

Extracció amb CO₂ supercrític.

I. Una alternativa als dissolvents per a l'obtenció d'extractes naturals dels aliments

RESUM: La tècnica d'extracció amb fluids supercrítics a la indústria alimentària i amb CO₂ com a dissolvent està plenament establerta, sobretot en processos de descafeïnat de cafè i te, extracció de llúpul, extracció d'aromes i sabors d'espècies i herbes aromàtiques i separació del colesterol de la mantega, la carn i el rovell de l'ou. L'ESC és una tècnica de separació respectuosa amb el medi ambient i pot substituir progressivament molts dels processos d'extracció duts a terme amb uns dissolvents orgànics, que són en general potencialment tòxics, inflamables i tenen un preu elevat. L'ESC presenta un futur encoratjador en processos d'extracció i separació de principis actius de productes naturals pels seus avantatges.

Aquesta primera part correspon a les bases teòriques de la nova tècnica d'extracció. En una segona part es presentaran les aplicacions industrials.

Aquest article correspon a un resum adaptat d'un treball més complet que ha estat publicat en un review al *Food Science and Technology International* (octubre 2002), i constitueix el capítol 5 del llibre sobre tecnologies emergents (gener 2003).

PARAULES CLAU: Fluids supercrítics, extracció alimentària.

SUMMARY: The extraction technique in the food industry by using supercritical fluids, and with CO₂ as solvent, is widely established, especially in caffeine removing from coffee and tea, in the extraction of hops, flavours and fragrances from spices and aromatic herbs, as well as in the separation of cholesterol from butter, meat and egg-yolk. The ESC is an environmental friendly technique and is able to substitute progressively a lot of extraction processes based on organic solvents, which are usually potentially toxic, flammable and expensive. Due to their advantages, ESC shows an encouraging future in the processes of extraction and separation of the active substances in natural products.

The present article is an abstracts from the complete job that has been published as a review in *FSTI* (October 2002) and corresponds to chapter 5 of the book on *emergent technologies* (January 2003).

**J. J. CALABUIG, D. ASENSIO
I M. RAVENTÓS**

Escola Superior d'Agricultura
de Barcelona
Universitat Politècnica
de Catalunya

FONAMENTS DE L'EXTRACCIÓ SUPERCRÍTICA (ESC)

L'extracció amb fluids supercrítics és una tècnica de separació de substàncies dissoltes o incloses dins una matriu, basada fonamentalment en la capacitat que tenen determinats fluids en estat supercrític (FSC) de modificar el seu poder dissolvent.

El poder dissolvent dels FSC pot ser elevat, depenent de les condicions de pressió i temperatura aplicades, i permeten la dissolució selectiva en els FSC de substàncies determinades. Les substàncies desitjades se separen fàcilment del fluid supercrític. L'extracció es realitza sense canvis de fase, simplement variant les condicions de pressió i/o temperatura dels FSC.

Fluid supercrític (FSC)

Els fluids supercrítics són líquids o gasos en condicions ambientals, portats a unes condicions operatives d'elevada pressió i temperatura moderada, per sobre del seu punt crític. La seva propietat més important és el seu (elevat) poder dissolvent en estat supercrític.

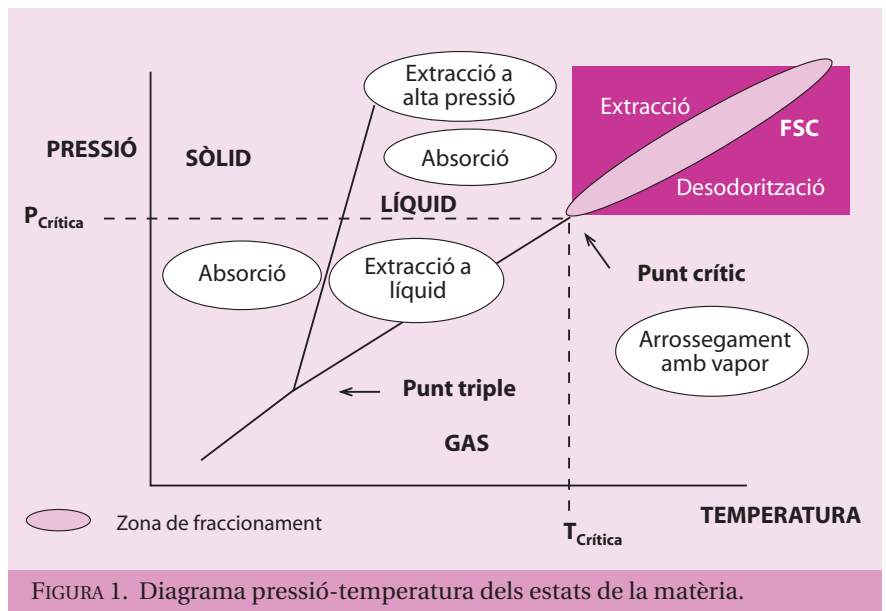
Com s'observa a la figura 1, els tres estats de la matèria estan separats per línies que representen els equilibris sòlid-líquid o de fusió, sòlid-gas o de sublimació i líquid-gas o de vaporització. També apareixen dos punts característics: el punt triple, on coexisteixen els tres estats, i el punt crític, al final de la corba de vaporització, caracteritzat per una pressió crítica, P_c , i una temperatura crítica, T_c .

