

Aplicaciones del CO₂ supercrítico en procesos más sostenibles

Applications of supercritical CO₂ in more sustainable processes

LOURDES ARECO

PALABRAS CLAVE

CO₂ supercrítico, alimentos, farmacéutica, enantioselectividad, hidrogenación.

CITACIÓN RECOMENDADA

Areco, L. (2019). *Aplicaciones del CO₂ supercrítico en procesos más sostenibles*. Revista Científica OMNES, II (1), 67-84

SOBRE EL AUTOR

Lourdes Areco es Master en Físicoquímica Ambiental de la FACEN, Universidad Nacional de Asunción, actualmente se desempeña como Profesional de Laboratorio de Combustibles y Lubricantes del Instituto Nacional de Tecnología y Normalización (INTN) y es miembro del equipo de investigación del grupo de Cinética Química y Fotoquímica en Fase Gaseosa del Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) de la Universidad Nacional de La Plata.

CONTACTO

arecolourdes@gmail.com

RESUMEN

Los fluidos supercríticos (FS) tienen propiedades únicas pues ofrecen la posibilidad de manipular, según sea necesario, los parámetros del medio de reacción, como la densidad, viscosidad, difusividad o superficie, a través del control de presión y temperatura. Esta revisión se refiere a los desarrollos recientes de extracción con fluidos supercríticos (EFS) en diferentes campos, tales como alimentos, productos naturales, recuperación de subproductos, farmacéutica, medio ambiental y la industria textil. Se revisan reacciones como la hidrogenación catalítica heterogénea de compuestos orgánicos en FS. Se examina tanto el potencial como las limitaciones de la aplicación de fluidos supercríticos como disolventes sobre la base de los conocimientos existentes. Los FS, en particular de CO₂, ofrecen algunas oportunidades atractivas como sustitutos de los disolventes orgánicos clásicos, pero su aplicación beneficiosa requiere del cuidado de factores económicos y ecológicos. A continuación, se describen una serie de casos en los que el CO₂ supercrítico (scCO₂) ofrece ventajas químicas reales sobre muchos disolventes convencionales, por ejemplo, por separación de fase controlada, la selectividad ajustable y la oxidación. En general, esta revisión indica que el scCO₂ podría ofrecer un número cada vez mayor de aplicaciones en los próximos años.

KEYWORDS

supercritical CO₂, food, pharmaceutical, enantioselectivity, hydrogenation.

FECHA DE RECEPCIÓN

25/03/2019

FECHA DE ACEPTACIÓN

15/05/2019

RECEPCIÓN DE ARTÍCULOS

Artículos académicos para su consideración a ser publicados en la Revista Científica OMNES deben ser enviados en un formato modificable a través del sitio <https://www.columbia.edu.py/investigacion/ojs/index.php/OMNESUCPY>

ABSTRACT

Supercritical fluids (SF) have unique properties because they offer the possibility of manipulating, as necessary, the parameters of the reaction medium, such as density, viscosity, diffusivity or surface, through pressure and temperature control. This review refers to recent developments of supercritical fluid extraction (SFE) in different fields, such as food, natural products, byproduct recovery, pharmaceutical, environmental and textile industry. Reactions are reviewed as the heterogeneous catalytic hydrogenation of organic compounds in SF. The potential is examined as the limitations of the application of supercritical fluids as solvents on the basis of existing knowledge. SFs, in particular CO₂, offers some attractive opportunities as substitutes for classical organic solvents, but their beneficial application requires care of economic and ecological factors. Next, a series of cases are described in which supercritical CO₂ (scCO₂) offers real chemical advantages over many conventional solvents, for example, by controlled phase separation, adjustable selectivity and oxidation. In general, this review indicates that scCO₂ could offer an increasing number of applications in the coming years.

INTRODUCCIÓN

Existe una creciente necesidad de procesos ambientalmente más aceptables en la industria química. Esta tendencia hacia lo que se conoce como “química verde” o “Tecnología Sostenible” requiere un cambio de paradigmas de los conceptos tradicionales de la eficiencia del proceso, que se centran en gran medida en el rendimiento de productos químicos, la asignación de un valor económico a la eliminación de residuos y a evitar el uso de sustancias tóxicas y/o peligrosas. Una definición razonable del trabajo de la química verde se puede formular de la siguiente manera: *La química verde utiliza eficientemente las materias primas (de preferencia renovables), elimina los residuos y evita el uso de reactivos y solventes tóxicos y/o peligrosos en la fabricación y aplicación de productos químicos* (Sheldon, 2005).

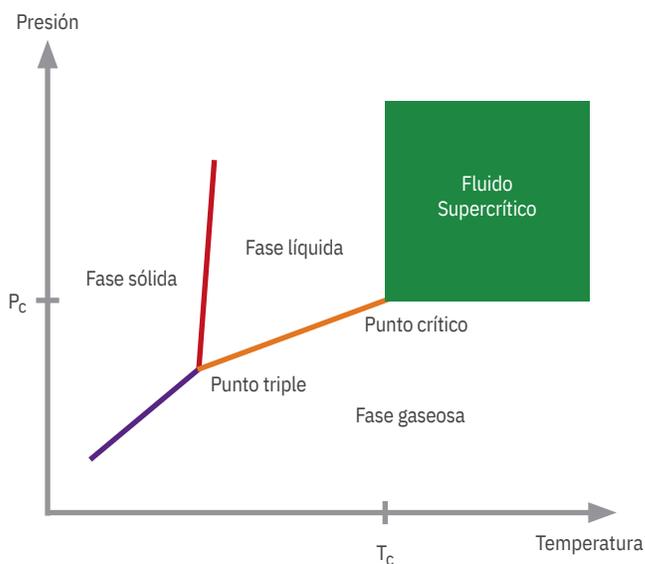
Desde el nacimiento de la Química Verde, los solventes han sido protagonistas en el esfuerzo por hacer los procesos químicos más verdes. Esto se debe a que los disolventes convencionales contribuyen a menudo con una cantidad desproporcionada de residuos generados en un proceso dado, en particular, si dicho proceso comprende muchas etapas de purificación. Los disolventes no se incorporan normalmente a los productos finales y, a pesar de la posibilidad de reciclaje, los disolventes son finalmente emitidos al medio ambiente o deben ser eliminados como residuos. Además, ya que la mayoría de los disolventes en uso actual derivan directa o indirectamente del petróleo, hay trabajos importantes para encontrar reemplazos que tienen un ciclo de vida más verde y que reducen el impacto ambiental (Poliakoff et al., 2007).

