisis: la ingeniería del equilibrio de fases (310), 7.2. Fraccionamiento de aceite esencial de <i>Tagetes minuta</i> (312), 7.2.1. Análisis preliminar de las condiciones de operación (312), 7.2.2. Operación en contra-corriente simple (313), 7.2.3. Efecto de un gradiente de temperatura (316), 7.2.4. Columna con reflujo externo (317), 7.2.5. Efecto de la composición del aceite (320), 7.3. Fraccionamiento de aceite esencial de <i>Salvia officinalis</i> (322), 7.3.1. Análisis de la columna 1 (323), 7.3.2. Análisis de la columna 2 (329), 7.4. Fraccionamiento de aceite esencial de <i>Mentha piperita</i> (330), 7.5. Conclusiones (334), 7.6. Referencias (335).	
Capítulo 8. Desterpenación de aceites esenciales	337
8.1. Introducción (337), 8.2. Composición y propiedades de aceites esenciales cítricos (338), 8.3. Equilibrios de fases binarios, ternarios y pseudo-binarios (341), 8.4. Procesos de separación supercrítica (342), 8.5. Modelo de optimización (345), 8.6. Desterpenación de aceite de naranja (346), 8.6.1. Modelado termodinámico (346), 8.6.2. Simulación y optimización del proceso (352), 8.6.3. Discusión de resultados (354), 8.7. Desterpenación de aceite de limón (359), 8.7.1. Modelado termodinámico (359), 8.7.2. Análisis y optimización del proceso (362), 8.7.3. Discusión de resultados (363), 8.8. Diseño óptimo de procesos supercríticos (365), 8.8.1. Trabajos previos (365), 8.8.2. Optimización del diseño. El ciclo de solvente (366), 8.8.3. Modelo de optimización (368), 8.8.4. Discusión y resultados (368), 8.9. Conclusiones (373), 8.10. Apéndice (374), 8.11. Referencias (376).	
Capítulo 9. Fraccionamiento de aceites de pescado	383
9.1. Introducción (383), 9.2. Estructura de ácidos grasos (387), 9.3. Modelado termodinámico (387), 9.3.1. Determinación de parámetros de interacción para FAAE con dióxido de carbono (388), 9.3.2. Determinación del diámetro de esfera dura (388), 9.3.3. Predicción del equilibrio de fases de FAAE de aceites de pescado con dióxido de carbono (390), 9.4. Análisis y optimización de procesos para recuperación de EPA y DHA de aceites de pescado (401), 9.4.1. Modelos de simulación y optimización (401), 9.4.2. Discusión de resultados (402), 9.4.2.1. Separación de fracciones de C20+ y C18- de mezclas de ésteres de aceite de sardina. Comparación con resultados de planta piloto (402), 9.4.2.2. Optimización de procesos para recuperación de ésteres de EPA y DHA de mezclas de FAAE de aceites de pescado (403), 9.5. Resumen y conclusiones (408), 9.6. Referencias (409).	

Capítulo 10. Remoción de contaminantes	413
10.1. Introducción (413), 10.2. Modelado termodinámico (416), 10.3. Análisis y optimización de procesos de extracción supercríticos (417), 10.4. Selección de condiciones de extracción (419), 10.4.1. Extracción con dióxido de carbono (421), 10.4.2. Extracción con propano (426), 10.5. Optimización del proceso de purificación de aceites naturales (429), 10.6. Conclusiones (431), 10.7. Referencias (431).	

Prólogo

Existen trabajos de tesis que merecen transformarse en libros para su mayor difusión. Este es el caso del trabajo de Susana Espinosa, cuya tesis doctoral ha sido ampliamente consultada en nuestro grupo de investigación, al igual que por investigadores de América y Europa y por tecnólogos industriales. Esta es la primera tesis de PLAPIQUI que combina modelado riguroso de propiedades fisicoquímicas y de equilibrio líquido-vapor de productos de origen natural, con la experiencia ganada en simulación y optimización de plantas petroquímicas. Este resultado no hubiera sido posible sin el asesoramiento en programación matemática brindado por María Soledad Díaz a este proyecto. El contenido actualizado de esta tesis se armoniza en varios capítulos con resultados de la tesis de Nicolás Gañan en los que, con una discusión previa sobre aceites esenciales con actividad biocida, se estudia su extracción y fraccionamiento. Finalmente, se incluye un capítulo en el que Pablo Hegel y Nicolás Gañan discuten el equipamiento desarrollado y los procedimientos experimentales aplicados en el laboratorio supercrítico, así como las experiencias recogidas en sus investigaciones. Este laboratorio ha sido fundamental para obtener información experimental para el desarrollo de modelos termodinámicos robustos, y para realizar ensayos a escala banco o piloto que validen las predicciones del equilibrio de fases y la simulación de procesos de separación.

