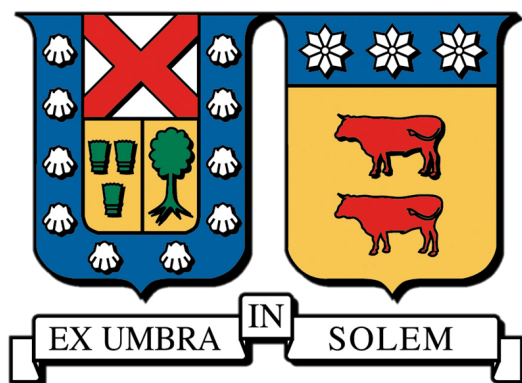


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL



EXTRACCIÓN DE COMPUESTOS BIOACTIVOS
DESDE LA SEMILLA DE LA CIRUELA CON CO₂ SUPERCRÍTICO
COMO MÉTODO DE VALORIZACIÓN

ALEJANDRO BRYAN HEYSER HUILIPAN

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

Guía: Dr. Gonzalo Núñez Montoya
Co-referentes: Dra. Andrea Carvajal Guevara
Msc. Franco Espinoza Cartagena

Abril, 2026



CONSTANCIA DE VALIDACIÓN Y CONFIDENCIALIDAD DE MONOGRAFÍA A REPOSITORIO ACADÉMICO

1.- IDENTIFICACIÓN DEL TRABAJO ACADÉMICO

Tipo de monografía (marcar una opción): ☒ Memoria o trabajo de título ☐ Tesis de Postgrado

Título del trabajo: Extracción de compuesto bioactivos desde la semilla de la ciruela con CO₂ supercrítico como método de valorización.

Nombre del candidato(a): Alejandro Bryan Heyser Huilipan

Carrera / Grado: Ingeniería civil Química.

Campus: San Joaquín **Departamento:** Ingeniería Química y Ambiental.

2.- VALIDACIÓN DEL PROFESOR GUÍA/DIRECTOR DE TESIS

Yo, Gonzalo Alexis Núñez Montoya, en mi calidad de profesor(a) guía/director(a) del trabajo académico mencionado anteriormente **DEJO CONSTANCIA** que:

- He revisado esta versión del documento y corresponde a la versión final aprobada del trabajo.
- El trabajo cumple con los requisitos académicos y de formato establecidos por la institución.

3.- EVALUACIÓN DE CONFIDENCIALIDAD POR PROPIEDAD INDUSTRIAL (marcar una opción)

☒ El trabajo **NO contiene** información que amerite confidencialidad y puede ser publicado de inmediato en repositorio con acceso abierto.

☐ El trabajo **CONTIENE** información con potenciales implicancias de propiedad industrial o intelectual y requiere un periodo de confidencialidad (**embargo**) por (**marcar una opción**):

☐ 6 meses ☐ 12 meses ☐ 2 años ☐ 3 años ☐ 5 años ☐ 10 años

Fundamentación de la necesidad de confidencialidad (obligatorio si se solicita embargo):

4.- FIRMAS

Profesor(a) guía o director(a) de memoria o tesis:

Fecha: _____ **Firma:** _____

Estudiante o Candidato(a):

Fecha: 16/06/2016 **Firma:** _____

Este formulario debe ser insertado como página 2 de la memoria o tesis, completado y firmado por estudiante y profesor(a) antes de la entrega en portal PRISMA de Biblioteca USM.

Resumen

Chile destaca por una masiva producción agroindustrial en torno a la ciruela, destinada tanto a la elaboración de productos derivados como al consumo interno de la fruta en fresco. Esta actividad genera anualmente miles de toneladas de carozos de ciruela europea (*Prunus domestica*) durante las etapas de descorazonado y procesamiento. Este material, es tratado habitualmente como un residuo de baja valorización o un desecho de difícil gestión ambiental. El objetivo general de este trabajo es evaluar el potencial de valorización de este subproducto mediante la extracción y caracterización de compuestos bioactivos con dióxido de carbono supercrítico (CO₂), proponiendo una alternativa de procesamiento limpia y eficiente frente a los métodos solventes convencionales.

La metodología contempló una extracción Soxhlet con *n*-hexano para determinar el contenido lipídico total, y un diseño experimental factorial 2² para la extracción supercrítica, evaluando presiones entre 300 y 400 bar y temperaturas entre 40 y 60 °C. Los extractos se analizaron por GC-MS y la cinética se estudió ajustando el modelo de *Shrinking Core* en MATLAB.

La extracción Soxhlet estableció un contenido de aceite total del 38,4 % (en base seca), mientras que el proceso supercrítico alcanzó un rendimiento de extracción del 18,8 %. Esta diferencia radica principalmente en que el hexano agota la muestra co-extrayendo diversos compuestos lipídicos y no lipídicos, mientras que el CO₂ es altamente selectivo hacia los triglicéridos, entregando un producto de mayor pureza libre de solventes residuales. Dicho extracto confirmó un perfil de alto valor comercial, compuesto mayoritariamente por ácido oleico (66-70 %) y linoleico (15-20 %). Fenomenológicamente, operar a la presión máxima (400 bar) resultó contraproducente debido a la compactación mecánica del lecho. Este fenómeno propició la formación de canalizaciones y desviaciones respecto al flujo pistón ideal, lo cual aumentó la resistencia a la transferencia de masa, validada por una caída en la difusividad efectiva (D_e) de 10⁻⁹ a 10⁻¹⁰ m²/s, explicando así la merma en el rendimiento de extracción al operar a presiones elevadas.

Se concluye que las condiciones óptimas son 300 bar y 40 °C, maximizando la eficiencia de transporte y de extracción, además de prevenir la obstrucción. A nivel industrial, operar a presiones moderadas podría reducir drásticamente los requerimientos energéticos y costos de inversión en equipos. El estudio demuestra que esta tecnología valoriza exitosamente el desecho, obteniendo un ingrediente de alta calidad con potencial farmacéutico e incluso alimentario.

Abstract

This study evaluates the valorization of European plum (*Prunus domestica*) seeds through supercritical carbon dioxide (scCO₂) extraction to recover bioactive compounds. A 2² factorial design with central point replicates was implemented to assess the effect of pressure (300–400 bar) and temperature (40–60 °C) on extraction kinetics and mass transfer parameters. Total lipid content was determined via Soxhlet extraction with *n*-hexane as a benchmark. Extracts were characterized using Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS), and the extraction kinetics were mathematically described applying the Shrinking Core model solved in MATLAB.

Soxhlet extraction established a total oil content of 38.4 % (dry basis), whereas the scCO₂ process achieved a maximum extraction yield of 18.8 %. Replicate experiments at central conditions (350 bar, 50 °C) confirmed process reproducibility (CV = 8.1%), while the effective diffusivity showed higher dispersion (CV = 58%), attributed to the sensitivity of the numerically optimized parameter rather than a lack of process reproducibility. The scCO₂ demonstrated high selectivity towards triglycerides, yielding an oil rich in oleic (66–70 %) and linoleic (15–20 %) acids, free of solvent residues and cyanogenic glycosides (amygdalin).

Phenomenological modeling revealed that operating at 400 bar induced severe mechanical compaction of the seed bed, increasing mass transfer resistance and reducing the effective diffusivity (D_e) from 10⁻⁹ to 10⁻¹⁰ m²/s. Statistical analysis (ANOVA) confirmed pressure as the only significant factor ($p = 0.025$) affecting D_e , with temperature showing no significant effect within the studied range. Consequently, optimal conditions were established at 300 bar and 40 °C, maximizing mass transport efficiency and confirming the technical viability of scCO₂ to obtain safe, high-value functional ingredients from this agro-industrial residue.

Agradecimientos

A lo largo de mi trayectoria universitaria, he contado con el apoyo incondicional de muchas personas. En primer lugar, quiero agradecer a mi familia, a mi padre, mi madre y mi hermano. Ustedes han hecho posible que hoy esté culminando esta etapa, gracias por educarme y transmitirme los valores que me definen. Estoy convencido de que la calidad de este trabajo, no solo en lo técnico y experimental, sino también en su dimensión humana, es un reflejo de la formación que recibí en casa.

Quiero extender un reconocimiento especial a los profesores y al apoyo académico del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad. Gracias por formarme con rigor técnico y por ayudarme a definir el tipo de ingeniero que aspiro a ser en la sociedad. Agradezco especialmente a Jeamilette Mendoza, quien comenzó brindándome apoyo estudiantil y terminó siendo una gran mentora durante mi etapa como ayudante de Transferencia de Calor sus enseñanzas fueron invaluable. Asimismo, expreso mi gratitud al profesor Gonzalo Núñez por su guía fundamental en esta memoria, y a Franco Espinoza, quien me instruyó en el trabajo experimental y cuya orientación fue clave para mantener el rumbo correcto de esta investigación.

A mis compañeros, quienes estuvieron presentes a lo largo de este camino, les agradezco profundamente. A pesar de los desafíos y la distancia impuestos por la pandemia, compartimos momentos buenos y difíciles que forjaron grandes amistades que, estoy seguro, perdurarán en el tiempo.

Finalmente, pero no menos importante, quiero dedicar un agradecimiento especial a Josefa Díaz, mi compañera de vida. Sin tu apoyo, no estaría escribiendo estas líneas. Gracias por estar presente en todo momento, por tu ayuda en la revisión y presentación de mis trabajos, siendo mi primer y más riguroso control de calidad, y, sobre todo, por tu contención emocional. Gracias por motivarme siempre a seguir adelante y por escucharme pacientemente, incluso cuando te hablaba de reactores o torres de destilación.

Tabla de Contenidos

Nomenclatura	xi
1 Introducción	1
2 Objetivos y Alcances	4
2.1 Objetivos	4
2.2 Alcances	4
3 Estado del Arte	6
3.1 Ciruela Europea (<i>Prunus Domestica</i>)	6
3.2 Métodos de extracción de compuestos bioactivos de la semilla de la ciruela	9
3.3 Extracción con CO ₂ supercrítico (SFE)	12
3.4 Antecedentes de extracción supercrítica en semillas de ciruela	15
4 Materiales y Métodos	17
4.1 Materiales	17
4.2 Metodología	17
4.2.1 Obtención de la semilla de ciruela y caracterización de la materia prima . . .	18
4.2.2 Extracción Soxhlet de la semilla de la ciruela	19
4.2.3 Análisis del perfil lipídico por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas	20
4.2.4 Extracción con dióxido de carbono supercrítico (SFE) de la semilla de la ciruela	21
4.2.5 Procesamiento de datos y evaluación de resultados	23
4.2.6 Modelamiento Matemático: <i>Shrinking Core</i> (SC) sin dispersión axial	23
5 Resultados	27
5.1 Acondicionamiento y pre-tratamiento del sustrato	27
5.2 Caracterización de la materia prima	28
5.3 Extracción con CO ₂ supercrítico	31

5.4	Caracterización química y calidad del extracto	36
5.5	Modelamiento de la cinética y análisis estadístico	38
5.6	Selección de condiciones operacionales y perspectiva industrial	44
6	Conclusiones y Recomendaciones	46
6.1	Conclusiones	46
6.2	Recomendaciones	47
	Referencias	49
A	Representación gráfica del perfil térmico del GC-MS	I
B	Balance de Materia Global	II
C	Curvas de cinética de extracción detalladas	V
D	Resumen de cromatografías de los procesos de extracción	IX
E	Curvas de cinética experimental y ajuste del modelo	XII

Lista de Tablas

3.1	Comparación de métodos de extracción aplicados a la semilla de ciruela	11
3.2	Comparación de estudios de extracción con CO ₂ supercrítico en semillas de ciruela.	16
4.1	Materiales, reactivos y compuestos del desarrollo experimental.	18
4.2	Matriz del diseño experimental 2 ² y condiciones operacionales de las corridas.	22
5.1	Comparación del perfil de ácidos grasos obtenidos en las réplicas experimentales (B1, B2, B3) del punto central.	30
5.2	Solubilidad operacional experimental (y_s) del aceite de ciruela en CO ₂ supercrítico.	34
5.3	Análisis de Varianza (ANOVA) para la Solubilidad Operacional (y_s).	35
5.4	Perfil promedio de ácidos grasos (% Área Relativa) del aceite de semilla de ciruela.	37
5.5	Parámetros cinéticos y bondad de ajuste del modelo <i>Shrinking Core</i> para las distintas condiciones de operación.	40
5.6	Análisis de Varianza (ANOVA) para la Difusividad Efectiva (D_e).	42
5.7	Coefficientes del modelo de regresión para D_e y su significancia estadística (variables codificadas).	43
B.1	Balance de materia de la etapa de extracción con CO ₂ supercrítico.	II
B.2	Datos experimentales de la extracción Soxhlet sobre el residuo.	III
B.3	Balance de cierre final integrado.	III
D.1	Evolución de la composición de ácidos grasos durante la cinética de la Extracción 1 (400 bar, 40 °C).	IX
D.2	Evolución de la composición de ácidos grasos durante la cinética de la Extracción 2 (400 bar, 60 °C).	X
D.3	Evolución de la composición de ácidos grasos durante la cinética de la Extracción 3 (350 bar, 50 °C).	X
D.4	Evolución de la composición de ácidos grasos durante la cinética de la Extracción 4 (350 bar, 50 °C).	X

D.5	Evolución de la composición de ácidos grasos durante la cinética de la Extracción 5 (300 bar, 60 °C).	XI
D.6	Evolución de la composición de ácidos grasos durante la cinética de la Extracción 6 (350 bar, 50 °C).	XI
D.7	Evolución de la composición de ácidos grasos durante la cinética de la Extracción 7 (300 bar, 40 °C).	XI

Lista de Figuras

3.1	Ciruela de la familia D'Agen	6
3.2	Muestras de ciruela europea obtenidas tras la fractura: (a) Semilla interna y (b) Fragmentos de carozo.	7
3.3	Región supercrítica del CO ₂ en el diagrama presión-temperatura	13
4.1	Esquema transversal de la celda de extracción, detallando la ubicación del lecho de semilla y el relleno distribuidor de perlas de vidrio.	22
5.1	Distribución granulométrica de la semilla de ciruela obtenida en molino de cuchillas operando a 6000 rpm durante 15 s.	27
5.2	Distribución granulométrica de la semilla de ciruela obtenida en molino de cuchillas operando a 6500 rpm durante 15 s.	28
5.3	Cromatograma obtenido mediante inyección directa del aceite sin derivatización. . .	29
5.4	Cromatograma representativo obtenido mediante derivatización (Muestra B3). . . .	30
5.5	Rendimiento acumulado de extracción de semilla de ciruela a diferentes condiciones de operación.	32
5.6	Rendimiento de extracción normalizado en función del consumo específico de CO ₂ . .	34
5.7	Ajuste del modelo de <i>Shrinking Core</i> a las cinéticas experimentales de extracción. .	39
5.8	Detalle del ajuste para la Extracción 5 (300 bar, 60 °C): dispersión experimental en la zona de transición atribuida a la alta sensibilidad de las propiedades del CO ₂ a baja densidad.	41
A.1	Perfil de temperatura programado para el análisis de FAMEs por GC-MS.	I
C.1	Extracción 1: 400 bar, 40 °C.	V
C.2	Extracción 2: 400 bar, 60 °C.	VI
C.3	Extracción 3: 350 bar, 50 °C (Punto Central).	VI
C.4	Extracción 4: 350 bar, 50 °C (Punto Central).	VII
C.5	Extracción 5: 300 bar, 60 °C.	VII

C.6	Extracción 6: 350 bar, 50 °C (Punto Central).	VIII
C.7	Extracción 7: 300 bar, 40 °C.	VIII
E.1	Extracción 1: 400 bar, 40 °C con ajuste del modelo.	XII
E.2	Extracción 2: 400 bar, 60 °C con ajuste del modelo.	XIII
E.3	Extracción 3: 350 bar, 50 °C (Punto Central) con ajuste del modelo.	XIII
E.4	Extracción 4: 350 bar, 50 °C (Punto Central) con ajuste del modelo.	XIV
E.5	Extracción 5: 300 bar, 60 °C con ajuste del modelo.	XIV
E.6	Extracción 6: 350 bar, 50 °C (Punto Central) con ajuste del modelo.	XV
E.7	Extracción 7: 300 bar, 40 °C con ajuste del modelo.	XV

Nomenclatura

Símbolo	Significado, unidades
Letras Latinas	
a_w	Actividad de agua, -
C_f	Concentración de soluto en fase fluida, kg/m^3
C_i	Concentración de soluto en el poro, kg/m^3
C_{sat}	Solubilidad de equilibrio (saturación), kg/m^3
D	Diámetro del canal, m
D_e	Difusividad efectiva, m^2/s
k_f	Coefficiente de transferencia de masa externo, m/s
L	Altura del lecho de extracción, m
m_{ext}	Masa acumulada de extracto, g
m_0	Masa inicial de sustrato, g
P	Presión del sistema, bar
Q	Caudal volumétrico de solvente, m^3/s
q_0	Concentración inicial en fase sólida, kg/m^3
R	Radio de la partícula, m
r	Coordenada radial, m
r_c	Radio del núcleo sin extraer (frontera móvil), m
Re	Número de Reynolds ($\rho u D / \mu$), -
R^2	Coefficiente de determinación, -
T	Temperatura, °C o K
t	Tiempo de extracción, s o min
u	Velocidad superficial del fluido, m/s
Y	Rendimiento de extracción global, %
y_s	Solubilidad operacional, g/kg
z	Coordenada axial del lecho, m
Letras Griegas	
α	Permeabilidad aparente, m^2
ϵ	Porosidad del lecho, -
μ	Viscosidad del fluido, $Pa \cdot s$
ρ_{CO_2}	Densidad del dióxido de carbono, kg/m^3
ω	Velocidad angular, grados/s

Siglas	Significado
ANOVA	Análisis de Varianza
BPR	Regulador de Contrapresión (Back Pressure Regulator)
CO_2 -SC	Dióxido de Carbono Supercrítico
EAM	Extracción Asistida por Microondas
EFP	Extracción con Fluidos Presurizados
EFS	Extracción con Fluidos Supercríticos
FAME	Ésteres Metílicos de Ácidos Grasos
GC-MS	Cromatografía de Gases - Espectrometría de Masas
LDL	Lipoproteína de Baja Densidad
SC	Modelo de Núcleo Recesivo (Shrinking Core)
SFE	Extracción con Fluidos Supercríticos (Supercritical Fluid Extraction)
UAE	Extracción Asistida por Ultrasonido

Capítulo 1

Introducción

En Chile se generan anualmente más de 20 millones de toneladas de residuos, mayoritariamente industriales y agroindustriales. A pesar del impulso a la economía circular, la tasa de valorización nacional apenas alcanza un 21%, lo que perpetúa la dependencia de rellenos sanitarios (Ministerio del Medio Ambiente, 2022). Esta gestión ineficiente no solo implica una pérdida de recursos, sino que genera graves pasivos socioambientales desde la emisión de metano (CH_4) y lixiviados que comprometen el ecosistema, hasta la profundización de la desigualdad ambiental en comunidades vulnerables aledañas a sitios de disposición (Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, 2021; Vivanco, 2023).

Una fracción relevante de los residuos orgánicos proviene de la agroindustria, en particular de la transformación de frutas y hortalizas a productos comerciales. Estos residuos, a menudo descartados sin valorización, pueden representar una fuente significativa de compuestos de interés si se aplican estrategias adecuadas de aprovechamiento. Un caso ilustrativo es el de la ciruela europea (*Prunus domestica*), una de las frutas con mayor volumen de procesamiento agroindustrial en Chile. Según la Oficina de Estudios y Políticas Agrarias (ODEPA), en 2022 se destinaron 194.108 toneladas de ciruelas al sector agroindustrial chileno, principalmente para deshidratado y elaboración de jugos y purés (Oficina de Estudios y Políticas Agrarias, 2025). En todos estos procesos se generan grandes volúmenes de carozo con semilla (comúnmente conocido como cuesco), cáscaras o pulpa, los cuales constituyen un subproducto abundante, pero subutilizado.

El carozo de ciruela contiene en su interior una semilla oleaginosa, con un contenido de aceite que puede alcanzar entre un 30 y 45% en base seca. Este aceite destaca por su alta proporción de ácido oleico y ácido linoleico, dos lípidos insaturados de interés nutricional, cosmético y farmacológico. Según el estudio realizado por Vladić et al. (2020) han mostrado que el perfil lipídico de este aceite es comparable al de productos de alto valor comercial, como el aceite de almendra o el de oliva. No obstante, su potencial sigue siendo desaprovechado, debido principalmente a la falta de procesos adecuados para su recuperación.

Frente a este escenario, diversas soluciones se han implementado para el manejo de residuos orgánicos. En entornos rurales, el compostaje a pequeña escala, el uso directo en suelos o como biomasa para combustión son prácticas habituales, aunque de bajo valor agregado y poco sostenibles. A nivel industrial, procesos como la digestión anaeróbica permiten transformar residuos en biogás y biofertilizantes, mientras que otras iniciativas apuntan a la producción de biocombustibles, biopolímeros o enmiendas agrícolas. Sin embargo, muchas de estas tecnologías presentan limitaciones en cuanto a su eficiencia, rentabilidad o escalabilidad (Cucina, 2023; Friedrich et al., 2023).

Una alternativa prometedora es la valorización de residuos vegetales mediante la extracción de compuestos bioactivos, es decir, sustancias que se encuentran en los vegetales, los cuales no son esenciales para la vida, pero que tienen efectos beneficiosos para la salud, que pueden ser utilizadas en diversas industrias, como la alimentaria, farmacéutica, nutracéutica o cosmética. Estos compuestos incluyen polifenoles, carotenoides, lípidos insaturados, flavonoides, entre otros. Su recuperación requiere procesos de extracción adecuados, que aseguren alta eficiencia, selectividad, pureza y sustentabilidad ambiental (Saini et al., 2025).

Históricamente, los métodos más utilizados han sido la extracción por maceración y la extracción Soxhlet, los cuales emplean solventes que pueden ser polares, como agua, etanol o acetona, o apolares, como hexano, benceno o tolueno. Tanto en el laboratorio como a nivel industrial, estos métodos presentan limitaciones importantes. En el caso de la maceración, aunque es un proceso sencillo y accesible, su eficiencia es limitada debido a la necesidad de grandes volúmenes de solvente y tiempos prolongados de contacto, lo que dificulta su implementación en escalas industriales. La extracción Soxhlet, por su parte, es más eficiente en términos de tiempo y rendimiento, pero requiere ciclos continuos de disolución y evaporación del solvente, lo que aumenta el consumo energético y el gasto de los mismos solventes. A nivel industrial, ambos métodos se enfrentan a varios desafíos como el elevado consumo de solventes, que a menudo son tóxicos e inflamables, lo que incrementa el riesgo de accidentes durante su manipulación, la baja selectividad de los extractos, el riesgo de degradación térmica de compuestos sensibles a la temperatura y la generación de residuos que deben ser tratados. Además, las trazas de solvente en el extracto pueden ser un problema para aplicaciones alimentarias o farmacéuticas. Es importante destacar que tanto la extracción por maceración como la Soxhlet requieren procesos adicionales de separación del solvente utilizado, lo cual aumenta tanto el tiempo de operación como el costo de producción, y genera residuos adicionales que deben ser gestionados adecuadamente (Azmir et al., 2013).

Para superar las limitaciones asociadas a los métodos tradicionales de extracción, se han desarrollado una serie de tecnologías más sostenibles, agrupadas comúnmente bajo el término de métodos de extracción no convencionales. Estas técnicas buscan maximizar la eficiencia de extracción aumentando la selectividad del proceso, disminuyendo el consumo de solventes y la degradación de los compuestos, al mismo tiempo que se busca disminuir la huella ambiental del

proceso (Azmir et al., 2013). Dentro de estas tecnologías se presentan a continuación las más utilizadas:

- **Extracción asistida por ultrasonido (UAE):** Se basa en el fenómeno de cavitación acústica, generado por ondas ultrasónicas de alta frecuencia.
- **Extracción asistida por microondas (EAM):** Utiliza radiación electromagnética en el rango de las microondas para calentar rápidamente el interior de la muestra vegetal.
- **Extracción con fluidos presurizados (EFP):** También conocida como extracción con solventes presurizados o lixiviación con líquidos presurizados, esta técnica utiliza disolventes a temperaturas cercanas o superiores a su punto de ebullición, pero mantenidos en estado líquido gracias a la aplicación de presión.
- **Extracción con fluidos supercríticos (EFS):** Utiliza disolventes por encima de su punto crítico de temperatura y presión, donde adquieren propiedades únicas entre un gas y un líquido.