Entre las tecnologías prometedoras que han sido seriamente consideradas para aplicaciones prácticas, hay varias opciones para estos reemplazos, incluyendo el agua (Li et al., 2006; Raj et al., 2009), solventes “renovables” derivados de la biomasa (Biermann et al., 2011), y los llamados disolventes “avanzados”, tales como líquidos iónicos (Earle et al., 2000) y fluidos supercríticos (Herrero et al., 2010; Mukhopadhyay, 2009). En realidad, estos disolventes diferentes no están en competencia directa, sino más bien son complementarios, cada uno con sus propias ventajas y desventajas (Han et al., 2012).

Los procesos con fluidos supercríticos han sido intensamente investigados para su uso en diferentes ramas industriales, como la agricultura, la alimentación, productos farmacéuticos, textiles, electrónica y semiconductores, tratamiento de residuos, etc.

Un fluido supercrítico (FSC) es una sustancia que se encuentra por encima de su temperatura crítica (T_c) y de su presión crítica (P_c). En el punto crítico se termina el equilibrio líquido-vapor y ambas fases se vuelven indistinguibles. En esta región la densidad del vapor que se ha formado y la densidad del líquido restante es la misma, obteniéndose así lo que se denomina fluido supercrítico (FSC). Sus propiedades están entre las del vapor y las del líquido, de ahí sus ventajas y posibilidades de aplicación. La densidad de un FS es la de un líquido mientras que la viscosidad es la de un gas normal y la difusividad se encuentra entre la de un líquido y la de un gas (Akalm et al., 2017). La utilización de fluidos supercríticos (FSC) en varios procesos, presenta una serie de ventajas, relacionadas con sus propiedades de solvatación y de transporte, especialmente la posibilidad de modificarlas con pequeños cambios en la temperatura y/o presión. Estas propiedades, frecuentemente denominadas como un “híbrido entre las de un líquido y las de un gas”, incluyen la capacidad para disolver solutos, miscibilidad permanente con gases, alto poder de difusión, baja viscosidad, etc. (Sheldon, 2005; Allawzi et al., 2019). Muchos de los fluidos supercríticos tienen una baja temperatura crítica, teniendo en cuenta para extracciones que se realizan a temperaturas moderadamente bajas, evitando así la poten-

cial descomposición térmica de los solutos en estudio. El dióxido de carbono supercrítico, scCO_2 , es uno de los más estudiados. La temperatura crítica del CO_2 , 304,2 K (31,1 °C) y su presión crítica, 73,8 bar, son de fácil acceso, Figura 1. Además, el dióxido de carbono no es tóxico, es químicamente inerte frente a muchas sustancias, no es inflamable, y puede ser eliminado de los productos por simple disminución de presión. Es miscible con, por ejemplo, hidrógeno, por lo que es un disolvente interesante para la hidrogenación y de hidroformilación (Sheldon, 2005). La densidad del scCO_2 en su punto crítico es de $0,45 \text{ g cm}^{-3}$.



GRAF. 1 Diagrama de fases del dióxido de carbono indicando la región supercrítica (Akalm et al., 2017).

Sin embargo, las propiedades de transporte de cualquier fluido supercrítico dependen fuertemente de su densidad, que a su vez es sensible a la presión y temperatura. Así, la fuerza disolvente del scCO_2 se sintoniza fácilmente mediante el ajuste de la densidad del fluido supercrítico (la densidad es proporcional a la presión del proceso de extracción) (Atkins & Paula, 2006).

Las propiedades de transporte de los fluidos supercríticos están mejoradas frente a la de los líquidos debido a su baja viscosidad y a su difusividad moderadamente alta. Por lo tanto, estos pueden difundir fácilmente a través de materiales sólidos y pueden dar tasas de extracción más rápidas y con mayor eficiencia (Allawzi et al., 2019).

Una gran ventaja del $scCO_2$ es que no tiene residuos tóxicos, una vez que el disolvente se evapora, por lo que, unido a su temperatura crítica baja, es ideal para el procesamiento de alimentos. Por ejemplo el descafeinado con $scCO_2$ de los granos de café que se ha convertido en uno de los procesos más populares de descafeinado (Han et al., 2012). En casi todos los casos, las propiedades inusuales de $scCO_2$ han ayudado a desarrollar reacciones donde las ventajas específicas pueden ser evidentes sobre los procesos en disolventes convencionales (Rayner, 2006). Se ha demostrado que la extracción con FS puede ser utilizada con éxito para extracción de una variedad de compuestos orgánicos de corrientes acuosas (Leazer et al., 2009), para obtener nuevos compuestos útiles a partir de subproductos industriales (Herrero et al., 2010), la eliminación de PAHs de suelos contaminados (Zhang et al., 2008) y muchas otras aplicaciones que son ampliamente investigadas. Esta revisión se centrará en las diversas aplicaciones del CO_2 supercrítico, $scCO_2$, en los distintos procesos, con una visión más sostenible.

