

15  
2ej



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN**

**PROCESO DE EXTRACCION SUPERCRITICA:  
PRINCIPIOS FUNDAMENTALES Y APLICACION  
EN LA INDUSTRIA DE ALIMENTOS**

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERA EN ALIMENTOS**

**P R E S E N T A N**

**ANA LAURA PONCE NAVARRO**

**YANETT IRMA GUZMAN ESPEJEL**

**DIRECTOR DE TESIS:**

**M. EN C. ADOLFO OBAYA VALDIVIA**



**V N A M**

**CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.**

**1991**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# TESIS CON FALLA DE ORIGEN

# I N D I C E

		PAGINA
	Resumen .....	3
1.0	Introducción .....	5
2.0	Objetivo General .....	11
2.1	Objetivos Particulares .....	11
3.0	Aspectos termodinámicos de la extracción supercrítica .....	12
3.1	Disolventes supercríticos.....	12
3.2	Aspectos cualitativos del equilibrio entre fases .....	19
3.3	Comportamiento de fase de sistemas binarios .....	23
3.3.1	Condensación retrógrada .....	23
3.3.2	Clasificación de los diagramas de fase de sistemas binarios .....	27
4.0	Descripción global de los procesos de extracción supercrítica .....	41
4.1	Método Isobárico .....	43
4.2	Método Isotérmico .....	44
4.3	Fraccionamiento .....	46
4.4	Uso de cosolventes en los procesos de extracción supercrítica .....	48
5.0	Comparación general de la extracción supercrítica con la destilación y la extracción con un disolvente líquido ....	51
6.0	Aplicación en la industria de los alimentos .....	62
6.1	Extracción de grasas y aceites de origen vegetal.....	62
6.1.1	Proceso convencional .....	65
6.1.2	Proceso de extracción subcrítico .....	72
6.1.3	Proceso de extracción supercrítico .....	73

# I N D I C E

		PAGINA
6.1.4	Descripción del proceso .....	74
6.1.5	Observaciones del proceso.....	77
6.2	Extracción de grasas de origen animal....	79
6.2.1	Proceso convencional.....	79
6.2.2	Proceso de extracción supercrítico .....	82
6.2.3	Descripción del proceso.....	84
6.2.4	Observaciones del proceso.....	86
6.3	Extracción de lupulo.....	87
6.3.1	Proceso convencional.....	89
6.3.2	Proceso de extracción supercrítico .....	91
6.3.3	Descripción del proceso .....	92
6.3.4	Observaciones del proceso .....	95
6.4	Extracción de cafeína a partir de café..	97
6.4.1	Proceso convencional .....	98
6.4.2	Proceso de extracción supercrítico .....	100
6.4.3	Descripción del proceso .....	101
6.4.4	Observaciones del proceso .....	104
6.5	Extracción de sabores .....	105
6.5.1	Proceso convencional .....	110
6.5.2	Proceso de extracción supercrítico.....	115
6.5.3	Descripción del proceso .....	118
6.5.4	Observaciones del proceso.....	119
7.0	Apliaaciones de la extracción en otras ramas industriales .....	121
8.0	Conclusiones .....	123
9.0	Bibliografía.....	125

## RESUMEN

Dentro de los diferentes métodos que el hombre ha creado a través del tiempo actualmente toma fuerza la Extracción con Fluidos Supercríticos ( SFE ) ya que ofrece grandes ventajas en comparación con otros métodos convencionales.

La Extracción Supercrítica es un proceso que combina las ventajas de la destilación y la extracción con disolventes en una sola . En una primera parte este sistema es un proceso similar a la extracción con disolventes ; en este caso el disolvente se encuentra a condiciones por encima de su temperatura y presión crítica . El fluido en estas condiciones actúa como gas y líquido teniendo como resultado un disolvente capaz de extraer mayor cantidad de soluto de la fuente original que el recuperado por otros métodos similares. Una vez realizada la extracción , la mezcla obtenida de disolvente-soluto pasa a un colector en donde se separa mediante un sistema de control de temperatura y / o presión.

Este proceso se aplica en la Industria de Alimentos por las ventajas que ofrece al ser eliminado el disolvente sin dejar residuos , además de que el fluido supercrítico más utilizado es el dióxido de carbono ( CO<sub>2</sub> ), considerado como un compuesto no tóxico para el hombre.

Sus aplicaciones a nivel Industrial son muy variadas de las cuales podemos nombrar la extracción de aceites vegetales como el de maíz y soya ( 15,20 ) ; obteniéndose un aceite claro y con un bajo contenido de material insaponificable , reduciendo con esto el proceso de blanqueado . También es posible obtener grasas de origen animal como la contenida en el pescado ( 14 ) , así mismo se pueden eliminar elementos no deseables como el colesterol en diversos productos lácteos ( 1,36 ) .

Otro uso importante en la Industria Cervecera , es la extracción de los  $\alpha$ -ácidos contenidos en el lúpulo , los cuales confieren a la cerveza su sabor amargo característico ( 42 ).

La extracción de cafeína en el café y té , es otra aplicación a nivel industrial permitiendo que la materia prima conserve sus propiedades de sabor y olor característicos ( 43 ).

