

Seminario Internacional – Tecnologías Emergentes para Innovar en la Agroindustria – Curicó, 19 de junio de 2018

## Valorización de agromateriales mediante procesos de extracción con CO<sub>2</sub> supercrítico



José Manuel del Valle

Laboratorio de Extracción de Materiales Biológicos (LEMaB)  
Departamento de Ingeniería Química y Bioprocesos

### ¿Qué son compuestos de alto valor comercial?

Substancias presentes en la naturaleza con actividad antimicrobiana, antioxidante, anticancerígena, nutritiva, inmunomoduladores, etc., y demandadas industrialmente



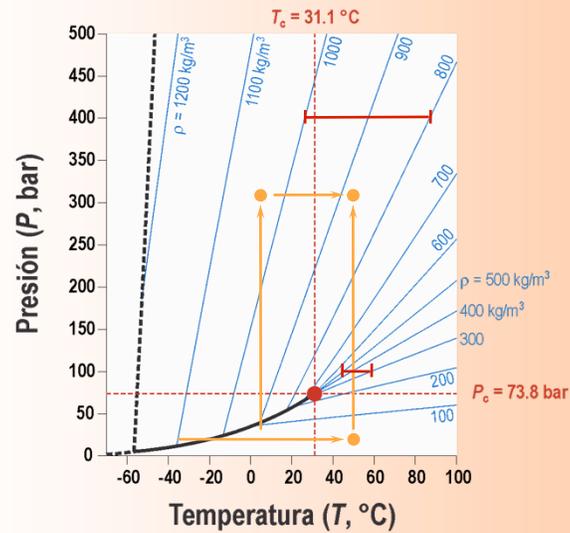
Industria farmacéutica

Industria cosmética

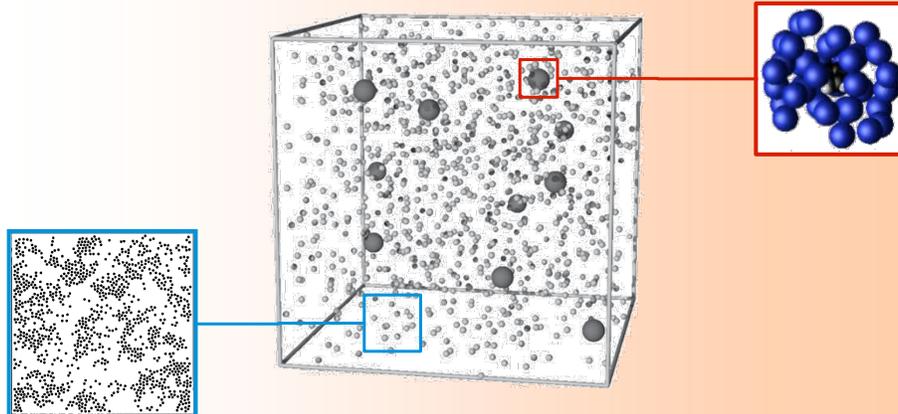
Industria de alimentos

Industria energética

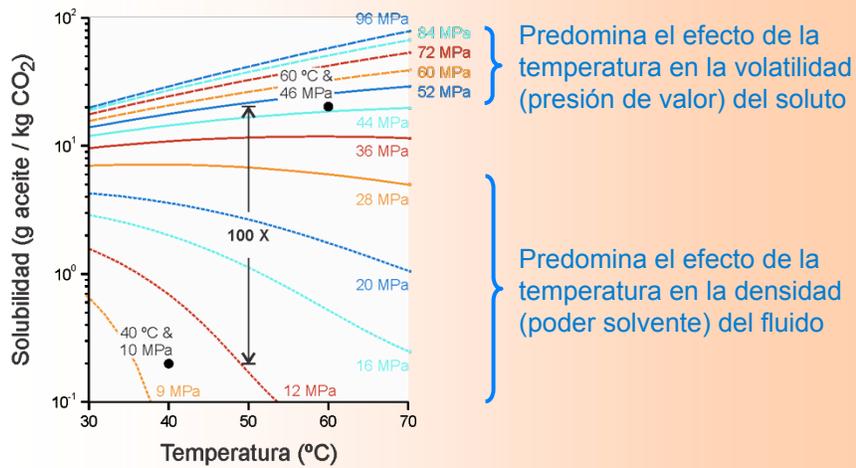
## Proyección $P$ - $T$ del diagrama de fases para el $\text{CO}_2$ puro, incluyendo líneas de iso-densidad



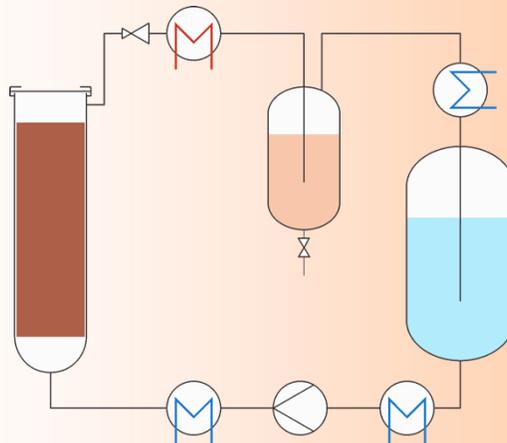
## Agregado (*cluster*) con moléculas de un fluido supercrítico solvatando una molécula de soluto