EXTRACCIÓN CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

Entre las diferentes técnicas de extracción utilizadas a escala analítica y preparativa, la extracción en fluido supercrítico (EFS) es una de las más utilizadas. Hay varios desarrollos recientes de EFS en diferentes campos, tales como ciencias de alimentos, productos naturales, recuperación de subproductos, farmacéutica y la ciencia ambiental (Herrero et al., 2010).

La extracción con Fluido Supercrítico aplicada a la comida y productos naturales

Existen varios trabajos que dan cuenta de las ventajas del $scCO_2$, entre ellas, que no tiene residuos tóxicos y su temperatura crítica es baja para el procesamiento de alimentos. La EFS puede considerarse como una posible herramienta no sólo desde un punto de vista del laboratorio sino también para las industrias de alimentos y productos naturales. El uso de los valores óptimos para las variables que influyen en la EFS (principalmente temperatura de extracción, presión, tiempo, tipo y porcentaje de modifi-

cadores, tamaño de la muestra, etc.) podría mejorar significativamente el rendimiento de la extracción de un compuesto (Herrero et al., 2010).

La utilización de técnicas de fluidos supercríticos es una nueva forma de extraer selectivamente y fraccionar los componentes no polares y ligeramente polares de alimentos y productos alimentarios. Así, se sugiere una EFS (con y sin etanol como modificador), en un proceso semi-continuo como un medio eficaz para producir un extracto de fosfolípido de alta pureza a partir de yema de huevo en polvo a escala industrial (Aro et al., 2009). También hay trabajos como el estudio de las condiciones para la extracción de aceite de soja con $scCO_2$ (Jokić et al., 2010), el estudio de compuestos volátiles de bebidas, aisladas con $scCO_2$ y posterior análisis por GC-MS (Gracia et al., 2007) y, la extracción de aminoácidos en diferentes variedades de maíz modificado genéticamente (Bernal et al., 2008).

Al estudiar la influencia de la FS y la extracción con solvente de aceite de las semillas de mora, arándano y grosella negra se evaluó el rendimiento, las propiedades químicas y la recuperación de compuestos antioxidantes del aceite obtenido. Se obtuvieron mayores rendimientos con la extracción con solvente y presentaron una mejor recuperación de carotenoides que los obtenidos con FS. A su vez, los obtenidos con EFS mostraron mayor contenido de vitamina E y mejor actividad antioxidante para los aceites de la semilla de grosella negra y arándano (Gustinelli et al., 2018).

La extracción con FS de subproductos de la industria alimentaria, permite la separación de compuestos valiosos que de otro modo no pueden ser utilizados. La industria del tomate, tiene como subproducto orujo de tomate, el cual se extrajo con FS a fin de obtener carotenoides (Vági et al., 2007). Otras matrices que han sido también evaluadas fueron los subproductos de merluza, para obtener ácidos grasos ricos en extractos de omega-3 (Rubio-Rodríguez et al., 2008).

La EFS ha sido desde hace tiempo utilizada para extraer los compuestos bioactivos a partir de materiales vegetales, con el fin de caracterizar los compuestos responsables de una actividad funcional específica. Los extractos de hierbas, especias, antioxidantes y compuestos de color natural

son todos altamente solubles en $scCO_2$ y tienen un buen potencial comercial. Así, para la extracción selectiva de fitoquímicos altamente polares, $scCO_2$ no puede ser utilizado eficientemente como un disolvente. Sin embargo, se puede emplear como un antidisolvente para la purificación posterior de los extractos obtenidos a partir de la extracción con disolvente convencional (Mukhopadhyay, 2009).

La extracción con fluido supercrítico en farmacia

El principal uso de fluidos supercríticos en la farmacéutica trata de la extracción de compuestos bioactivos a partir de una mezcla (purificación de las reacciones, la cuantificación de enantiómeros, la extracción a partir de matrices naturales, etc). En este caso, la cristalización y la formación de partículas han tenido un enorme desarrollo en los últimos años.

La separación quiral es un tema muy importante para la industria farmacéutica. En estos procesos, sales diastereoméricas o complejos de los compuestos racémicos y agentes de resolución se forman antes de la etapa de extracción. El enantiómero deseado se extrae con el disolvente supercrítico, y se recogen en forma de polvo después de la despresurización del fluido.

En los últimos años, varios estudios (Byrappa et al., 2008; Pasquali et al., 2006) e investigaciones originales se han ocupado de los procesos de formación de partículas. El mayor requisito en la solicitud de nanomateriales es el control de su tamaño y morfología, que determinan el potencial de aplicación de las nanopartículas, ya que sus propiedades varían significativamente con el tamaño.

Por otro lado, se investigó el efecto de la presión y la temperatura en el proceso de extracción con fluidos supercríticos en la extracción de valiosos principios activos del romero de Jordania, indicando que la EFS es un proceso selectivo para la separación de ciertos constituyentes como el α -pineno usado en la industria del perfume y otros componentes empleados en la industria farmacéutica y cosmética. Se encontró que un aumento en la presión dio lugar a un aumento en la composición de ciertos compuestos. También a medida que aumenta la presión, aumenta el rendimiento obtenido. Sin embargo, en cuanto a

la composición de los productos se encontró que no sigue una tendencia fija cuando la temperatura aumenta; por otro lado, a medida que la temperatura aumenta a presión constante, el rendimiento del aceite esencial disminuye (Allawzi et al., 2019).

Otra fuente de compuestos bioactivos y nutrientes con potencial farmacéutico es la pulpa de manzana, un desecho en la producción de jugos. La extracción con $scCO_2$ es una alternativa interesante a los solventes orgánicos en el aislamiento de ácidos terpénicos y esteroides, dos de los diez y ocho compuestos identificados en la pulpa de manzana (Woźniak et al., 2018).