Por último mencionaremos su aplicación en la extracción de sabores y aromas naturales que están constituidos por compuestos muy termolábiles y que al ser extraídos por este método conservan sin modificación su estructura ( 27 , 42 ) .

Las principales desventajas que ofrece este método son sus altos costos de inversión inicial , debido a que es necesario la realización de un estudio a nivel planta piloto de las condiciones de operación específicas para la materia prima y de equipos especiales para controlar y operarse a altas presiones ; si consideramos en general la obtención de un producto de mejor calidad y el ahorro substancial que se tiene al utilizar fluidos supercríticos , las desventajas son mínimas y el proceso es redituable a mediano plazo.

## 1.0 INTRODUCCION

Desde las antiguas civilizaciones hasta nuestros días el hombre ha tratado de aislar y purificar las esencias y sabores producidos por la naturaleza , por lo que ha sido necesario desarrollar diferentes técnicas para realizar el proceso de separación ; uno de los métodos utilizados consiste en someter la materia prima a un prensado , teniendo como resultado una fracción del producto con diferentes características , otra técnica empleada utiliza diversos disolventes para extraer todos los compuestos y sustancias de las fuentes naturales que se deseaban , se concluyó que el uso de los hidrocarburos de alto peso molecular eran los más adecuados para este fin ( 1 )

Algunos ejemplos de los disolventes orgánicos utilizados para la extracción fueron los siguientes: Acetona , Etanol , Metanol y Hexano.

Los disolventes anteriormente mencionados y muchos otros más se han utilizado durante mucho tiempo para satisfacer los requerimientos de las Industrias Química y Farmacéutica.

En apoyo del gran consumo de alimentos procesados se crea una Industria Alimentaria muy dinámica , en donde el objetivo es transformar los productos frescos en alimentos procesados los cuales mantengan todas sus características originales , con la menor cantidad de modificaciones posibles.

Gracias a sofisticados procesos y al avance tecnológico , el hombre a tratado de obtener y conservar las características intrínsecas de gran importancia en los

alimentos entre las cuales podemos nombrar : valor nutricional y algunas propiedades organolépticas tales como : olor , sabor , color , textura y apariencia ( 20 ) .

Los procesos de separación son operaciones unitarias que en algunas ocasiones requieren el uso de hidrocarburos de alto peso molecular los cuales son derivados del petróleo ; Durante la década de los años sesentas surgió una crisis energética la cual incrementó drásticamente los costos de adquisición y la escasez de estos disolventes , Algunos científicos presentaron nuevas técnicas desarrolladas las cuales empleaban disolventes que eran fáciles de adquirir y sus costos relativamente bajos ( 20 ) .

La Extracción con Fluidos Supercríticos , conocida por sus siglas en inglés ( S F E ) , es un proceso de separación el cual utiliza a los gases por encima de sus condiciones críticas de presión y temperatura . Arriba de la temperatura crítica el gas no puede ser licuado a cualquier presión ( 20 ) . A presiones elevadas el gas actúa como un fluido con las propiedades de ambos, como gas y líquido . El gas se expande hasta los límites del envase , pero la densidad es semejante a la de un líquido ( 20 ) . Conforme a esta densidad se va incrementando la capacidad de solubilizar muchos materiales tales como : grasas , aceites , colesterol , acetonas , aldehidos y esteroides sin dañar proteínas , azúcares y otros carbohidratos ( 20 ) . Esto permite la obtención de una extracción selectiva en función de sus condiciones de operación y se puede fraccionar componentes deseables de mezclas en un solo paso ( 20 ) ; Este proceso presenta las ventajas de 2 operaciones unitarias diferentes que son la extracción y la destilación ( 22 ) .

Las primeras observaciones de que los fluidos supercríticos disuelven una gran cantidad de materiales no volátiles fueron reportadas en la literatura desde hace 100 años por Hannay y Hogart en 1879 , y por Andrews en 1887 (40) ; observaron que algunos compuestos metálicos eran solubles en tetraclorometano y en etanol supercrítico . Buchner en 1906 subsecuentemente reportó la solubilidad de materiales orgánicos poco volátiles en CO<sub>2</sub> bajo condiciones supercríticas (41) .

En los años treinta se utilizó tecnología para refinar el petróleo empleando altas presiones cercanas a la fase de equilibrio vapor-liquido en mezclas de hidrocarburos . En 1947 Messmore obtuvo la primera patente para eliminar el asfalto del aceite de petróleo utilizando la extracción con fluidos supercríticos ; En los años cincuentas se desarrollaron diversas investigaciones para emplear los fluidos supercríticos en extraer algunos productos que pudieran ser utilizados de los residuos de la destilación comercial del aceite crudo.

Se realizaron un gran número de estudios observando la solubilidad de los fluidos supercríticos . Algunos ejemplos fueron las investigaciones de Francis reportadas en 1954 donde estableció la factibilidad técnica de utilizar CO<sub>2</sub> liquido por encima de su temperatura crítica como disolvente para materiales orgánicos (42) . Todd y Elgin en 1955 propusieron la compresión del gas sobre una mezcla de compuestos y permitiéndose removerlos selectivamente de la mezcla (43) .