## Comportamiento de la solubilidad de aceite en CO<sub>2</sub> supercrítico en función de la temperatura y presión



## Extracción de sustrato sólido en lecho empacado usando CO<sub>2</sub> supercrítico como solvente



## Propiedades de los fluidos supercrítico en general, y del CO<sub>2</sub> supercrítico en particular

### Propiedades generales de fluidos supercríticos

Propiedades físicas variables con pequeños cambios en condiciones de estado ( $P$ ,  $T$ ), especialmente cerca del punto crítico del fluido

Permiten precipitación de solutos sin efectuar cambios de fase (bastan cambios moderados en condiciones de estado)

### Propiedades particulares del CO<sub>2</sub> supercrítico

Selectivo hacia compuestos naturales de alto valor agregado

No daña ni extractos ni matrices

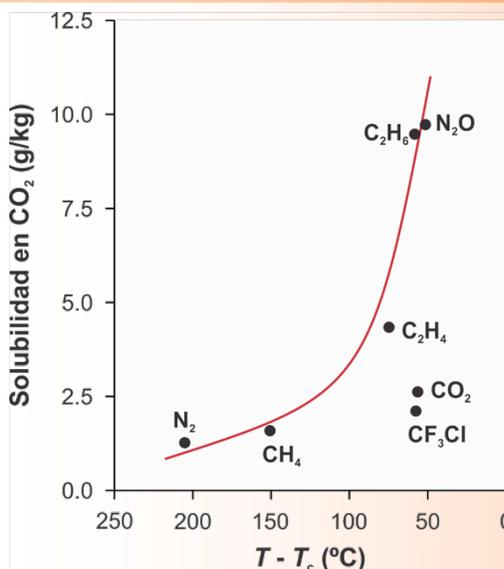
Evita daño térmico de extractos y matrices

Fácilmente removible de extractos y matrices

Barato

Conveniente en procesos industriales

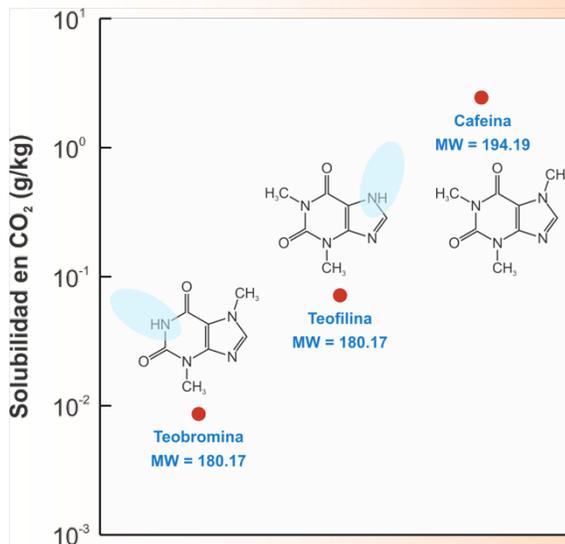
## La solubilidad disminuye a medida que nos alejamos de la temperatura crítica del fluido



Gas	$T_c$ (°C)	$P_c$ (MPa)
N <sub>2</sub>	-147.0	3.40
CH <sub>4</sub>	-83.6	4.65
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	9.4	5.07
CF <sub>3</sub> Cl	28.6	3.88
CO <sub>2</sub>	31.2	7.38
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	32.2	4.89
N <sub>2</sub> O	36.4	7.23

Solubilidad de aceite de palma a 70 °C y 20 MPa en fluidos supercríticos que se diferencian en su temperatura crítica

## La solubilidad de un soluto varía mucho con pequeños cambios en el tamaño y polaridad



Solubilidad de metilxantinas (alcaloides) en CO<sub>2</sub> supercrítico a 60 °C y 26.3 MPa

## Solubilidad de solutos en CO<sub>2</sub>

Alta afinidad con compuestos orgánicos oxigenados de peso molecular medio

La solubilidad de solutos disminuye al aumentar el peso molecular y/o en presencia de sustituyentes polares

Los ácidos grasos libres y sus glicéridos tienen baja solubilidad; los pigmentos son aún menos solubles

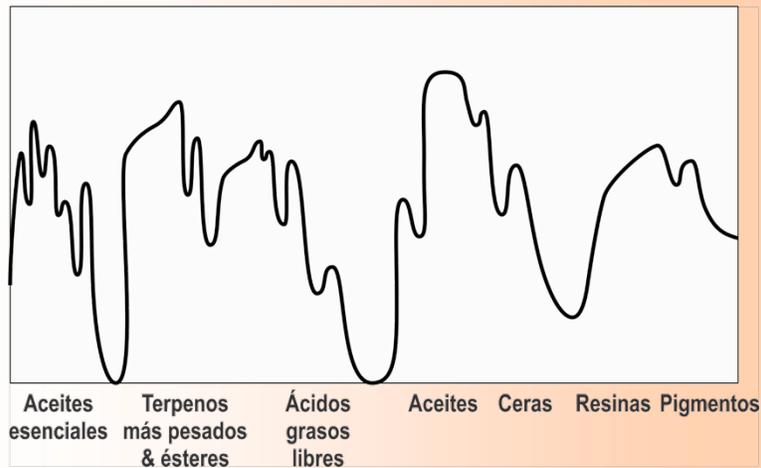
El agua tiene una solubilidad extremadamente baja; proteínas, polisacáridos, azúcares, sales minerales son insolubles