De estas, la extracción con dióxido de carbono en condiciones supercríticas (CO₂-SC) ha demostrado un desempeño sobresaliente en términos de selectividad, eficiencia y sustentabilidad. El CO₂ supercrítico se comporta como un solvente con alta capacidad de disolución para compuestos lipofílicos, pero sin los problemas asociados a los solventes orgánicos. Esta característica lo hace especialmente adecuado para la extracción de ácidos grasos insaturados, presentes en altas concentraciones en semillas oleaginosas. En particular, trabajos como los de Vladić et al. (2020) y Kazanović et al. (2024) han destacado su aplicación en subproductos de la ciruela (*Prunus domestica*), donde su semilla concentra lípidos de interés que pueden ser recuperados de manera eficiente mediante esta técnica. La alta afinidad del CO₂ con estos lípidos permite lograr extracciones eficientes y selectivas, quitando la necesidad de etapas posteriores de separación de solventes, sin recurrir a solventes tóxicos ni generar residuos secundarios, lo que representa una oportunidad atractiva para su aprovechamiento a escala industrial.

Capítulo 2

Objetivos y Alcances

2.1 Objetivos

El objetivo principal de esta memoria es: Evaluar el potencial de valorización de la semilla de carozo de ciruela como residuo agroindustrial, mediante la extracción y caracterización de compuestos bioactivos con dióxido de carbono supercrítico.

Los objetivos específicos de este trabajo son los siguientes:

- Determinar el contenido de aceite y el perfil de ácidos grasos presentes en la semilla del carozo de ciruela.
- Evaluar el efecto de la presión y la temperatura sobre el rendimiento y la selectividad de la extracción con CO₂ supercrítico en un rango de 300 a 400 bar y de 40 a 60 °C.
- Modelar la transferencia de materia en el lecho empacado para la cinética de extracción del aceite de semilla de ciruelas bajo condiciones supercríticas basándose en un modelo de la literatura, permitiendo la predicción del comportamiento del proceso y su futura escalabilidad industrial.

2.2 Alcances

El presente estudio se centra en la evaluación del potencial de extracción de compuestos bioactivos a partir de la semilla de ciruela (*Prunus domestica*), utilizando tanto técnicas convencionales (Soxhlet) como no convencionales (CO₂ supercrítico). El presente estudio se limita al análisis del potencial de la semilla de ciruela como matriz para la obtención de compuestos bioactivos, centrando el alcance en la comparación técnica de rendimientos y perfiles químicos entre la extracción convencional y la supercrítica. Por lo cual, no se aborda el desarrollo de aplicaciones industriales específicas

ni el diseño de protocolos detallados de purificación o fraccionamiento de los extractos obtenidos, priorizando establecer una base técnica sobre la viabilidad de este residuo como fuente de lípidos de valor.

Este trabajo se limita exclusivamente al aprovechamiento de la semilla de ciruela, sin considerar otros residuos asociados al procesamiento de la fruta, como la pulpa, la piel o el carozo. Si bien se discutirán de manera referencial los compuestos de mayor interés industrial, el estudio experimental se focaliza únicamente en la semilla como sustrato para la extracción.

Capítulo 3

Estado del Arte

3.1 Ciruela Europea (*Prunus Domestica*)

La ciruela europea, o *Prunus Domestica*, es una fruta del tipo drupa, caracterizada por una parte carnosa (la pulpa) y un único hueso, que se divide en el carozo y la semilla interna. Su origen se remonta a regiones de Asia y Europa, donde se cultivó hace miles de años, lo que ha dado lugar a diversas familias dentro de la especie. Las principales diferencias entre las familias de ciruela radican en sus orígenes botánicos y sus características morfológicas, como el tamaño, la forma y el color de la piel y la pulpa, factores que determinan sus usos industriales y su resistencia a diferentes condiciones climáticas (Jayasankar et al., 2016). En la Figura 3.1, se muestra la ciruela *Prunus Domestica*, específicamente de la familia D'Agen.



Figura 3.1: Ciruela *Prunus Domestica* de la familia D'Agen (Vivero Chillán, 2025)

En Chile, la ciruela europea es la fruta más procesada en el sector agroindustrial, utilizándose principalmente en la industria alimentaria para la producción de ciruela deshidratada, jugos, conservas y mermeladas. Además, se emplea en la industria farmacéutica como laxante natural. No obstante, el proceso industrial genera grandes volúmenes de residuos, siendo el carozo con semilla el mayor desperdicio, ya que se elimina en todas las etapas de producción (ver Figura 3.2 para diferenciar semilla de carozo). Debido a la dureza del carozo, este material no es adecuado para compostaje, ya que su descomposición es más lenta que la de otros residuos orgánicos. Como resultado, estos residuos terminan comúnmente en la basura, desaprovechándose un recurso valioso que podría ser valorizado para reducir la producción de desechos (Guerrero Oliva, 2010).



(a)



(b)

Figura 3.2: Muestras de ciruela europea obtenidas tras la fractura: (a) Semilla interna y (b) Fragmentos de carozo.

Este potencial de valorización se basa en que, a pesar de ser un desecho, la semilla de la ciruela contiene una variedad de compuestos bioactivos, los cuales son metabolitos secundarios que las plantas y otros organismos producen como parte de sus mecanismos de defensa frente a factores bióticos y abióticos, como el estrés ambiental, la radiación ultravioleta y las infecciones microbianas. A diferencia de los nutrientes esenciales, estos compuestos no son necesarios para el crecimiento o el desarrollo normal del organismo que los produce, pero, cuando se consumen o aplican en bajas concentraciones, pueden generar efectos fisiológicos beneficiosos para la salud humana. Este potencial ha aumentado su interés en áreas como la alimentación funcional, la cosmética, la farmacología y la industria nutracéutica (Raj et al., 2024). Dentro de los compuestos

bioactivos más relevantes se encuentran los polifenoles, los carotenoides, los tocoferoles y los ácidos grasos. En particular, la semilla de la ciruela ha mostrado contener altos niveles de ácidos grasos, como el ácido oleico y el ácido linoleico. Según Rodríguez-Blázquez et al. (2024), la extracción de aceite de la semilla de ciruela varía entre un 30% y un 40%, con un contenido de ácido oleico que oscila entre el 72% y el 75,6%, mientras que el ácido linoleico se encuentra en concentraciones que varían entre el 15,8% y el 20%.

El ácido oleico, un ácido graso monoinsaturado, es uno de los ácidos grasos más abundantes en las grasas vegetales, especialmente en el aceite de oliva. Además de su rol fundamental en la salud cardiovascular, se ha demostrado que el ácido oleico posee propiedades antiinflamatorias, antioxidantes y anticancerígenas. Su alta estabilidad térmica lo convierte en un ingrediente clave en la industria alimentaria para la mejora de la calidad de los aceites de cocina, ya que reduce la oxidación y la rancidez. En la industria cosmética, el ácido oleico se utiliza por sus propiedades emolientes, formulando productos que mejoran la hidratación de la piel y la salud capilar. Asimismo, se emplea en la industria farmacéutica por sus efectos terapéuticos sobre diversas condiciones inflamatorias (Golden Agri-Resources, 2024).

Por su parte, el ácido linoleico, un ácido graso esencial poliinsaturado, juega un papel fundamental en la salud humana, especialmente en la reducción del colesterol LDL (lipoproteína de baja densidad) y en la mejora de la función cardiovascular. Este ácido graso se encuentra predominantemente en aceites vegetales como el de girasol y maíz, y tiene amplias aplicaciones en la industria alimentaria. Además, el ácido linoleico es crucial para la formación de moléculas bioactivas, como los eicosanoides, que modulan la inflamación y las respuestas inmunológicas. En la industria farmacéutica, se investiga su potencial para la regeneración celular, especialmente en tratamientos para la reparación neuronal. Asimismo, en la industria cosmética, el ácido linoleico es utilizado en productos destinados al tratamiento de afecciones cutáneas como el eczema y la dermatitis debido a sus propiedades antiinflamatorias y regeneradoras (Bansal Trading, 2024).

Sin embargo, la valorización de la semilla de ciruela también requiere considerar la presencia de compuestos con potencial toxicidad, específicamente los glucósidos cianogénicos. Entre ellos destaca la amigdalina, un metabolito secundario característico del género *Prunus*. Este compuesto se encuentra principalmente en el endospermo de la semilla y, aunque posee ciertas bioactividades estudiadas, su hidrólisis enzimática (mediada por la β -glucosidasa tras la ruptura del tejido) libera benzaldehído y cianuro de hidrógeno (HCN), un agente altamente tóxico para el consumo humano.

No obstante, la naturaleza química de la amigdalina juega un rol determinante en la seguridad del aceite extraído. Al ser una molécula de alta polaridad, la amigdalina es prácticamente insoluble en solventes apolares como el dióxido de carbono supercrítico. De acuerdo con Vladić et al. (2020), la extracción con CO_2 supercrítico permite obtener un aceite con un contenido de amigdalina significativamente menor en comparación con el prensado en frío o la extracción con solventes

convencionales, concentrando este compuesto en la torta residual o harina desgrasada. Estos autores demostraron que, debido a la alta selectividad del fluido supercrítico hacia compuestos lipofílicos, es posible recuperar un aceite rico en ácidos grasos y tocoferoles con niveles de glucósidos cianogénicos despreciables, garantizando así la inocuidad del producto final para aplicaciones alimentarias y cosméticas.

Dada la presencia significativa de ambos ácidos grasos en la semilla de ciruela, su recuperación conjunta representa una oportunidad estratégica para la valorización de este residuo. Sin embargo, la obtención de un extracto que preserve la integridad y bioactividad de estos compuestos depende críticamente de la tecnología de extracción seleccionada. Si bien las propiedades individuales del ácido oleico y linoleico son bien conocidas, es necesario determinar las condiciones de proceso que maximicen su rendimiento y calidad simultáneamente del extracto, evitando su degradación. Por consiguiente, este trabajo se enfoca en evaluar la eficiencia de distintos métodos de extracción para asegurar la viabilidad técnica de estos lípidos como ingredientes funcionales en aplicaciones industriales.

El aprovechamiento de estos compuestos en la industria agroalimentaria y farmacéutica representa una oportunidad significativa, ya que la extracción de estos ácidos grasos de residuos agroindustriales, como el carozo de ciruela, no solo contribuye a la reducción de desechos, sino que también añade valor a estos compuestos bioactivos. A continuación, se analizarán los métodos de extracción utilizados para obtener ácidos grasos en la industria y su aplicabilidad a la semilla de ciruela.

3.2 Métodos de extracción de compuestos bioactivos de la semilla de la ciruela

La recuperación de compuestos bioactivos a partir de residuos agroindustriales requiere del empleo de técnicas de extracción que permitan aislar eficientemente las fracciones deseadas sin comprometer su integridad ni actividad funcional. La elección del método depende de diversos factores, como la naturaleza química del compuesto objetivo, la matriz vegetal, la escala del proceso y las consideraciones medioambientales y económicas.

En términos generales, las técnicas de extracción se dividen en dos grandes categorías, los métodos convencionales y los métodos no convencionales o asistidos. Los métodos convencionales, como la extracción Soxhlet, la maceración y la percolación, han sido ampliamente utilizados debido a su simplicidad y eficacia para obtener altos rendimientos de extracción. Sin embargo, estos métodos suelen requerir grandes volúmenes de solventes, tiempos prolongados de operación y, en algunos casos, altas temperaturas, lo que puede generar problemas de sostenibilidad y afectar

la calidad del producto final. En contraste, los métodos no convencionales, como la extracción asistida por ultrasonido (UAE), la extracción asistida por microondas (MAE) y la extracción con fluidos supercríticos (SFE), están ganando protagonismo debido a su capacidad para mejorar la eficiencia de la extracción, reducir el consumo de solventes y minimizar los tiempos de proceso. Estos métodos, al estar más orientados hacia la sostenibilidad y la reducción del impacto ambiental, han abierto nuevas posibilidades para la recuperación de compuestos bioactivos de forma más eficiente y respetuosa con el medio ambiente (Azmir et al., 2013).

Entre las metodologías convencionales, la extracción Soxhlet se destaca como un proceso eficaz para la recuperación de compuestos bioactivos. Este método opera mediante un ciclo continuo de evaporación y condensación del disolvente, el cual percola repetidamente sobre la muestra sólida contenida en un cartucho poroso, logrando así una extracción exhaustiva del compuesto objetivo. Gracias a su simplicidad operativa, reproducibilidad y capacidad para lograr altos rendimientos de extracción, el Soxhlet continúa utilizándose como referencia en estudios comparativos y como técnica estándar en laboratorios de investigación. En un estudio realizado por Savic et al. (2020), la extracción Soxhlet con *n*-hexano y *n*-heptano se aplicó a las semillas de ciruela, obteniendo un rendimiento de aceite de aproximadamente 30%. Este aceite se caracterizó por una excelente calidad físico-química y estabilidad oxidativa, destacando su alto contenido de ácido oleico y compuestos fenólicos antioxidantes. Sin embargo, este método presenta varias desventajas, como el uso de grandes volúmenes de solventes y tiempos prolongados de operación, lo que limita su escalabilidad sostenible.

El prensado en frío es otro método convencional ampliamente utilizado para la extracción de aceites de semillas oleaginosas, como en el caso de la semilla de ciruela. Este proceso consiste en aplicar presión mecánica sin el uso de calor elevado, lo que permite preservar la calidad del aceite, especialmente en términos de compuestos sensibles al calor, como los antioxidantes y las vitaminas. A diferencia de la extracción Soxhlet, el prensado en frío no requiere disolventes, lo que lo convierte en un proceso más “verde”. Sin embargo, el rendimiento de aceite obtenido es generalmente más bajo. En el estudio realizado por Vladić et al. (2020), el rendimiento de extracción de aceite de semilla de ciruela mediante prensado en frío fue de 25,5%, lo que muestra su efectividad para obtener aceites de calidad con un rendimiento razonable, aunque inferior al de otros métodos como Soxhlet.

Los métodos no convencionales también han demostrado gran eficacia en la valorización de la semilla de ciruela. Por ejemplo, la extracción asistida por ultrasonido (UAE) ha demostrado ser muy efectiva, tal como reportan Savic and Savic Gajic (2021), quienes utilizaron esta técnica para optimizar la extracción de antioxidantes. Este estudio empleó un diseño de Box-Behnken para ajustar parámetros como el tiempo de extracción, la concentración de etanol, la relación líquido/sólido y la temperatura de extracción. Los resultados mostraron que el extracto obtenido bajo condiciones

óptimas alcanzó un rendimiento de 211,02 mg equivalentes de ácido gálico (GAE)/100 g de peso seco en compuestos fenólicos, destacando la efectividad de la UAE para extraer antioxidantes de las semillas de ciruela en un proceso más rápido y con menor uso de disolventes en comparación con métodos convencionales.

Dentro de las alternativas no convencionales mencionadas, la extracción con CO₂ supercrítico (SFE) ha ganado especial protagonismo. Esta técnica aprovecha las propiedades únicas del CO₂ cuando se encuentra por encima de su punto crítico, exhibiendo propiedades físicas y de transporte intermedias entre las de los líquidos y los gases. Dada su naturaleza apolar, este fluido presenta una alta afinidad por compuestos hidrofóbicos, lo que le permite penetrar fácilmente en la matriz y disolver selectivamente sustancias lipofílicas como tocoferoles, carotenoides y ácidos grasos insaturados. Además de su carácter no tóxico, el CO₂ es fácilmente removible del extracto final por simple despresurización, lo que garantiza la obtención de productos puros, libres de solventes residuales (Tsong et al., 2023). En un estudio comparativo realizado por Kostić et al. (2016), la SFE mostró un rendimiento de extracción de 35,8%, comparable con el obtenido mediante Soxhlet, pero con la ventaja de no utilizar solventes orgánicos y obtener un producto libre de solventes, lo que lo hace más adecuado para aplicaciones alimentarias y cosméticas.

La Tabla 3.1 compara los métodos principales discutidos en el contexto de la valorización de residuos de ciruela europea.

Tabla 3.1: Comparación de métodos de extracción aplicados a la semilla de ciruela

Método de extracción	Rendimiento de extracción	Ventajas	Referencia
Extracción Soxhlet	30,85% (hexano)	Alta capacidad de extracción, reproducible	Savic et al. (2020)
Prensado en frío	25,5%	Sin solventes, proceso “verde”, alta calidad del aceite	Vladić et al. (2020)
Extracción UAE	211,02 mgGAE/100g (compuestos fenólicos)	Reducción en tiempos de extracción, menor uso de disolventes	Savic and Savic Gajic (2021)
Extracción CO₂ supercrítico (SFE)	30,85% (similar a Soxhlet)	No uso de solventes orgánicos, extractos puros, alta selectividad	Kostić et al. (2016)

3.3 Extracción con CO₂ supercrítico (SFE)

La extracción con fluidos supercríticos (SFE, por sus siglas en inglés) ha emergido como una de las tecnologías más prometedoras para la recuperación selectiva de compuestos bioactivos, debido a su alta eficiencia y seguridad con el medio ambiente. Entre todos los fluidos utilizados, el dióxido de carbono (CO₂) es el más comúnmente empleado, dada su disponibilidad, bajo costo, no toxicidad y facilidad de eliminación por despresurización (Azmir et al., 2013).

El CO₂ adquiere propiedades únicas al superar su temperatura crítica de 31,1 °C y su presión crítica de 73,8 bar, exhibiendo un comportamiento fenomenológico híbrido que combina la densidad y el poder de solvatación de un líquido, con la baja viscosidad y alta difusividad de un gas. La principal ventaja de este estado es su gran versatilidad, la cual radica en que su densidad es extremadamente sensible a variaciones termodinámicas de temperatura y presión. Especialmente en las cercanías del punto crítico, el fluido es altamente compresible, variando típicamente en un rango de 200 a 800 kg/m³. Consecuentemente, las propiedades de transporte también fluctúan según estos cambios, manteniendo una viscosidad muy baja entre 0,05 y 0,1 mPa·s, y una difusividad molecular en el rango de 10⁻⁸ a 10⁻⁷ m²/s. En términos prácticos, esto significa que el soluto difunde hasta diez veces más rápido que en un líquido convencional, permitiendo que el solvente penetre y abandone los microporos de la matriz vegetal con una mínima resistencia a la transferencia de masa (Williams and Clifford, 2000).

Es importante destacar que el estado supercrítico no corresponde a un único punto, sino a toda una región en el espacio de presión y temperatura. En esta zona, el fluido exhibe una versatilidad operacional donde pequeñas variaciones en la presión o la temperatura permiten ajustar sus propiedades fisicoquímicas como densidad y poder disolvente. En la Figura 3.3, se muestra el diagrama de fases presión-temperatura para el CO₂, donde se delimita la región (Williams and Clifford, 2000).

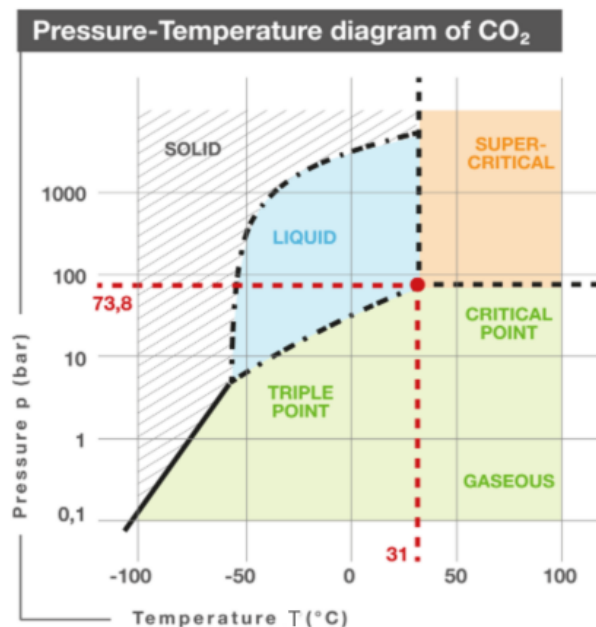


Figura 3.3: Región supercrítica del CO₂ en el diagrama presión-temperatura (Peroni Pompe, 2024).

Uno de los atributos más importantes del SFE es su alta versatilidad, ya que al modificar las condiciones de operación, especialmente presión y temperatura, es posible optimizar la solubilidad de compuestos específicos o mejorar su selectividad frente a otros. Por ejemplo, aumentar la presión incrementa la densidad del CO₂ y, por ende, su poder de solvatación, permitiendo extraer compuestos de mayor peso molecular o menor polaridad (del Valle and de La Fuente, 2006). Por el contrario, subir la temperatura mejora la difusividad, aunque puede reducir levemente la densidad del fluido. Esta flexibilidad operativa convierte al CO₂-SC en un solvente particularmente adaptable según el tipo de matriz vegetal y el compuesto objetivo (Tzia and Liadakis, 2003).

El proceso de extracción mediante CO₂ supercrítico consta generalmente de tres etapas principales. Primero, el solvente es presurizado y acondicionado térmicamente hasta alcanzar las condiciones supercríticas. Posteriormente, el fluido ingresa al extractor, donde se pone en contacto con la matriz vegetal y disuelve selectivamente los compuestos lipofílicos presentes en la muestra. Luego, esta mezcla fluida pasa a un separador donde, mediante una despresurización controlada, los compuestos precipitan y el CO₂ se libera fácilmente en fase gaseosa. Esta característica permite una recuperación limpia del extracto, libre de residuos de solvente, algo especialmente valioso en aplicaciones alimentarias, cosméticas y farmacéuticas (Williams and Clifford, 2000).

A pesar de su efectividad con compuestos apolares o levemente polares, el CO₂ supercrítico presenta limitaciones al momento de extraer compuestos altamente polares, como polifenoles o ciertos flavonoides. Para superar esta barrera, se suele recurrir a la incorporación de cosolventes (como etanol, metanol o agua), lo que permite modificar la polaridad del fluido y facilitar la

solubilización de estos compuestos. Sin embargo, la adición de cosolventes introduce una mayor complejidad operativa, ya que puede requerirse una posterior etapa de separación o purificación del extracto, presentando problemas similares a los métodos convencionales (Tzia and Liadakis, 2003).

En términos operativos, se han empleado condiciones de presión entre 300 y 400 bar y temperaturas entre 40 y 60 °C, valores que optimizan la densidad del CO₂ y su capacidad disolvente sin afectar la integridad de compuestos termosensibles (Azmir et al., 2013; Vladić et al., 2020). Asimismo, a escala de laboratorio se ha reportado el uso de un flujo másico de disolvente en torno a 2 kg/h (Vladić et al., 2020). Sin embargo, desde una perspectiva fenomenológica y de escalamiento industrial, el parámetro de diseño fundamental es la velocidad superficial del fluido a través del lecho. Es esta velocidad la que gobierna la hidrodinámica del sistema al asegurar una renovación adecuada del CO₂ en la capa límite de la partícula y determinar el tiempo de contacto efectivo con la muestra (del Valle and de La Fuente, 2006). Estas condiciones han demostrado ser eficientes en la extracción de lípidos desde semillas y residuos vegetales oleaginosos.

Uno de los factores críticos en la eficiencia del proceso SFE es el contenido de humedad de la muestra. Diversos estudios recientes han evaluado su efecto y concluyen que existe un rango óptimo de operación. Valores inferiores al 2 o 3 % pueden provocar la contracción de la matriz sólida y cerrar los poros, lo cual dificulta la penetración del disolvente. Por otro lado, humedades moderadas entre el 4 y el 8 % facilitan la expansión de la estructura celular e incrementan favorablemente la permeabilidad. Sin embargo, cuando el contenido de agua supera el umbral del 10 al 12 %, el agua libre forma una película alrededor de las estructuras internas y compite físicamente con el proceso. En este contexto, investigaciones actuales como las de Clemente et al. (2023) explican que este exceso de humedad actúa como una fuerte barrera a la transferencia de masa, ya que el CO₂ supercrítico es apolar y no puede penetrar eficientemente esta capa acuosa para solubilizar los lípidos. Por lo tanto, para maximizar el rendimiento y minimizar estas resistencias durante la extracción de aceites de semillas, la literatura moderna recomienda acondicionar la matriz manteniendo un nivel de humedad cercano al 5 % y estrictamente por debajo del 10 %.

Además del contenido de humedad, el tamaño de partícula es una variable relevante en la optimización del proceso. Un tamaño más pequeño aumenta la superficie específica, favoreciendo la transferencia de masa entre la matriz sólida y el disolvente supercrítico. No obstante, tamaños excesivamente reducidos pueden provocar fenómenos de aglomeración o compactación del lecho, dificultando el flujo del CO₂. Por ello, muchos estudios han trabajado con diámetros en torno a 1 mm, logrando un buen balance entre eficiencia y estabilidad operativa (Azmir et al., 2013; Vladić et al., 2020).