En el punt crític deixen d'existir les fases líquida i gasosa com a tals, i apareix una nova fase, l'anomenada fase supercrítica, on el poder dissolvent pot ser baix, o alt, sense que es produeixi un canvi de fase, només realitzant petites variacions de pressió i temperatura.

El poder dissolvent dels FSC.

La densitat

El poder dissolvent d'una substància pura depèn en gran part de la seva densitat.



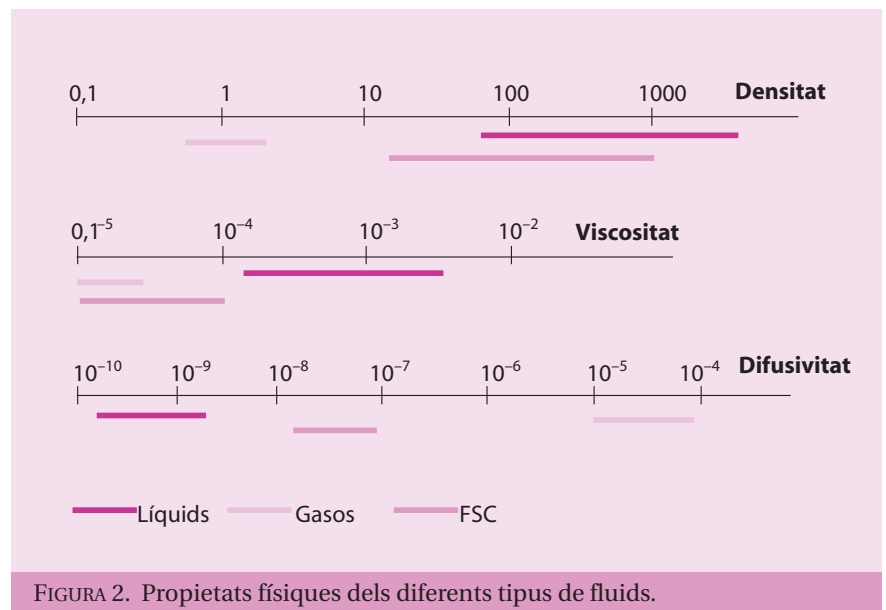
La densitat dels FSC pot ser modificada de forma contínua, per tant, també ho pot ser el seu poder dissolvent, simplement variant moderadament la pressió i/o la temperatura, atès que en el procés no es produeixen canvis de fases.

Transferència de matèria. Viscositat i difusivitat

La transferència de matèria dels FSC és elevada, la qual cosa permet una ràpida i eficaç extracció de l'extracte de la seva matriu. Aquesta és definida per dues propietats: la viscositat i la difusivitat.

La viscositat dels FSC té valors molt baixos, cosa que facilita la seva entrada en les matrius a extraure, i la difusivitat és molt alta, i això els dóna un elevat poder de penetració i dispersió, i millora el transport de l'extracte pels FSC, aconseguint així una eficàcia molt elevada d'extracció.