Una serie de estudios dirigidos a la Industria Alimentaria utilizando la extracción con fluidos supercríticos comienza en los años sesentas . Muchas patentes resultaron de estos primeros estudios donde se abarcó la extracción de

lúpulo , café , té , tabaco y especias ( 20,38,08,80,07 ) . La primera producción de una planta a gran escala en la cual se utilizó el CO<sub>2</sub> supercrítico fué operada desde 1979 en Alemania del Este . Después de algunos años esta tecnología trascendió del Continente Europeo hacia el Continente Americano ; En los países de Estados Unidos y Canada principalmente se mostro un interés en ella debido a las ventajas que ofrece ( 20 ) .

El desarrollo industrial y , la creciente demanda de productos ha provocado que continuamente se descarguen desechos tóxicos al medio ambiente tornándose un problema mundial que afecta a la salud humana . un ejemplo es la descarga de hexano por la industria extractora de aceites vegetales que asciende a más de 10 toneladas anuales ( 21 ) . Sumando a esto otro problema es la presencia de residuos de los disolventes tóxicos en los productos terminados . convirtiéndose en una necesidad la obtención de productos que no presenten ningún riesgo al consumidor el cual demanda productos más naturales ( 22 ) .

Estas son algunas de las razones por las cuales se ha retomado el interés en la extracción con fluidos supercríticos ya que involucra la utilización de disolventes no tóxicos y que no dejen residuos en el producto ( 20,49,58,08,80,00 ) .

En nuestros días solo se ha desarrollado el proceso en forma intermitente pero actualmente investigadores japoneses trabajan en un sistema continuo que podría perfeccionarse substancialmente , ampliando con esto su campo de aplicación ( 20 ) .

Un sistema típico de extracción con fluido supercrítico está constituido básicamente por:

Un tanque extractor : el cual debe cumplir con los requerimientos de operación ( soportar las presiones y temperaturas ) y será alimentado con materia prima y fluido supercrítico .

Un compresor : que mantiene las condiciones de presión requeridas para el sistema.

Un sistema de control: de presión y/o temperatura .

Un separador ( se ) .

En la actualidad la extracción supercrítica se usa comercialmente para la extracción de ( se ) :

- 1.- Cafeína de café y té.
- 2.- Alfa- ácidos y aceites aromáticos de lúpulo.
- 3.- Aceites aromáticos del tabaco.
- 4.- Oleoresinas y aceites esenciales provenientes de especias.

Otras aplicaciones de gran importancia incluyen ( se ) :

- 1.- Extracción y concentración de sabores y fragancias .
- 2.- Extracción de insecticidas naturales.
- 3.- Extracción del ácido eicosapentanoico ( EPA ) del aceite de pescado.
- 4.- Procesamiento de alimentos medicinales y suplementos nutricionales .

5.- Extracción de principios activos en la elaboración de medicamentos provenientes de fuentes botánicas

6.- Purificación de productos biotecnológicos.

7.- Extracción y separación por fracciones de los componentes de aceites vegetales y ácidos grasos

8.- Eliminación de aceites en alimentos ( botanas , papas fritas , etc )

9.-Eliminación de colesterol (productos lácteos y carnicos ).

10.- Deodorización e Hidrogenación de grasas y aceites.

Con esta investigación bibliografica se pretende compilar la información existente sobre el tema proporcionando los principios termodinámicos fundamentales de los fluidos supercríticos resaltando las características del CO<sub>2</sub> como principal fluido de uso comercial . así como señalar algunas aplicaciones en la Industria de Alimentos y sus ventajas sobre los procesos convencionales de extracción con disolventes. .

## 2.0 OBJETIVO GENERAL

Integrar la información existente acerca de los principios y aspectos fundamentales del método de extracción supercrítica, así como su comparación con algunos procesos convencionales utilizados en la Industria de Alimentos.

## 2.1 OBJETIVOS PARTICULARES

Estudiar los aspectos termodinámicos y la descripción global de los procesos de extracción supercrítica.

Analizar comparativamente el método de extracción supercrítica con el método convencional de extracción con disolvente y su aplicación en la Industria de Alimentos.

Proporcionar información necesaria para la actualización del Ingeniero en Alimentos en nuevos procesos tecnológicos.

### 3.0 ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LA EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA

Desde el punto de vista de la Termodinámica, los procesos de extracción supercrítica están íntimamente relacionados con el conocimiento del equilibrio entre fases. En estos procesos existen al menos dos fases en equilibrio, en el que ocurre una transferencia de masa desde la fase condensada (sólida o líquida) a la fase fluida o supercrítica. En la mayoría de los procesos la fase líquida es una mezcla multicomponente, mientras que en la fase sólida se considera a la sustancia por extraer como un componente puro, pudiendo existir varias fases sólidas en equilibrio con una fase fluida (p.10,56,57).

La fase supercrítica favorece la transferencia de masa a partir de la fase condensada en forma cuantitativa y / o selectiva dependiendo en ambos casos del tipo de mezcla a la que se le van a extraer sus componentes, del tipo del fluido o mezcla de fluidos supercríticos elegidos y de las condiciones de operación, de presión y temperatura.