El modelado matemático es una herramienta crucial en los procesos de extracción, ya que permite predecir y optimizar el rendimiento del proceso bajo diferentes condiciones operativas. En el contexto de la extracción con CO₂ supercrítico, los modelos matemáticos pueden proporcionar

una mejor comprensión de los factores que influyen en la eficiencia del proceso, como la temperatura, la presión, el flujo de CO₂ y la duración de la extracción. Estos modelos pueden ser útiles para optimizar los parámetros de operación, minimizar el uso de disolventes y maximizar los rendimientos de los compuestos bioactivos deseados. El modelado también es importante para el escalamiento del proceso, ya que permite predecir el comportamiento del sistema a nivel industrial, algo esencial para una implementación eficiente y rentable.

Dentro de las aproximaciones teóricas para describir estos procesos, los modelos basados en balances diferenciales de masa han mostrado gran robustez. Entre ellos, el modelo de centro que se encoge o *Shrinking Core* (SC) es ampliamente reconocido en la literatura para la extracción de aceites desde semillas. Este modelo fenomenológico asume que el proceso de extracción avanza a través de una frontera móvil o interfase que se desplaza desde la superficie hacia el centro de la partícula, dejando tras de sí una capa porosa agotada. Su relevancia radica en que permite desacoplar y cuantificar las resistencias a la transferencia de masa, distinguiendo entre la convección externa (en el fluido) y la difusión interna efectiva (en los poros de la matriz sólida), lo cual resulta fundamental para comprender los mecanismos físicos que limitan la extracción a distintas presiones.

3.4 Antecedentes de extracción supercrítica en semillas de ciruela

La aplicación de la extracción con fluidos supercríticos para la valorización de la semilla de ciruela ha demostrado ser una alternativa eficiente frente a los métodos convencionales. Para contextualizar la eficacia de la SFE en esta matriz, distintos estudios han reportado resultados experimentales que evidencian su viabilidad, aunque con rendimientos variables según las condiciones operativas y la materia prima.

Por un lado, Vladić et al. (2020) alcanzaron un rendimiento del 38,7 % operando a 300 bar y 40 °C, reportando mediante cromatografía de gases un perfil lipídico dominado por ácido oleico (68,66 %) y ácido linoleico (22,24 %). Por su parte, Kazanović et al. (2024), trabajando a la misma presión y temperatura, obtuvieron rendimientos que oscilaron entre 15 % y 31 % dependiendo de la familia de la ciruela analizada. Estos valores resultaron inferiores a los obtenidos mediante Soxhlet en su mismo estudio, los cuales alcanzaron un rendimiento de entre 33,5 % y 50,3 %.

Además, dicho trabajo no realizó una caracterización química experimental de los extractos supercríticos, limitándose a citar referencias externas que sugieren una abundancia de ácido oleico (74,2 %) y linoleico (19,1 %). Esta discrepancia en los datos disponibles y la falta de validación experimental en estudios recientes justifican la necesidad de una caracterización química precisa mediante cromatografía de gases acoplada a espectrómetro de masas. Finalmente, cabe señalar que

ninguno de estos trabajos desarrolló modelos matemáticos cinéticos, lo que evidencia una brecha en la integración de resultados experimentales con herramientas predictivas para la optimización del proceso.

La Tabla 3.2 sintetiza los hallazgos de estudios previos sobre extracción supercrítica en semillas de ciruela, evidenciando la variabilidad de resultados según la familia del fruto.

Tabla 3.2: Comparación de estudios de extracción con CO₂ supercrítico en semillas de ciruela.

Estudio	Condiciones de SFE	Rendimiento	Perfil lipídico clave (SFE)	Modelado matemático
Vladić et al. (2020)	300 bar, 40 °C, 2 kg/h de CO ₂	38,7%	Ác. oleico (68,66%), Ác. linoleico (22,24%)	No reportado
Kazanović et al. (2024)	300 bar, 40 °C	15% - 31%	No medido experimentalmente*	No reportado

* El estudio cita valores teóricos de otras referencias.

A pesar de estos avances, la revisión de la literatura evidencia que las investigaciones previas se han centrado casi exclusivamente en los rendimientos experimentales y en las características de los extractos obtenidos, sin explorar a fondo la relación entre las condiciones operativas y los resultados de la extracción. Existe una carencia notable de estudios que empleen modelos matemáticos detallados para describir la cinética de extracción con CO₂ supercrítico específicamente en esta matriz. Esta falta de herramientas predictivas reafirma la necesidad de desarrollar modelos cinéticos aplicados a este sistema en particular.

Estos resultados respaldan el uso del CO₂ supercrítico como una plataforma tecnológica eficiente para valorizar subproductos de la agroindustria, permitiendo recuperar compuestos funcionales de alto valor sin necesidad de solventes orgánicos ni condiciones extremas. A diferencia de métodos tradicionales como Soxhlet, la extracción con CO₂ supercrítico permite obtener estos compuestos sin la necesidad de utilizar disolventes orgánicos, lo que mejora significativamente la pureza y calidad del producto final. Además, el perfil lipídico del aceite obtenido es comparable al de aceites vegetales de alto valor comercial como el de almendra o uva, lo que posiciona a la semilla de ciruela como un recurso estratégico para la producción de ingredientes funcionales de origen natural.

Capítulo 4

Materiales y Métodos

4.1 Materiales

Como materia prima se utilizó la ciruela deshidratada, de la familia D'Agen donada por el laboratorio de Centro en Biotecnología en Sistemas de la Universidad Andrés Bello.

Por otro lado se utilizaron reactivos para poder llevar acabo el desarrollo experimental para la extracciones o la limpieza de los equipos y reactivos utilizados para el análisis principalmente de los extractos obtenidos. La Tabla 4.1 detalla los reactivos utilizados durante el desarrollo experimental, indicando su proveedor y uso principal:

4.2 Metodología

En esta sección se detallan los procedimientos experimentales y analíticos llevados a cabo para cumplir con los objetivos de la investigación. El trabajo se dividió en etapas secuenciales que abarcan desde el acondicionamiento de la materia prima hasta el modelado matemático del proceso. Inicialmente se describe la obtención y caracterización de la semilla de ciruela, seguida de la extracción convencional mediante Soxhlet utilizada como línea base de rendimiento. A continuación, se presenta el protocolo de extracción con dióxido de carbono supercrítico basado en un diseño experimental factorial, seguido por el análisis químico de los extractos mediante cromatografía de gases. Finalmente, se exponen los métodos de procesamiento de datos y la formulación del modelo fenomenológico de *Shrinking Core* para la evaluación cinética del sistema.

Tabla 4.1: Materiales, reactivos y compuestos del desarrollo experimental.

Material / Compuesto	Proveedor Procedencia	/	Uso principal
Reactivos de Extracción y Limpieza			
Dióxido de Carbono (CO ₂)	Innovametal (Santiago, Chile)		Fluido supercrítico para extracción.
Hexano (grado analítico)	Winkler Ltda. (Santiago, Chile)		Solvente para extracción Soxhlet.
Propilenglicol	Winkler Ltda. (Santiago, Chile)		Refrigerante de enfriamiento.
Etanol (grado limpieza)	Winkler Ltda. (Santiago, Chile)		Limpieza de equipos.
Acetona (grado limpieza)	Merck KGaA (Alemania)		Limpieza de material de vidrio.
Metanol	Merck KGaA (Alemania)		Limpieza sellos de goma de equipos.
Agua destilada	UNAB (Santiago, Chile)		Uso en reacciones y lavado.
Reactivos de Análisis			
BF ₃ -Metanol	Merck KGaA (Alemania)		Derivatización de ácidos grasos.
Diclorometano	Winkler Ltda. (Santiago, Chile)		Solvente para derivatización.
Agua Milli-Q	Merck KGaA (Alemania)		Agua ultrapura para análisis.
Helio (alta pureza)	Indura S.A. (Santiago, Chile)		Gas portador para GC-MS.
Compuestos Generados			
Extractos oleosos	Obtención propia		Muestras para caracterización.
FAMEs (Ésteres metílicos)	Obtención propia		Productos para inyección en GC.

4.2.1 Obtención de la semilla de ciruela y caracterización de la materia prima

La materia prima utilizada en este estudio corresponde a semillas de ciruela (*Prunus domestica*) obtenidas a partir de frutos deshidratados. Para facilitar la extracción del carozo, las ciruelas fueron rehidratadas en agua destilada a 40 °C durante 1 h en un vaso precipitado en un relación 1:2 (p/p) ciruela:agua, hasta alcanzar una textura blanda. Luego, con la ayuda de un bisturí, se separó manualmente la pulpa del carozo. Este último fue fracturado cuidadosamente para liberar las semillas oleaginosas contenidas en su interior.

Las semillas extraídas fueron lavadas con etanol al 70% para la limpieza de restos de pulpa,

secadas con papel absorbente y almacenadas en bolsas selladas al vacío a -80°C para su óptima conservación y la prevención de la oxidación lipídica, hasta su utilización en un refrigerador criogénico de la marca Haier Bio-Medical (Qingdao, China).

Antes de las extracciones, las semillas fueron caracterizadas en términos de humedad y granulometría. El contenido de humedad fue determinado mediante una balanza de humedad RADWAG PMC 50 (Radom, Polonia), operando a 120°C hasta estabilización de masa. Se consideró como límite máximo aceptable un contenido de humedad del 10%, ya que valores superiores podrían disminuir la eficiencia del proceso con CO_2 supercrítico. En caso de superarse este valor, se contempló realizar un presecado adicional.

Tras verificar que la humedad natural de las semillas era la adecuada (sin requerir secado térmico) y habiendo retirado por completo el carozo estas fueron molidas utilizando un molino de cuchillas de la marca Retsch modelo GM-200 (Haan, Alemania), operando a 6500 rpm durante 15 segundos en modo de corte (“CUT”). Posteriormente, el material fue tamizado en un equipo de la marca Minor (Londres, Reino Unido) utilizando una malla de la marca Gilson (Ohio, Estados Unidos). La fracción deseada fue de 0,710 a 1 mm. Esta granulometría fue seleccionada para optimizar la transferencia de masa durante la extracción y evitar la compactación del lecho.

4.2.2 Extracción Soxhlet de la semilla de la ciruela

Con el objetivo de establecer una referencia comparativa para el rendimiento de extracción, se realizó una extracción Soxhlet utilizando *n*-hexano como disolvente. Se pesaron aproximadamente 3 g de semilla molida en una balanza analítica (Ohaus, PRSeries, Nueva Jersey, Estados Unidos) y se colocaron en cartuchos de papel filtro de 11×11 cm, previamente doblados y sellados. Los cartuchos se introdujeron en el extractor Soxhlet acoplado a un condensador, ambos de la marca Isolab (Eschau, Alemania), y el sistema se conectó a un matraz balón de 250 mL previamente pesado. Se añadieron 150 mL de *n*-hexano al matraz y se llevó a cabo la extracción durante 6 h, utilizando mantas calefactoras (*Mlab*, modelo HM-250, Zhejiang, China). La potencia de calentamiento se reguló para mantener una ebullición constante del solvente, ajustándose hasta lograr una tasa de reflujo de aproximadamente 6-7 ciclos por hora (10-12 min por ciclo). Para mantener el sistema refrigerado se utilizó un *Chiller* de la marca JSR (Gongju, Corea del Sur). Al finalizar, el sistema se dejó enfriar y se recuperó el disolvente con el extracto.

El extracto fue concentrado en un rotavapor de la marca BUCHI modelo R-300 (Flawil, Suiza) operando a 40°C y 196 mbar. El balón fue posteriormente secado y fue pesado a la temperatura de la sala de pesaje, y el contenido se calculó por diferencia de masas entre el balón final y el balón tarado, según la Ecuación 4.1:

$$\text{Extracto total (g)} = m_{\text{balón final}} - m_{\text{balón inicial}} \quad (4.1)$$

A partir de este valor, se determinaron dos parámetros fundamentales para evaluar el proceso. Primero, el rendimiento de la extracción, que cuantifica la masa de aceite recuperado respecto a la masa de materia prima alimentada (Ecuación 4.2).

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{m_{\text{sóluto extraído}}}{m_{\text{sustrato seco}}} \times 100 \quad (4.2)$$

4.2.3 Análisis del perfil lipídico por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

Una alícuota del extracto Soxhlet fue sometida a análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS). El sistema instrumental consistió en un cromatógrafo de gases Trace 1300 acoplado a un espectrómetro de masas de triple cuadrupolo TSQ 8000, configurado en modo de ionización por impacto electrónico (EI). La inyección de las muestras se realizó de forma automatizada mediante un automuestreador AI 1310 Series todos los equipos de la marca Thermo Scientific (Massachusetts, Estados Unidos).

Se evaluaron dos protocolos de preparación de muestra:

1. **Sin derivatización (análisis directo):** Una alícuota del extracto crudo fue diluida directamente con hexano hasta un volumen final de 1–1,5 mL. Esta preparación se utilizó para evaluar la factibilidad de medir directamente el perfil lipídico; sin embargo, tras obtener resultados no concluyentes, se procedió con la metodología de derivatización.
2. **Con derivatización a FAMES:** La preparación de las muestras y la reacción de transesterificación para obtener ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMES) se realizó siguiendo una adaptación de protocolos estandarizados de laboratorio Sigma-Aldrich (2024) y metodologías descritas recientemente para el análisis de aceites vegetales Guerrero-Esperanza et al. (2023). Aproximadamente 0,5 g del extracto oleoso fueron masados en un matraz aforado de color ámbar de 5 mL, asegurando la ausencia de humedad. Se añadieron 2,5 mL de hexano para disolver la muestra y se aforó con diclorometano bajo campana extractora. Posteriormente, se transfirió 1 mL de la solución a un tubo de ensayo y se añadieron lentamente 800 µL de reactivo BF₃-metanol, agitando suavemente. El tubo fue colocado en un baño termorregulado (MRC, modelo WBT-200, Holon, Israel) a 65 °C durante 1 h bajo agitación constante (120 rpm) para asegurar la completa transesterificación de los ácidos grasos. Tras enfriar a temperatura ambiente, se añadieron 8 mL de agua Milli-Q y 1 mL de hexano, agitando vigorosamente en un vórtex (DLAB, modelo MX-S, Beijing, China). La mezcla se dejó reposar durante 1 h para permitir la separación de fases. Finalmente, se recuperó la fase orgánica superior y se transfirió a un vial con *septum* para su posterior análisis cromatográfico.

En ambos casos, se inyectó 1 μL de muestra mediante el inyector automático en modo *split*. La separación se realizó en una columna capilar de $30\text{ m} \times 0,25\text{ mm} \times 0,25\text{ }\mu\text{m}$.

El programa de temperatura del horno consistió en una fase inicial de $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ mantenida por 1 min, seguida de una rampa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una segunda rampa de $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar los $220\text{ }^{\circ}\text{C}$, manteniéndose esta temperatura por 6 min. Finalmente, se aplicó una rampa de $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta una temperatura final de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, la cual se mantuvo por 5 min adicionales como etapa de limpieza de la columna. El esquema gráfico detallado de este perfil térmico se presenta en el Apéndice A.

Como gas portador se utilizó helio con un flujo constante de $1\text{ mL}/\text{min}$. La identificación de los compuestos se realizó mediante la comparación de sus espectros de masas con la base de datos de la biblioteca NIST. Dado que el análisis se realizó sin el uso de estándares internos de cuantificación, los resultados se expresan de manera semi-cuantitativa como porcentaje de área relativa (% Área).

4.2.4 Extracción con dióxido de carbono supercrítico (SFE) de la semilla de la ciruela

Las extracciones experimentales se llevaron a cabo utilizando un equipo de extracción supercrítica modelo SFE-100 Waters (Massachusetts, Estados Unidos), operando en modalidad semi-continua con flujo constante de disolvente. La unidad experimental consta de una bomba de alta presión para el suministro de CO_2 , un intercambiador de calor para el acondicionamiento térmico del fluido, una celda de extracción de 100 mL dispuesta al interior de una camisa calefactora, un regulador de contrapresión automatizado (BPR por su siglas en inglés) para el control de la presión del sistema y un separador ciclónico (recipiente colector) para la recuperación de los solutos. Adicionalmente, el sistema operó acoplado a un *chiller* externo ajustado a $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ para asegurar la entrada del CO_2 en estado líquido a la cabeza de la bomba.

Para la conformación del lecho fijo, se cargaron aproximadamente 9 g de muestra pretratada por ensayo (masa registrada con precisión analítica), con un tamaño de partícula entre $710\text{ }\mu\text{m}$ a 1 mm y una humedad inferior al 10%. El material vegetal fue confinado al interior de la celda utilizando una malla de nylon para evitar el arrastre de partículas finas hacia las líneas de salida. El volumen superior del extractor restante en la celda de extracción se completó utilizando perlas de vidrio inertes, lo que permitió asegurar una distribución homogénea del flujo de solvente y minimizar el volumen muerto del sistema. La disposición interna detallada de la matriz vegetal y el material de relleno dentro del equipo de alta presión se ilustra en la Figura 4.1.



Figura 4.1: Esquema transversal de la celda de extracción, detallando la ubicación del lecho de semilla y el relleno distribuidor de perlas de vidrio.

Las condiciones de operación se establecieron de acuerdo con un diseño experimental factorial 2^2 con puntos centrales por triplicado, lo que totalizó un conjunto de 7 ensayos independientes. Las variables independientes consideradas fueron la temperatura y la presión, cuya matriz experimental detallada y combinaciones operacionales específicas para cada corrida se presentan en la Tabla 4.2. El flujo másico de CO_2 se mantuvo constante en 18 g/min durante la totalidad del tiempo de extracción, fijado en 120 min para todas las corridas experimentales. Este flujo fue seleccionado específicamente para asegurar una velocidad superficial del fluido en torno a 1 mm/s al interior del lecho, garantizando así una adecuada transferencia de masa convectiva en la capa límite de la partícula.

Tabla 4.2: Matriz del diseño experimental 2^2 y condiciones operacionales de las corridas.

Ensayo	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Presión (bar)	Codificación (x_T, x_P)	Tipo de Punto
1	40	300	(-1, -1)	Factorial
2	60	300	(+1, -1)	Factorial
3	40	400	(-1, +1)	Factorial
4	60	400	(+1, +1)	Factorial
5	50	350	(0, 0)	Central (Réplica 1)
6	50	350	(0, 0)	Central (Réplica 2)
7	50	350	(0, 0)	Central (Réplica 3)

El procedimiento inició con la presurización y calentamiento del sistema hasta alcanzar el estado estacionario en las condiciones de diseño. La recuperación de los extractos se efectuó mediante la despresurización controlada de la corriente de salida a través del BPR hacia el separador, donde la disminución de la densidad del fluido provocó la precipitación del aceite extraído. La temperatura del separador se ajustó para evitar la congelación del extracto y facilitar su recolección.

Para la construcción de las curvas de cinética de extracción global, se recolectaron fracciones del extracto en intervalos de 10 min, depositándolas en tubos Eppendorf previamente tarados. La cuantificación del rendimiento se realizó por gravimetría por diferencia de peso. Las muestras recolectadas con una masa superior a 0,05 g fueron posteriormente sometidas a derivatización para la determinación del perfil de compuestos. Al término de cada ensayo, se realizó una limpieza del circuito con acetona y etanol para remover los residuos de la matriz agotada.

4.2.5 Procesamiento de datos y evaluación de resultados

Los datos experimentales de masa de extracto y consumo de CO₂ obtenidos en cada intervalo de tiempo fueron recopilados y procesados en planillas de cálculo (Microsoft Excel). A partir de esta información, se construyeron las curvas de extracción global y se realizaron los cálculos de rendimiento y análisis estadístico.

El rendimiento de extracción global (Y) para cada condición experimental se determinó gravimétricamente utilizando la Ecuación (4.2) descrita anteriormente, expresándose como el porcentaje de masa de aceite recuperado respecto a la masa inicial de sustrato cargado en la celda.

Adicionalmente, se determinó la solubilidad operacional del aceite en CO₂ supercrítico. Para ello, se graficó el rendimiento acumulado (Y) en el eje de las ordenadas *versus* el consumo específico de solvente (kg CO₂/kg sustrato) en el eje de las abscisas. La solubilidad operacional se calculó como la pendiente de la recta ajustada a la primera parte de la curva (período de tasa de extracción constante), donde la transferencia de masa está controlada por la solubilidad del soluto en el fluido supercrítico.

Para determinar si el perfil de ácidos grasos variaba a lo largo del proceso de extracción (selectividad temporal), se analizaron las alícuotas recolectadas a distintos tiempos. Estas muestras fueron sometidas al proceso de derivatización descrito en la sección 4.2.3 y analizadas por GC-MS. Se compararon los porcentajes de área relativa de los compuestos mayoritarios en los distintos intervalos de tiempo para evaluar la estabilidad de la composición del extracto durante la corrida experimental.

4.2.6 Modelamiento Matemático: *Shrinking Core* (SC) sin dispersión axial

Para describir la cinética de extracción del aceite de ciruela con CO₂ supercrítico y la transferencia de materia dentro del lecho empacado, se seleccionó el modelo del centro que se encoge o *Shrinking Core* (SC). Este modelo es apropiado para describir la extracción de solutos que se encuentran depositados dentro de una matriz porosa insoluble, asumiendo que el soluto (aceite) se comporta como una fase condensada que se consume progresivamente hacia el centro de la partícula.

El desarrollo del modelo se basa en los siguientes supuestos y consideraciones:

- La temperatura (T) y la presión (P) del sistema se mantienen constantes durante toda la extracción, lo que implica que las propiedades fisicoquímicas y de transporte del fluido supercrítico (como la densidad y la viscosidad) permanecen invariables en el tiempo.
- El lecho de extracción se comporta como un reactor de flujo pistón (PFR), asumiendo que la velocidad superficial del fluido (u) es uniforme en la sección transversal y despreciando la dispersión axial ($D_L \approx 0$).
- Las partículas de semilla molida se modelan como esferas perfectas de radio R .
- Existe una frontera móvil o interfase, denotada como $r_c(t)$, que separa el núcleo interno de soluto no extraído (donde la concentración es máxima) de una capa externa porosa ya agotada.
- Se asume equilibrio termodinámico en la interfase del núcleo (r_c), donde la concentración del soluto en el fluido alcanza la saturación (C_{sat}).
- La transferencia de masa se considera en estado pseudo-estacionario (PSS) dentro de la partícula.
- La resistencia a la transferencia de masa global es la suma de dos resistencias en serie: la difusión interna a través de los poros de la capa agotada (con difusividad efectiva D_e) y la transferencia de masa externa a través de la película de fluido (con coeficiente k_f).

El modelo matemático consta de un sistema de ecuaciones diferenciales parciales acopladas que describen el balance de masa en el lecho y en la partícula individual.

Balance de Masa en el Lecho (Fase Fluida) Considerando el supuesto de flujo pistón, el balance de masa para la concentración de soluto en la fase fluida, $C_f(z, t)$, a lo largo de la altura del lecho (z) está dado por la ecuación (4.3):

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} + u \frac{\partial C_f}{\partial z} = \frac{3k_f(1 - \varepsilon)}{R\varepsilon} (C_i|_{r=R} - C_f) \quad (4.3)$$

Donde C_f es la concentración de soluto en la fase fluida (kg/m^3), t es el tiempo de extracción (s), u representa la velocidad superficial del fluido (m/s), z es la coordenada axial (m), k_f es el coeficiente de transferencia de masa externo (m/s), ε representa la porosidad del lecho (adimensional), R es el radio de la partícula (m) y $C_i|_{r=R}$ es la concentración del soluto en los poros de la superficie de la partícula (kg/m^3).

Esta ecuación está sujeta a la condición inicial (Ecuación 4.5) y de borde (Ecuación 4.4):

$$C_f(0, t) = 0 \quad (\text{Entrada de CO}_2 \text{ puro al extractor}) \quad (4.4)$$

$$C_f(z, 0) = 0 \quad (\text{Lecho inicialmente sin soluto}) \quad (4.5)$$

Balance de Masa en la Partícula Bajo la aproximación de estado pseudo-estacionario, la difusión del soluto en la capa agotada de la partícula ($r_c < r < R$) siendo C_i la concentración en el poro a una distancia radial r se describe mediante la Ecuación (4.6):

$$\frac{D_e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) = 0 \quad (4.6)$$

Donde D_e es la difusividad efectiva (m^2/s). Las condiciones de borde en la interfase del núcleo y en la superficie de la partícula están dadas por:

$$C_i|_{r=r_c} = C_{sat} \quad (4.7)$$

$$D_e \frac{\partial C_i}{\partial r} \bigg|_{r=R} = k_f (C_i|_{r=R} - C_f) \quad (\text{Continuidad de flujo}) \quad (4.8)$$

Donde C_{sat} corresponde a la solubilidad de equilibrio o concentración de saturación del aceite en el fluido supercrítico (kg/m^3).