El CO<sub>2</sub> gaseoso tiene un poder solvente despreciable

El CO<sub>2</sub> líquido tiene un poder solvente medio

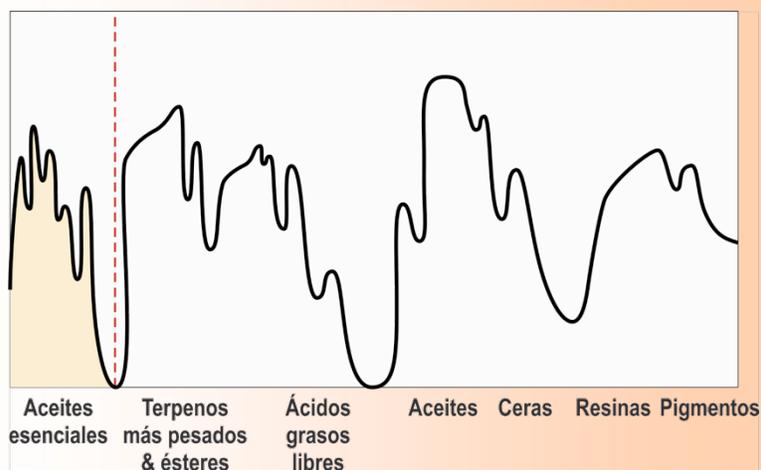
El CO<sub>2</sub> supercrítico es capaz de separar compuestos que son menos volátiles, tienen un peso molecular más alto, y/o son más polares a medida que la presión aumenta

## La composición de extractos de plantas depende del proceso, solvente, y condiciones de extracción



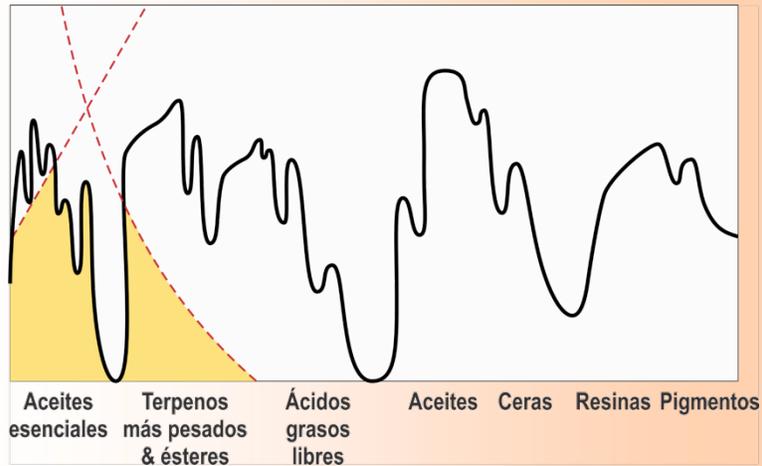
Brogle (1982). *Chem Ind (London)* p. 388

## La destilación por arrastre con vapor separa compuestos de acuerdo con su presión de vapor



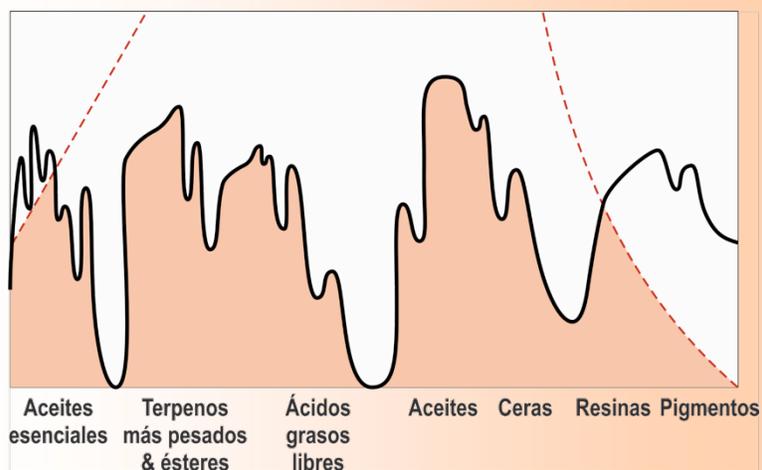
Brogle (1982). *Chem Ind (London)* p. 388

