

Tecnologías para la Industria Alimentaria - Extracción por fluidos supercríticos

Tecnologías para la Industria Alimentaria - Extracción por fluidos supercríticos

La integración de tecnología en la industria alimentaria es fundamental para aumentar la competitividad, optimizar procesos, reducir costos y garantizar productos de alta calidad. Por este motivo, desde la Dirección Nacional de Alimentos y Desarrollo Regional hemos elaborado esta ficha, que ofrece un análisis integral sobre el uso, la disponibilidad, las consideraciones regulatorias, la legislación aplicable y las oportunidades que esta tecnología presenta en mercados nacionales e internacionales. Esta herramienta busca proporcionar soluciones innovadoras adaptadas tanto a pequeñas como a grandes empresas.

ÍNDICE

Extracción por fluidos supercríticos	03
Fluidos supercríticos – concepto	06
Proceso de extracción por fluidos supercríticos	08
Acceso a la tecnologia de fluidos supercriticos	11
Bibliografía	12

^{*} Imagen de tapa extraída de https://www.dedietrich.com/es

Extracción por fluidos supercríticos

Los fluidos supercríticos poseen propiedades híbridas entre un líquido y un gas: capacidad para disolver solutos, miscibilidad con gases permanentes, alta difusividad y baja viscosidad, lo cual los convierte en sustancias muy adecuadas para muchos procesos.

Aunque son conocidos desde mediados del siglo XIX, sus primeras aplicaciones industriales datan de la década de 1970. Esta forma de extracción se utiliza a escala comercial desde hace más de dos décadas, aplicada fundamentalmente a la industria de alimentos en productos como el descafeinado de granos de café y hojas de té, o la extracción de sabores amargos (α-ácidos) de lúpulo.

Asimismo esta tecnología se aplica en la extracción a partir de biomasa vegetal, de aceites y grasas, colorantes, EPA / DHA (omega-3), para productos de farmacia y cosméticos, productos a base de cannabis, entre otros.

Otras aplicaciones son la determinación de compuestos mediante cromatografía de fluidos supercríticos, mejora de parámetros de calidad y conservación de productos (desinfección, desinsectación, inactivación enzimática, otros), diseño de partículas (recristalización, micronización de principios activos, encapsulación, otros), impregnación de materiales (eliminación de aceites minerales de piezas industriales y materiales electrónicos, eliminación de sustancias tóxicas en implantes biomédicos), tratamiento de materiales (aplicación de conservantes en maderas, teñido de tejidos, impregnación de polímeros para liberación controlada de sustancias activas) y producción de biodiesel.

Los fluidos supercríticos pueden emplearse en muchos procesos como una alternativa favorable al uso de solventes orgánicos. En el ámbito industrial, son considerados una muy buena alternativa ya que adicionalmente a su seguridad, pueden obtenerse mejores resultados porque tienen la capacidad de disolver o extraer un número mayor de componentes con una mejor calidad y mediante un proceso más eficaz.

Aplicación de la Tecnología de Fluidos Supercríticos en la Industria de Alimentos				
Productos	Sustancias extraídas			
Lácteos	Triglecéridos			
	Colesterol			
	Ácidos Grasos Insaturados			

Derivados de la pesca	Lípidos no polares				
	Colesterol				
	Concentrados de ácidos grasos poliinsaturados				
	Concentrados de EPA y DHA				
	C14, C16, C18, C20, C22				
	Aceite Enriquecido				
	Proteína Concentrada				
	Antioxidantes				
	Fosfolípidos				
	Ácidos grasos				
Vegetales y Frutas	Aceites de semillas				
	Antocianinas				
	Aceites esenciales				
	Terpenos, Oleorresinas				
	Caroteno, Bixina, Licopeno				
2 % 7%	Cafeína				
Café y Té	Teína				
	Despectinación				
Jugos de frutas	Aromas				
	Etanol				
Bebidas alcohólicas	Aromas				
	Sabores				
	Colesterol				
Cárnicos	Lípidos				
	Ácidos grasos volátiles				

La extracción con fluidos supercríticos es una técnica de separación de sustancias disueltas o incluidas dentro de una matriz, que se efectúa por encima del punto crítico del solvente, basada en la capacidad que tienen determinados fluidos en estado supercrítico de modificar su poder de disolución.