Al resolver analíticamente este sistema para la concentración en la superficie de la partícula, $C_i(R)$, se obtiene una expresión algebraica que acopla las resistencias interna y externa (Ecuación 4.9):

$$C_i(R) = \frac{C_{sat} + \frac{Rk_f}{D_e} C_f \left(\frac{R}{r_c} - 1 \right)}{1 + \frac{Rk_f}{D_e} \left(\frac{R}{r_c} - 1 \right)} \quad (4.9)$$

Cinética de la Frontera Móvil La reducción del radio del núcleo, $r_c(t)$, es proporcional al flujo de masa que abandona la superficie del núcleo. La velocidad de contracción se describe por la Ecuación (4.10):

$$\frac{\partial r_c}{\partial t} = -\frac{R^2 k_f}{r_c^2 q_0} (C_i|_{r=R} - C_f) \quad (4.10)$$

Donde r_c es el radio del núcleo sin extraer (m) y q_0 representa la concentración inicial de soluto en la fase sólida (kg/m^3). Se considera la condición inicial de que la partícula se encuentra intacta al inicio del proceso ($r_c(z, 0) = R$).

Cálculo del Rendimiento Finalmente, el rendimiento acumulado de extracción ($\bar{Y}$) en función del tiempo se obtiene integrando el flujo másico de soluto a la salida del extractor ($z = L$). La Ecuación (4.11) presenta la expresión diferencial utilizada para el cálculo:

$$\frac{d\bar{Y}}{dt} = \frac{Q \cdot C_f|_{z=L}}{m_0} \times 100 \quad (4.11)$$

Donde Q es el caudal volumétrico de CO_2 a las condiciones de extracción (m^3/s) y m_0 es la masa inicial de sustrato libre de soluto (g o kg). La condición inicial es $\bar{Y}(0) = 0$.

Resolución Numérica El sistema de ecuaciones diferenciales parciales y algebraicas descrito anteriormente fue resuelto numéricamente utilizando el software MATLAB (MathWorks). Para ello, se discretizó la coordenada axial del lecho (z) utilizando el método de líneas, transformando las ecuaciones en un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODEs) respecto al tiempo. La integración temporal se llevó a cabo utilizando el integrador `ode15s`. Este integrador emplea un algoritmo basado en Fórmulas de Diferenciación Numérica (NDFs) de orden variable, siendo el método numérico idóneo para garantizar la estabilidad y convergencia en sistemas de ecuaciones altamente rígidas (*stiff*), como las que surgen al modelar la resistencia a la transferencia de masa.

Las simulaciones computacionales fueron procesadas localmente en un equipo provisto de un procesador AMD Ryzen 5 3600 de 6 núcleos (3.60 GHz) y 16 GB de memoria RAM. Bajo esta arquitectura, el tiempo de simulación computacional requerido para alcanzar la convergencia fue del orden de 15 segundos.

Una vez determinados los valores de difusividad efectiva (D_e) mediante el ajuste del modelo a las curvas experimentales, se procedió a evaluar el efecto de las variables de operación sobre este parámetro de transporte. Para ello, se realizó un Análisis de Varianza (ANOVA) basado en el diseño experimental factorial 2^2 , con un nivel de confianza del 95% ($p < 0.05$). El objetivo de este análisis fue determinar la significancia estadística de la presión y la temperatura sobre la resistencia a la transferencia de masa interna, permitiendo correlacionar los fenómenos físicos de compactación del lecho con las condiciones de proceso.

Capítulo 5

Resultados

5.1 Acondicionamiento y pre-tratamiento del sustrato

El pre-tratamiento de la materia prima, consiste en molienda y tamizado, es una etapa crítica para asegurar una eficiente transferencia de masa. Se realizaron ensayos preliminares para establecer las condiciones de operación del molino (rpm y mecanismo de molienda) que maximizaran la obtención de partículas en el rango granulométrico objetivo.

En una primera configuración, utilizando el mecanismo de corte por impacto (*CUT*) a 6000 rpm durante 15 s, se obtuvo la distribución de tamaño de partícula presentada en la Figura 5.1.

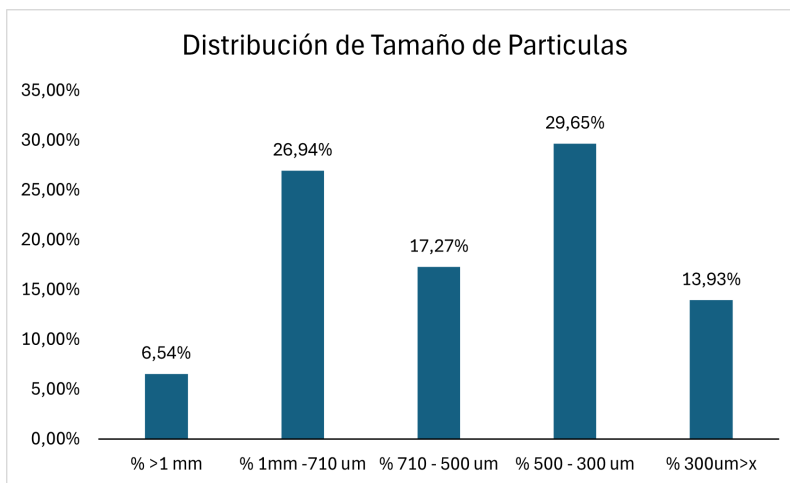


Figura 5.1: Distribución granulométrica de la semilla de ciruela obtenida en molino de cuchillas operando a 6000 rpm durante 15 s.

El rango objetivo definido para este estudio fue de 710 μm a 1000 μm . Este intervalo se seleccionó para maximizar el área superficial de transferencia de masa, evitando al mismo tiempo el apelmazamiento del lecho y la formación de canales preferenciales (*channeling*) que ocurren con

partículas excesivamente finas. Como se observa en la Figura 5.1, aunque la fracción mayoritaria se encuentra en el rango de interés, se generó una cantidad significativa de finos (partículas menores al rango inferior), lo que representa una merma considerable de material no utilizable.

Con el objetivo de optimizar el rendimiento de la molienda y reducir la generación de finos, se modificaron las condiciones de operación aumentando la velocidad a 6500 rpm y manteniendo el tiempo en 15 s con el mismo mecanismo de corte. La distribución resultante se muestra en la Figura 5.2.

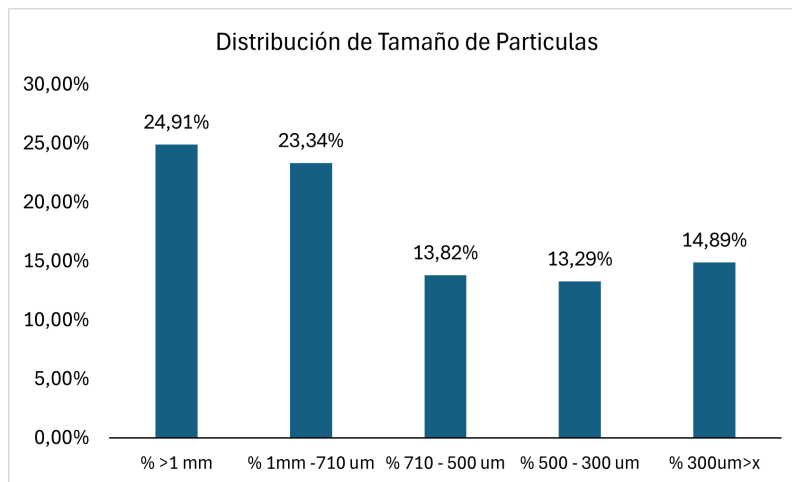


Figura 5.2: Distribución granulométrica de la semilla de ciruela obtenida en molino de cuchillas operando a 6500 rpm durante 15 s.

Bajo estas nuevas condiciones, si bien la fracción en el rango objetivo disminuyó levemente, se observó un aumento cercano al 20% en las partículas de tamaño superior al rango. Esto resulta favorable desde el punto de vista del proceso, ya que la fracción gruesa puede ser recirculada y remolida para recuperar más material útil, minimizando las pérdidas por generación irreversible de finos.

Maximizar la obtención de material en el rango granulométrico de diseño fue prioritario para asegurar una carga suficiente en el extractor (a mayor masa cargada, mayor cantidad de aceite extraído), facilitando así la cuantificación gravimétrica y reduciendo el error experimental, considerando que la preparación de la semilla es la etapa limitante en términos de tiempo.

5.2 Caracterización de la materia prima

La caracterización inicial de la materia prima es fundamental para evaluar su potencial como sustrato en la extracción supercrítica y asegurar la compatibilidad con el solvente (CO_2).

En primera instancia, se cuantificó el contenido de aceite mediante extracción convencional

Soxhlet utilizando *n*-hexano. Los ensayos, realizados por triplicado, arrojaron un rendimiento de aceite de $38,4 \pm 0,8\%$ en base seca. Este resultado se asemeja estrechamente a los valores informados en la literatura, como el 35,8% reportado por Kostić et al. (2016). Esta ligera variación puede atribuirse a la variabilidad natural entre distintas variedades de ciruela, influenciada por factores como el origen geográfico, el clima y las condiciones de cosecha. Sin embargo, el factor más determinante parece ser la base de cálculo, considerando que la materia prima utilizada en este estudio posee una humedad promedio del 5%, el rendimiento experimental equivale a un 36,5% en base húmeda, valor que concuerda plenamente con los antecedentes bibliográficos.

Adicionalmente, se evaluó el contenido lipídico del carozo mediante el mismo protocolo Soxhlet haciendo 5 corridas experimentales, obteniéndose un rendimiento nulo (0%). Por consiguiente, se determinó trabajar exclusivamente con la semilla, descartando el carozo para evitar interferencias en el proceso y ocupar volumen inútil en el extractor.

Para la identificación de los compuestos de interés industrial en el aceite extraído, se procedió al análisis mediante GC-MS. Inicialmente, se evaluó la inyección directa de la muestra diluida en solvente. Sin embargo, como se aprecia en la Figura 5.3, los resultados no fueron concluyentes debido a la baja resolución cromatográfica y la ausencia de picos definidos correspondientes a los ácidos grasos de interés. Los productos identificados por el programa se atribuyen principalmente a interferencias del solvente y la dificultad para medir ácidos grasos pesados.

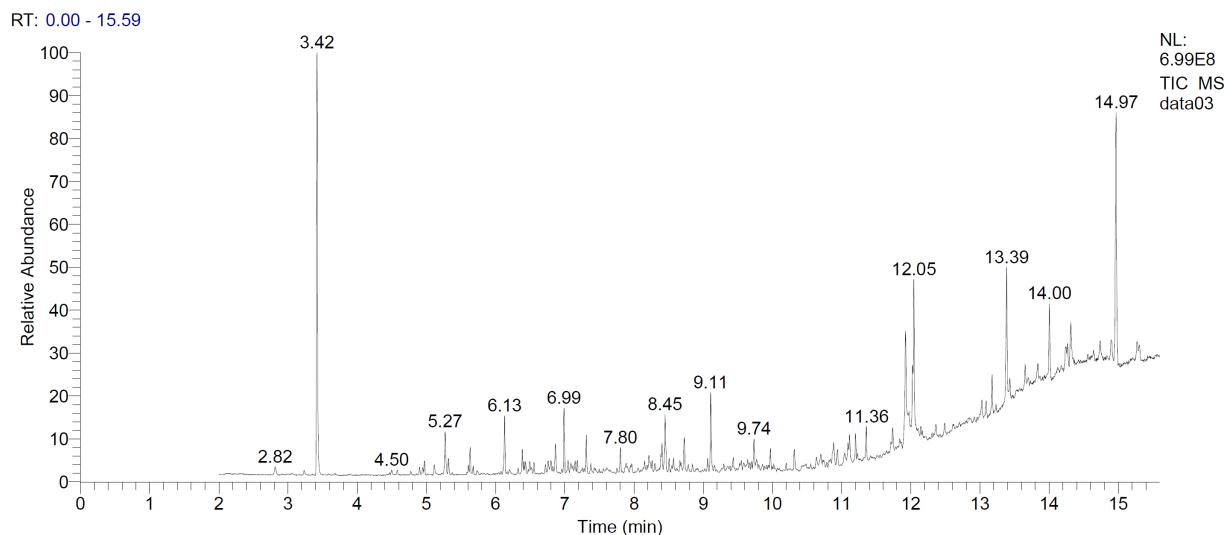


Figura 5.3: Cromatograma obtenido mediante inyección directa del aceite sin derivatización.

Ante este resultado, se procedió a realizar la derivatización de la muestra para obtener ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMES), aumentando su volatilidad y mejorando su detección. El análisis de las muestras derivatizadas por triplicado permitió obtener perfiles cromatográficos claros y reproducibles, como se muestra en la Figura 5.4, el cual se seleccionó como cromatograma

representativo para el análisis.

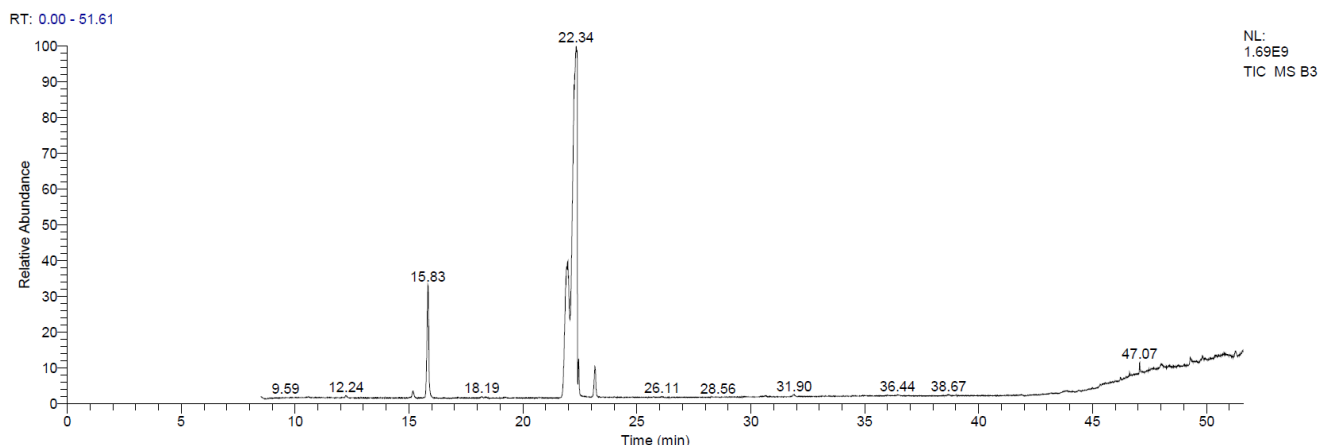


Figura 5.4: Cromatograma representativo obtenido mediante derivatización (Muestra B3).

El análisis de estos cromatogramas permitió confirmar la presencia mayoritaria de oleato de metilo (éster del ácido oleico), tal y como se detalla en la Tabla 5.1. Es importante mencionar que el análisis realizado mediante GC-MS es de carácter semi-cuantitativo; al no utilizar estándares internos para cada compuesto, la composición se reporta como porcentaje de área relativa, asumiendo factores de respuesta similares para los FAMES detectados.

Tabla 5.1: Comparación del perfil de ácidos grasos obtenidos en las réplicas experimentales (B1, B2, B3) del punto central.

Compuesto	Código	Área Relativa (%)			Promedio ($\pm$ DE)
		Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	
Palmitoleato de metilo	C16:1	0,92	0,70	0,62	0,75 $\pm$ 0,16
Palmitato de metilo	C16:0	14,52	10,71	10,26	11,83 $\pm$ 2,34
Linoleato de metilo	C18:2	13,83	15,99	16,01	15,27 $\pm$ 1,25
Oleato de metilo	C18:1	63,17	67,39	68,34	66,30 $\pm$ 2,75
Estearato de metilo	C18:0	4,57	2,88	2,76	3,40 $\pm$ 1,01
Otros / No Identificados	-	2,99	2,33	2,01	2,45 $\pm$ 0,50

Como se observa en la Tabla 5.1, el oleato de metilo es el componente mayoritario con un promedio de 66,30%. Este valor es consistente con lo reportado por Vladić et al. (2020), quienes indican rangos cercanos al 68,66%. Las leves diferencias observadas pueden atribuirse principalmente a la variabilidad natural de la materia prima (origen geográfico y condiciones climáticas), factores que influyen directamente en la biosíntesis de ácidos grasos en la semilla. Adicionalmente, el método analítico discriminó ciertos isómeros geométricos o posicionales menores que no fueron agrupados en la categoría principal, lo que podría influir levemente en el porcentaje final reportado.

Cabe destacar que se reportaron compuestos minoritarios, como el palmitoleato de metilo (C16:1) y el estearato de metilo (C18:0), a pesar de sus bajos porcentajes de área relativa ($< 1\%$ y $\sim 3\%$, respectivamente). La decisión de incluirlos obedece a su aparición consistente a lo largo de las distintas cinéticas de extracción y réplicas experimentales, lo que valida su presencia como constituyentes genuinos de la matriz y no como artefactos o ruido instrumental. La identificación detallada de estas fracciones minoritarias enriquece la caracterización del aceite, permitiendo establecer un perfil lipídico integral que incluye trazas de ácidos grasos monoinsaturados de interés, como la serie omega-7.

Finalmente, se determinó el contenido de humedad de la semilla, variable crítica debido a la interacción competitiva entre el agua y el CO_2 durante la extracción. El análisis por triplicado arrojó un valor promedio de $5,56 \pm 0,56\%$. Este contenido de humedad se considera adecuado ($< 10\%$), permitiendo el uso directo de la materia prima sin necesidad de una etapa de secado adicional previa a la extracción supercrítica.

5.3 Extracción con CO_2 supercrítico

Antes de analizar el comportamiento cinético, se verificó la consistencia de los datos experimentales mediante un balance de materia global para cada extracción. Considerando la masa cargada, el aceite recuperado y la humedad inicial de la matriz, se obtuvo un cierre de balance promedio del $96,5\%$, lo que valida la calidad de la ejecución experimental. La diferencia del $3,5\%$ restante se atribuye a pérdidas operativas relacionadas al trabajo a escala de laboratorio, principalmente a la retención de extracto en las líneas de descarga y paredes del separador, mermas durante la manipulación y transferencia del sustrato sólido, y la incertidumbre asociada a la precisión de los instrumentos de pesaje y de medición de humedad. El detalle de los cálculos másicos, junto con las consideraciones sobre la higroscopicidad del residuo, se presentan en el Apéndice B.

El desempeño del proceso de extracción se evaluó en función de la cinética de extracción de aceite y el rendimiento global bajo distintas condiciones de operación. Se llevaron a cabo un total de 7 ensayos experimentales, correspondientes al diseño factorial 2^2 (4 puntos factoriales) y 3 réplicas del punto central para evaluar la reproducibilidad del sistema y el error experimental.

Antes de presentar las curvas cinéticas, es necesario establecer ciertas consideraciones operacionales respecto al equipo experimental utilizado. Debido a limitaciones técnicas en el sistema de sellado para mantener la presión constante en ausencia de flujo, no fue factible realizar una etapa de extracción estática (tiempo de remojo) previa a la fase dinámica. Dicha etapa tiene como propósito permitir la penetración del solvente en los poros de la matriz y facilitar la solubilización del aceite hasta alcanzar el equilibrio termodinámico de saturación antes de iniciar el arrastre convectivo.

Asimismo, se observó un tiempo de retardo (*lag time*) de aproximadamente 10 min entre el inicio

de la presurización y la aparición de la primera fracción de extracto en el separador, debido a la estabilización hidrodinámica del lecho. Para efectos del análisis cinético y el cálculo de rendimientos que se presentan a continuación, se ha corregido la escala temporal, definiendo el tiempo $t = 10$ min como el instante en que comienza la recolección efectiva del extracto en el separador.

Luego de realizados los 7 ensayos experimentales, se procede a graficar los 12 puntos de la masa extraída acumulada. En la Figura 5.5 se presenta el rendimiento acumulado (en base seca) en función del tiempo. Para una visualización detallada de cada curva cinética por separado, se pueden consultar en el Apéndice C.

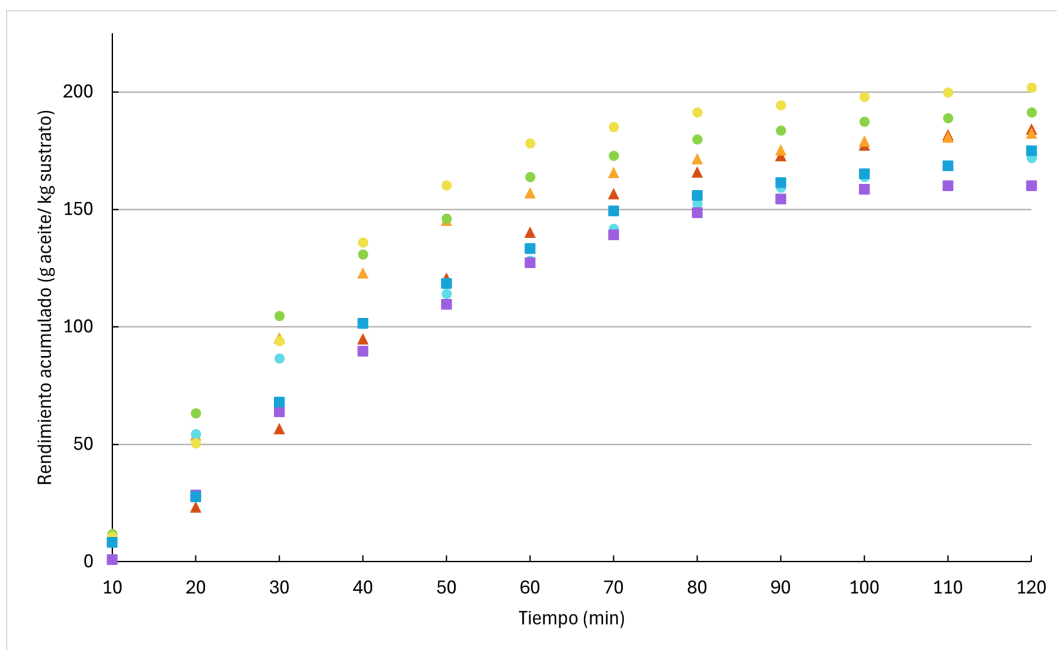


Figura 5.5: Leyenda de condiciones y rendimiento final: (▲) 300 bar, 40 °C (18,42%); (△) 300 bar, 60 °C (18,25%); (●) 350 bar, 50 °C (17,20%); (●) 350 bar, 50 °C (19,14%); (●) 350 bar, 50 °C (20,18%); (■) 400 bar, 40 °C (16,01%); (■) 400 bar, 60 °C (17,49%).

Al analizar la evolución del rendimiento de extracción en la Figura 5.5, se observa que la presión es la variable determinante del proceso, mientras que el efecto de la temperatura resulta comparativamente marginal. De hecho, las curvas cinéticas a 40 °C y 60 °C para una misma presión exhiben una superposición considerable, sin mostrar diferencias gráficas apreciables en el rendimiento final. Este comportamiento preliminar sugiere que el sistema opera en una zona cercana a la presión de cruce (*crossover pressure*). En esta región, la disminución de la densidad del solvente al aumentar la temperatura se ve compensada por el incremento en la presión de vapor de los solutos, resultando en un efecto neto casi nulo.

La reproducibilidad del proceso fue evaluada a partir de las tres réplicas del punto central (350 bar, 50 °C), cuyos rendimientos finales fueron 17,20%, 19,14% y 20,18%, con un promedio

de $18,84 \pm 1,53\%$ y un coeficiente de variación de $CV = 8,1\%$. Este valor se encuentra dentro del rango aceptable para procesos de extracción supercrítica con matrices biológicas ($CV < 15\%$), confirmando que el proceso es reproducible y que la variabilidad experimental es controlada. Como se discutirá más adelante, este CV contrasta significativamente con la dispersión observada en los parámetros estimados por modelado, lo que permitirá distinguir entre la variabilidad propia del proceso y la sensibilidad numérica del ajuste.

Por el contrario, la presión ejerce un impacto marcado sobre el proceso, observándose que el rendimiento aumenta conforme a los principios teóricos al elevar la presión de 300 a 350 bar, impulsado por el incremento en la densidad y, consecuentemente, en el poder de solvatación del CO_2 . Sin embargo, al alcanzar la presión máxima de 400 bar, la extracción disminuye llegando incluso por debajo de los rendimientos obtenidos a 300 bar, contradiciendo la predicción termodinámica de solubilidad. Esta discrepancia indica que, a altas presiones, los beneficios de la solvatación son superados por fenómenos hidrodinámicos adversos o resistencias mecánicas en el lecho.