**Despendiendo de la composición, las mezclas de etanol y agua extraen terpenos pesados y ésteres**



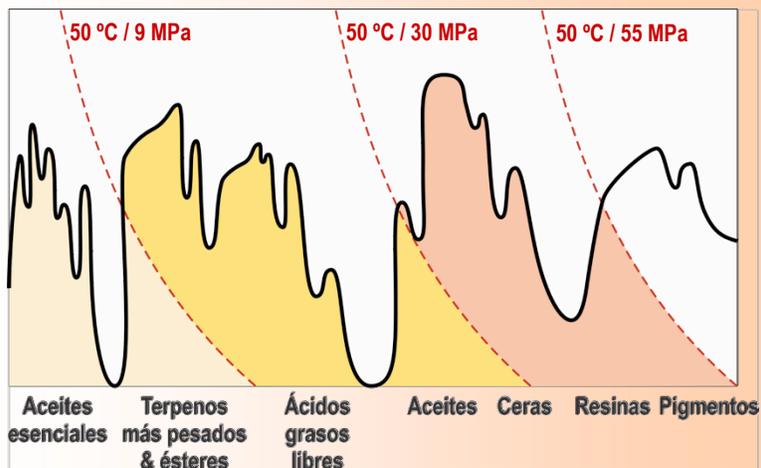
Brogie (1982). *Chem Ind (London)* p. 388

**El diclorometano extrae virtualmente todo, pero algunos compuestos volátiles codestilan con él**



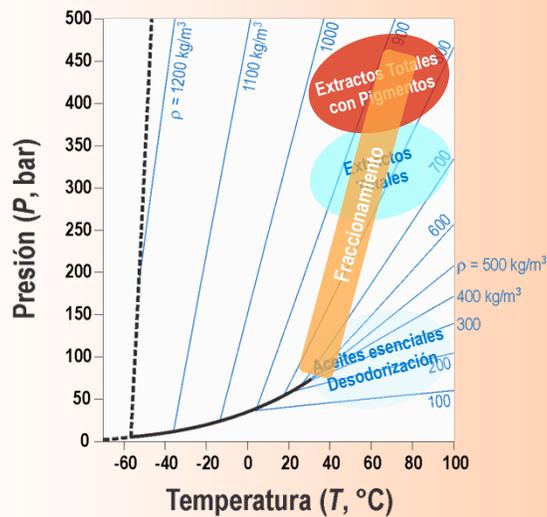
Brogie (1982). *Chem Ind (London)* p. 388

Al aumentar la presión el CO<sub>2</sub> extrae progresivamente sustancias más pesadas y/o polares



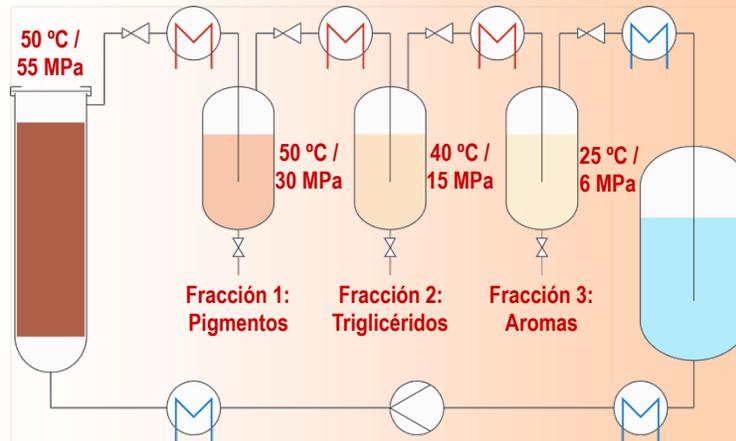
Brogle (1982). *Chem Ind (London)* p. 389

Condiciones óptimas para la extracción de plantas usando CO<sub>2</sub> con poder solvente variable



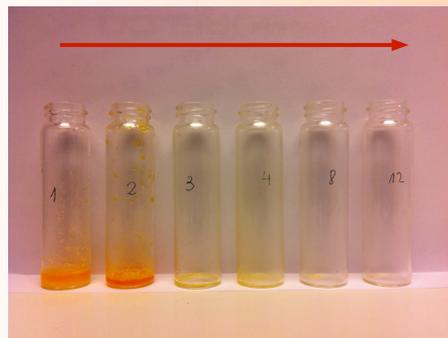
Brogle (1982). *Chem Ind (London)* p. 389

## Fraccionamiento continuo de extractos de plantas usando CO<sub>2</sub> supercrítico como solvente



También es posible observar fraccionamiento en función del tiempo de extracción en operación por lotes

Durante la extracción se van agotando de los compuestos extraíbles del sustrato, observándose una reducción gradual en la oleoresina extraída

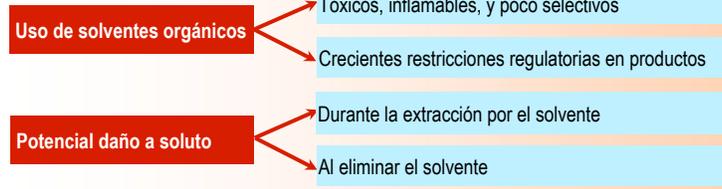


Cinética de extracción de oleoresinas de tomate con CO<sub>2</sub>-SC

## ¿Por qué usar fluidos supercríticos para extracciones?

La extracción supercrítica, aparece como alternativa frente a la extracción con solventes orgánicos convencionales

### Extracción convencional



### Alternativa



## Ejemplos de productos comerciales





**SBA24®**

SBA24® contains sea buckthorn oil extracted from both the berry pulp and seeds. This unique standardized oil contains all the omega fatty acids in a balanced ratio. It is also rich in antioxidants and plant sterols, which are important for human health. All clinical western research on sea buckthorn oil has been conducted on SBA24® sea buckthorn oil manufactured by ArOmtech.