#### 3.1. DISOLVENTES SUPERCRÍTICOS

Para entender el comportamiento de cualquier fluido es necesario comprender su comportamiento en estado puro en un diagrama de Presión - Temperatura, (Figura 1), donde coexisten en equilibrio las tres regiones sólida, líquida y gaseosa.

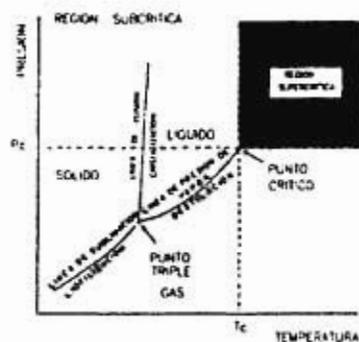


Figura 1  
Diagrama de fases para una  
sustancia pura  
( Schneider M.G. 1978 )

Las líneas de separación de cada fase indican el equilibrio del fluido en dos fases y el paso de transición de uno a otro. El punto donde se intersectan estas tres líneas se conoce como punto triple, donde existe un equilibrio entre las tres fases, el punto crítico, donde las propiedades del líquido y del gas se vuelven idénticas, se localiza al final de la línea de presión de vapor, en tanto que para la línea de fusión no se ha observado que termine en un punto determinado. ( Schneider )

Un fluido supercrítico presenta propiedades termodinámicas y de transporte particularmente singulares tales como densidad, viscosidad y coeficiente de difusión intermedias entre las de líquidos y las de gases ( Cuadro 1 ).

CUADRO 1  
PROPIEDADES TÍPICAS DE UN GAS, UN LÍQUIDO Y UN FLUIDO SUPERCRÍTICO.

PROPIEDADES	GAS	FLUIDO SUPERCRÍTICO	LÍQUIDO.
DENSIDAD ( g/cm <sup>3</sup> )	(0.6-2.0) x 10 <sup>-3</sup>	0.2-0.9	0.6 -1.6
COEFICIENTE DE DIFUSIÓN (cm <sup>2</sup> /s)	0.1-0.6	(0.2-0.7) x 10 <sup>-3</sup>	(0.2-2.0) x 10 <sup>-5</sup>
VISCOSIDAD (g/cm s)	1.3 x 10 <sup>-4</sup>	(1.0-3.0) x 10 <sup>-5</sup>	(0.2-3.0) x 10 <sup>-2</sup>

FUENTE: S. S. M. 312VI 13 AL 1984.

Esta particular combinación de propiedades es una característica única de los fluidos supercríticos que los hace muy útiles como disolventes. La densidad de estos fluidos relativamente alta parecida a la de un líquido, les da un buen poder disolvente, mientras que la viscosidad relativamente baja y la difusividad relativamente alta como la de un gas, les proporciona una gran capacidad de penetración dentro del soluto. Debido a estas propiedades la rapidez de transferencia de masa de los solutos es mayor dentro de un fluido supercrítico que dentro de un líquido. (7,57)

Otra característica particular que presentan los disolventes supercríticos es que se pueden modificar sus propiedades tales como viscosidad y densidad, dentro de amplios intervalos por medio de pequeños cambios en la presión o en la temperatura.

Existen variables que sirven de referencia de que tan distante o cercano estamos del punto crítico, estas son consideradas como propiedades reducidas donde  $T_r$ ,  $P_r$  son la temperatura y presión reducida respectivamente, siendo  $T_r = T / T_c$  y  $P_r = P / P_c$ , estas propiedades son muy importantes ya que los intervalos del  $0.9 < T_r < 1.2$  y  $1.0 < P_r < 3.0$ , es la región de mayor interés a nivel de aplicación industrial. En esta zona se observa una gran sensibilidad de la densidad del fluido supercrítico con respecto a cambios relativamente pequeños en la presión o en la temperatura.

Estas propiedades de los fluidos supercríticos, en especial la capacidad de controlar el poder de disolución son de gran utilidad para su aplicación en los procesos de extracción.

En principio para efectuar la extracción se puede elevar el poder disolvente del fluido y después reducirlo para separar el componente extraído y recuperar el disolvente. Esto varía de acuerdo al método de separación utilizado, ya sea un método isobarico o un método isotermico, de los cuales hablaremos en detalle posteriormente ( 7,11,12,20,22,25,28 ).

Los disolventes supercriticos penetran los sustratos más fácilmente y se aproximan al equilibrio más rápidamente que los líquidos normales, porque tienen difusividades más altas y viscosidades más bajas que los líquidos. Además, no presentan problemas de tensión superficial ( 27 ).

La buena eficiencia de los procesos de extracción con fluidos supercriticos se debe principalmente a que ( 28 ):

A).- La solubilidad aumenta conforme se incrementa la presión, notándose un cambio drástico cuando la presión se aproxima a la presión crítica del disolvente.

B).- A densidad constante del disolvente la solubilidad se incrementa con el aumento de la temperatura.

C).- Las variaciones en la solubilidad dependen del peso molecular del soluto, cuando se tienen compuestos de estructura molecular similar.