En l'elecció del tipus de FSC adequat per a una extracció concreta han de ser considerades les propietats crítiques del dissolvent i les característiques de la matèria a extraure, ja que en depenen tant les condicions operatives (i per tant, l'equip necessari),



TAULA 1. Propietats crítiques de diferents dissolvents utilitzats com a fluids supercrítics

| Fluid supercrític | T_c (°C) | P_c (atm) | ρ_c (g/cm ³) |
|-------------------|------------|-------------|-------------------------------|
| Metà | -82,6 | 45,4 | 0,162 |
| Etilè | 9,2 | 49,7 | 0,218 |
| Diòxid de carboni | 31,0 | 72,8 | 0,469 |
| Età | 32,2 | 48,2 | 0,203 |
| Òxid nítrós | 36,4 | 71,5 | 0,452 |
| Propà | 96,6 | 41,9 | 0,217 |
| Amoníac | 132,4 | 111,3 | 0,236 |
| n-hexà | 234,2 | 29,3 | 0,233 |
| Acetona | 234,9 | 46,4 | 0,279 |
| Metanol | 234,4 | 79,9 | 0,272 |
| Etanol | 243,0 | 63,0 | 0,276 |
| Aigua | 374,1 | 217,6 | 0,323 |

com les possibles alteracions dels compostos d'interès.

Els dissolvents utilitzats fins al moment en l'extracció supercrítica han estat diversos (taula 1).

Com es pot comprovar, el camp de dissolvents que es poden utilitzar en l'ESC cobreix un interval ampli de temperatures d'operació, i varia considerablement a mesura que varien les dimensions i la polaritat d'aquests fluids.

Els compostos químics més utilitzats com a FSC, pel fet que presenten propietats químiques més assequibles, són el propà i el CO₂, essent aquest últim el més emprat en la indústria alimentària; per això el CO₂ serà el més tractat en aquest estudi.

Planta d'extracció

Bàsicament la planta d'extracció està formada pels següents elements:

— *Extractor*: és el recipient on es barreja la primera matèria i l'FSC, en les condicions determinades de temperatura, pressió, flux i temps de contacte o d'equilibri. Aquest recipient és capaç de resistir les elevades pressions d'operació (fins 500 bar), amb la possibilitat de fer recircular o no l'FSC. El producte que resta al recipient és el refinat (per ex. cafè descafeïnat), l'FSC en surt juntament

amb l'extracte (per ex. cafeïna), cap al separador.

— *Separador*: és el recipient on es modifiquen les condicions d'operació respecte a l'extractor, normalment reduint la pressió, per disminuir el poder dissolvent de l'FSC, quedant separats així l'extracte i l'FSC.

— *Compressor*: s'utilitza quan és necessari recuperar el CO₂ i en processos discontinus on es pressuritzat i despressuritzat contínuament. Generalment se situa després de la fase de separació entre l'extracte i l'FSC (si es fa per descompressió), incrementant la pressió a l'FSC per sobre del punt crític per introduir-lo de nou a l'extractor.

— *Bombes*: són els elements que

controlen tots els fluxos de treball, modificant les pressions i les velocitats de circulació dels fluids.

— *Equips de control i seguretat*: són fonamentals en una planta d'alta pressió i temperatura per assegurar un bon funcionament de la instal·lació, per evitar accidents, per facilitar la feina del operari i per obtenir el màxim rendiment de l'equip.

Processos d'extracció

Extracció discontinua o per càrregues

Es realitza en processos d'extracció sòlid-fluid, on el sòlid és la primera matèria per a l'extracció. El processament dels sòlids només es pot dur a terme per càrregues i descàrregues, sense possibilitat de flux continu. Però hi ha la possibilitat de fer-ho en semicontinu, col·locant en sèrie i en cascada diversos extractors que, mitjançant càrregues i descàrregues alternatives, permeten una extracció quasi contínua.

El procés d'extracció es desenvolupa als extractors on es carrega la matèria primera i s'introdueix el fluid supercrític en les condicions de temperatura i pressió fixades. Després d'un temps de contacte s'arriba a l'equilibri entre les fases i s'obren les vàlvules de sortida, quedant a l'extractor la matèria primera ja extreta (refinat). La mescla de l'extracte desitjat més el fluid supercrític es condueix al separador i mit-