**BC634®**

BC634® concept is built on the essential fatty acid content of blackcurrant seeds. BC634® is one of the richest natural sources of gamma-linolenic acid (GLA), significant amounts of which are found in only a few oils. BC634® also rich in stearidonic acid (SDA), an important fatty acid for skin. The anti-inflammatory effects of both compounds are backed by scientific research. BC634® contains omega-3 fatty acids along with natural forms of vitamin E and phytonutrients. Its beta-carotene content, although small, makes it a source of vitamin A as well.



**LBA50®**

LBA50® is an oil produced from lingonberry seeds, one of the best plant sources of omega-3. In addition to its benefits for overall health, the oil has anti-aging effects due to its unique fatty acid content. LBA50® is rich in a specific antioxidant, alpha-tocopherol, that are essential for healthy and beautiful skin. It also has a high quantity of biotin (vitamin H), a powerful antioxidant. The hydrating, firming and wrinkle-reducing efficacy of LBA50® has been proven by clinical tests.

**Semillas y frutos de espino amarillo**

**Semillas de zarzaparrilla negra**

**Semillas de arándano rojo**

## Ejemplos de productos comerciales



**Polvos de extractos naturales de plantas**

- Corteza de magnolia
- Romero
- Cnidium
- Raíz de Dan-Shen
- Corteza de peonía

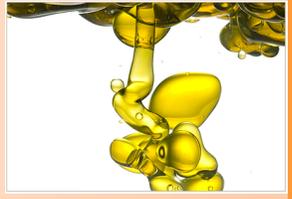
**Aceites para nutrición natural y salud**

<ul style="list-style-type: none"> <li>- Semilla de granada</li> <li>- Angélica</li> <li>- Semilla de apio</li> <li>- Jengibre</li> <li>- Magnolia</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Espino amarillo</li> <li>- Rizoma de apio de monte</li> <li>- Crisantemo</li> <li>- Semilla de lágrimas de Job</li> <li>- Germen de trigo</li> </ul>
---	---

**Aceites esenciales naturales**

- Corteza de casia
- Corteza de cedro
- *Zanthoxylum*





## Ejemplos de productos comerciales

Experience the essence of nature

**FLAVEX**  
Naturextrakte

## Ejemplos de productos comerciales

valensa

<p>FEATURED</p> <p>USPlus<sup>®</sup> Saw Palmetto</p>	<p>FEATURED</p> <p>Zanthin<sup>®</sup> Natural Astaxanthin</p>	<p>Cran-GYN<sup>®</sup> Pro</p>
<p>ChiaGold<sup>®</sup></p>	<p>Verilla<sup>™</sup> Perilla Seed Oil</p>	<p>Prostate 360<sup>®</sup></p>

## Resumen de aplicaciones comerciales de la extracción con CO<sub>2</sub> supercrítico

**Descafeinación de café**

**Extracción de lúpulo**

**Extracción de aceites esenciales de hierbas**

**Extracción de semillas de aceites**

**Extracción de oleoresinas de especias**

## Extracción de compuesto de alto valor comercial de productos naturales



**Laboratorio de Extracción de Materiales Biológicos**

## ¿Qué hacemos en LEMaB?

Desarrollamos de nuevas tecnologías de extracción mediante CO<sub>2</sub> Super Crítico (CO<sub>2</sub>-SC) de compuestos de alto valor comercial a partir de sustratos vegetales o marinos

### Objetivos

Aportar al estado del arte con investigación novedosa y de alto nivel científico

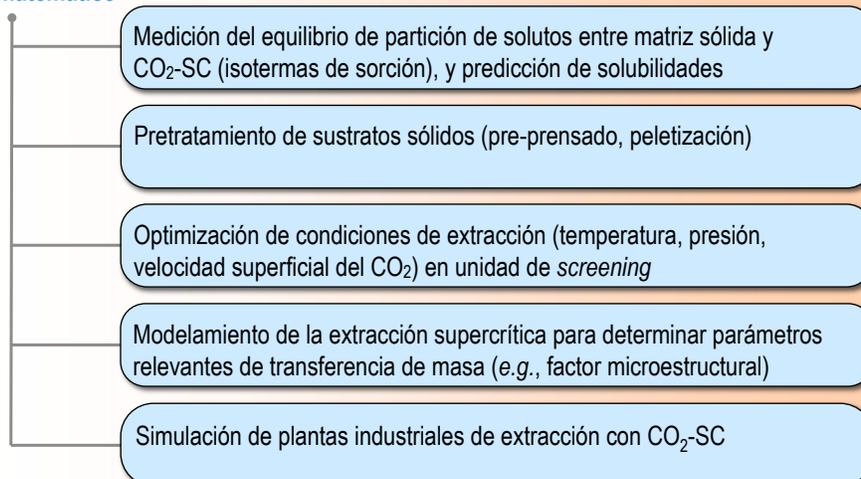
Formar capital humano de excelencia y altamente capacitado en el planteamiento y solución de problemas científico-técnicos