La fuerza de extracción de un fluido supercrítico está directamente relacionada con su densidad, lo cual permite variar en un amplio rango el poder disolvente de dichos fluidos, modificando su densidad con pequeños cambios de presión o temperatura; de esta forma se lo puede ajustar para disolver selectivamente ciertas sustancias o separar aquellas ya disueltas en la etapa de purificación.

La aplicación de la tecnología de fluidos supercríticos en la industria de alimentos tiene muchos beneficios. Los extractos obtenidos de esa forma se caracterizan por no contener residuos ni contaminantes, lo cual admite que las sustancias extraídas puedan utilizarse en forma segura en la formulación de productos alimentarios y los posiciona como una excelente alternativa a la utilización de aditivos sintéticos.

Vale decir que, los alimentos que sufren procesos de modificación por extracción de alguno de sus componentes, como la desalcoholización, desgrasado o descafeinado, no reciben cambios en sus otras características.

En cuanto a los tiempos de producción mediante esta tecnología, es importante destacar que demanda menos tiempo de trabajo si se compara con otras técnicas de extracción, como son destilación o aplicación de disolventes orgánicos; ya que necesita un menor número de operaciones, principalmente porque no se dejan residuos en los extractos, evitando una posterior operación de separación y/o purificación.

Permite producir sin dañar el medio ambiente, ya que en general los solventes utilizados no son contaminantes. La industria química requiere disolventes "verdes" para su desarrollo sostenible, los problemas de residuos en los productos finales, los riesgos para el personal de planta y de laboratorios de los compuestos orgánicos volátiles y su descarga a la atmósfera son problemas que preocupan a la sociedad y son cuidadosamente controlados por los gobiernos y los organismos internacionales.

Existen dos disolventes verdes de gran potencial, el dióxido de carbono (CO2) y el agua supercrítica que cumplen un rol creciente en sus aplicaciones y su uso industrial. Ambos, bajo condiciones cuasi-críticas exhiben propiedades solventes atractivas, no son tóxicos ni inflamables y tienen bajo costo. El agua supercrítica se puede utilizar para la destrucción de sustancias tóxicas y como solvente en la transformación de biomasa en combustibles o productos químicos básicos.

El CO2 es el fluido supercrítico más utilizado no solo por su baja toxicidad y por su alta disponibilidad, sino también debido a su baja temperatura crítica.

La extracción con CO2 supercrítico implica un proceso respetuoso con el medio ambiente, ya que sustituye a los disolventes orgánicos, no contamina los extractos y respeta su pureza. Es de bajo costo, es un proceso de baja energía y reutilizable; se recupera de los residuos de las industrias.

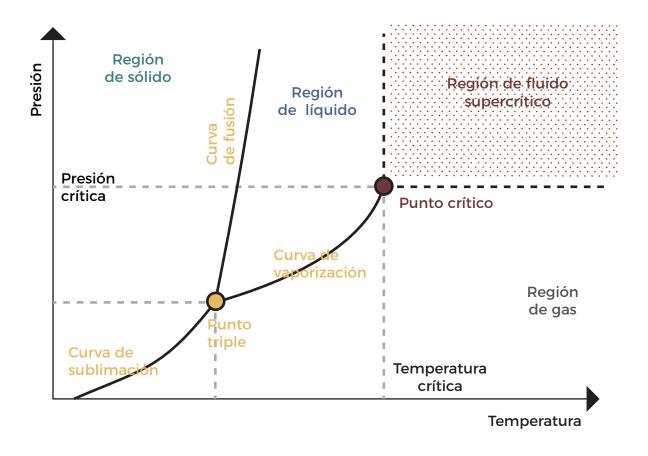
Algunos de los componentes y sus condiciones de extracción						
Compuesto Extraído	Solvente	Condicio	Francis			
		Presión MPa	T °C	Flujo	Fuente	
Extracto de romero (antioxidantes)	CO2	10 - 16	37 - 47	-	Ibañez et al., 1999	
Carotenoides de paprika	CO2	> 50	100	25Kg/h	Ambrogi et al., 2002	
Extracto de orégano (antioxidantes)	CO2 / 4% etanol	25	40	-	Cavero et al., 2006	
Vitamina E de germen de trigo	CO2	34,5	43	1,7mL/min	Ge et al., 2002	