Es relevante contrastar este comportamiento con lo reportado en la literatura reciente para matrices del género *Prunus*. Vladić et al. (2020) reportaron un rendimiento de extracción del 38,70% operando a 300 bar y 40 °C, destacando la eficiencia del CO_2 supercrítico frente a métodos convencionales. Por su parte, Kazanović et al. (2024), trabajando bajo las mismas condiciones de presión (300 bar), obtuvieron rendimientos estables entre 17% y 31% dependiendo de la variedad de ciruela, sin reportar obstrucciones ni descensos en la recuperación.

La diferencia entre el éxito reportado por estos autores a 300 bar y la caída abrupta observada en esta investigación al elevar la presión a 400 bar refuerza la hipótesis de la falla mecánica. Mientras que a 300 bar el sistema se comporta dentro de lo esperado (como validan Vladić y Kazanović), el exceso de fuerza compresiva a 400 bar en este estudio provocó una compactación irreversible del lecho y la consecuente canalización del solvente, impidiendo aprovechar la mayor solubilidad teórica que ofrece dicha presión.

Para corroborar la existencia de estas resistencias y desacoplar el efecto del flujo másico, se normalizaron las curvas de extracción en función del consumo específico de solvente ($\text{kg CO}_2/\text{kg sustrato}$), tal como se muestra en la Figura 5.6. La pendiente de la región lineal inicial de estas curvas corresponde a la solubilidad operacional (y_s), la cual indica la máxima concentración de aceite que el solvente logró extraer.

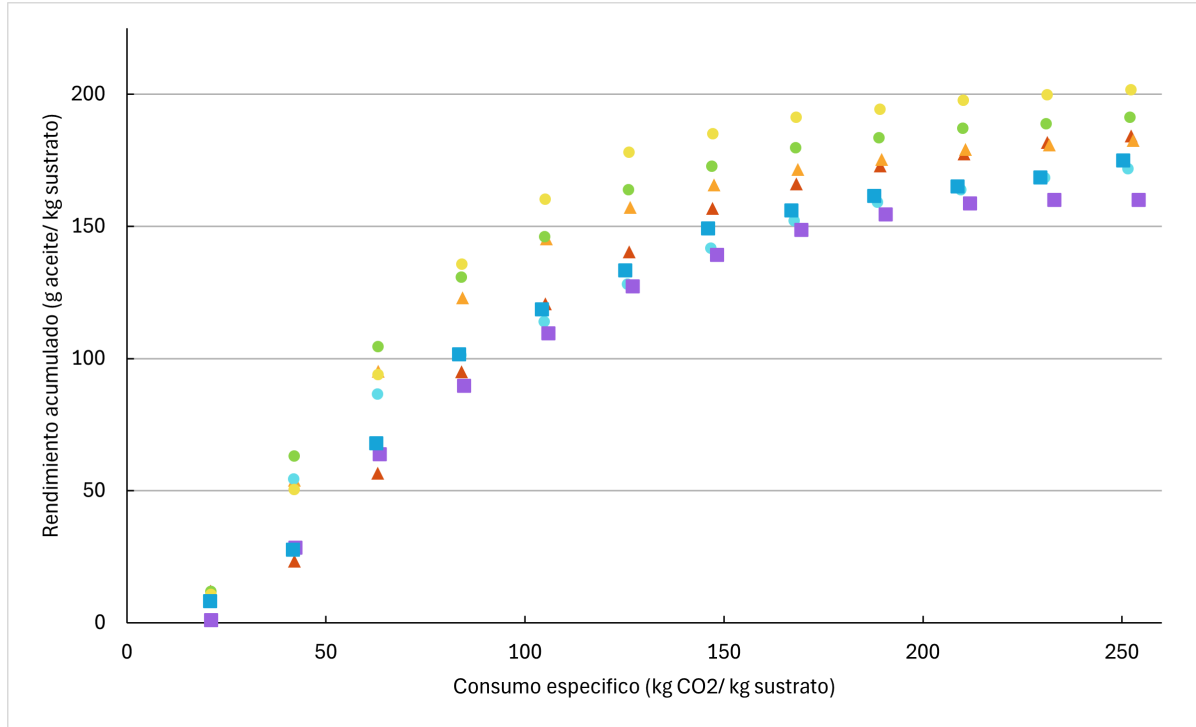


Figura 5.6: Leyenda de condiciones y rendimiento final: (▲) 300 bar, 40 °C (17,47%); (▲) 300 bar, 60 °C (17,27%); (●) 350 bar, 50 °C (16,31%); (●) 350 bar, 50 °C (18,18%); (●) 350 bar, 50 °C (19,16%); (■) 400 bar, 40 °C (15,09%); (■) 400 bar, 60 °C (16,59%).

Al calcular las pendientes iniciales en el período de tasa de extracción constante (Tabla 5.2), se observa una aparente variación nominal en la solubilidad operacional entre condiciones. En el punto central (350 bar, 50 °C) se obtuvo un valor promedio de $1,22 \pm 0,23$ g/kg, equivalente a un coeficiente de variación de $CV = 18,9\%$, notablemente superior al $CV = 8,1\%$ del rendimiento en las mismas réplicas. Esta mayor dispersión relativa de la solubilidad operacional respecto al rendimiento es esperable, dado que y_s se obtiene como la pendiente de la región lineal inicial de la curva, siendo intrínsecamente más sensible a las fluctuaciones en la tasa de muestreo y en los primeros puntos experimentales que el rendimiento acumulado final.

Tabla 5.2: Solubilidad operacional experimental (y_s) del aceite de ciruela en CO_2 supercrítico.

Extracción	P (bar)	T (°C)	Solubilidad ($g_{\text{aceite}}/kg_{\text{CO}_2}$)
Extracción 1	400	40	1,23
Extracción 2	400	60	1,17
Extracción 3	350	50	0,98
Extracción 4	350	50	1,24
Extracción 5	300	60	1,27
Extracción 6	350	50	1,44
Extracción 7	300	40	1,24
Promedio punto central	350	50	$1,22 \pm 0,23$

Para evaluar si estas variaciones observadas correspondían a efectos reales de las variables independientes o simplemente a ruido experimental, se realizó un análisis estadístico mediante regresión lineal múltiple con interacción y ANOVA. El comportamiento empírico de y_s en función de la presión (P) y la temperatura (T) en variables codificadas se describe mediante:

$$y_s = 1,2242 - 0,0388 \cdot P - 0,0433 \cdot T + 0,0571 \cdot P \cdot T \quad (5.1)$$

Los resultados del ANOVA se resumen en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3: Análisis de Varianza (ANOVA) para la Solubilidad Operacional (y_s).

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Valor-F	Valor-p
Modelo	0,0266	3	0,0089	0,31	0,817
A: Presión	0,0060	1	0,0060	0,21	0,677
B: Temperatura	0,0075	1	0,0075	0,26	0,643
AB: Interacción	0,0130	1	0,0130	0,46	0,547
Error (Residuos)	0,0854	3	0,0285		
Total	0,1120	6			

Nota: GL = Grados de Libertad. Análisis realizado con un nivel de confianza del 95%.

El ANOVA demuestra que ninguno de los factores evaluados presenta un efecto estadísticamente significativo sobre y_s ($p > 0,05$ en todos los casos). Este resultado se refuerza al calcular el coeficiente de determinación del modelo, $R^2 = SS_{\text{modelo}}/SS_{\text{total}} = 0,0266/0,1120 = 0,237$, indicando que el modelo explica apenas el 23,7% de la variabilidad observada, mientras que el 76,3% restante corresponde a error experimental. Dicho de otro modo, las variables de operación no tienen capacidad predictiva sobre la solubilidad en el dominio estudiado.

Este hallazgo confirma que la capacidad termodinámica de disolución del solvente no se ve modificada de manera real al variar la presión entre 300 y 400 bar, descartando que el descenso en el rendimiento global obedezca a un límite de saturación de la fase fluida. Por lo tanto, se demuestra que el proceso está gobernado por restricciones mecánicas e hidrodinámicas de transferencia de masa, validando la hipótesis de compactación física del lecho a altas presiones.

Una de las causas principales que explica la disminución del rendimiento a 400 bar es la compactación mecánica del lecho. Durante la etapa de molienda, se evidenció la fragilidad estructural de la semilla. Se postula que, bajo la fuerza de compresión ejercida por la alta presión (>300 bar) y el estrés mecánico inducido por los cuerpos de relleno (perlas de vidrio), la matriz sólida sufrió una fractura física en el reactor. Esta hipótesis se ve respaldada por la observación experimental de material particulado fino al momento de retirar la carga agotada, el cual presentaba un tamaño de partícula notablemente inferior al cargado inicialmente. La generación de finos reduce la porosidad local del lecho y favorece la formación de caminos preferenciales (*channeling*), donde el CO_2 fluye a través de canales de baja resistencia hidráulica, reduciendo drásticamente el área de

contacto efectiva y disminuyendo la eficiencia de transferencia de masa.

Adicionalmente, la geometría del lecho jugó un rol crucial. Debido a la carga reducida de sustrato (9 g) con una altura de lecho aproximada de 5 cm en una celda de 100 mL, se operó con una relación longitud/diámetro (L/D) efectiva baja para la sección activa. En lechos cortos, los efectos de borde tienen un impacto significativo, reduciendo el tiempo de residencia efectivo del solvente en contacto con el soluto e impidiendo que el CO_2 alcance la saturación teórica antes de abandonar el extractor.

Es importante señalar que, si bien el contenido de humedad de la matriz se mantuvo bajo ($< 6\%$), no se determinó la actividad de agua (a_w) del sustrato. La actividad de agua es una variable termodinámica que describe el estado energético del agua en la matriz; una a_w elevada podría favorecer interacciones indeseadas entre el agua y la matriz o competir por los sitios de solvatación del CO_2 , afectando la eficiencia de extracción, un fenómeno que la medición gravimétrica de humedad por sí sola no alcanza a revelar.

Finalmente, durante la descarga del sustrato se observó un fenómeno de expansión súbita, evidenciado por sonidos de liberación de gas. Este fenómeno se atribuye a la oclusión del solvente dentro de la microestructura celular: a 400 bar, el CO_2 penetró en los microporos pero, debido a resistencias difusivas, quedó atrapado y no pudo arrastrar el aceite hacia el flujo principal, liberándose violentamente solo al despresurizar el sistema.

5.4 Caracterización química y calidad del extracto

El objetivo central de este estudio es la valorización de la semilla de ciruela mediante la obtención de compuestos bioactivos de interés industrial. Para ello, se analizó la evolución de la composición química de los extractos obtenidos a lo largo del tiempo (cinética de composición) mediante GC-MS para las condiciones experimentales del diseño.

Los análisis cromatográficos confirmaron que la extracción con CO_2 supercrítico permite obtener un aceite de alta pureza, libre de solventes y con un perfil lipídico dominado por ácidos grasos insaturados, principalmente ácido oleico (C18:1), lo cual responde directamente al objetivo de valorización propuesto. Para efectos de la discusión de resultados, se hará referencia a los ácidos grasos por su nombre común (ej. ácido oleico, ácido linoleico) sin embargo, cabe aclarar que estos fueron analizados y cuantificados instrumentalmente en forma de ésteres metílicos (FAMES) tras la etapa de derivatización.

Un aspecto fundamental en la evaluación de la calidad del extracto es determinar si las condiciones operacionales favorecen un fraccionamiento selectivo de los compuestos lipídicos a lo largo del tiempo. El seguimiento cromatográfico fraccionado demostró que no existe una selectividad preferencial en la extracción de los ácidos grasos en función del tiempo. Desde el inicio de la fase

dinámica hasta el agotamiento del lecho, el perfil se mantuvo homogéneo y dominado por el ácido oleico.

Al comprobarse que la calidad lipídica es constante y no depende del tiempo de operación, se agrupan los datos temporales para establecer un perfil global del aceite. Este enfoque mitiga, además, el impacto de fluctuaciones anómalas puntuales observadas en fracciones específicas de algunas mediciones (tales como acoplamiento aparentes en las proporciones de los ácidos oleico y linoleico). Dichas desviaciones no corresponden a un fenómeno termodinámico real, sino problemas analíticos típicos de la técnica cromatográfica, como la co-elución por solapamiento de picos adyacentes debido a la similitud de los pesos moleculares de ambos compuestos.

En la Tabla 5.4 se presenta la composición promedio representativa del extracto supercrítico (obtenida a partir de la condición central de 350 bar y 50 °C), evidenciando el carácter alto-oleico de esta matriz biológica. Las muestras correspondientes a los tiempos finales ($t > 80$ min) no fueron incluidas en el análisis analítico debido a que la masa de aceite recuperada en el periodo asintótico fue insuficiente para garantizar una adecuada reacción de derivatización. La compilación detallada de las tablas de evolución temporal fracción a fracción para todas las extracciones se encuentra disponible en el Apéndice D para resguardo de la transparencia experimental.

Tabla 5.4: Perfil promedio de ácidos grasos (% Área Relativa) del aceite de semilla de ciruela.

Compuesto	Composición Promedio (%)
Ácido Oleico (C18:1)	67,6 $\pm$ 6,8
Ácido Palmítico (C16:0)	11,7 $\pm$ 4,5
Ácido Linoleico (C18:2)	11,5 $\pm$ 5,3
Estearato de metilo (C18:0)	2,9 $\pm$ 2,7
Otros / Trazas	4,0 $\pm$ 1,6

Desde el punto de vista nutricional, este perfil caracterizado por un contenido de ácido oleico cercano al 70 % y una proporción equilibrada de ácido linoleico le confiere al extracto propiedades cardioprotectoras notables y una alta estabilidad oxidativa, características comparables a las del aceite de oliva virgen extra (Savic et al., 2020). Esto abre atractivas oportunidades para su uso directo en la alimentación humana, tanto en aplicaciones culinarias en crudo como en la formulación de alimentos funcionales de alto valor comercial (Golden Agri-Resources, 2024).

Un factor crítico que consolida la viabilidad comercial y seguridad alimentaria de este aceite es la virtual ausencia de amigdalina. En el trabajo de Vladić et al. (2020) se cuantificó este compuesto glucósido, reportando una concentración de 0,41 mg/g en la semilla cruda, la cual disminuye drásticamente a tan solo 0,0022 mg/g en el aceite obtenido por vía supercrítica. Para contextualizar este nivel de inocuidad, Jaszczak-Wilke et al. (2021) establecen que la dosis letal mínima de amigdalina para adultos se estima entre 0,5 y 3,5 mg/kg de peso corporal. Considerando

la concentración traza remanente en este proceso (0,0022 mg/g), un consumidor adulto debería ingerir una cantidad del orden de kilogramos de aceite en una sola ingesta para aproximarse al umbral de toxicidad.

Esta selectividad diferencial, sustentada en los hallazgos de la literatura, permite inferir que la extracción con fluidos supercríticos adoptada en esta investigación ofrece una ventaja tecnológica decisiva frente a los métodos convencionales con solventes orgánicos. Debido a la naturaleza fuertemente apolar del CO_2 bajo las condiciones de operación estudiadas, la amigdalina (altamente polar) resulta prácticamente insoluble en la fase fluida. Esto fundamenta teóricamente que el proceso de valorización propuesto permite proyectar la obtención de un producto inherentemente inocuo y libre de precursores de cianuro de forma directa, eliminando la necesidad de etapas posteriores de refinación o destoxificación en la línea de proceso.

Por lo tanto, el proceso desarrollado no solo cumple con la premisa de valorizar un residuo agroindustrial abundante, sino que se alinea con las tendencias globales de la industria al entregar un producto final de categoría "*Clean Label*" (Etiqueta Limpia), seguro, puro y de alta calidad.

5.5 Modelamiento de la cinética y análisis estadístico

Con el propósito de determinar los parámetros de transporte que gobiernan el proceso y correlacionarlos con las variables de operación, se ajustaron los datos experimentales al modelo de *Shrinking Core*.

El sistema de ecuaciones diferenciales parciales fue resuelto numéricamente en el entorno MATLAB utilizando el *solver ode15s*, seleccionado por su eficiencia en problemas rígidos (*stiff*). La optimización de parámetros se realizó minimizando la Suma de los Errores Cuadráticos (SSE) mediante el algoritmo *Simplex* (función `fminsearch`).

Para evitar la sobre-parametrización del modelo y desacoplar los fenómenos de transporte, el coeficiente de transferencia de materia externo (k_f) se fijó en un valor constante de $1,0 \times 10^{-4}$ m/s para todas las condiciones, valor consistente con correlaciones estándar para lechos empacados en régimen supercrítico (Wakao et al., 1979). De esta forma, la optimización se centró exclusivamente en la determinación de la difusividad efectiva (D_e), la cual agrupa los efectos de la difusión molecular y la porosidad de la matriz sólida.

En la Figura 5.7 se presenta el ajuste global del modelo a las curvas cinéticas. Visualmente, se observa que el modelo reproduce satisfactoriamente la tendencia de los datos experimentales, capturando tanto la etapa de extracción rápida controlada por solubilidad como la etapa asintótica controlada por difusión.

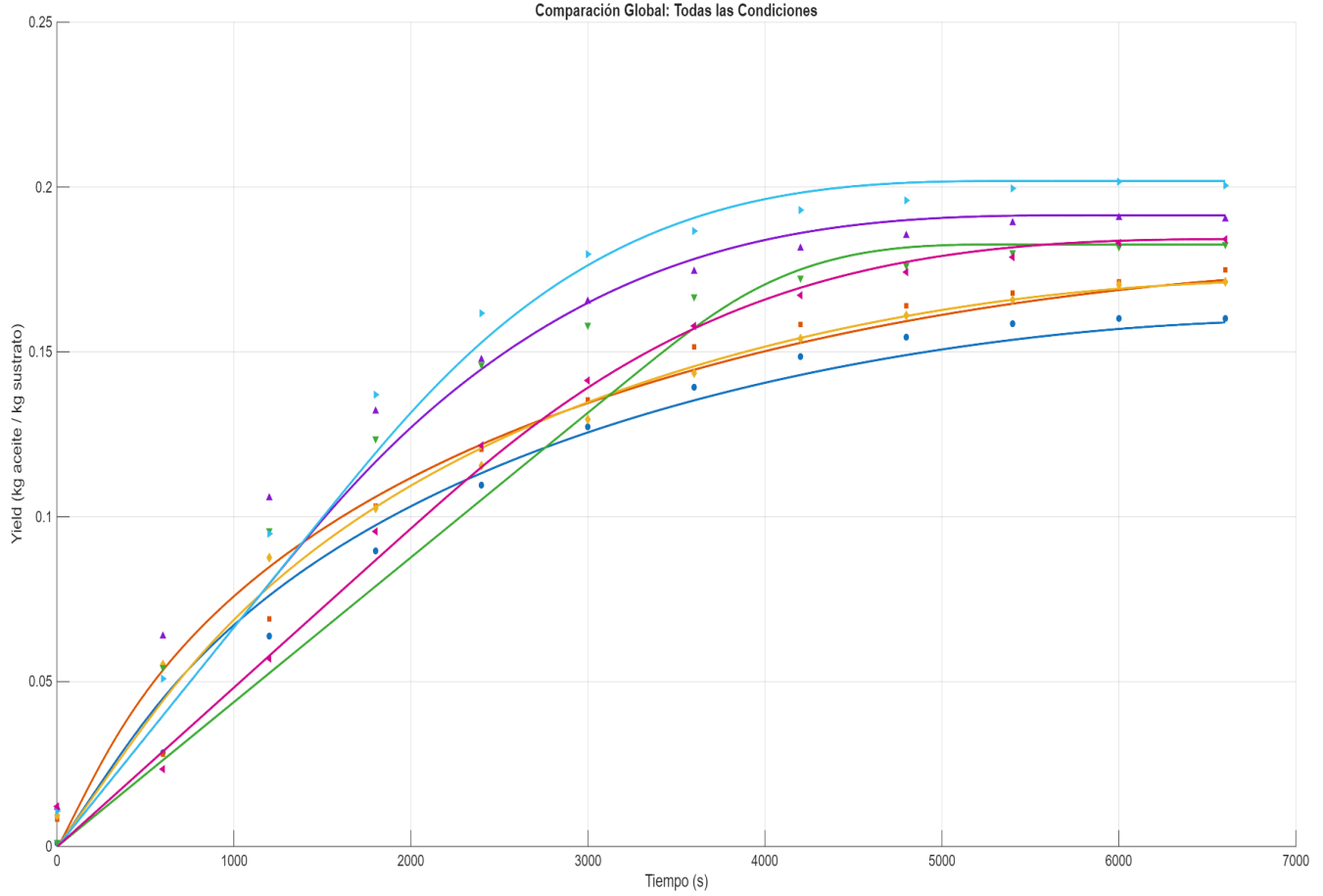


Figura 5.7: Los puntos representan los datos experimentales y las líneas continuas el modelo ajustado. Leyenda de condiciones: (●) Exp 1: 400 bar, 40 °C; (■) Exp 2: 400 bar, 60 °C; (◆) Exp 3: 350 bar, 50 °C; (▲) Exp 4: 350 bar, 50 °C; (▼) Exp 5: 300 bar, 60 °C; (▶) Exp 6: 350 bar, 50 °C; (◀) Exp 7: 300 bar, 40 °C.

Los valores de difusividad efectiva (D_e) obtenidos del ajuste, junto con el coeficiente de determinación (R^2) como medida de la bondad de ajuste, se resumen en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5: Parámetros cinéticos y bondad de ajuste del modelo *Shrinking Core* para las distintas condiciones de operación.

P (bar)	T (°C)	ρ_{CO_2} (kg/m³)	D_e (m²/s)	R^2
300	40	910	$9,63 \times 10^{-10}$	0,9926
300	60	830	$2,75 \times 10^{-9}$	0,8078
350	50	899	$3,47 \times 10^{-10}$	0,9877
350	50	899	$9,63 \times 10^{-10}$	0,9795
350	50	899	$1,41 \times 10^{-9}$	0,9531
<i>Punto central conjunto</i>		899	$7,385 \times 10^{-10}$	0,9356*
400	40	956	$2,63 \times 10^{-10}$	0,9814
400	60	890	$2,07 \times 10^{-10}$	0,9697

* R^2 promedio de las tres réplicas con D_e conjunto. Desviación estándar: $\sigma = 5,33 \times 10^{-10}$ m²/s (Coeficiente de Varianza = 58%).

* Las tres filas a 350 bar y 50 °C son réplicas del punto central, reportadas con ajuste individual y valor conjunto optimizado simultáneamente.

El modelo fenomenológico demostró una excelente capacidad predictiva, obteniendo coeficientes de determinación (R^2) superiores a 0,95 para 6 de los 7 experimentos. La única excepción fue la Extracción 5 (300 bar, 60 °C), con $R^2 = 0,8078$. A diferencia del resto de las condiciones, este experimento opera a la densidad de CO₂ más baja del diseño ($\rho = 830$ kg/m³), situándose en una zona donde las propiedades del fluido supercrítico varían con mayor sensibilidad frente a perturbaciones de temperatura. Esto se traduce en una zona de transición más pronunciada en la curva cinética, donde el modelo, al asumir propiedades promedio constantes y geometría de partícula uniforme, no logra replicar la dispersión experimental observada, aunque sí reproduce correctamente la tendencia general y el valor asintótico del rendimiento. Esto se evidencia en la Figura 5.8.