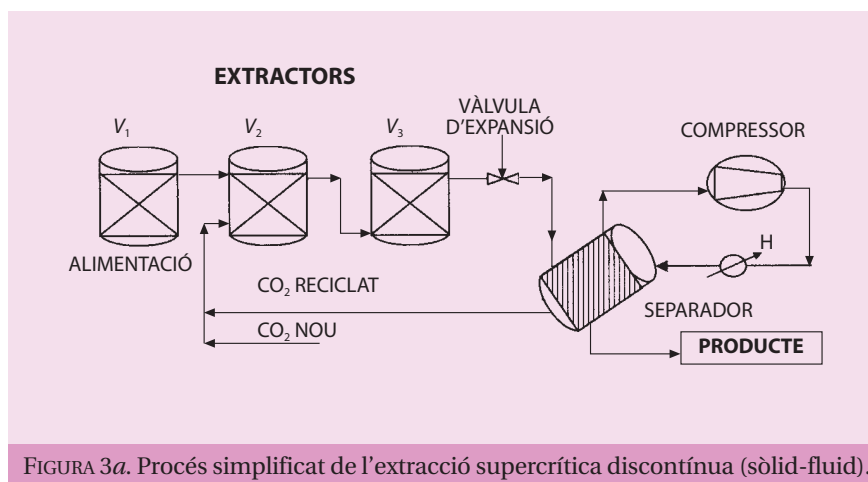


FIGURA 3a. Procés simplificat de l'extracció supercrítica discontinua (sòlid-fluid).

jançant una descompressió se separen totalment, ja que l'FSC perd dràsticament el seu poder dissolvent.

Extracció contínua o de flux

Es realitza en processos d'extracció líquid-fluid, en què la primera matèria primera a extraure està en la fase líquida. En aquest sistema s'eliminen els temps morts de càrrega i descàrrega, la pressurització i despressurització, i per tant el processament és més eficaç i ràpid.

El procés d'extracció es duu a terme bombejant contínuament primera matèria i FSC en contracorrent, quedant en contacte el temps necessari per separar el component desitjat. L'extracte queda solubilitzat per l'FSC, surten junts de l'extractor i s'espandeixen, i a través d'una vàlvula de descompressió es redueix el poder dissolvent de l'FSC, fet que origina la precipitació de l'extracte en el separador, d'on és retirat sense residus de dissolvent ja que aquest s'evapora. L'FSC és recomprimit i reciclat, i s'envia de nou a l'extractor.

EL DIÒXID DE CARBONI (CO₂)

El diòxid de carboni és un gas a temperatura ambient, incolor, amb dèbil olor pungent i sabor àcid. És més pesant que l'aire i poc soluble en aigua, i té unes característiques molt valorades per al seu ús a la indústria alimentària, ja que no és tòxic, corro-

siu, ni inflamable i és químicament inert.

El CO₂ per a l'ESC té avantatges afegits sobre els dissolvents orgànics i els mateixos FSC, ja que té pressió i temperatura crítiques accessibles, baixa calor de vaporització, és abundant, econòmic i reciclable.

Algunes de les seves característiques es poden observar a continuació.

Equilibri entre fases

— Bon dissolvent de molts productes orgànics.

— Baixa solubilitat en aigua; pot emprar-se per extraure productes orgànics de solucions aquoses.

— Elevada volatilitat en comparació amb els extractes orgànics, que permet la separació sense residus.

Propietats de transport

— Baixa viscositat i grans coeficients de difusió, que permeten penetrar i expandir-se en la matriu a extraure solubilitzant la substància d'interès.

Propietats termodinàmiques

— Punt crític accessible.
— Baixa entalpia de vaporització, que fa que les necessitats d'energia siguin baixes.

Seguretat

— No és tòxic ni inflamable.

Economia

— Baix cost.
— Fàcilment disponible.
— Reciclable.

El CO₂ supercrític. El dissolvent ideal

El CO₂ en estat supercrític (pressió > 75,858 bar, temperatura > 31,1 °C i densitat = 466 kg/m³) té un alt poder dissolvent de substàncies apolars o lleugerament polars i de baix pes molecular (moltes d'aquestes substàncies són les responsables de les aromes i els sabors dels aliments). Quan recupera la pressió atmosfèrica no té propietats dissolvents, i s'escapa de l'extracte sense deixar residu.

Generalment l'extracte obtingut amb CO₂ és d'una qualitat excel·lent, ja que en ser un gas inert i utilitzar temperatures de treball moderades no reacciona amb els constituents dels aliments. Això dona lloc a un producte extret o refinat on l'aroma, el color, la textura i el sabor no varien apreciablement sobre l'original. I se n'aconsegueixen extractes d'elevat grau de puresa.

Les condicions més freqüents d'aplicació del CO₂ en els processos d'extracció oscil·len entre els 40 i els 80 °C de temperatura i entre els 200 i 350 bar de pressió, fins que s'esgota l'extracte.

L'extracció de les substàncies es pot realitzar fraccionadament quan aquestes presenten diferents volatilitats, pes molecular, o pressió de vapor, simplement variant les condicions de temperatura i/o pressió, ja que es modifica el poder dissolvent del CO₂, i s'obtenen així diferents fraccions d'un producte.