Dar a conocer la extracción con CO<sub>2</sub>-SC como una alternativa viable, tanto técnica como económicamente, para obtener extractos naturales

Desarrollar procesos de separación usando CO<sub>2</sub>-SC como solvente, abarcando desde la elección del sustrato hasta la estimación de costos del proceso industrial

## Líneas de investigación del LEMaB

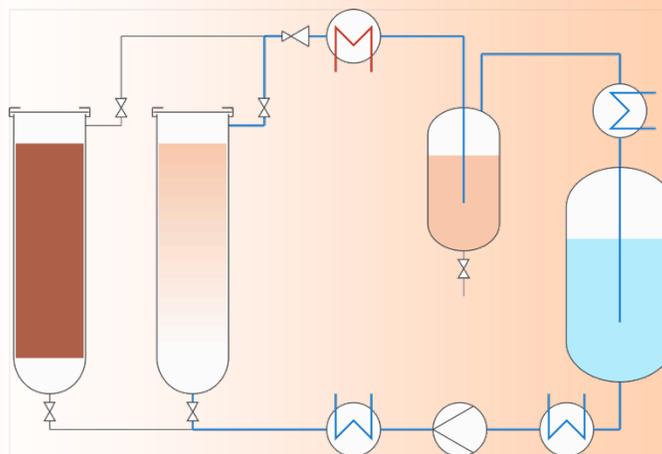
Éstas se relacionan con las distintas fases del proceso de extracción de sólidos partiendo del sustrato y terminando con el extracto, incluyendo el modelamiento matemático



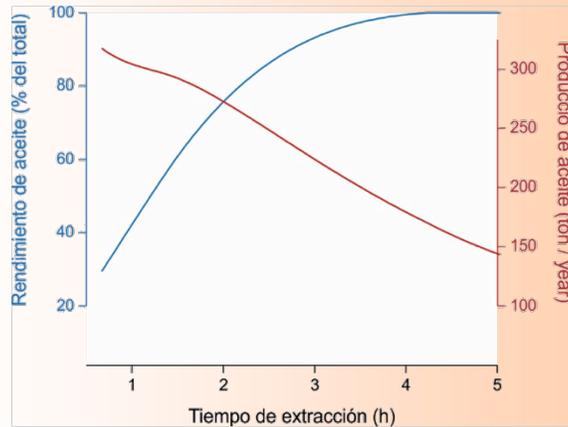
### Experiencia previa del LEMaB en desarrollo de extractos con CO<sub>2</sub> supercrítico

Componente extraído	Sustrato	Aplicación
Lípidos	Semillas de arándano rojo, onagra, raps, y rosa mosqueta	Cosmética y nutrición
Sabores picantes, pigmentos	Ají jalapeño seco	Ingredientes
Carotenoides	Pimentón rojo y tomate seco	Ingredientes y nutrición
Aromas y sabores amargos	Ecotipos chilenos de conos de lúpulo	Ingredientes de cervecerías
Aromas y antioxidantes naturales	Hojas de boldo y romero	Ingredientes y nutraceúticos
Carotenoides y aceites	<i>Haematococcus pluvialis</i> y <i>Neochloris oleabundans</i>	Nutraceúticos

### Ejemplo: Minimización del costo de producción de aceite de semillas preensadas a 40 °C y 30 MPa

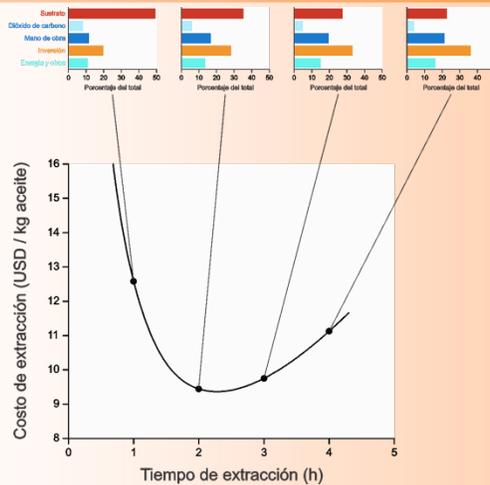


Al aumentar el tiempo de extracción, el rendimiento de aceite aumenta, al costo de una reducción en la productividad de la planta



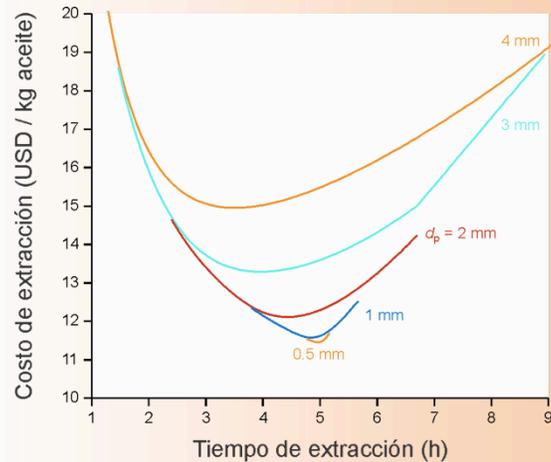
Productividad de aceite de una planta con dos extractores de 1 m<sup>3</sup> (L/D = 4.5) operando 7200 h/año usando partículas de 2 mm y 6000 kg/h de CO<sub>2</sub> a 40 °C y 30 MPa (U = 5.42 mm/s)