Aplicaciones medioambientales de la extracción con fluido supercrítico

La actividad industrial de la humanidad ha generado dióxido de carbono en exceso dando lugar a un desequilibrio en la biosfera. Tal vez irónicamente, el uso de dióxido de carbono supercrítico puede ayudar significativamente a reducir las emisiones de CO_2 , más aún si se reduce la necesidad de transportar e incinerar desechos de disolventes orgánicos en los procesos de fabricación (Ramsey et al., 2009). En este sentido, se han estudiado sus aplicaciones en la eliminación de los metales pesados de suelos, lodos y residuos (Liu et al., 2009; Tian et al., 2010), la reducción de generación de desechos, la regeneración de catalizadores inactivos o métodos para el tratamiento de suelos contaminados con compuestos no polares (PAH, PCB, etc) (Saldaña et al., 2005; Sunarso et al., 2009; Zhang et al., 2008).

La producción de biodiesel a partir de la trans-esterificación enzimática de grasas animales en $scCO_2$ es una buena alternativa, ya que éste reduce la interacción entre el metanol y la enzima y por ende la intoxicación de la enzima haciendo el proceso más eficiente (Alpha Pollardo et al., 2017).

USOS DEL CO_2 SUPERCRÍTICO EN LA COLORACIÓN DE FIBRAS TEXTILES

La coloración es la aplicación acuosa de color, principalmente con colorantes orgánicos sintéticos, a la fibra, hilo o tela. En este proceso, se busca obtener una profundidad

uniforme de coloración con propiedades de solidez adecuadas para el uso final. Se aplican diferentes requisitos de solidez en función del uso final previsto en la industria textil. Diferentes tipos de colorantes y aditivos químicos se utilizan para obtener estas propiedades.

Los acontecimientos recientes en la coloración de las fibras textiles prestan especial atención a las nuevas tecnologías, en particular las basadas en el medio físico-químico, tales como la nanotecnología, la electroquímica, la coloración en $scCO_2$, plasma, ultrasonidos y microondas, y sus usos en la coloración de las fibras textiles. La fuerza impulsora es la necesidad de productos textiles limpios, rentables y de valor agregado. La tecnología de coloración con $scCO_2$ tiene el potencial de superar varios problemas ambientales y técnicos en muchas aplicaciones textiles comerciales tales como la preparación de hilados, coloración y acabado. Es energéticamente ventajoso, preserva el medioambiente ya que el tiempo de coloración es corto, se pueden reciclar los colorantes y el CO_2 , y no genera aguas residuales en los procedimientos de coloración textil (Zhang et al., 2017).

El $scCO_2$ representa un medio potencialmente único para transportar cualquier químico dentro o fuera de un sustrato polimérico, debido a sus propiedades termo-físicas y de transporte. El poder de disolución del $scCO_2$ de colorantes dispersos y su uso como medio de transporte para la coloración de poliéster se ha estudiado en todos sus aspectos (Lee et al., 2000; Lin et al., 2001).

Un análisis económico mostró que, aunque el coste de compra de una máquina supercrítica es superior al de una máquina acuosa, el costo operativo es menor. Esto es causado por la mayor tasa de teñido y por las formulaciones de tinte más simples que se pueden utilizar en $scCO_2$ (Ahmed et al., 2010; Yang et al., 2014).

También se investigó la influencia de la adición de agua en la capacidad de tinte de poliéster, nylon, seda y lana con tintes dispersos en $scCO_2$ (van der Kraan et al., 2007, Zheng et al., 2015) encontrándose que la coloración mejora con la presencia de agua, ya que esta aumenta la solubilidad del colorante en $scCO_2$.

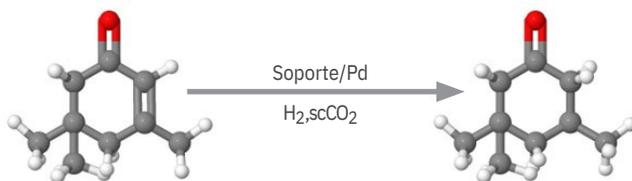
Recientemente, se estableció un modelo para predecir el comportamiento de los tejidos de algodón en scCO_2 usando regresión lineal múltiple, en el que se seleccionaron como variables independientes la temperatura, presión, periodo de teñido y concentración de colorante y como variables dependientes la fuerza del color y la fuerza de ruptura, encontrándose una dependencia casi lineal entre ellas (Zhang et al., 2017).

REACCIONES EN CO_2 SUPERCRÍTICO

En casi todos los casos, las propiedades inusuales del scCO_2 han ayudado a desarrollar reacciones donde las ventajas específicas pueden ser evidentes sobre los procesos en disolventes convencionales. El scCO_2 muestra propiedades como la capacidad de difusión similar a un gas combinado con el poder disolvente similar a la de un líquido, las cuales son especialmente útiles en reacciones que implican reactivos gaseosos, hidrogenación con H_2 , oxidación con O_2 o hidroformilación con gas sintético (Han et al., 2012).

Hidrogenación catalítica heterogénea en scCO_2

En comparación con el gran número de estudios sobre la hidrogenación catalítica heterogénea en disolventes orgánicos, todavía son pocos los que se han hecho utilizando fluidos supercríticos. La hidrogenación catalítica heterogénea en fluidos supercríticos tiene potenciales y limitaciones que están relacionados con los catalizadores, fluidos supercríticos, y las condiciones de reacción (Han & Poliakoff, 2012).



ESQ. 1 Hidrogenación de isoforona a trimetilciclohexanona, una de las reacciones que se lleva a cabo a escala comercial en scCO_2 (Han et al., 2012).