Desde sus orígenes como instituto el PLAPIQUI adopta dos ejes tecnológicos prioritarios: industria de alimentos e industria petroquímica/polímeros, en ambos campos se plantea la necesidad de medir y predecir propiedades sobre amplios rangos de condiciones de presión, temperatura y composición. Estos objetivos demandaron el equipamiento de laboratorios y el desarrollo de capacidades predictivas a través de herramientas termodinámicas. En este libro se ve reflejada, la actividad desarrollada en tecnología supercrítica por el grupo de termodinámica de procesos de PLAPIQUI en las últimas décadas. El primer curso de posgrado en Termodinámica de Procesos lo dictó el Profesor Barnett Dodge (Yale University). A esta formación inicial se agrega la participación de nuestros primeros becarios externos en cursos de Joe Smith (UC Davis, California) y de Robert Reid (MIT, Boston) a fines de la década del sesenta.

Es Susana Bottini, la primera que adquiere experiencia en procesos a alta presión haciendo estudios calorimétricos durante su doctorado en el Imperial College de Londres. De regreso a Argentina en 1984, Susana organiza en Bahía Blanca el primer curso internacional sobre Termodinámica del Equilibrio de Fases, en el que participa un selecto grupo de especialistas internacionales: Helmut Knapp, Aage Fredenslund, Peter Rasmussen, Robert Heidemann,

Hendrick Van Ness y Juan Vera. Este curso, del que participaron numerosos profesionales de la industria e investigadores de universidades de América Latina, fue el disparador de la serie de congresos iberoamericanos EQUIFASE sobre el equilibrio entre fases y propiedades para el diseño de procesos, que contribuyó decididamente al estudio de procesos supercríticos, y cuyo interés creciente en la región culminó en la organización periódica de los congresos PROSCIBA, específicos sobre procesos supercríticos en el ámbito iberoamericano.

Otro hito importante fue el dictado de cursos de Optimización de Procesos por parte de Ignacio Grossman, de la Universidad de Carnegie Mellon y de Ingeniería de Procesos por George Stephanopoulos MIT, que dieron lugar a una sólida base en esas temáticas. Finalmente podemos señalar el curso dictado por Cor Peters (Delft University) a principios de este siglo sobre Equilibrio de Fases a Alta Presión, como un curso que consolida el conocimiento del escenario de fases en sistemas supercríticos.

Uno de los proyectos iniciales en el campo del equilibrio entre fases con fluidos supercríticos nació del problema de recuperación de hexano de una planta aceitera. Al estudiar el efecto de la asimetría del sistema aceite-solvente en la calidad de las predicciones del modelo a contribución grupal UNIFAC, surgió el interés por realizar estudios de equilibrio en mezclas con mayor asimetría. A tal fin nos propusimos realizar experiencias de ELV en mezclas de aceite de girasol con etano y con propano.

Si bien por entonces ya teníamos en funcionamiento celdas estáticas de equilibrio para estudiar sistemas binarios de alcoholes con hidrocarburos livianos, que con la asistencia de Guillermo Mabe habían montado Marcelo Zabaloy y Hernán Gros para la ejecución de sus tesis doctorales, no contábamos con celdas de volumen variable. En una visita que realizan Guillermo Mabe y Susana Bottini al laboratorio de alta presión que dirigía el Doctor Roberto Fernández Prini en la Comisión Nacional de Energía Atómica, se familiarizan con un equipo que la Universidad de Karlsruhe había donado a ese laboratorio y consiguen gracias a Laura Japas y Jorge Alvarez, la información necesaria para construir una celda de volumen variable en PLAPIQUI. Los resultados obtenidos con ese equipo están reflejados en la tesis doctoral de Juan de la Fuente, son presentados en el congreso de Fluidos Supercríticos de Estrasburgo de 1991 y dan lugar a una relación de varios años con el laboratorio de termodinámica de procesos de la Universidad de Delft y con el Doctor Cor Peters en particular, que se prolonga hasta el presente. Caben mencionar a esta altura, las tesis con supervisión compartida que hicieron Laura Rovetto bajo la supervisión de Cor Peters en Delft, Martin Cismondi con Jurgen Mollerup, en la Universidad Técnica de Dinamarca y Olga Ferreira con Eugenia Macedo de la Universidad de Porto, Portugal. La tesis de Selva Pereda sobre hidrogenación de aceites en condiciones supercríticas introduce el concepto de ingeniería del equilibrio entre fases, que da lugar a la publicación del libro Phase Equilibrium Engineering por la editorial Elsevier.

Otros nodos de cooperación internacional han sido los grupos de investigación de María José Cocero de la Universidad de Valladolid, Tiziana Fornari de la Universidad Complutense de Madrid, Dominique Richon de la Ecole National Polytechnique de Paris, Federico Tavares de la

Universidad Federal de Rio de Janeiro y Lúcio Cardozo-Filho de la Universidad Estadual de Maringá, Brasil.