Avantatges i inconvenients del CO₂ en l'ESC

La diferència fonamental del CO₂ respecte dels dissolvents orgànics i la destil·lació és l'elevada qualitat del producte que s'obté, gràcies a la facilitat i rapidesa d'extracció.

Avantatges de l'ESC amb CO₂ supercrític:

— Excel·lent dissolvent de productes naturals com ara aromes, sabors, olis i cafeïna, entre d'altres.

— Rapidesa d'extracció i separació de les fases, esgotant pràcticament l'extracte de la seva matriu.

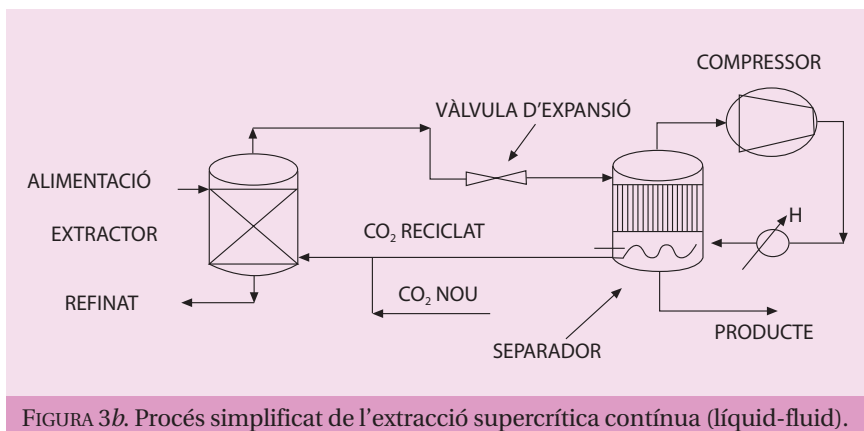


FIGURA 3b. Procés simplificat de l'extracció supercrítica contínua (líquid-fluid).

TAULA 2. Taula de solubilitats de les substàncies en CO₂ supercrític

| Molt solubles | Moderadament solubles | Quasi insolubles |
|---|--|--|
| Compostos orgànics poc o gens polars, de baix pes molecular (< 250). | Compostos orgànics polars i de pes molecular inferior a 400. | Compostos orgànics molt polars i de pes molecular superior a 400. |
| Substàncies molt volàtils responsables d'aromes i sabors dels aliments. | Substàncies poc volàtils. | Substàncies no volàtils. |
| Tiols, pirazines, tiazols, àcid acètic, benzaldehid, hexanol, glicerol i acetats. | Aigua, terpens, àcid oleic, glicerol i lípids saturats de cadena de fins a dotze carbonis. | Proteïnes, sucres, polisacàrids, aminoàcids, sals inorgàniques, nitrats, ceres, etc. |

— No deixa residu a temperatura ambient.

— Tractament no agressiu de materials termosensibles que permeten una extracció de substàncies poc volàtils.

— Facilitat de recuperació del dissolvent i de productes que queden lliures de restes de dissolvents.

— El producte resulta inalterable i sense risc de toxicitat.

— Baix cost de separació, ja que

n'hi ha prou reduint la pressió i/o temperatura lleugerament.

— Obtenció d'extractes purs i fraccionament de components similars modificant lleugerament les condicions de treball.

Però l'ESC amb CO₂ també té una sèrie d'inconvenients:

— El CO₂ en estat supercrític té baix poder d'extracció de components molt polars i de pes molecular superior a 400.

— El processament de productes sòlids, que són la majoria de processos ESC, es realitza en processos discontinus amb càrrega i descàrrega del material, i per tant comprimit i descomprimint contínuament.

— La inversió és molt elevada comparada amb la de l'extracció convencional.

— La manca de dades de disseny i de costos per al dimensionament del procés i la poca disponibilitat d'equips impedeixen un major desenvolupament en aquest camp.

— Cal un manteniment i una seguretat molt estrictes.

— L'ús de tecnologia d'alta pressió necessita una instal·lació costosa i complicada.

BIBLIOGRAFIA

- RAVENTÓS, M.; DUARTE, S.; ALARCÓN, R. (2002). «Application and possibilities of supercritical CO₂ extraction in food processing industry: an overview». *Food Science and Technology International*, 5, p. 269-284. [ISSN 1082-0132]