Ha habido dos procesos de hidrogenación en scCO_2 exitosos a escala industrial. El primero es parte de la síntesis de vitaminas por Hoffman-La Roche y la hidrogenación de isoforona, Esquema 1, por el equipo de investigación Thomas Swan & Co. - Grupo de Tecnologías Limpias de la Universidad de Nottingham (Han et al., 2012; Licence et al., 2003).

Catalizadores

La mayoría de los catalizadores heterogéneos que han sido utilizados en disolventes orgánicos se pueden utilizar también en fluidos supercríticos. La elección de soportes así como los catalizadores metálicos son esenciales para lograr una alta conversión y selectividad.

Varios metales catalíticos han sido probados para la hidrogenación en fluidos supercríticos. Para procesos de hidrogenación, en particular basados en catalizadores heterogéneos sólidos derivados de Ni, Pd, Pt y otros metales nobles, son de fundamental importancia para la industria. Así, el metal más activo para la hidrogenación de enlaces olefínicos en scCO_2 es el paladio (Lee et al., 2012).

Para la hidrogenación de compuestos con anillo aromático, el rodio, particularmente sobre carbón vegetal, exhibió el mejor rendimiento catalítico entre los metales de transición no sólo en disolventes orgánicos sino también en scCO_2 (Hiyoshi et al., 2006; Hiyoshi et al., 2005).

Fluidos supercríticos

Entre los fluidos supercríticos, el scCO_2 es más atractivo debido a que no es tóxico, ni inflamable, y es de bajo costo. Los fluidos supercríticos para la hidrogenación se almacenan en cilindros de gas a alta presión que utilizan compresores. La necesidad de tales aparatos especiales para condiciones de alta presión puede ser una barrera para la aplicación de la hidrogenación en fluidos supercríticos. Una alternativa interesante es la práctica de reacciones continuas de procesos de hidrogenación en scCO_2 "sin gases", mediante la obtención in situ por descomposición de ácido fórmico (HCO_2H) y formiato de etilo (HCO_2Et) (Hyde et al., 2005). El ácido fórmico es una fuente tanto para el H_2 y el CO_2 , mientras que la descomposición del formiato de etilo se realiza para generar C_2H_6 y CO_2 que diluye la concentración de hidrógeno.

Condiciones de reacción

La mayor parte de las reacciones de hidrogenación catalítica heterogénea están fuertemente influenciadas por la presión de H_2 , así como por la presión y temperatura del

fluido supercrítico. Típicamente, el aumento de la presión de H_2 aumenta la superficie cubierta de hidrógeno y por lo tanto mejora la conversión y, posiblemente, la selectividad de la reacción. Sin embargo, la adición excesiva de hidrógeno conduce a peores resultados debido a que la presencia de H_2 disminuye la densidad del fluido supercrítico ($scCO_2$) y por lo tanto su poder de solubilidad. El aumento de la presión de fluidos supercríticos aumenta la solubilidad de sustratos e hidrógeno, por lo tanto, la conversión y selectividad por lo general aumentará a medida que la presión del fluido supercrítico se incrementa. Sin embargo, el uso indiscriminado de fluidos supercríticos en la hidrogenación catalítica puede incluso reducir la eficiencia general y la sostenibilidad.

Debido a la gran miscibilidad de hidrógeno y sustratos en $scCO_2$, la mayoría de las reacciones pueden realizarse por debajo de $100\text{ }^\circ\text{C}$ con alta conversión y selectividad. Esto es atractivo no sólo desde el punto de vista económico, sino también por la supresión de reacciones secundarias no deseadas, que a menudo se observan en hidrogenaciones convencionales en fase gaseosa operando a temperaturas mucho más altas. Además, a la presión total del mismo, la densidad de fluidos supercríticos cambia drásticamente con el cambio en temperatura cerca del punto crítico. Así, la temperatura de reacción también debe ser cuidadosamente seleccionada para el uso beneficioso de los fluidos supercríticos en la hidrogenación catalítica (Seki et al., 2012).

Oxidación en $scCO_2$

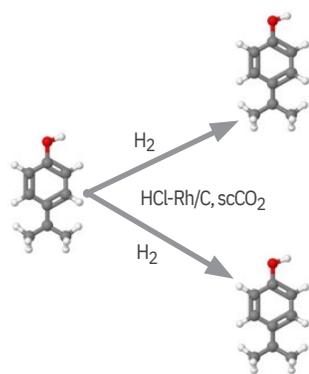
El $scCO_2$ tiene un atractivo en reacciones de oxidación con O_2 como oxidante, ya que el CO_2 está completamente oxidado y por lo tanto es seguro e inerte. Numerosos autores han reportado estudios de oxidaciones catalíticas de una variedad de sustratos orgánicos usando O_2 con catalizadores homogéneos o heterogéneos en $scCO_2$, y una extensa revisión de este campo también ha sido publicada (Seki et al., 2012). Se investigó además el uso del $scCO_2$ para las reacciones de oxidación foto-catalítica con oxígeno singlete (Bourne et al., 2008).

Selectividad de sintonizable

En síntesis orgánica, una de las principales áreas de interés ha sido el desarrollo de nuevas reacciones que permitan un alto grado de estereocontrol durante la formación del producto. La reacción generalmente implica el uso de un catalizador quiral para controlar la estereoquímica absoluta de un nuevo centro quiral.