Al personal actual y pasado del grupo de termodinámica del PLAPIQUI, investigadores de los diversos centros con que hemos interactuado, a EdiUNS y al Departamento de Ingeniería Química, UNS, nuestro más profundo agradecimiento. Es nuestro deseo que este libro facilite la difusión de la tecnología supercrítica y abra nuevos caminos de fructífera cooperación en Iberoamérica entre el sector científico y el productivo.

Dr. Esteban A. Brignole
Abril de 2021

Prefacio

Este libro es un aporte a la difusión de la tecnología supercrítica en el espacio iberoamericano. Este tema ha alcanzado un gran interés en la región, que ya cuenta con tradicionales reuniones científicas en temas afines como lo son EQUIFASE y PROSCIBA (Conferencia Iberoamericana de Procesos Supercríticos) y laboratorios de alta presión en diversas instituciones académicas e industriales. Existen, por otra parte, calificados recursos humanos y numerosos proyectos aplicados a valorizar recursos naturales con esta tecnología.

El primer capítulo es una introducción a los fluidos supercríticos, su definición y sus propiedades fisicoquímicas, poder solvente y su potencial para procesos innovativos de separación o reacción. A continuación, presenta una revisión actualizada de aplicaciones de fluidos supercríticos en valorización de recursos naturales, desarrollo y tratamiento de materiales, reactores químicos, alimentos, aceites esenciales, especialidades farmacéuticas, producción y fraccionamiento de biocombustibles.

En el siguiente capítulo se presentan los escenarios de fases que abarcan mezclas binarias y multicomponentes. Los distintos comportamientos observados se justifican por diferencias en tamaño y polaridad entre los componentes. Se muestra, asimismo, la evolución de los diagramas de series homólogas de aceites, alcanos y ésteres, con dióxido de carbono, etano y propano.

El tercer capítulo trata sobre el laboratorio supercrítico y los diferentes equipos que permiten extraer información sobre el equilibrio de fases y las propiedades fisicoquímicas de los sistemas respectivos. Se presentan celdas de volumen variable para obtener datos de equilibrio y de propiedades volumétricas a saturación. Se analizan equipos para ensayos estáticos y dinámicos y para realizar fraccionamiento por extracción con fluidos supercríticos de componentes poco volátiles. Se describe un equipo tipo Soxhlet que trabaja con gases condensados a alta presión. Se brindan ejemplos de unidades industriales y equipamiento de firmas comerciales.

El modelado termodinámico del equilibrio entre fases se aborda en el capítulo cuatro. En el mismo, se desarrolla una herramienta predictiva a contribución grupal GC-EOS que se adapta a la representación de los aceites tratados en este libro: aceites esenciales y derivados lipídicos en equilibrio con gases a alta presión. La capacidad de modelado desarrollada en este capítulo se combina, en capítulos posteriores, con técnicas de optimización y simulación de procesos para abordar el diseño de plantas de procesamiento supercrítico de productos naturales con herramientas computacionales.

El capítulo cinco presenta el tema de los aceites esenciales como fuente de biocidas de origen natural. Se analizan las ventajas y perspectivas de los plaguicidas y su clasificación. Finalmente, se presentan las propiedades de aceites con actividad biocida derivados de plantas de origen regional.

Los capítulos siguientes, seis y siete, tratan, el primero los ensayos experimentales de recuperación y fraccionamiento de extractos de *Tagetes minuta*, *Salvia officinalis* y *Mentha piperita* y, en el segundo, el diseño y simulación de operaciones de fraccionamiento y purificación de la fracción con actividad biocida de los mencionados aceites.

El capítulo octavo aborda el problema de desterepenación de aceites esenciales en el marco de metodologías de optimización de procesos, combinando la simulación rigurosa del proceso con técnicas de programación matemática. Como caso de estudio, se desarrolla fundamentalmente el desterepenado de aceites de limón.

El capítulo 9 trata la separación de ésteres de EPA (ácido eicosapentaenoico) y DHA (ácido docosahexaenoico), derivados de aceite de pescado, mediante el modelado termodinámico y parametrización de ésteres de ácidos grasos insaturados, dentro del modelo de ecuación de estado a contribución grupal. Posteriormente, se lleva a cabo la síntesis y diseño de un esquema continuo de columnas para la separación de las fracciones de interés aplicando estrategias de optimización.

Finalmente, el capítulo 10 trata de la remoción de contaminantes de aceites naturales mediante extracción supercrítica selectiva, bajo objetivos de optimización vinculados a la calidad obtenida y mínima pérdida de producto, usando dióxido de carbono y propano como solventes alternativos.