Esteroles y tocoferoles del aceite de oliva	CO2	20	40	2L/h	Ibáñez et al., 2002
Flavonoides del jugo de naranja	CO2	16	40	2400 mL/h	Señorans et al., 2001

Fluidos supercríticos - concepto

En el gráfico de equilibrio de fases se observa que los tres estados de la materia están separados por líneas que representan los equilibrios sólidolíquido o de fusión, sólido-gas o de sublimación y líquido-gas o de vaporización; el punto triple, es donde coexisten los tres estados. También se puede ver que no existe línea que delimite la zona del estado supercrítico; al calentar una mezcla líquido-vapor a volumen constante, la densidad del líquido disminuye y la del gas aumenta hasta que en el punto crítico estas se vuelven iguales y la interfase que las separa desaparece. Cuando la mezcla se aproxima al punto crítico comienzan a producirse fluctuaciones en la densidad de ambas fases en regiones de dimensiones microscópicas dando lugar a un fenómeno de dispersión lumínica típico conocido como "opalescencia crítica".

Fig. 1 Esquema representativo del diagrama de presión-temperatura de los estados de la materia, correspondiente a una sustancia pura.



El punto crítico es la presión y la temperatura a las cuales el gas y el líquido son indistinguibles, por encima de éste los fluidos presentan características de ambas fases, propiedades similares a las de los gases como su gran difusividad (capacidad de difundir a través de un medio), y otras que los asemejan más a los líquidos como su alta densidad. Las propiedades fisicoquímicas que poseen los fluidos supercríticos los hacen interesantes como solventes de extracción, con una capacidad similar a la de los solventes orgánicos. Su viscosidad es de 5 a 20 veces menor que la de los líquidos comunes, en consecuencia los coeficientes de difusión de solutos son mayores proporcionando un medio rápido y eficiente para extracciones, debido a una penetración más rápida y más completa en las matrices sólidas.

Como su tensión superficial es cero, son adecuados para la extracción de sustancias contenidas en esas matrices.

Tienen la posibilidad de cambiar su poder de solvatación mediante variaciones en la presión y en la temperatura del fluido, permitiendo la extracción fraccionada de los solutos y la recuperación completa del disolvente.

Cada fluido tiene un punto crítico característico, existiendo para cada uno un valor de presión y de temperatura a partir de los cuales se comporta como fluido supercrítico.

Los más interesantes desde un punto de vista industrial son aquellos que no requieren presiones ni temperaturas demasiado elevadas y por lo tanto costosas de alcanzar.

Colvento	Peso molecular	T° crítica	Presión crítica	Densidad crítica
Solvente	g/mol	K	MPa (atm)	g/cm3
Dióxido de carbono (CO2)	44,01	304,1	7,38 (72,8)	0,469
Agua (H2O)	18,02	647,3	22,12 (218,3)	0,348
Metano (CH4)	16,04	190,4	4,60 (45,4)	0,162
Etano (C2H6)	30,07	305,3	4,87 (48,1)	0,203
Propano (C3H8)	44,09	369,8	4,25 (41,9)	0,217
Etileno (C2H4)	28,05	282,4	5,04 (49,7)	0,215
Propileno (C3H6)	42,08	364,9	4,60 (45,4)	0,232
Metanol (CH3OH)	32,04	512,6	8,09 (79,8)	0,272
Etanol (C2H5OH)	46,07	513,9	6,14 (60,6)	0,276
Acetona (C3H6O)	58,08	508,1	4,70 (46,4)	0,278

Tabla 1. Propiedades críticas de varios solventes (Reid et al, 1987).