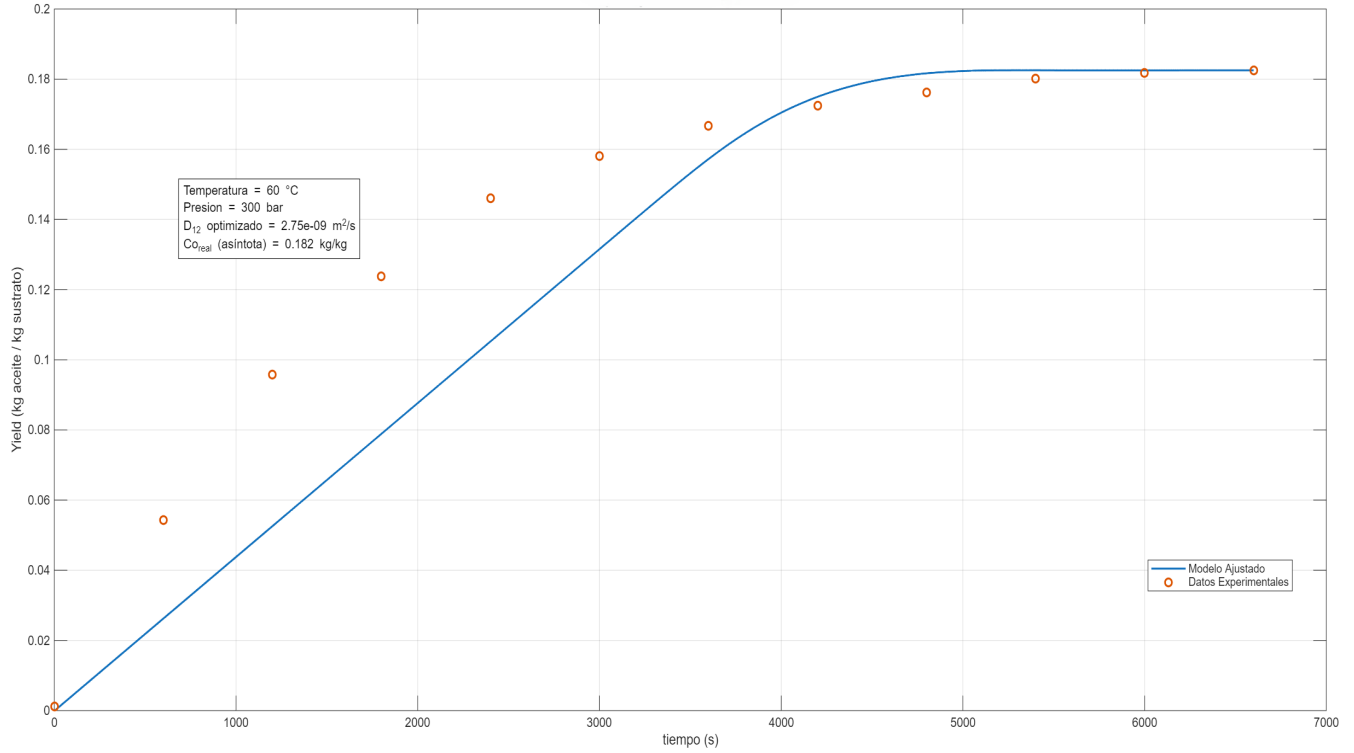


Figura 5.8: Detalle del ajuste para la Extracción 5 (300 bar, 60 °C): dispersión experimental en la zona de transición atribuida a la alta sensibilidad de las propiedades del CO₂ a baja densidad.

Respecto a la variabilidad observada en los puntos centrales, los tres valores de D_e obtenidos por ajuste individual ($3,47 \times 10^{-10}$, $9,63 \times 10^{-10}$ y $1,41 \times 10^{-9}$ m²/s) presentan una desviación estándar de $\sigma = 5,33 \times 10^{-10}$ m²/s, equivalente a un coeficiente de variación del 58%. Si bien este valor es elevado en comparación con lo esperable para una variable de respuesta medida directamente (donde típicamente se acepta un CV inferior al 15%), debe considerarse que D_e no es una magnitud experimental, sino un parámetro obtenido por optimización numérica. Como tal, acumula en un único número toda la incertidumbre experimental del sistema: variaciones menores en la masa de sustrato cargada, en el flujo de solvente o en la tasa de muestreo se traducen en diferencias en la forma de la curva cinética que el algoritmo de optimización interpreta como cambios en D_e . Este contraste es consistente con el comportamiento del rendimiento experimental en el mismo punto central, cuyo coeficiente de variación fue de apenas 8%, confirmando que la variabilidad observada en D_e es propia del proceso de estimación numérica y no una falta de reproducibilidad del proceso de extracción en sí.

A esto se suma que el modelo de *Shrinking Core* presenta una superficie de error (SSE) relativamente plana en torno al mínimo cuando el ajuste es bueno, lo que significa que valores de D_e considerablemente distintos pueden producir residuos similares. Esto explica que los tres ajustes individuales tengan R^2 superiores a 0,95 a pesar de diferir en casi un factor cuatro entre

sí. Finalmente, cabe señalar que aunque las condiciones termodinámicas son idénticas entre las tres réplicas, existen diferencias menores en la altura del lecho ($H = 0,045, 0,051$ y $0,051$ m) y en la concentración inicial estimada ($C_0 = 0,172, 0,191$ y $0,202$ kg/kg), parámetros que afectan directamente la forma de la curva y por ende el valor óptimo de D_e .

Por estas razones, el alto coeficiente de variación no refleja necesariamente una falta de reproducibilidad del proceso, sino la sensibilidad del parámetro estimado frente a perturbaciones menores inevitables en la operación. Desde el punto de vista del diseño experimental, esta dispersión cuantifica el ruido experimental del sistema en el punto central. Para el análisis estadístico posterior se adoptó metodológicamente un único valor de D_e optimizado en forma conjunta sobre las tres réplicas ($D_e = 7,385 \times 10^{-10}$ m²/s), criterio más riguroso para un diseño factorial con réplicas centrales, ya que estima el parámetro minimizando el error global en lugar de depender de una única curva experimental.

El análisis de los valores de D_e proporciona una validación matemática de los fenómenos físicos discutidos anteriormente. Se observa una caída de casi un orden de magnitud en la difusividad efectiva al aumentar la presión: a 300 bar los valores se encuentran en el rango de 10^{-9} m²/s, típico para matrices vegetales con buena accesibilidad porosa, mientras que a 400 bar descienden al rango de 10^{-10} m²/s. Dado que la difusividad efectiva en un medio poroso depende directamente de la porosidad accesible, esta disminución confirma cuantitativamente que la matriz sufrió una compactación mecánica severa a altas presiones, cerrando los canales de difusión y aumentando la resistencia interna a la transferencia de masa, anulando así la ventaja termodinámica que ofrece la mayor densidad del solvente a alta presión.

Análisis de Varianza (ANOVA)

La Tabla 5.6 resume los resultados del ANOVA para la difusividad efectiva como variable de respuesta. Se consideraron significativos aquellos factores con valor-p menor a 0,05 (nivel de confianza del 95%).

Tabla 5.6: Análisis de Varianza (ANOVA) para la Difusividad Efectiva (D_e).

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Valor-F	Valor-p
Modelo	$7,40 \times 10^{-18}$	3	$2,47 \times 10^{-18}$	8,70	0,054
A: Presión	$4,89 \times 10^{-18}$	1	$4,89 \times 10^{-18}$	17,27	0,025
B: Temperatura	$1,19 \times 10^{-18}$	1	$1,19 \times 10^{-18}$	4,20	0,133
AB: Interacción	$1,32 \times 10^{-18}$	1	$1,32 \times 10^{-18}$	4,66	0,120
Error (Residuos)	$8,50 \times 10^{-19}$	3	$2,83 \times 10^{-19}$		
Total	$8,25 \times 10^{-18}$	6			

Nota: GL = Grados de Libertad. Valor-p en negrita indica significancia estadística ($p < 0,05$). Análisis realizado con un nivel de confianza del 95%.

La presión (Factor A) es la única variable con efecto estadísticamente significativo sobre D_e ($p = 0,025$), confirmando cuantitativamente la compactación de la matriz descrita anteriormente. La temperatura (Factor B) y la interacción AB presentaron valores-p de 0,133 y 0,120 respectivamente, por encima del umbral de significancia, indicando que su influencia no es determinante en el rango estudiado. Este comportamiento es consistente con la hipótesis de operación cercana a la presión de cruce, donde los efectos opuestos de la temperatura sobre la densidad del solvente y la presión de vapor del soluto se contrarrestan mutuamente.

Cabe señalar que el modelo en su conjunto presenta un valor-p de 0,054, marginalmente sobre el umbral del 5%. Esto no invalida las conclusiones, sino que refleja la limitación estadística inherente al diseño: con solo 3 grados de libertad en el error, el test F tiene bajo poder para detectar efectos moderados. En este contexto, la significancia individual de la presión ($p = 0,025$) constituye el resultado más robusto del análisis.

Como verificación de robustez metodológica, se evaluó adicionalmente el efecto de utilizar el valor conjunto $D_e = 7,385 \times 10^{-10}$ m²/s para los tres puntos centrales en lugar de los valores individuales. Los coeficientes β_T , β_P y β_{PT} resultaron invariantes entre ambos enfoques, variando únicamente β_0 en un 7,2%. Esta invariancia es una consecuencia directa de la ortogonalidad del diseño factorial: los puntos centrales no contribuyen a la estimación de los efectos principales ni de la interacción, sino únicamente al valor medio del sistema y al error puro. Por tanto, las conclusiones sobre significancia estadística son robustas e independientes del criterio de estimación del parámetro.

El comportamiento del sistema se describe mediante el siguiente modelo polinomial de primer orden con interacción, en términos de variables codificadas:

$$D_e = \beta_0 + \beta_P \cdot P + \beta_T \cdot T + \beta_{PT} \cdot P \cdot T \quad (5.2)$$

La Tabla 5.7 resume los coeficientes estimados junto con su significancia estadística individual.

Tabla 5.7: Coeficientes del modelo de regresión para D_e y su significancia estadística (variables codificadas).

Coeficiente	Valor (m ² /s)	Estadístico t	Valor-p	Significancia
β_0	$1,218 \times 10^{-9}$	6,05	0,010	Sí
β_P (Presión)	$-1,106 \times 10^{-9}$	-4,15	0,025	Sí
β_T (Temperatura)	$5,46 \times 10^{-10}$	2,05	0,133	No
β_{PT} (Interacción)	$-5,74 \times 10^{-10}$	-2,16	0,120	No

Al sustituir los coeficientes, el modelo empírico final para la difusividad efectiva resulta:

$$D_e = (1,218 - 1,106 \cdot P + 0,546 \cdot T - 0,574 \cdot P \cdot T) \times 10^{-9} \quad \text{m}^2/\text{s} \quad (5.3)$$

donde P y T son los valores codificados de presión y temperatura (entre -1 y $+1$).

La calidad del ajuste global fue evaluada mediante el coeficiente de determinación. El análisis de regresión arrojó $R^2 = 0,897$, indicando que el modelo explica el 89,7% de la variabilidad observada en D_e . El coeficiente ajustado $R^2_{\text{adj}} = 0,794$ confirma que este nivel de ajuste se mantiene al penalizar por los grados de libertad del diseño.

Es notable que $\beta_P = -1,106 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ presenta signo negativo, lo que constituye la evidencia estadística de la compactación mecánica de la matriz. En un sistema sin deformación estructural, este coeficiente debería ser positivo, dado que el aumento de presión incrementa la densidad del solvente y favorece la solvatación. La inversión de signo confirma que el cierre de poros por compactación predomina sobre el efecto termodinámico, reduciendo la difusividad en casi un orden de magnitud al pasar de 300 a 400 bar. Este resultado, junto con la no significancia de la temperatura, es consistente con un sistema que opera en condiciones de presión de cruce, donde la sensibilidad al efecto mecánico supera cualquier ventaja cinética que pueda aportar el incremento térmico.

5.6 Selección de condiciones operacionales y perspectiva industrial

A partir de la integración de los resultados cinéticos, el modelado fenomenológico y el análisis estadístico, es posible establecer una recomendación técnica para la operación del proceso a mayor escala. Si bien teóricamente un aumento en la presión favorece la capacidad solvatante del CO_2 (incrementando la solubilidad de equilibrio), en este estudio se demostró que, para la semilla de ciruela, el efecto mecánico sobre la matriz sólida es predominante. El análisis estadístico confirmó que la presión ejerce un efecto negativo significativo ($p < 0,05$) sobre la difusividad efectiva, debido a la compactación del lecho y la obstrucción de los canales porosos a presiones elevadas (400 bar).

Por lo tanto, basándose en los datos obtenidos en este diseño experimental, se recomienda seleccionar las condiciones de 300 bar y 40 °C como el punto de operación preferente. Esta selección se sustenta principalmente en la eficiencia de transporte, ya que al operar a la menor presión estudiada se minimiza la compactación de la matriz, maximizando la difusividad efectiva ($D_e \approx 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) y facilitando la extracción desde el interior de la partícula. Desde una perspectiva energética y de escalamiento, dado que la temperatura no mostró ser una variable estadísticamente significativa en el rango evaluado, operar a 40 °C reduce los requerimientos térmicos, mientras que mantener la presión en 300 bar sugiere una potencial ventaja económica al proyectar menores costos operacionales (OPEX) y de capital (CAPEX) frente a sistemas de 400 bar. Adicionalmente, el uso de condiciones operacionales más suaves teóricamente contribuiría a proteger la calidad del

extracto, minimizando el riesgo de degradación térmica de compuestos y la posible oxidación de ácidos grasos insaturados de interés, como el ácido oleico. Es importante recalcar que, si bien se observaron rendimientos comparables en puntos intermedios (350 bar), el incremento marginal en la masa extraída no parece justificar a priori el aumento en la complejidad operacional que implica elevar la presión.

Esta recomendación es válida dentro del dominio experimental estudiado. Para un escalamiento industrial definitivo, se sugiere complementar estos hallazgos con una mayor experimentación en la zona estudiada, incorporando duplicados o triplicados para verificar con mayor robustez los efectos de la presión y la temperatura, considerando incluso el efecto del tamaño de partícula. Adicionalmente, se requiere realizar estudios económicos de optimización y pruebas en planta piloto que consideren el reciclaje de solvente. Sin embargo, este trabajo sienta las bases para el desarrollo de un prototipo de extracción de compuestos bioactivos, cumpliendo con el objetivo de valorizar un residuo agroindustrial mediante una tecnología limpia y eficiente.

Capítulo 6

Conclusiones y Recomendaciones

6.1 Conclusiones

La semilla de la ciruela actualmente es un residuo agroindustrial el cual es desperdiciado, por esto a lo largo de este escrito se buscó darle valor a este residuo a través de procesos de extracción. Tras confirmar su contenido lipídico vía Soxhlet, la extracción supercrítica (CO_2) permitió recuperar un aceite limpio con un rendimiento promedio del 18,84 %. El análisis GC-MS reveló un perfil de ácidos grasos similar al aceite de oliva (rico en ácido oleico, linoleico y palmítico), cuya composición se mantuvo homogénea a lo largo de la cinética de extracción. Estos resultados validan el alto interés industrial de la semilla para aplicaciones alimentarias, cosméticas y farmacéuticas, otorgando valor agregado a un desecho agroindustrial.

Respecto a la calidad del producto, la caracterización mediante cromatografía de gases (GC-MS) reveló que el perfil de ácidos grasos es consistente tanto en la extracción convencional como en la supercrítica. El aceite obtenido es del tipo “alto-oleico”, compuesto mayoritariamente por ácido oleico (C18:1, 66-70 %) y ácido linoleico (C18:2, 15-20 %). Esta composición es nutricional y funcionalmente comparable a aceites vegetales de alto valor comercial, como el de oliva o almendra, validando la calidad del producto final.

Uno de los hallazgos más relevantes desde la perspectiva ingenieril fue el efecto de la presión sobre la matriz. Contrario a la predicción termodinámica teórica donde mayor presión implica mayor solubilidad, se observó que operar a presiones elevadas (400 bar) resultó contraproducente. El análisis del comportamiento del lecho bajo las condiciones experimentales de este estudio evidenció que la fragilidad mecánica de la semilla molida provocó su compactación. Esto indica que la forma de cargar y empacar el sustrato influye críticamente en el patrón de flujo del fluido supercrítico, provocando desviaciones respecto al supuesto ideal de flujo pistón y la formación de canalizaciones, lo que finalmente aumenta la resistencia a la transferencia de masa. Por consiguiente, se concluye que la mejor condición de extracción para este sistema es operando a una presión de $P = 300$

bar y una temperatura de $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Bajo estos parámetros se evita la compactación extrema y se maximiza la eficiencia del transporte de masa interno, alcanzando una difusividad efectiva de $D_e = 9,63 \times 10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$. Esta selección prioriza además la eficiencia energética y económica, dado que el incremento marginal en el rendimiento observado al elevar la presión no justifica los mayores costos operativos asociados a una compresión adicional de 50 bar, según los datos recabados en esta investigación.

Finalmente, se ajustó satisfactoriamente el modelo fenomenológico de *Shrinking Core* a los datos experimentales, obteniendo $R^2 > 0,95$ para seis de las siete condiciones. El análisis del triplicado en el punto central (350 bar, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$) reveló una dispersión significativa en D_e ($\text{CV} = 58\%$), atribuida a la sensibilidad del parámetro estimado por optimización numérica frente a perturbaciones operacionales menores. Para obtener un estimador más robusto, se realizó un ajuste conjunto sobre las tres réplicas, obteniendo $D_e = 7,385 \times 10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$. La drástica caída de D_e al aumentar la presión confirmó matemáticamente la compactación del lecho, proporcionando además el parámetro de transporte necesario para el escalamiento industrial del proceso.

6.2 Recomendaciones

A partir de los desafíos experimentales y los hallazgos obtenidos, se proponen diversas líneas de acción para optimizar el proceso de valorización de la semilla de ciruela.

Como primera medida, y desde el punto de vista operativo y de diseño del lecho, se aconseja para futuros ensayos maximizar la carga de materia prima para aumentar la relación longitud/diámetro (L/D) efectiva. Esto favorecería un mayor tiempo de residencia del solvente y minimizaría los efectos de borde. En esta línea, es necesario optimizar el sistema de confinamiento del material, sustituyendo el uso de mallas flexibles por canastillos rígidos que aseguren una distribución uniforme del flujo. Adicionalmente, se recomienda incorporar una etapa de extracción estática previa a la dinámica, con el fin de saturar los poros de la matriz y eliminar el tiempo de retardo en la transferencia de masa inicial.

En segunda instancia, se sugiere incrementar la robustez estadística del estudio mediante la realización de un mayor número de réplicas en los puntos de operación, permitiendo confirmar que los efectos observados, especialmente la influencia negativa de la presión, sean estadísticamente significativos. Asimismo, dado el fenómeno de compactación y generación de finos detectado a altas presiones, se recomienda evaluar nuevas estrategias de pre-tratamiento físico, tales como la pelletización del material o el uso de un tamaño de partícula mayor. Estas modificaciones buscarían aumentar la resistencia mecánica del lecho, evitando la oclusión del CO_2 y la obstrucción del flujo.

En cuanto a la caracterización de la matriz y el producto, se sugiere complementar la medición de humedad con la determinación de la actividad de agua (a_w), ya que el agua interna podría

competir con el soluto o actuar como barrera difusiva. También resulta importante cuantificar instrumentalmente el contenido de amigdalina en el aceite para certificar su inocuidad alimentaria. Finalmente, para perfeccionar la simulación del proceso, se recomienda evaluar la incorporación del término de dispersión axial en el modelo matemático o probar modelos cinéticos alternativos que se ajusten mejor a las desviaciones observadas en lechos compactados.

Referencias

- Azmir, J., Zaidul, I. S. M., Rahman, M. M., Islam, A., Mohamed, A., Sahena, F., Jahurul, M. H. A., Ghafoor, K., Norulaini, N. A. N., and Omar, A. K. M. (2013). Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. *Journal of Food Engineering*, 117(4):506–516.
- Bansal Trading (2024). ¿qué es el ácido linoleico? todo lo que necesitas saber. Accedido: 2 de septiembre de 2025.
- Clemente, I., Villanueva-Bermejo, D., Hernández, D. M., Vázquez, L., Fornari, T., and Martin, D. (2023). Effect of moisture and oil content in the supercritical CO₂ defatting of *Hermetia illucens* larvae. *Foods*, 12(3):490.
- Cucina, M. (2023). Integrating anaerobic digestion and composting to boost energy and material recovery from organic wastes in the circular economy framework in europe: A review. *Bioresource Technology Reports*, 24:101642.
- del Valle, J. M. and de La Fuente, J. C. (2006). Supercritical CO₂ extraction of oilseeds: Review of kinetic and equilibrium models. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 46(2):131–160.
- Friedrich, D., Stadler, H., and Wozny, G., editors (2023). *PSE 2023 - 34th European Symposium on Computer-Aided Process Engineering*, Amsterdam. Elsevier.
- Golden Agri-Resources (2024). Ácido oleico 101: No juzgues a una grasa por su apariencia culinaria. Accedido: 2 de septiembre de 2025.
- Guerrero-Esperanza, M., Wrobel, K., Wrobel, K., and Ordaz-Ortiz, J. J. (2023). Determination of fatty acids in vegetable oils by gc-ms, using multiple-ion quantification (miq). *Journal of Food Composition and Analysis*, 115:104963.
- Guerrero Oliva, V. (2010). El carozo como materia prima para desarrollar materiales de diseño. Accedido: 2 de septiembre de 2025.

- Jaszczak-Wilke, E., Polkowska, , Koprowski, M., Owsianik, K., Mitchell, A. E., and Bałczewski, P. (2021). Amigdalina: toxicidad, actividad anticancerígena y procedimientos analíticos para su determinación en semillas de plantas. *Molecules*, 26(8):2253.
- Jayasankar, S., Dowling, C., and Selvaraj, D. (2016). *Plums and Related Fruits*, pages 401–405. Elsevier.
- Kazanović, R., Maksimović, S., Stanković, M., Ibišević, M., Tadić, V., and Nešić, I. (2024). Comparative characteristics of plum seed oil obtained by supercritical and soxhlet extraction. *Acta Facultatis Medicae Naissensis*, 41(3):429–438.
- Kostić, M. D., Veličković, A. V., Joković, N. M., Stamenković, O. S., and Veljković, V. B. (2016). Optimization and kinetic modeling of esterification of the oil obtained from waste plum stones as a pretreatment step in biodiesel production. *Waste Management*, 48:619–629.
- Ministerio del Medio Ambiente (2022). Sexto reporte del estado del medio ambiente: Capítulo residuos. <https://infogram.com/c-5-residuos-1h1749vgd797q6z?live/>. Disponible en formato PDF. Consultado el 22 de mayo de 2025.
- Oficina de Estudios y Políticas Agrarias (2025). Superficie plantada nacional por especie y región. <https://www.odepa.gob.cl/estadisticas-del-sector/estadisticas-productivas>. Archivo Excel obtenido desde el sitio web de ODEPA. Consultado el 15 de junio de 2025.
- Peroni Pompe (2024). Extracción de fluidos supercríticos con CO₂. Accedido: 15 de septiembre de 2025.
- Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (2021). Las emisiones de metano están acelerando el cambio climático. ¿cómo podemos reducirlas? <https://www.unep.org/es/noticias-y-reportajes/reportajes/las-emisiones-de-metano-estan-acelerando-el-cambio-climatico-como>. Consultado el 22 de mayo de 2025.
- Raj, A. S., Rahul, R., and Karthik, P. (2024). Nanoorganogels for encapsulating food bioactive compounds. *Food and Bioprocess Technology*, 17(5):831–852.
- Rodríguez-Blázquez, S., Pedrera-Cajas, L., Gómez-Mejía, E., Vicente-Zurdo, D., Rosales-Conrado, N., León-González, M. E., Rodríguez-Bencomo, J. J., and Miranda, R. (2024). The potential of plum seed residue: Unraveling the effect of processing on phytochemical composition and bioactive properties. *International Journal of Molecular Sciences*, 25(2):1236.

- Saini, R. K., Khan, M. I., Kumar, V., Shang, X., Lee, J.-H., and Ko, E.-Y. (2025). Bioactive compounds of agro-industrial by-products: Current trends, recovery, and possible utilization. *Antioxidants*, 14(6):650.
- Savic, I., Savic Gajic, I., and Gajic, D. (2020). Physico-chemical properties and oxidative stability of fixed oil from plum seeds (*prunus domestica* linn.). *Biomolecules*, 10(2):294.
- Savic, I. M. and Savic Gajic, I. M. (2021). Optimization study on extraction of antioxidants from plum seeds (*prunus domestica* l.). *Optimization and Engineering*, 22:141–158.
- Sigma-Aldrich (2024). Derivatization of fatty acids to fames: Chemical analysis for food and beverage.
- Tsong, S., Mozafari, M., Hajikhani, M., Hojjati, S. M., and Hatami, T. (2023). Grape pomace valorization: Extraction of bioactive compounds, applications, and future opportunities. *Molecules*, 28(18):5163.
- Tzia, C. and Liadakis, G. (2003). Extraction optimization in food engineering.
- Vivanco, E. (2023). Disposición final de residuos sólidos: rellenos sanitarios, vertederos y basurales. Asesoría Técnica Parlamentaria, Biblioteca del Congreso Nacional de Chile. Disponible en: https://www.bcn.cl/asesoriasparlamentarias/detalle_documento.html?id=81354/, consultado el 22 de mayo de 2025.
- Vivero Chillán (2025). Ciruelo d’agen. Accedido: 8 de diciembre de 2025.
- Vladić, J., Gavarić, A., Jokić, S., Pavlović, N., Moslavac, T., Popović, L., Matias, A., Agostinho, A., Banožić, M., and Vidović, S. (2020). Alternative to conventional edible oil sources: Cold pressing and supercritical co2 extraction of plum (*prunus domestica* l.) kernel seed. *Acta Chimica Slovenica*, 67:778–784.
- Wakao, N., Kaguei, S., and Funazkri, T. (1979). Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid heat transfer coefficients in packed beds: Correlation of nusselt numbers. *Chemical Engineering Science*, 34(3):325–336.
- Williams, J. R. and Clifford, A. A., editors (2000). *Supercritical Fluid Methods and Protocols*, volume 13 of *Methods in Biotechnology*. Humana Press, Totowa, NJ.