La enantioselectividad alta alcanzada se debe en gran parte a las propiedades superiores del catalizador quiral en lugar que al propio scCO_2 . Sin embargo, el scCO_2 puede, a veces, mejorar la selectividad de una reacción que está estrechamente vinculada al comportamiento de fase de la mezcla de reacción que puede ser sintonizado por la presión del CO_2 (Licence et al., 2012). La sintonización de presión selectiva de las reacciones es sin duda un aspecto atractivo de la química del scCO_2 en comparación con los disolventes convencionales. Por ejemplo, se investigó el comportamiento de la hidrogenación de 4-isopropilfenol sobre Rh/C, en scCO_2 y 2-propanol (Esquema 2) y se encontraron (1) mayores tasas de hidrogenación, (2) una mayor proporción cis de 4-isopropilciclohexanol en scCO_2 , que se han mejorado aún más mediante la adición de ácido clorhídrico al catalizador Rh/C, y (3) la supresión de la formación de compuestos dehidroxilados en scCO_2 en comparación con la de 2-propanol. La adición de ácido clorhídrico promovió la hidrogenación consecutiva de 4-isopropilciclohexanona a 4-isopropilciclohexanol y el aumento de la proporción cis (Hiyoshi et al., 2012).

También se ha informado que el disolvente scCO_2 es muy eficaz para la hidrogenación estereoselectiva de naftaleno a cis-decalin (Hiyoshi et al., 2006) y de alquilfenoles a cis-alilciclohexanoles en comparación con la hidrogenación tradicional en fase líquida utilizando solventes orgánicos (Hiyoshi et al., 2009).



ESQ. 2 Vía para la hidrogenación de 4-isopropilfenol sobre HCl-Rh/C. (Hiyoshi et al., 2012)

LA REDUCCIÓN DE LOS REQUERIMIENTOS DE ENERGÍA

En las reacciones continuas con scCO_2 , el problema más grave es el coste de la energía asociada con la compresión del CO_2 . A largo plazo, puede ser posible compensar esta

carga de energía mediante la explotación de CO₂, ya comprimido en la captura y almacenamiento de carbono. Por otro lado, a corto plazo, la más prometedora estrategia será implementar scCO₂ en aplicaciones donde se puede obtener una ventaja química verdadera por su uso. Una de las áreas, es la oxidación, donde la inercia química del CO₂ no puede ser igualada por otros disolventes comunes, aparte de agua (Han et al., 2012).

CONCLUSIÓN

En esta revisión, se discute el interés del scCO₂ como una herramienta potencial para el desarrollo de procesos más sostenibles. Se muestra la gama de aplicaciones del scCO₂, los avances en diferentes áreas como alimentos, farmacéutica, industria textil y ambiente. Además, se presentan las tecnologías emergentes, por ejemplo, el uso de fluidos supercríticos en diseño de partículas (nanopartículas) y la separación de enantiómeros.

Se insta a tratar la información disponible a escala de laboratorio como una herramienta para desarrollar nuevos procesos, utilizando las nuevas tecnologías a fin de cumplir con los requisitos de procesos ambientalmente limpios. El scCO₂, es barato, disponible en abundancia, no tóxico y no inflamable. Es también un disolvente eminentemente adecuado para procesos catalíticos homogéneos y heterogéneos, con la ventaja de separarse fácilmente del catalizador y los productos por simple liberación de presión. Además, hay ahora ejemplos suficientes para sugerir que el scCO₂ puede dar selectividad inusual o mejorada en una serie de reacciones en comparación a los disolventes convencionales. Debido al interés creciente en los procesos con FS, es probable que las reacciones en scCO₂ encuentren un número cada vez mayor de aplicaciones en los próximos años.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMED, N. S. E., EL-SHISHTAWY, R. M. (2010). The use of new technologies in coloration of textile fibers. *J Mater Sci*, 45(5), 1143-1153. doi:10.1007/s10853-009-4111-6
- AKALM M. K., TEKIN K., KARAGÖZ S. (2017). Supercritical fluid extraction of biofuels from biomass. *Environ Chem Lett*, 15:29-41. doi: 10.1007/s10311-016-0593-z
- ALPHA POLLARDO, A., LEE, H., LEE, D., KIM, S., KIM, J. (2017). Effect of supercritical carbon dioxide on the enzymatic production of biodiesel from waste animal fat using immobilized *Candida antarctica* lipase B variant. *BMC Biotechnology*, 17:70. doi: 10.1186/s12896-017-0390-1
- ALLAWZI M., ALLABOUN H., ALMASRI A. (2019). CO₂ supercritical extraction of essential oil of Jordanian Rosemary. *Journal of AOAC International*. 102(2). doi: <https://doi.org/10.5740/jaoac-int.18-0221>
- ARO, H., JÄRVENPÄÄ, E. P., KÖNKÖ, K., SIHVONEN, M., HIETANIEMI, V., HUOPALAHTI, R. (2009). Isolation and purification of egg yolk phospholipids using liquid extraction and pilot-scale supercritical fluid techniques. *European Food Research and Technology*, 228(6), 857-863. doi:10.1007/s00217-008-0998-4
- ATKINS, P. W., PAULA, J. D. (2006). *Atkins' Physical chemistry* (8o ed.). New York: Oxford University Press.
- BERNAL, J. L., NOZAL, M. J., TORIBIO, L., DIEGO, C., MAYO, R., & MAESTRE, R. (2008). Use of supercritical fluid extraction and gas chromatography-mass spectrometry to obtain amino acid profiles from several genetically modified varieties of maize and soybean. *Journal of Chromatography A*, 1192(2), 266-272. doi: 10.1016/j.chroma.2008.03.047
- BIERMANN, U., BORNSCHEUER, U., MEIER, M. A. R., METZGER, J. O., SCHÄFER, H. J. (2011). Oils and Fats as Renewable Raw Materials in Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(17), 3854-3871. doi:10.1002/anie.201002767
- BOURNE, R. A., HAN, X., CHAPMAN, A. O., ARROWSMITH, N. J., KAWANAMI, H., POLIAKOFF, M., GEORGE, M. W. (2008). Homogeneous photochemical oxidation via singlet O₂ in supercritical CO₂. *Chemical Communications*, (37), 4457. doi:10.1039/b806063k
- BYRAPPA, K., OHARA, S., ADSCHIRI, T. (2008). Nanoparticles synthesis using supercritical fluid technology – towards biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60(3), 299-327. doi: 10.1016/j.addr.2007.09.001
- EARLE, M. J., SEDDON, K. (2000). Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure and appl. chem.*, 72(Nº. 7), 1391 - 1398.
- GRACIA, I., RODRÍGUEZ, J. F., GARCÍA, M. T., ALVAREZ, A., GARCÍA, A. (2007). Isolation of aroma compounds from sugar cane spirits by supercritical CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids*, 43(1), 37-42. doi: 10.1016/j.supflu.2007.04.010
- GUSTINELLI G., ELIASSON L., SVELANDER C., ANDLID T., LUNDIN L., AHRNÉ L., AMINGER M. (2018). Supercritical fluid extraction of berry seeds: chemical composition and antioxidant activity. *Journal of Food Quality*, Article ID 6046074, 10 pages. <https://doi.org/10.1155/2018/6046074>
- HAN, X., POLIAKOFF, M. (2012). Continuous reactions in supercritical carbon dioxide: problems, solutions and possible ways forward. *Chemical Society Reviews*, 41(4), 1428. doi:10.1039/c2cs15314a
- HERRERO, M., MENDIOLA, J. A., CIFUENTES, A., IBÁÑEZ, E. (2010). Supercritical fluid extraction: Recent advances and applications. *Journal of Chromatography A*, 1217(16), 2495-2511. doi: 10.1016/j.chroma.2009.12.019
- HIYOSHI, N., BANDO, K. K., SATO, O., YAMAGUCHI, A., RODE, C. V., SHIRAI, M. (2009). Stereoselective hydrogenation of 4-alkylphenols over carbon-supported rhodium catalyst in supercritical carbon dioxide solvent. *Catalysis Communications*, 10(13), 1702-1705. doi: 10.1016/j.catcom.2009.05.011
- HIYOSHI, N., INOUE, T., RODE, C. V., SATO, O., SHIRAI, M. (2006). Tuning cis-decalin Selectivity in Naphthalene Hydrogenation Over Carbon-supported Rhodium Catalyst Under Supercritical Carbon dioxide. *Catalysis Letters*, 106(3-4), 133-138. doi:10.1007/s10562-005-9620-6
- HIYOSHI, N., RODE, C. V., SATO, O., SHIRAI, M. (2005). Biphenyl hydrogenation over supported transition metal catalysts under supercritical carbon dioxide solvent. *Applied Catalysis A: General*, 288(1-2), 43-47. doi: 10.1016/j.apcata.2005.04.021
- HIYOSHI, N., SATO, O., YAMAGUCHI, A., RODE, C. V., SHIRAI, M. (2012). Kinetic analysis of 4-isopropylphenol hydrogenation over activated carbon-supported rhodium catalysts in supercritical carbon dioxide solvent. *Green Chemistry*. doi:10.1039/c1gc16038a