A medida que aumenta el tiempo de extracción disminuye el costo de materia prima y aumentan todos los otros



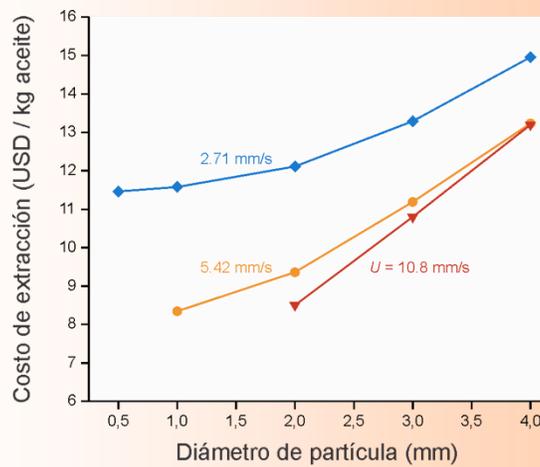
Cambio en el costo de producción con el tiempo de extracción en la planta con dos extractores de 1 m<sup>3</sup> operando 7200 h/año usando partículas de 2 mm y 6000 kg/h de CO<sub>2</sub> a 40 °C y 30 MPa

Cuando el tamaño de partícula disminuye, el tiempo óptimo de extracción y costo operacional disminuyen



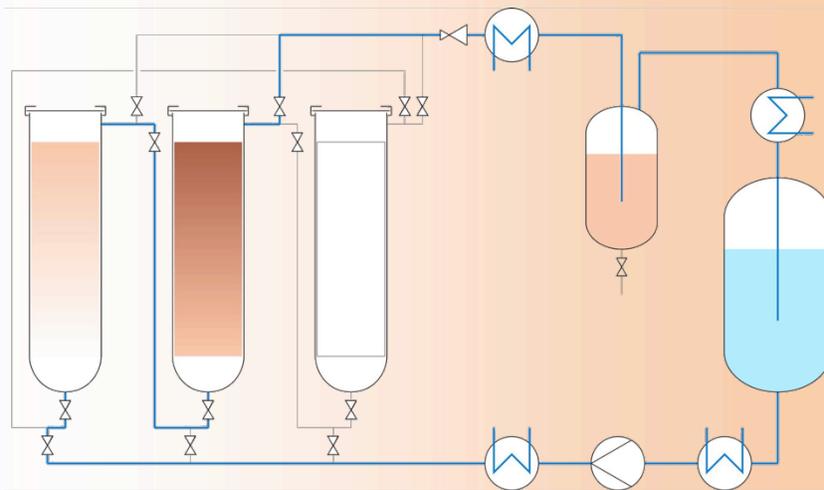
Extracción de aceite de semillas prensadas con SC-CO<sub>2</sub>-SC a 40 °C y 30 MPa en una planta con dos extractores ( $V_E = 1 \text{ m}^3$ ,  $L/D = 4.5$ )

El mínimo costo de operación depende de la velocidad superficial del SC-CO<sub>2</sub> y disminuye con el tamaño de partícula

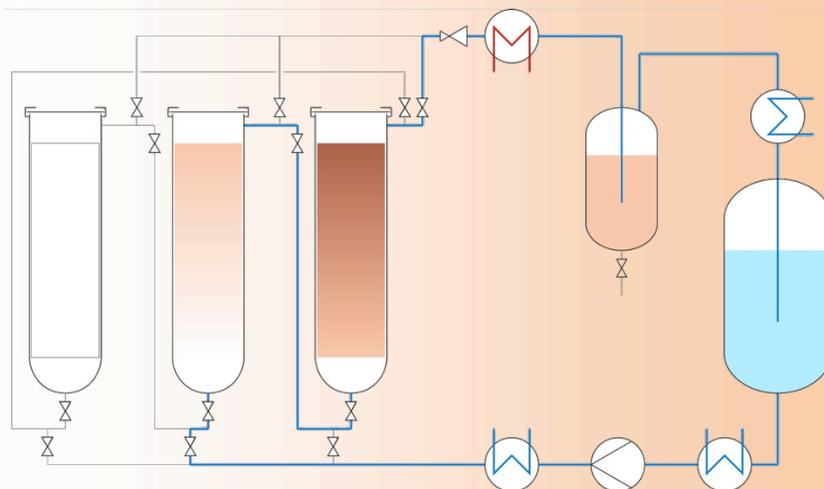


Extracción de aceite de semillas prensadas con SC-CO<sub>2</sub>-SC a 40 °C y 30 MPa en una planta con dos extractores ( $V_E = 1 \text{ m}^3$ ,  $L/D = 4.5$ )