D).- Si los solutos son polares, las variaciones en la solubilidad dependen de la polaridad y de la naturaleza química de estos, más que del peso molecular.

Las principales sustancias que se emplean como disolventes en la extracción en condiciones supercriticas ( Cuadro 2 ) cubren un amplio intervalo de temperatura

critica, tamaño molecular y momento dipolar (en  $\text{cm}^2$ ).

CUADRO 2.  
PROPIEDADES FÍSICAS DE ALGUNOS DISOLVENTES EMPLEADOS EN LA EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA.

SUSTANCIA	PESO MOLECULAR ( g / Mol )	$T_c$ ( C )	$P_c$ ( atm )	DENSIDAD ( g/cm <sup>3</sup> )	MOMENTO DIPOLAR ( DEBYE )
METANO	16.0	-88.0	45.4	0.16	0.0
ETILENO	28.0	9.0	49.7	0.22	0.0
CLOROTRIFLUOROMETANO	106.5	29.0	30.7	0.50	0.3
DICLORO DE CARBONO	96.0	31.0	73.2	0.47	0.0
ETANO	30.0	32.0	49.2	0.30	0.0
OXIDO NITROSO	46.0	36.0	71.5	0.63	0.2
TRICLOROFLUOROMETANO	131.5	45.0	37.1	0.74	0.0
PROPILENO	42.1	92.0	45.6	0.23	0.4
PROPANO	44.1	97.0	41.9	0.22	0.0
ANILINO	117.0	152.0	111.3	0.24	1.3
DIETILÉTER	74.1	194.0	35.9	0.27	1.3
n-HEXANO	72.1	197.0	32.3	0.24	0.0
TRICLOROFLUOROMETANO	131.6	198.0	43.5	0.35	0.3
n-HEXANO	86.2	234.0	29.1	0.23	0.0
ACETONA	58.1	235.0	46.4	0.30	2.9
HEXANO	86.0	239.0	79.9	0.27	1.7
ETANO	46.0	243.0	63.0	0.20	1.7
ISOPROPANO	44.1	235.0	47.0	0.27	1.7
BENCENO	78.1	209.0	49.1	0.30	0.0
TOLUENO	92.1	310.0	40.6	0.29	0.4
PIRIDINA	79.1	347.0	33.6	0.31	2.3
AGUA	18.0	374.0	217.7	0.32	1.8

FUENTE: S.O.N. RIEVE ET AL 1986.

Los disolventes como el CO<sub>2</sub> , el etileno y el etano en estado líquido son miscibles con parafinas hasta de 20 átomos de carbono y el propano con parafinas hasta de 37 carbonos , por lo que estos gases muestran selectividad para extraer materiales de peso molecular relativamente bajos ( de 250 a 500 ) ( 1,12,22,26,27 ) .

Los fluidos supercríticos con temperaturas críticas relativamente altas , tales como pentano , tolueno o agua se utilizan para el tratamiento de residuos de aceites pesados o en el procesamiento de reactivación del carbón (17,18) . La extracción con estos disolventes se lleva a cabo a altas temperaturas , en la que ocurre una pirólisis del material de alto peso molecular . En estos casos el fluido supercrítico también actúa como diluyente para prevenir reacciones de condensación o polimerización ( 12,17,19 ) .

El CO<sub>2</sub> es el disolvente que ha recibido mayor atención en años recientes , es el disolvente supercrítico ideal en la Industria de Alimentos y por lo tanto el de mayor utilización . Esto se debe a que tiene grandes ventajas sobre otros disolventes supercríticos líquidos o gaseosos , como son : no es tóxico , no es flamable , no es corrosivo , no deja residuos de disolvente , no es caro , se consigue con una alta pureza , es fácilmente manejable y tiene una temperatura crítica baja , lo cual permite su uso en la extracción de materiales sensibles al calor a temperaturas moderadas con una degradación térmica mínima ( 8,11 12,17,24,25 ) .

Otros disolventes supercríticos utilizados en el procesamiento de alimentos y biomateriales son el etano , etileno y algunos hidrocarburos fluorados porque tienen temperaturas críticas bajas y alto poder de disolución , además de ser químicamente inertes. ( 9,20,21,22 )

La capacidad de extracción de productos naturales con CO<sub>2</sub> han sido definida por Stahl ( 77.78) como :

«Hidrocarburos y otros compuestos orgánicos lipofílicos de peso molecular y polaridad relativamente bajos , se extraen fácilmente , por ejemplo ésteres , éteres y lactonas.

«La presencia de un grupo funcional polar como el carboxilo o hidroxilo hace la extracción más difícil.

«Azúcares y aminoácidos no se pueden extraer.

«Es posible el fraccionamiento si existen marcadas diferencias en masa , presión de vapor o polaridad de los constituyentes de una mezcla.

El proceso de extracción debe ser selectivo y está selectividad está relacionada con las diferencias en la constitución química , en la polaridad o en el tamaño de las moléculas . Para evaluar la eficiencia del método de extracción supercrítico es necesario tomar en consideración lo siguiente :

■ Las propiedades del disolvente en la vecindad de su punto crítico y en particular la mayor influencia de las condiciones de presión y temperatura.