- HYDE, J. R., WALSH, B., SINGH, J., POLIAKOFF, M. (2005). Continuous hydrogenation reactions in supercritical CO₂ «without gases». *Green Chemistry*, 7(5), 357. doi:10.1039/b419276a
- JOKIĆ, S., ZEKOVIĆ, Z., VIDOVIĆ, S., SUDAR, R., NEMET, I., BILIĆ, M., VELIĆ, D. (2010). Supercritical CO₂ extraction of soybean oil: process optimisation and triacylglycerol composition. *International Journal of Food Science & Technology*, 45(9), 1939-1946.
- VAN DER KRAAN, M., FERNANDEZ CID, M. V., WOERLEE, G. F., VEUGELERS, W. J. T., WITKAMP, G. J. (2007). Dyeing of natural and synthetic textiles in supercritical carbon dioxide with disperse reactive dyes. *The Journal of Supercritical Fluids*, 40(3), 470-476. doi: 10.1016/j.supflu.2006.07.019
- LEAZER, J. L., GANT, S., HOUCK, A., LEONARD, W., WELCH, C. J. (2009). Removal of Common Organic Solvents from Aqueous Waste Streams via Supercritical CO₂ Extraction: A Potential Green Approach to Sustainable Waste Management in the Pharmaceutical Industry. *Environ. Sci. Technol.*, 43(6), 2018-2021. doi: 10.1021/es802607a
- LEE, J. W., PARK, M. W., BAE, H. K. (2000). Measurement and correlation of dye solubility in supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilibria*, 173(2), 277-284. doi: 10.1016/S0378-3812(00)00404-0
- LEE, S.-S., PARK, B.-K., BYEON, S.-H., CHANG, F., KIM, H. (2012). Mesoporous Silica-Supported Pd Nanoparticles; Highly Selective Catalyst for Hydrogenation of Olefins in Supercritical Carbon Dioxide. *Chem. Mater.*, 18(24), 5631-5633. doi: 10.1021/cm061060s
- LI, C.-J., CHEN, L. (2006). Organic chemistry in water. *Chemical Society Reviews*, 35(1), 68. doi:10.1039/b507207g
- LICENCE, PETER, GRAY, W. K., SOKOLOVA, M., POLIAKOFF, M. (2012). Selective Monoprotection of 1,n-Terminal Diols in Supercritical Carbon Dioxide: A Striking Example of Solvent Tunable Desymmetrization. *J. Am. Chem. Soc.*, 127(1), 293-298. doi: 10.1021/ja044814h
- LICENCE, PETER, KE, J., SOKOLOVA, M., ROSS, S. K., POLIAKOFF, M. (2003). Chemical reactions in supercritical carbon dioxide: from laboratory to commercial plant This work was presented at the Green Solvents for Catalysis Meeting held in Bruchsal, Germany, 13-16th October 2002. *Green Chemistry*, 5(2), 99-104. doi:10.1039/b212220k
- LIN, H.-MU, LIU, C.-Y., CHENG, C.-H., CHEN, Y.-T., LEE, M.-J. (2001). Solubilities of disperse dyes of blue 79, red 153, and yellow 119 in supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, 21(1), 1-9. doi: 10.1016/S0896-8446(01)00075-4
- LIU, H.-M., WU, C.-C., LIN, Y.-H., CHIANG, C.-K. (2009). Recovery of indium from etching wastewater using supercritical carbon dioxide extraction. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2-3), 744-748. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.07.098
- MUKHOPADHYAY, M. (2009). Extraction and processing with supercritical fluids. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84(1), 6-12. doi:10.1002/jctb.2072
- PASQUALI, I., BETTINI, R., GIORDANO, F. (2006). Solid-state chemistry and particle engineering with supercritical fluids in pharmaceuticals. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 27(4), 299-310. doi: 10.1016/j.ejps.2005.11.007
- POLIAKOFF, M., LICENCE, PETE. (2007). Sustainable technology: Green chemistry. *Nature*, 450(7171), 810-812. doi:10.1038/450810a
- RAMSEY, E., SUN, Q., ZHANG, Z., ZHANG, C., GOU, W. (2009). Mini-Review: Green sustainable processes using supercritical fluid carbon dioxide. *Journal of Environmental Sciences*, 21(6), 720-726. doi: 10.1016/S1001-0742(08)62330-X
- RAJ, M., SINGH, V. K. (2009). Organocatalytic reactions in water. *Chemical Communications*, (44), 6687. doi:10.1039/b910861k
- RAYNER, C. M. (2006). The Potential of Carbon Dioxide in Synthetic Organic Chemistry. *Org. Process Res. Dev.*, 11(1), 121-132. doi: 10.1021/op060165d
- RUBIO-RODRÍGUEZ, N., DE DIEGO, S. M., BELTRÁN, S., JAIME, I., SANZ, M. T., & ROVIRA, J. (2008). Supercritical fluid extraction of the omega-3 rich oil contained in hake (*Merluccius capensis*-*Merluccius paradoxus*) by-products: Study of the influence of process parameters on the extraction yield and oil quality. *The Journal of Supercritical Fluids*, 47(2), 215-226. doi: 10.1016/j.supflu.2008.07.007
- SALDAÑA, M. D. A., NAGPAL, V., GUIGARD, S. E. (2005). Remediation of Contaminated Soils using Supercritical Fluid Extraction: A Review (1994-2004). *Environmental Technology*, 26(9), 1013-1032. doi:10.1080/09593332608618490
- SEKI, T., BAIKER, A. (2012). Catalytic Oxidations in Dense Carbon Dioxide†. *Chem. Rev.*, 109(6), 2409-2454. doi: 10.1021/cr8004058
- SEKI, T., GRUNWALDT, J.-D., BAIKER, A. (2012). Heterogeneous Catalytic Hydrogenation in Supercritical Fluids: Potential and Limitations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47(14), 4561-4585. doi: 10.1021/ie071649g