Proceso de extracción por fluidos supercríticos



Tipos de extracción

Extracción Discontinua **Extracción Continua** Se aplica a procesos de extracción solido-Se aplica en procesos de extracción liquido, por ejemplo en descafeinado de café o liquido-liquido, por ejemplo en el desalcoholizado de bebidas en extracción de lúpulos, aromas y sabores de especias de hierbas aromáticas. La desventaja alcohólicas. fraccionamiento de este tipo de extracción es que se requiere la grasa láctea o extracción del compresión y descompresión continua. colesterol de lácteos. EXTRACTORES Válvala de Vábola de V1 Almentación EXTRACTOR CO2 reciclado CO2 nuevo

El proceso de extracción puede dividirse en cuatro etapas principales:

- Presurización: su finalidad es alcanzar la presión necesaria del solvente para la extracción, ya sea por medio de un compresor o de una bomba.
- Ajuste de temperatura: remoción o adición de energía térmica, por medio de intercambiador de calor, baños térmicos o resistencias eléctricas, para que el fluido comprimido alcance la temperatura requerida.
- Extracción: se lleva a cabo en un recipiente extractor a alta presión, el cual contiene la matriz que será procesada. En esta etapa el fluido entra en contacto con la matriz y arrastra el soluto de interés.
- Separación: en esta etapa se separa la sustancia extraída del solvente mediante cambios de presión y temperatura.

9 BPR 8 Separador Extractor 5 Extractor

Esquema de un proceso de extracción con fluidos supercríticos

- 1. Tanque de almacenamiento. se almacena el fluido a utilizar como solvente en condiciones de presión y temperatura normales.
- 2. Intercambiador de calor. el fluido se enfría hasta alcanzar una temperatura tal que pueda pasar sin problemas por la bomba, para esto se requiere el solvente en estado liquido.
- 3. Bomba. se comprime el fluido hasta una presión por encima de la presión crítica.
- **4.** Intercambiador de calor. se calienta el fluido comprimido hasta una temperatura por encima de la crítica, alcanzándose las condiciones necesarias para la extracción.
- **5.** Cámara extractora. el fluido supercritico pasa a través de la materia prima disolviendo y arrastrando las componentes de interés.
- 6. Válvula. el fluido disminuye su presión por debajo de su presión crítica.
- 7. Intercambiador de calor. el fluido expandido se enfría por debajo de su temperatura crítica, de manera tal que pierde sus propiedades como solvente y los componentes extraídos pueden separarse fácilmente.
- 8. Separador, se extrae el gas por la parte superior, y el extracto por la parte inferior.

Cabe destacar que es esencial colocar medidores de presión, de temperatura y flujo del solvente a lo largo de todo el proceso, ya que su control depende de dichas propiedades. Entre los fluidos de extracción más utilizados actualmente, el preferido es el dióxido de carbono - CO2, debido a una serie de ventajas adicionales en comparación con otros:

- No genera contaminación en el proceso.
- Presenta baja toxicidad y es poco reactivo.
- > No es inflamable.
- Existe en abundancia.
- > Es barato en grados de pureza elevada.
- No son necesarios procesos de limpieza subsecuentes.
- > Es prácticamente inerte desde el punto de vista químico.
- > Se separa fácilmente del producto que se quiere extraer.
- Posee condiciones críticas fácilmente accesibles.
- > Puede ser reciclado de una parte del proceso y ser utilizado nuevamente.

Acceso a la tecnologia de fluidos supercriticos

En Argentina la Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI) en la Universidad Nacional del Sur (UNS), Bahia Blanca ofrece asesoramiento a las empresas y organizaciones que quieran adquirir equipos de marcas internacionales.



PLAPIQUI ha asistido al Complejo del Polo Petroquímico de Bahía Blanca desde su origen. Actualmente el Instituto brinda soluciones en ingeniería de productos y procesos tanto a industrias nacionales, localizadas a lo largo del país, como a compañías internacionales.

Para una información más precisa de la Tecnología de Extracción Supercrítica se puede acceder a la plataforma de vinculación: https://plapiqui.edu.ar/ott/es/card/tecnologia-supercritica/

Por su parte, el Instituto de Procesos Químicos Aplicados (IPQA), en su compromiso con la excelencia y el desarrollo del sector productivo, concretó la etapa final de un importante trabajo en colaboración con Inbiomed S.A., líder en biotecnología cuyo objetivo principal fue brindar asesoramiento especializado para el diseño, construcción y puesta a punto de un equipo de extracción supercrítica.