■ Predecir el equilibrio entre las fases densas a partir de un restringido número de datos experimentales.

■ Por último se deben tomar en cuenta a los sistemas que contienen constituyentes que difieren grandemente en tamaño y polaridad y algunas veces cuando se encuentran autoasociados ( 77.78 ).

### 3.2. ASPECTOS CUALITATIVOS DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES

A continuación se muestra el diagrama para el  $\text{CO}_2$  (Figura 2) el cual se encuentra en términos de la presión reducida  $P_r = P / P_c$  y la densidad reducida  $\rho_r = \rho / \rho_c$  para varios isotermas  $T_r = T / T_c$ . Como puede observarse a una temperatura inferior a la temperatura crítica  $T_c$ , por ejemplo a  $0.9 T_r$ , si el vapor se comprime isotérmicamente desde el punto A al punto B, entonces aparece un líquido en equilibrio con el vapor. Si se continúa la condensación a presión constante el vapor desaparece, y aparece un líquido con la densidad correspondiente a C. La curva de densidad CD corresponde a la compresión del líquido.

Por diversos trabajos experimentales se sabe que el  $\text{CO}_2$  líquido en los puntos C, D o E puede actuar como disolvente. Estos se explica en términos de las fuerzas intermoleculares que resultan del arreglo de las moléculas de disolvente alrededor de la molécula del soluto, cuyo efecto se manifiesta en la densidad del líquido. ( 72 )

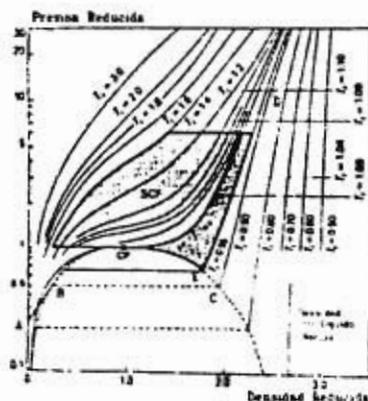


Figura 2  
Isotermas Presión-Densidad  
reducida para el  $\text{CO}_2$   
(Schneider, M.G., 1878)

Por lo tanto, se puede predecir que el CO<sub>2</sub> supercrítico teniendo una densidad similar, también puede actuar como disolvente.

Si consideramos por encima de la temperatura crítica, por ejemplo a  $1.06 T_r$ , se puede alcanzar densidades similares a las del líquido a presiones ligeramente superiores a la presión crítica, mientras que a temperaturas del orden de  $2 T_r$  se necesitan presiones más altas. Por esta razón la extracción supercrítica generalmente se lleva a cabo en los intervalos de presión y de temperatura  $1 < P_r < 3$  y  $0.9 < T_r < 1.2$  respectivamente. La región de mayor interés se muestra en la figura por el área sombreada.

Estas consideraciones sugieren que si el proceso es isobárico, la capacidad del disolvente de un fluido supercrítico es mayor a la temperatura más cercana a la temperatura crítica y si el proceso es isotérmico la capacidad del disolvente del fluido supercrítico será mayor a una presión superior a la presión crítica. En la práctica, la extracción supercrítica se lleva a cabo a una temperatura inferior o cercana a la crítica y a una presión mayor a la crítica.

Si una solución supercrítica se expande isotérmicamente, por ejemplo hasta  $0.5 P_r$ , o bien, se calienta isobáricamente, por ejemplo a  $1.4 T_r$ , el poder disolvente del fluido se vuelve pequeño y el material disuelto precipitará como una fase aparte, lo que permite separar el disolvente.

Se puede observar (Figura 3) que las mayores variaciones solubilidad-presión y solubilidad-temperatura ocurren en la región cercana al punto crítico del disolvente.

Aquí se observa un comportamiento típico de la solubilidad con respecto a la temperatura a diferentes presiones.

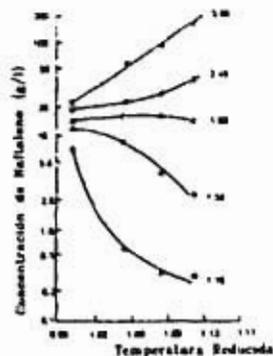


Figura 3  
Solubilidad del Naftaleno  
en etileno supercrítico a  
diferentes presiones reducidas  
(Schneider M.G. 1978)

Se puede observar que para las isobáras  $1.2 < Pr < 2.0$  la solubilidad disminuye, en tanto que para las isobáras  $Pr > 2$  la solubilidad aumenta cuando se incrementa la temperatura. Este fenómeno es contrario al observado en condiciones normales, ya que cuando aumenta la temperatura compiten dos efectos, uno que tiende a incrementar la solubilidad debido al incremento en la presión de vapor del soluto y otro que la disminuye debido a que la densidad del disolvente y su capacidad de disolución disminuye. A presiones muy altas la presión de vapor del soluto varía más fuertemente con la temperatura que la densidad del disolvente lo que se traduce en un incremento en la solubilidad. De manera similar a presiones intermedias ( $1 < 2 Pr < 2$ ) la densidad del disolvente es sensible a la temperatura y constituye el efecto dominante, por consiguiente la solubilidad disminuye.