Apéndice A

Representación gráfica del perfil térmico del GC-MS

En este apéndice se presenta el diagrama de las rampas de temperatura programadas en el horno del cromatógrafo de gases Trace 1300 para la separación de los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMES).

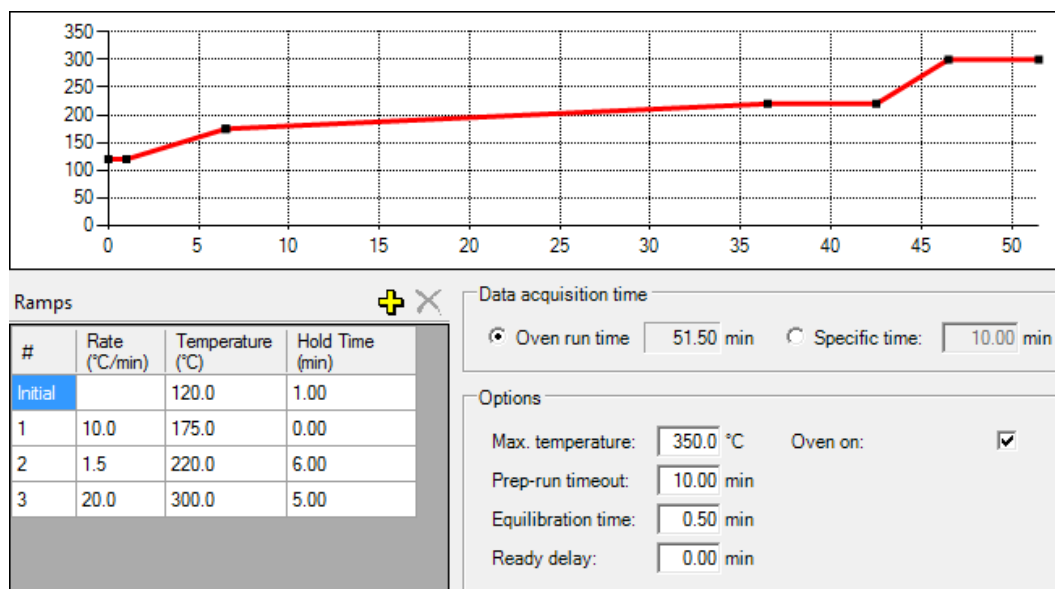


Figura A.1: Perfil de temperatura programado para el análisis de FAMES por GC-MS.

Apéndice B

Balance de Materia Global

Para verificar la consistencia de los datos experimentales, se realizó un seguimiento detallado de la masa en cada etapa del proceso. A continuación se presentan los balances para la extracción supercrítica, el análisis del residuo y el cierre global de materia.

En primera instancia, se cuantificaron las corrientes de entrada y salida del equipo de extracción con CO₂. La diferencia de masa observada ($m_{pérdidas}$) se atribuye inicialmente a la humedad extraída por el fluido y a mermas operativas. En la Tabla B.1, se presenta el resumen del balance para cada extracción supercrítica.

Tabla B.1: Balance de materia de la etapa de extracción con CO₂ supercrítico.

Exp.	Peso Cargado	Peso Final	Aceite CO₂	Pérdidas SFE
	(g)	(Residuo, g)	(g)	(g)
1	8,4965	6,5920	1,3599	0,5445
2	8,6283	6,2053	1,5093	0,9137
3	8,5928	6,2788	1,4778	0,8362
4	8,5758	6,4260	1,6415	0,5084
5	8,5437	5,9119	1,5593	1,0659
6	8,5672	5,5459	1,7292	1,2922
7	8,5606	6,1526	1,5767	0,8313

*Calculado como: Peso Cargado - Peso Final - Aceite CO₂.

Posteriormente, se tomó una sub-muestra del residuo (Peso Final) para determinar cuánto aceite quedó atrapado en la matriz. Se midió la humedad de cada muestra antes del análisis para corregir los cálculos a base seca. Esto se hizo a través de Soxhlet y los resultados se muestran en la Tabla B.2

Tabla B.2: Datos experimentales de la extracción Soxhlet sobre el residuo.

Exp.	Muestra	Humedad	Muestra Seca	Aceite Recup.	Rendimiento
	(g)	(%)	(g)	(g)	(% b.s.)
1	3,0429	7,32	2,8202	0,4600	16,31
2	3,0152	8,37	2,7630	1,1475	41,53
3	3,0452	7,94	2,8034	0,6921	24,69
4	3,0536	7,15	2,8352	0,7219	25,46
5	3,0033	6,30	2,8141	0,7833	27,83
6	3,0998	7,41	2,8702	0,6403	22,31
7	3,0377	7,19	2,8192	0,6830	24,23

Finalmente, se integraron ambos análisis para evaluar el cierre del balance. Para ello, se calculó el Aceite Soxhlet Total extrapolando el rendimiento de la Tabla B.2 a la masa total del residuo de la tabla B.1. El balance final se presenta en la Tabla B.3

La columna final (“Balance Total”) aplica la relación:

$$\text{Balance} = \text{Peso Cargado} - \text{Peso Final} - \text{Aceite CO}_2 - \text{Aceite Soxhlet (Total Extrap.)}$$

Tabla B.3: Balance de cierre final integrado.

Exp.	Peso Cargado	Peso Final	Aceite SFE	Aceite Soxhlet	Balance
	(g)	(g)	(g)	(Total Extrap., g)	(g)
1	8,4965	6,5920	1,3599	1,0752	-0,5306
2	8,6283	6,2053	1,5093	2,5770	-1,6633
3	8,5928	6,2788	1,4778	1,5502	-0,7140
4	8,5758	6,4260	1,6415	1,6361	-1,1278
5	8,5437	5,9119	1,5593	1,6453	-0,5728
6	8,5672	5,5459	1,7292	1,2373	+0,0548
7	8,5606	6,1526	1,5767	1,4908	-0,6595

Los resultados del cierre de balance muestran dos comportamientos diferenciados que se explican a continuación:

En la Extracción 6, el balance arroja un valor positivo cercano a cero (+0,0548 g). Esto indica un cierre de masa “correcto” o ideal, donde la masa cargada coincide plenamente con la suma de las fracciones recuperadas más las pérdidas naturales por humedad y manipulación. Este comportamiento valida la precisión del método experimental cuando la muestra es representativa

del promedio.

La mayoría de las corridas, destacando la Extracción 2 con una desviación de -1,66 g, presentan un balance negativo. Físicamente, esto implica que la suma del aceite extraído y el residual es mayor que la masa teórica disponible en la carga. Esta “ganancia” aparente no es un error, sino una evidencia de dos fenómenos:

La semilla de ciruela es un material biológico natural. Es altamente probable que las alícuotas usadas en estas corridas tuvieran un contenido de aceite real muy superior al promedio caracterizado inicialmente (38,4%), subestimando la carga de aceite en el cálculo teórico. El proceso supercrítico somete a la matriz a altas presiones y despresurización rápida, lo que puede romper estructuras celulares profundas. Esto facilita que, en la etapa posterior de Soxhlet, se extraiga aceite que originalmente estaba ocluido e inaccesible durante la caracterización inicial de la semilla cruda.

Apéndice C

Curvas de cinética de extracción detalladas

En este apéndice se presentan las curvas de extracción individuales para cada condición experimental. En cada gráfico se muestran los datos experimentales de rendimiento acumulado (g aceite/kg sustrato) en función del tiempo.

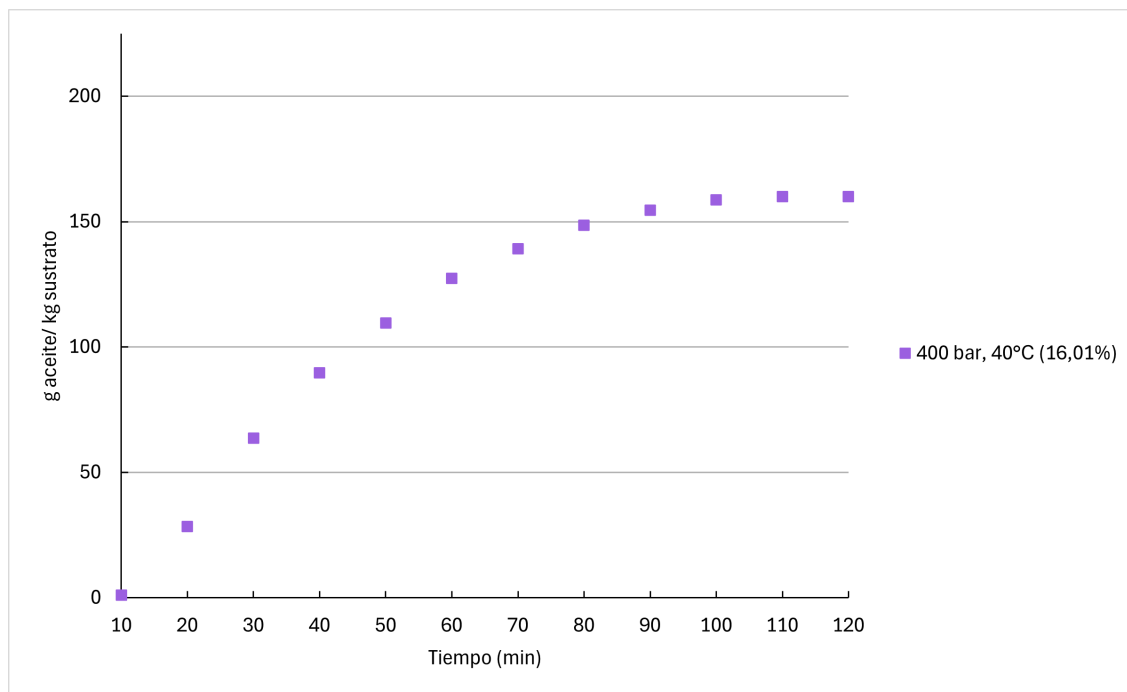


Figura C.1: Extracción 1: 400 bar, 40 °C.

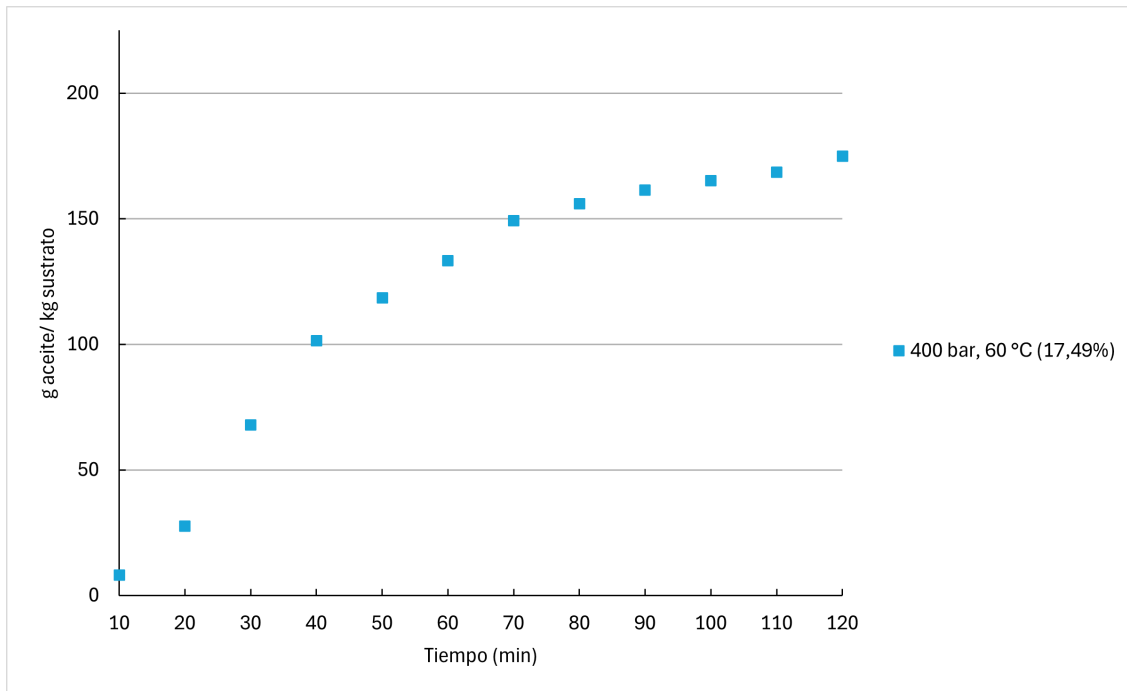


Figura C.2: Extracción 2: 400 bar, 60 °C.

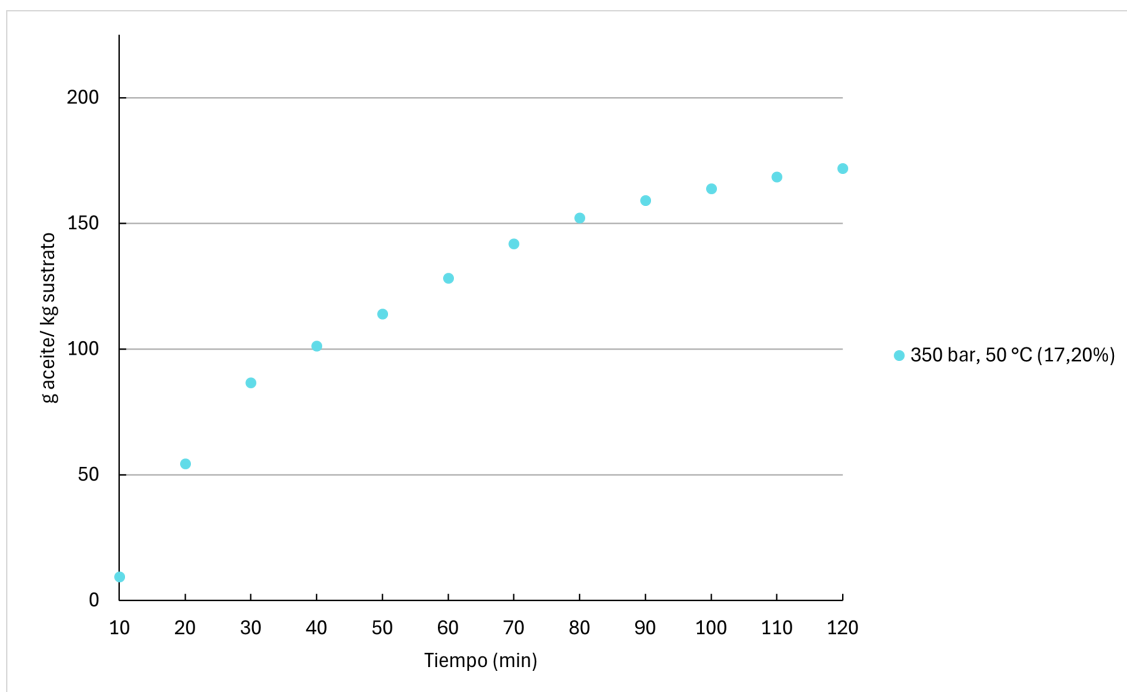


Figura C.3: Extracción 3: 350 bar, 50 °C (Punto Central).

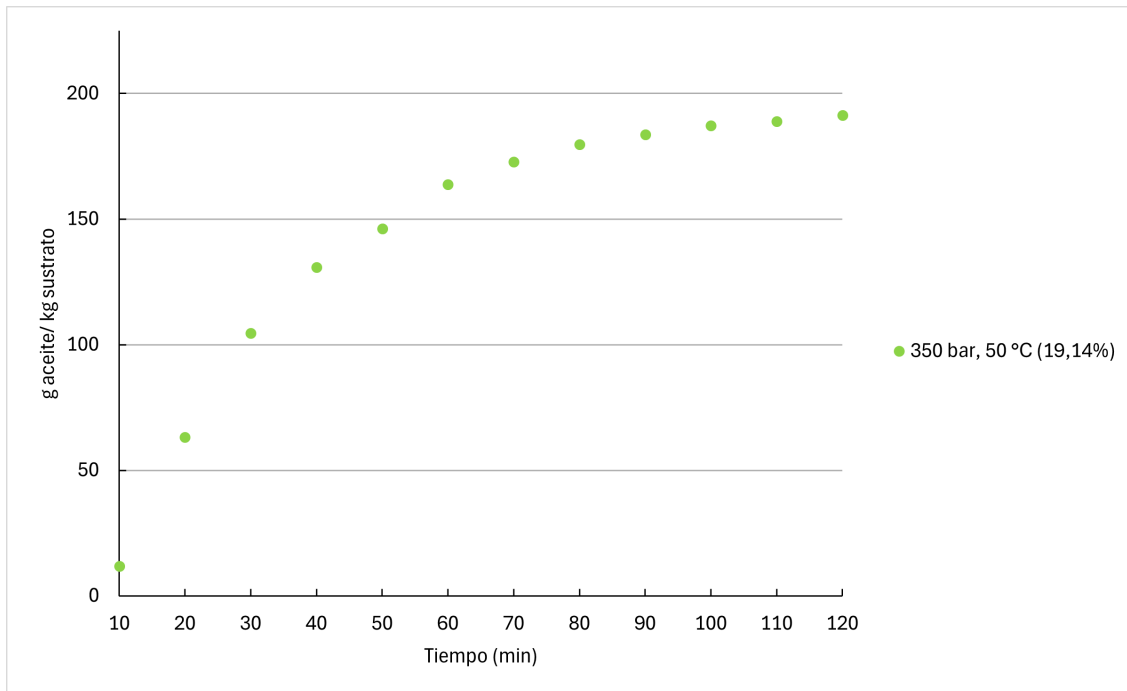


Figura C.4: Extracción 4: 350 bar, 50 °C (Punto Central).

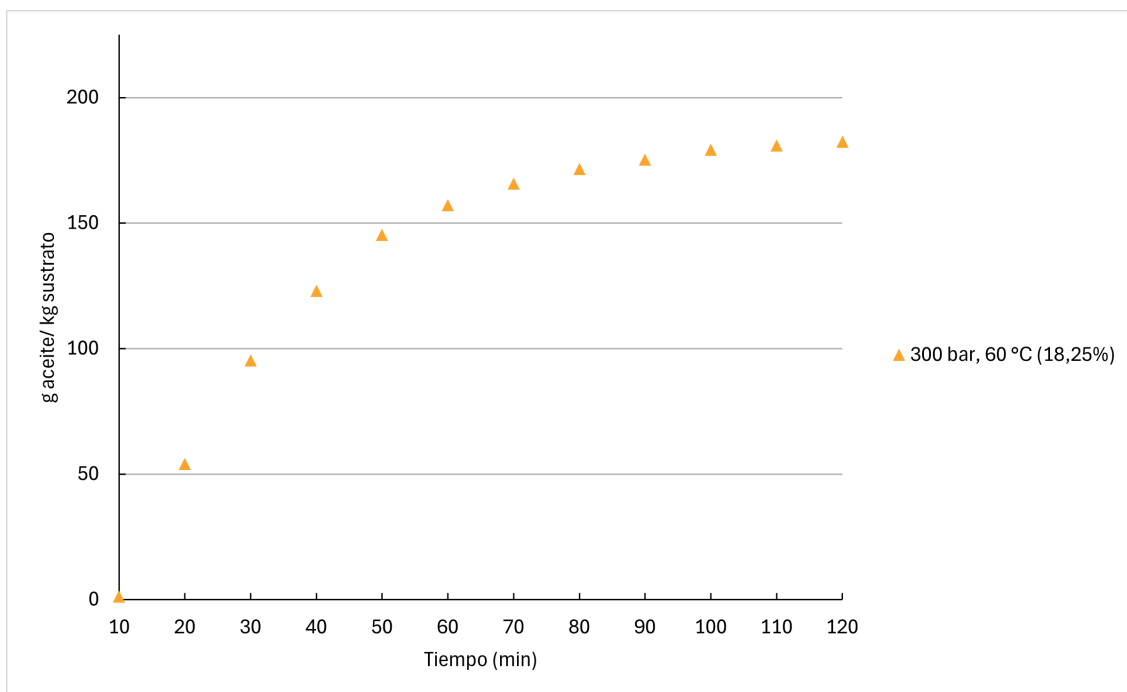


Figura C.5: Extracción 5: 300 bar, 60 °C.

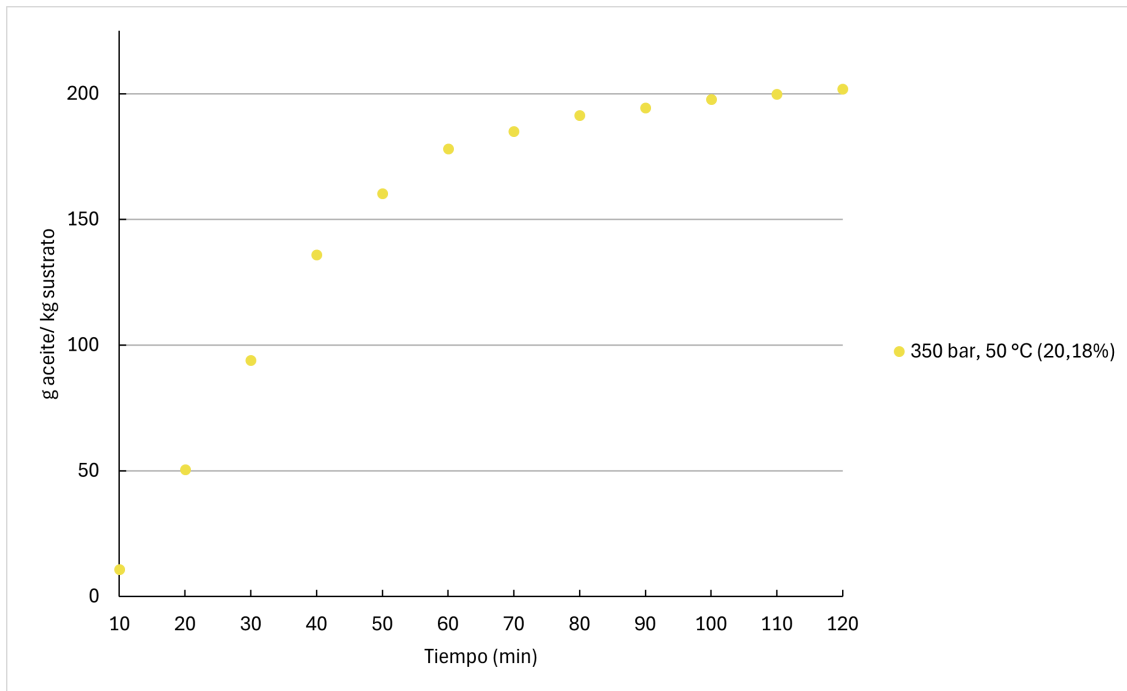


Figura C.6: Extracción 6: 350 bar, 50 °C (Punto Central).