Para mayor información se copia el enlace al sitio: https://ipga.unc.edu.ar/es/

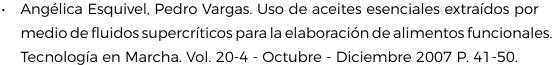
Algunas empresas fabricantes / proveedoras de dicha tecnología son las siguientes:

- > TECHLINE S.R.L., proveedores de equipos de proceso, accesorios y servicios para la industria química, petroquímica, farmacéutica, alimenticia y minera. Más información en: http://www.techline.com.ar/
- DE DIETRICH PROCESS SYSTEMS es el proveedor mundial de equipos de proceso, sistemas de ingeniería y soluciones de proceso para las industrias de químicos finos, química y farmacéutica. https://www.dedietrich.com/es/soluciones-y-productos/extraccion-supercritica

Cuenta con una red de socios: https://www.dedietrich.com/es/network

- > AINIA de origen español <u>www.ainia.es</u>
- UHDE de origen alemán https://www.thyssenkrupp-uhde.com/en/high-pressure-technologies/supercritical-fluids
- > ZEAN CONSULTORES de origen español <u>www.zeanconsultores.com</u>
- > THAR PROCESS de origen estadounidense <u>www.thartech.com</u>

Bibliografía





- F. Sahena, I. S. M. Zaidul, S. Jinap, A. A. Karim, K. A. Abbas, N. A. N. Norulaini, A.K.M. Omar. Application of supercritical CO2 in lipid extraction A review 2009 Journal of Food Engineering.
- Gerardo Tita, M. Cornejo, A. Ambrogi. Diseño y construcción de una planta piloto multipropósito de CO2 supercrítico.
- José A. Mendiola, Miguel Herrero, Alejandro Cifuentes, Elena Ibañez. Use of compressed fluids for sample preparation: Food applications.
- M. V. Palmer & S. S. T. Ting Applications for supercritical fluid technology in food processing A review 1995 Food Chemistry.
- María José Cocero, Ángel Martín, Facundo Mattea, Salima Varona. Encapsulation and co-precipitation processes with supercritical fluids: Fundamentals and applications.
- Martín, M. J. Cocero Micronization processes with supercritical fluids: Fundamentals and mechanisms.
- Miguel Herrero, Alejandro Cifuentes, Elena Ibañez. Sub- and supercritical fluid extraction
 of functional ingredients from different natural sources: Plants, food-by-products, algae
 and microalgae (review Food chemistry).
- Miguel Herrero, Jose A. Mendiola, Alejandro Cifuentes, Elena Ibáñez. Supercritical fluid extraction: Recent advances and applications (Review - Journal of Chromatography A).
- N. L. Rozzi, R. K. Singh. Supercritical Fluids and the Food Industry Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety.
- Qingyong Lang, Chien M. Wai. Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies a practical review.
- Reinaldo J. Velasco, Héctor S. Villada y Jorge E. Carrera. Aplicaciones de los Fluidos Supercríticos en la Agroindustria - Información Tecnológica Vol 18(1), 53-65 (2007).

Sitios de Internet Consultados

www.plapiqui.edu.ar

https://ipqa.unc.edu.ar/es/novedades/

https://www.ucm.es/otri/complutransfer-extraccion-mediante-co2-supercritico

https://repositorio.sena.edu.co/bitstream/handle/11404/4698/guia_extraccion_fluidos_supercriticos.pdf;isessionid=2E6984B6FACC22E50628051BC17D4302?sequence=1

https://idus.us.es/bitstream/handle/11441/82249/JOS%C3%89%20REYES%20VARGAS.pdf?sequence=1&isAllowed=y

<u>https://www.dedietrich.com/es/soluciones-y-productos/extraccion/extraccion-supercritica</u>

www.isasf.net/



Secretaría de Agricultura, Ganadería y Pesca