Se representa una variación típica de la solubilidad con la presión para dos isotermas ( Figura 4 ).

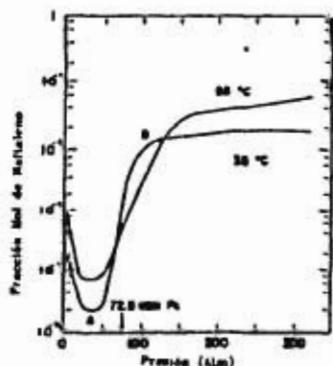


Figura 4  
Solubilidad del Naftaleno en CO<sub>2</sub>  
en función de la presión para dos  
temperaturas  
( Schneider M. G. 1978 ).

A bajas presiones el efecto dominante sobre la solubilidad es la presión de vapor del soluto . Se puede observar inicialmente que cuando la presión crece , la solubilidad decrece , hasta llegar al punto A donde empieza a aumentar debido al incremento de la densidad del disolvente , y cerca de la presión crítica de este , la solubilidad aumenta drásticamente hasta el punto B , a partir del cual un aumento en la presión produce un ligero incremento en la solubilidad debido esencialmente al balance de los efectos de presión de vapor del soluto y de densidad del disolvente. ( 7,11,22,23 ,24 ).

### 3.3.-COMPORTAMIENTO DE FASES DE SISTEMAS BINARIOS

Existe un fenómeno fisicoquímico que se presenta en algunos sistemas binarios , por lo que es necesario entenderlo para poder comprender su comportamiento . A continuación se explica .

#### 3.3.1.-CONDENSACION RETROGRADA

La condensación retrograda es un fenómeno que se presenta en mezclas multicomponentes cerca del punto crítico . Su explicación se entiende mejor en un diagrama P-T a composición constante ( Figura 5 ) . Las líneas de punto de burbuja y punto de rocío correspondientes a esta composición , con el incremento de la presión y de la temperatura , se alcanzan una a la otra y convergen en el punto crítico de la mezcla . El área encerrada por esta curva representa la región de dos fases en la que el líquido y el vapor están presentes en equilibrio . Fuera de esta curva se encuentra la región de una fase , donde la mezcla existe como líquido o como vapor . En contraste con el comportamiento de un componente puro , el punto crítico de una mezcla no necesariamente es el punto de mayor presión y temperatura a la cual el vapor y el líquido pueden coexistir . En este caso , el punto de mayor temperatura sobre la línea de punto de rocío , mayor que la temperatura crítica se llama Temperatura de Condensación Crítica ( TCC ) . De igual manera , en el caso de muchas mezclas , la línea de punto de burbuja pasa por un punto de máxima presión , más alta que la presión crítica , llamada Presión de Condensación Crítica ( PCC ) .

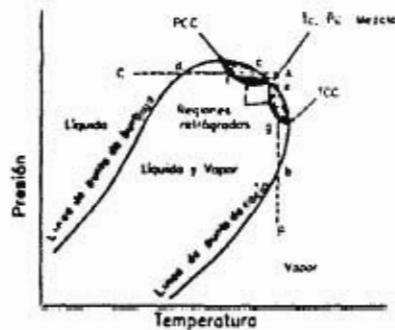


Figura 5  
Comportamiento de una mezcla multicomponente en la región del punto crítico  
(Rivi et al 1986)

Cerca del punto crítico una mezcla presenta propiedades particulares por ejemplo, cuando un fluido supercrítico en fase simple en el punto A se expande isotérmicamente al cruzar el punto "e" ( punto de rocío de la mezcla ) para entrar a la región de dos fases, comienza la condensación y aparece una fase líquida. Siguiendo la expansión, la condensación continúa hasta alcanzar el punto "g". Si se prosigue el descenso de la presión más allá del punto "g" se produce el proceso inverso, es decir, comienza la vaporización y continúa hasta alcanzar el punto "b", sobre la línea de punto de rocío. En este punto todo el líquido que se formó de los puntos "e" al "g" se vaporiza y la mezcla existe en su punto de rocío más bajo. La condensación que ocurre de "e" a "g" se llama Condensación Retrógrada.

De manera similar, si se enfría el fluido A isobáricamente al llegar al punto "c" ( el punto de burbuja de la mezcla ) se inicia la vaporización que continúa hasta el punto "f". Si continúa disminuyendo la temperatura de "f" a "d" se produce una condensación normal. La vaporización de "c" a "f" se llama vaporización retrógrada.

El comportamiento retrógrado sólo se presenta dentro de la región sobrecalentada en sistemas multicomponentes . Además sólo los cambios isotérmicos o isobáricos se consideran retrógrados

En este tipo de comportamiento la condensación se refiere a la formación de una fase líquida o más densa y la vaporización se interpreta como la formación de una fase vapor o menos densa . cuando el sistema está sobre o dentro de la curva límite de un sistema de dos fases . El término Retrógrado se utiliza para señalar cambios de fase en los cuales la dirección de la temperatura o la presión ocasionan un cambio de fase contrario al que se produce en los casos normales con sustancias puras o mezclas a bajas presiones . Se puede obtener otro tipo de diagrama de fase ( Figura 6 ) que es característico de hidrocarburos .