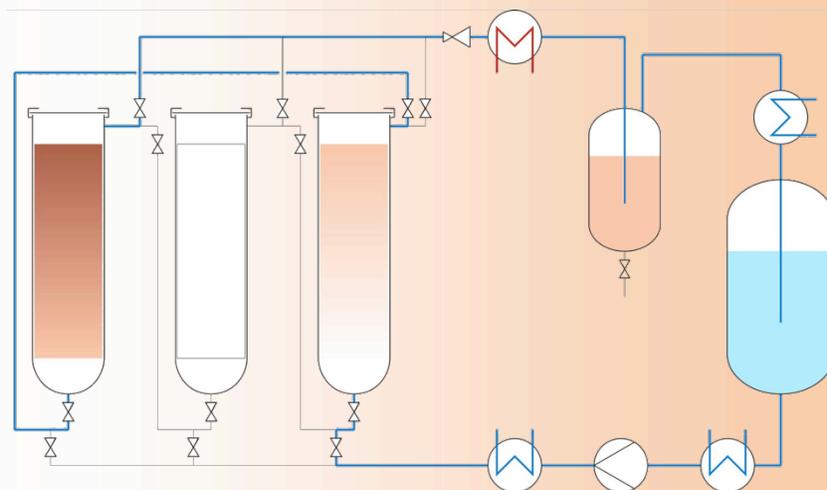
### Cambio en secuencia de extractores en planta de extracción con $\text{CO}_2\text{-SC}$ de tres extractores – Etapa 1



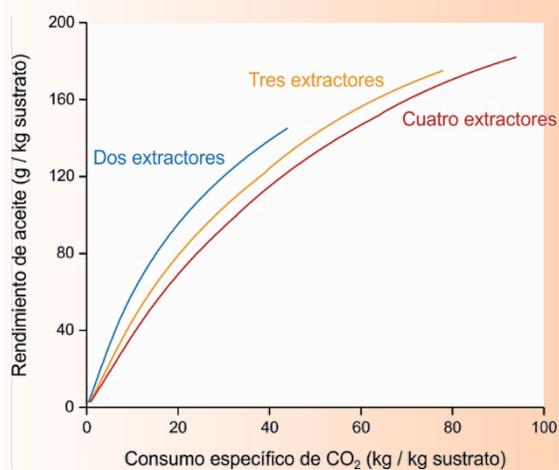
### Cambio en secuencia de extractores en planta de extracción con $\text{CO}_2\text{-SC}$ de tres extractores – Etapa 2



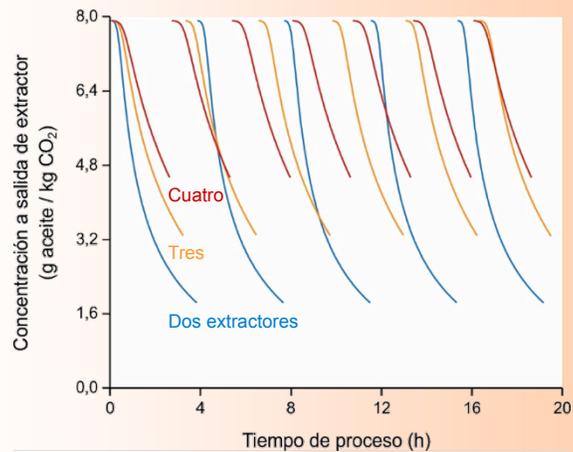
### Cambio en secuencia de extractores en planta de extracción con $\text{CO}_2\text{-SC}$ de tres extractores – Etapa 3



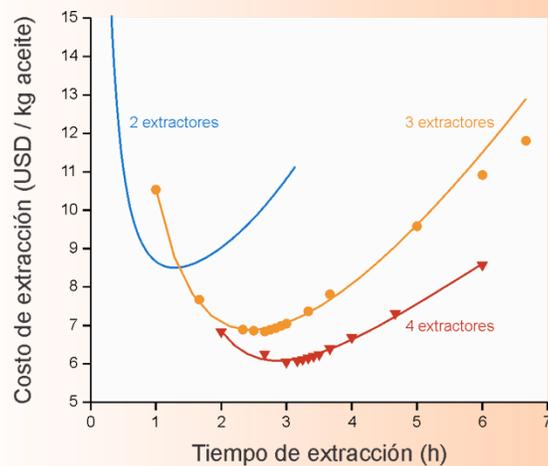
Aunque la extracción es progresivamente más lenta al aumentar el número de extractores de la planta ( $d_p = 2 \text{ mm}$ ;  $U = 5.42 \text{ mm/s}$ )...



... plantas de extracción con  $\text{CO}_2\text{-SC}$  con  $\geq 3$  extractores toman ventaja del contacto a “contracorrientes” con sustrato para aumentar la productividad



El costo operacional disminuye con el número de extractores, al costo de un aumento en el tiempo de extracción óptimo



Extracción de semillas prensadas de 2 mm usando  $\text{CO}_2\text{-SC}$  a  $40\text{ }^\circ\text{C}$  y  $30\text{ MPa}$  ( $U = 5.42\text{ mm/s}$ ) una planta con múltiples extractores ( $V_E = 1\text{ m}^3$ ,  $L/D = 4.5$ )

## Equipamiento del LEMaB