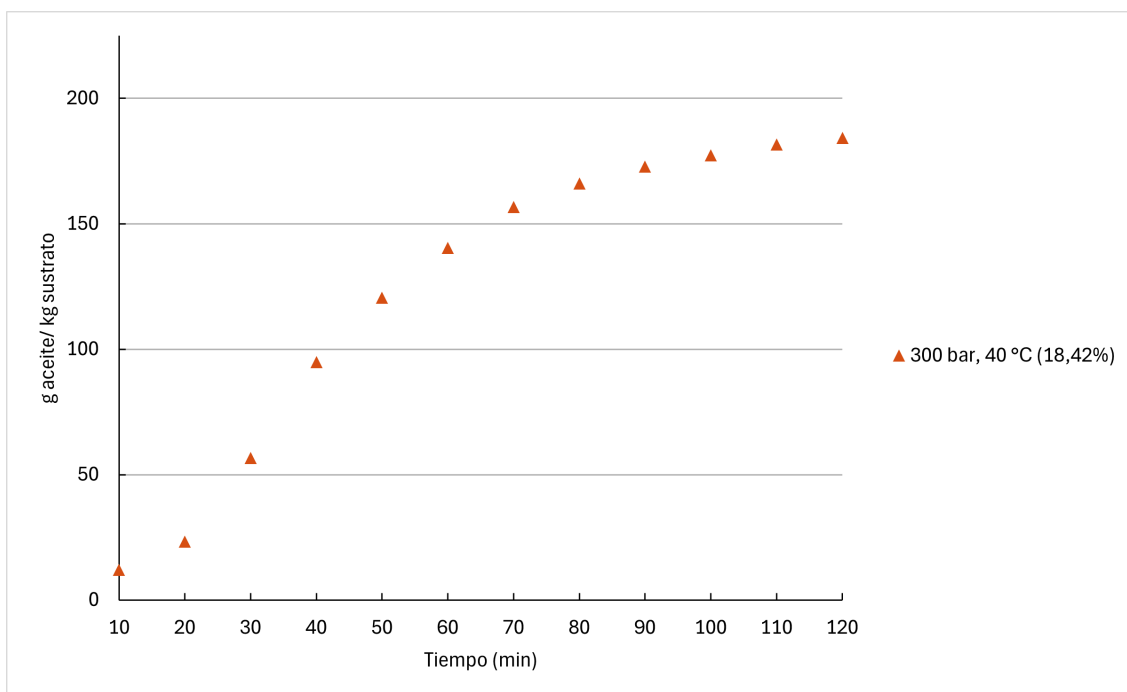


Figura C.7: Extracción 7: 300 bar, 40 °C.

Apéndice D

Resumen de cromatografías de los procesos de extracción

En este apéndice se detallan los perfiles de composición de ácidos grasos obtenidos mediante GC-MS para las distintas condiciones experimentales evaluadas en el diseño factorial. Los valores se expresan como porcentaje de área relativa. Para facilitar la interpretación de la calidad del extracto y demostrar la estabilidad composicional frente a las variaciones temporales, se incluye una columna final con el promedio y su respectiva desviación estándar (DE), calculados exclusivamente sobre las fracciones que presentaron masa detectable.

Tabla D.1: Evolución de la composición de ácidos grasos durante la cinética de la Extracción 1 (400 bar, 40 °C).

Compuesto	Tiempo de extracción (min)									Promedio ± DE
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	
Ac. Palmítico (C16:0)	ND	20,07	32,33	27,15	20,01	5,48	5,43	12,53	6,53	16,19 ± 10,33
Ac. Linoleico (C18:2)	ND	12,61	0,96	0,47	25,82	5,34	10,18	17,08	15,54	11,00 ± 8,65
Ac. Oleico (C18:1)	ND	32,44	43,66	55,27	41,78	78,60	74,33	55,18	64,83	55,76 ± 16,19
Estearato de metilo (C18:0)	ND	ND	15,22	12,90	8,10	3,06	2,94	2,65	3,34	6,03 ± 5,47
Palmitoleato de metilo (C16:1)	ND	9,81	4,39	2,89	1,98	0,65	0,66	ND	ND	2,55 ± 3,31

Nota: ND = No Detectado o no medido por baja cantidad de aceite.

Tabla D.2: Evolución de la composición de ácidos grasos durante la cinética de la Extracción 2 (400 bar, 60 °C).

Compuesto	Tiempo de extracción (min)									Promedio ± DE
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	
Ac. Palmítico (C16:0)	6,40	8,99	11,48	11,65	12,05	16,29	33,51	6,97	ND	13,42 ± 8,71
Ac. Linoleico (C18:2)	14,12	15,73	8,99	9,73	7,13	6,38	29,06	15,67	ND	13,35 ± 7,35
Ac. Oleico (C18:1)	63,54	64,93	63,82	70,00	74,03	66,64	14,75	66,56	ND	60,53 ± 18,83
Estearato de metilo (C18:0)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	16,01	ND	ND	2,00 ± 5,66
Palmitoleato de metilo (C16:1)	ND	0,83	0,93	ND	1,14	2,20	4,58	ND	ND	1,21 ± 1,56

Nota: ND = No Detectado o no medido por baja cantidad de aceite.

Tabla D.3: Evolución de la composición de ácidos grasos durante la cinética de la Extracción 3 (350 bar, 50 °C).

Compuesto	Tiempo de extracción (min)									Promedio ± DE
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	
Ac. Palmítico (C16:0)	14,09	11,82	34,49	6,23	32,40	12,34	4,09	11,77	ND	15,90 ± 11,34
Ac. Linoleico (C18:2)	3,99	20,83	2,22	15,06	34,52	3,62	41,24	2,77	ND	15,53 ± 15,42
Ac. Oleico (C18:1)	71,06	58,10	39,29	69,61	8,69	76,12	29,87	77,90	ND	53,83 ± 25,25
Estearato de metilo (C18:0)	ND	ND	17,96	ND	17,62	6,34	19,88	6,01	ND	8,48 ± 8,70
Palmitoleato de metilo (C16:1)	1,30	ND	3,72	0,61	3,47	3,47	3,72	1,05	ND	2,17 ± 1,57

Nota: ND = No Detectado o no medido por baja cantidad de aceite. Las variaciones atípicas observadas (ej. t = 50 min) se asocian a co-elución instrumental analítica y no a un fenómeno extractivo real.

Tabla D.4: Evolución de la composición de ácidos grasos durante la cinética de la Extracción 4 (350 bar, 50 °C).

Compuesto	Tiempo de extracción (min)									Promedio ± DE
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	
Ac. Palmítico (C16:0)	6,76	19,95	13,34	10,78	15,14	8,78	7,05	11,70	ND	11,69 ± 4,44
Ac. Linoleico (C18:2)	7,01	9,09	15,25	15,92	4,14	17,20	17,56	5,91	ND	11,51 ± 5,53
Ac. Oleico (C18:1)	80,49	59,08	63,83	65,83	73,32	72,06	70,61	75,68	ND	70,11 ± 6,89
Estearato de metilo (C18:0)	ND	7,88	1,53	3,85	5,23	ND	0,37	4,98	ND	2,98 ± 2,94
Otros / Trazas	5,74	4,00	6,05	3,62	2,17	1,96	4,41	1,73	ND	3,71 ± 1,67

Nota: ND = No Detectado o no medido por baja cantidad de aceite.

Tabla D.5: Evolución de la composición de ácidos grasos durante la cinética de la Extracción 5 (300 bar, 60 °C).

Compuesto	Tiempo de extracción (min)									Promedio ± DE
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	
Ac. Palmítico (C16:0)	ND	42,95	11,30	41,42	9,94	32,49	6,48	6,14	5,94	19,58 ± 16,43
Ac. Linoleico (C18:2)	ND	25,15	14,52	24,78	17,40	26,38	16,56	15,02	17,00	19,60 ± 4,95
Ac. Oleico (C18:1)	ND	4,35	67,75	8,11	67,85	20,70	71,24	73,76	70,76	48,06 ± 31,05
Estearato de metilo (C18:0)	ND	4,35	4,38	18,10	3,21	14,92	2,48	2,07	2,72	6,53 ± 6,27
Palmitoleato de metilo (C16:1)	ND	5,04	0,80	5,30	0,78	3,52	0,73	0,74	0,74	2,21 ± 2,06

Nota: ND = No Detectado o no medido por baja cantidad de aceite.

Tabla D.6: Evolución de la composición de ácidos grasos durante la cinética de la Extracción 6 (350 bar, 50 °C).

Compuesto	Tiempo de extracción (min)									Promedio ± DE
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	
Ac. Palmítico (C16:0)	7,82	37,15	11,93	42,94	7,47	7,66	17,11	10,84	ND	17,87 ± 14,14
Ac. Linoleico (C18:2)	18,78	19,72	17,02	21,56	15,08	16,31	4,94	4,00	ND	14,68 ± 6,62
Ac. Oleico (C18:1)	68,75	20,30	64,52	6,68	71,87	72,14	67,73	75,84	ND	55,98 ± 26,69
Estearato de metilo (C18:0)	2,50	16,82	3,92	20,10	2,67	2,44	7,39	5,14	ND	7,62 ± 6,95
Palmitoleato de metilo (C16:1)	0,70	4,68	0,70	5,79	0,61	0,63	1,85	0,94	ND	1,99 ± 2,07

Nota: ND = No Detectado o no medido por baja cantidad de aceite.

Tabla D.7: Evolución de la composición de ácidos grasos durante la cinética de la Extracción 7 (300 bar, 40 °C).

Compuesto	Tiempo de extracción (min)									Promedio ± DE
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	
Ac. Palmítico (C16:0)	ND	ND	35,05	31,46	14,10	33,92	8,52	7,09	6,57	19,53 ± 13,31
Ac. Linoleico (C18:2)	ND	ND	29,10	41,60	14,55	4,37	18,13	17,85	16,52	20,30 ± 11,85
Ac. Oleico (C18:1)	ND	ND	9,91	7,00	63,67	38,57	67,14	69,68	70,81	46,68 ± 28,32
Estearato de metilo (C18:0)	ND	ND	19,93	14,42	5,71	15,56	3,38	2,70	2,55	9,18 ± 7,25
Palmitoleato de metilo (C16:1)	ND	ND	3,77	4,22	1,42	4,71	0,78	0,71	0,85	2,35 ± 1,80

Nota: ND = No Detectado o no medido por baja cantidad de aceite.

Apéndice E

Curvas de cinética experimental y ajuste del modelo

En este anexo se presentan las curvas de extracción individuales para cada condición experimental. En cada gráfico se muestran los datos experimentales (puntos) junto con la curva predicha por el modelo fenomenológico *Shrinking Core* (línea continua), permitiendo visualizar la calidad del ajuste en cada caso.

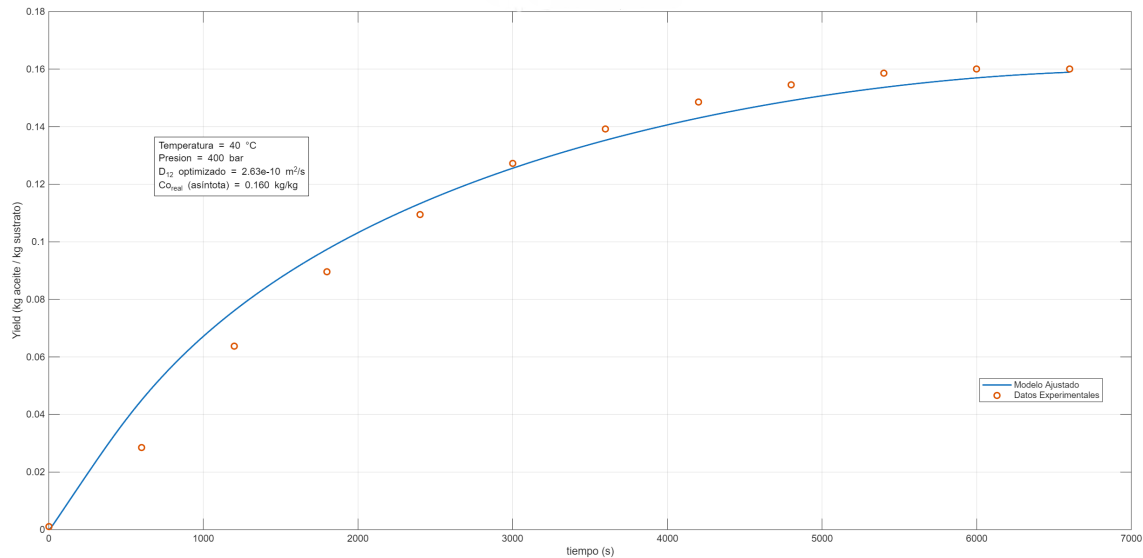


Figura E.1: Extracción 1: 400 bar, 40 °C con ajuste del modelo.

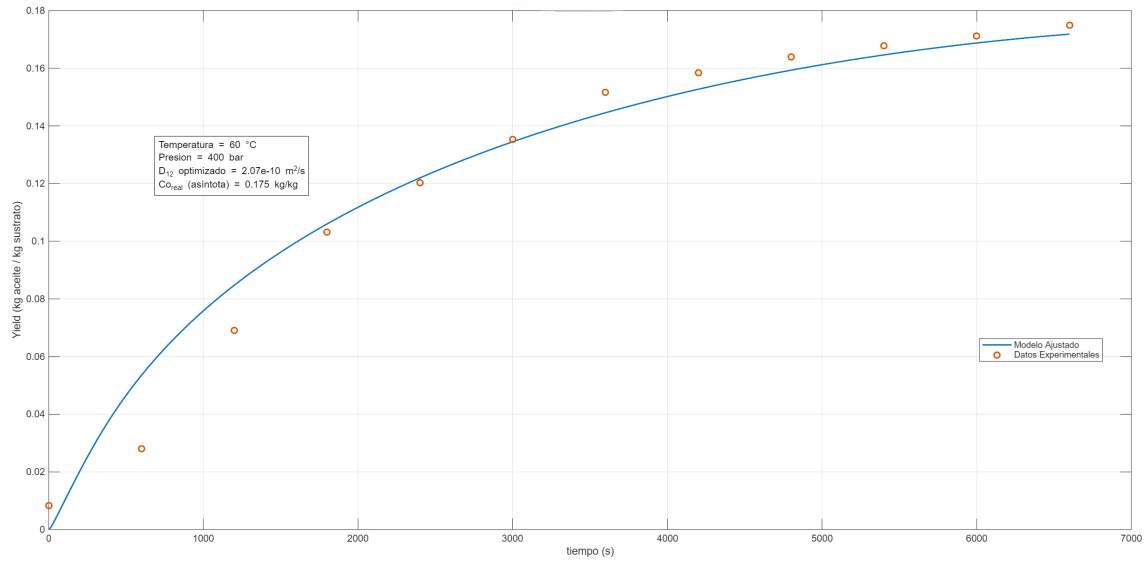


Figura E.2: Extracción 2: 400 bar, 60 °C con ajuste del modelo.

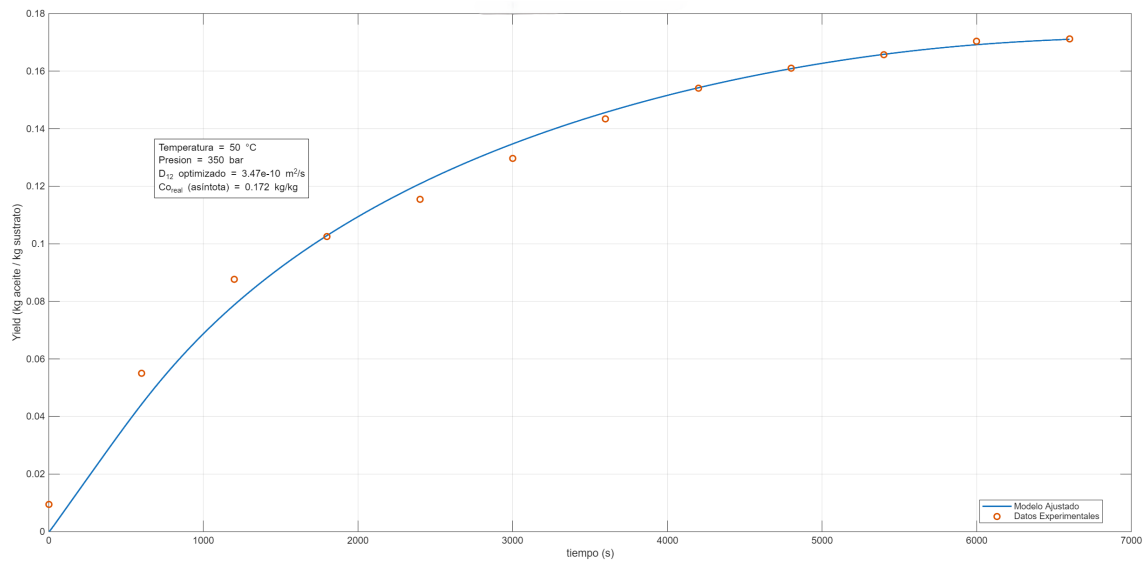


Figura E.3: Extracción 3: 350 bar, 50 °C (Punto Central) con ajuste del modelo.

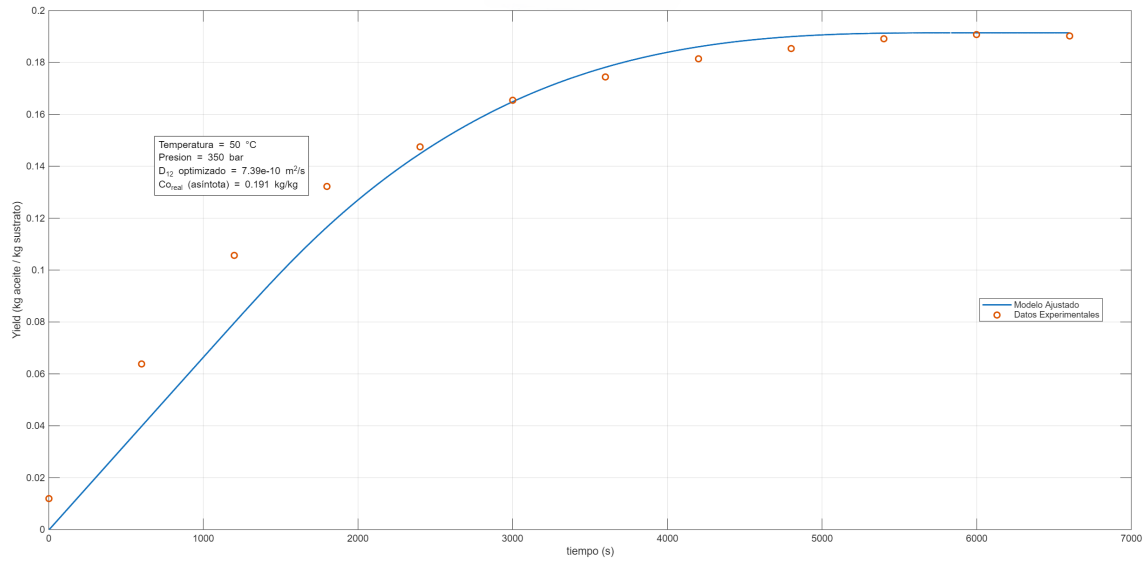


Figura E.4: Extracción 4: 350 bar, 50 °C (Punto Central) con ajuste del modelo.

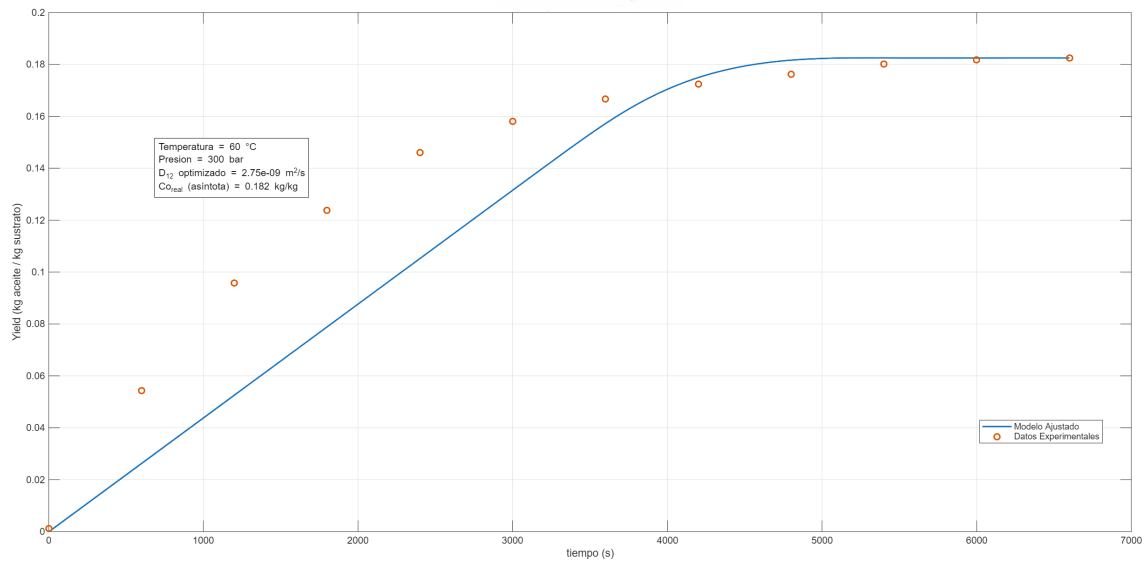


Figura E.5: Extracción 5: 300 bar, 60 °C con ajuste del modelo.

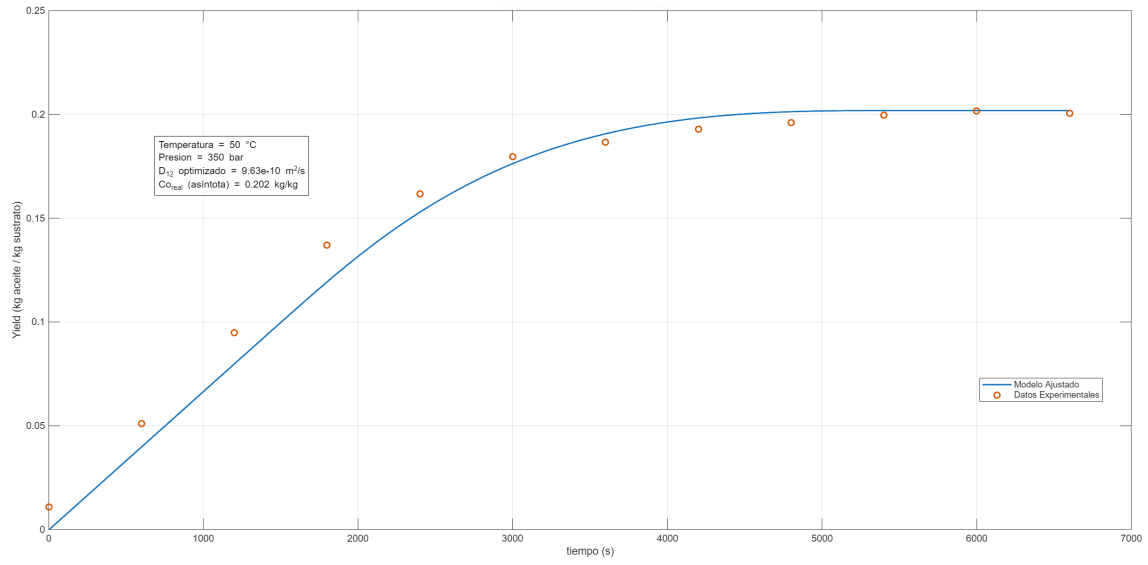


Figura E.6: Extracción 6: 350 bar, 50 °C (Punto Central) con ajuste del modelo.

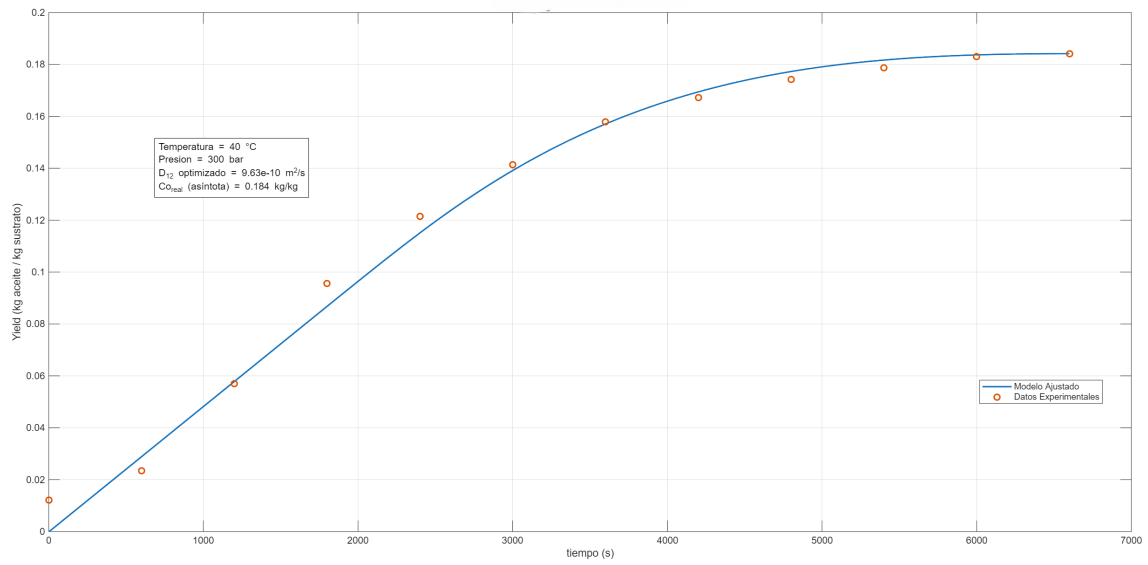


Figura E.7: Extracción 7: 300 bar, 40 °C con ajuste del modelo.