- SHELDON, R. A. (2005). Green solvents for sustainable organic synthesis: state of the art. *Green Chemistry*, 7(5), 267. doi:10.1039/b418069k
- SUNARSO, J., ISMADJI, S. (2009). Decontamination of hazardous substances from solid matrices and liquids using supercritical fluids extraction: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 161(1), 1-20. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.069
- TIAN, J., YANG, H., WANG, W., KIM, H. (2010). Metal Ions Extraction from Solid Matrix in Supercritical Carbon Dioxide with DMBP as Chelating Ligand. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 38(5-6), 543-547. doi:10.1002/clen.201000106
- VÁGI, E., SIMÁNDI, B., VÁSÁRHELYINÉ, K. P., DAOOD, H., KÉRY, Á., DOLESCHALL, F., NAGY, B. (2007). Supercritical carbon dioxide extraction of carotenoids, tocopherols and sosterols from industrial tomato by-products. *The Journal of Supercritical Fluids*, 40(2), 218-226. doi: 10.1016/j.supflu.2006.05.009
- WOŹNIAK, L., SZAKIEL, A., PACZKOWSKI, C., MARSZALEK, K., SKAPSKA, S., KOWALSKA, H., JEDRZEJCZAK, R. (2018). Impact of Process Parameters, Modelling of Kinetics, and Scaling-Up Study. *Molecules*, 23, 2790-2804. doi: 10.3390/molecules23112790
- YANG M-Y., LIU J., ZHANG Y-Q., CHEN C., WANG K., PENG C., LONG J-J. (2014) Rope dyeing of fabric in supercritical carbon dioxide for commercial purposes. *Society of Dyers and Colourists, Color. Technol.*, 130, 102-111. doi: 10.1111/cote.12076
- ZHANG, G., CUI, Z., LING, J. (2008). Supercritical CO₂ Extraction of PAHs from Contaminated Soil Treated by a Composting Method. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 31(5), 695-701. doi:10.1080/10826070701854519
- ZHANG J., ZHENG L-L., SU Y-H., LIU M., YAN J., XIONG X-Q. (2017) Dyeing behavior prediction of cotton fabrics in supercritical CO₂. *Thermal Science*, 21(4) 1739-1744. <https://doi.org/10.2298/TSCI160805062Z>
- ZHENG L-J., GUO J-L., QIAN Y-F., DU B., WEI J., YAN J., XIONG X-Q. (2015) Water in supercritical carbon dioxide dyeng. *Thermal Science*, 19(4), 1301-1304. doi: 10.2298/TSCI1504301Z