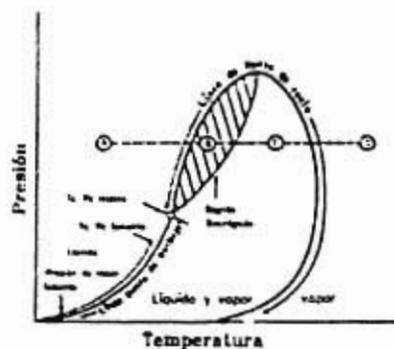


Figura 6  
Comportamiento retrógrado de una  
mezcla multicomponente  
de hidrocarburos  
( Rizvi et al 1986 )

En el punto A , la temperatura y la presión son tales que el sistema se encuentra en una fase . conforme se incrementa la temperatura isobáricamente el sistema entra a la región de dos fases al cruzar la línea de punto de rocío y se localiza en la región retrógrada , punto B . En esta región el

incremento de temperatura produce condensación y un incremento en la presión produce vaporización retrógrada .

Si se continúa aumentando la temperatura el sistema sale de la región retrógrada y en el punto C la situación se invierte , presentándose un comportamiento normal , es decir , el incremento de temperatura ocasiona más vaporización . En el punto D , cruzando la línea de punto de rocío el sistema está completamente vaporizado .

La región retrógrada de la Figura B es mucho más pequeña que la de la Figura 5 por lo que el intervalo de presión y temperatura que permite controlar la operación de separación es más estrecho. Con una región más grande , el incremento de la temperatura o la disminución de la presión dentro de la región retrógrada incrementa la fracción de la mezcla que condensa y con ello aumenta la cantidad de componentes pesados extraídos en la fase líquida en relación a la cantidad extraída en la fase vapor .

El tamaño de la región retrógrada lo determina la composición de la mezcla y la naturaleza de los componentes ( líneas de calidad ) .

Otro fenómeno que puede presentarse cuando se trabaja a temperaturas superiores a la temperatura crítica del gas disolvente y a presiones elevadas es el equilibrio de fase gas-gas ( gg ) . Se ha encontrado que esta separación de fase se puede describir como la inmiscibilidad de dos fases gaseosas ( 79 ) .

### 3.3.2.- CLASIFICACION DE LOS DIAGRAMAS DE FASE DE SISTEMAS BINARIOS

Los diagramas de fases binarios son de gran interés por que de ellos se obtiene información relativa al comportamiento de equilibrio de fases y de solubilidad la cual puede ser completa o parcial .

Existe un gran número y diversidad de diagramas de fase , que dependen de la naturaleza de los componentes involucrados y la mayor parte de estos han sido construidos a partir de información experimental . Van Konynenburg y Scott en 1980 ( 24 ) , reportan un método para construir dichos diagramas desde el punto de vista teórico, considerando a los componentes como fluidos de Van der Waals . Estos diagramas se pueden clasificar de acuerdo a la forma de sus curvas críticas .

A continuación se muestra un cuadro sinoptico con las principales características para cada tipo de comportamiento.

Se explicará en detalle los tres primeros tipos de diagramas con sus representaciones tridimensionales (P-T-x) y las diferentes proyecciones de estas curvas para cada tipo de diagramas ( P-T , P-x , T-x ). ( Para mayor información con respecto a los otros 4 tipos de diagramas consultar Schneider 1972 ( 23 ) y Van Konynenburg et al ( 1980 ( 24 ) ).

CUADRO 3  
 CASOS SIMPTICO DE LOS DIFERENTES TIPOS DE DIAGRAMAS DE FASES PARA SISTEMAS BINARIOS.

TIPO	FASES Y EQUILIBRIO DE FASES INCLUIDAS		CARACTERISTICAS	EJEMPLOS
1	LÍQUIDO. ( l ) GAS. ( g )	l-g	EXISTEN 2 FASES LÍQUIDO Y GAS Y UN EQUILIBRIO DE FASES LÍQUIDO-GAS POR ENCIMA DE SU PUNTO CRÍTICO. LOS COMPONENTES SON COMPLETAMENTE MISCIBLES EN LA FASE LÍQUIDA. SE PUEDE SEPARAR EL SOLUTO AL ENTORNAR DENTRO DE UNA HETEROGÉNEA DEL DIAGRAMA	CO <sub>2</sub> + PENTANO CO <sub>2</sub> + BUTANO CO <sub>2</sub> + METANO
2	LÍQUIDO. ( l ) GAS. ( g )	l-l l-g l-l-g	SE PRESENTA EN EL DIAGRAMA LA TCS PARA SISTEMAS HETEROGÉNEOS ( l-l-g ) CONVIRTIÉNDOSE EN SISTEMAS HOMOGÉNEOS ( l-l ) AL INCREMENTARSE LA TEMPERATURA; $\theta T < T_c$ EL COMPONENTE 1 ES IMMISCIBLE EN EL EQUILIBRIO DE FASE LÍQUIDO-LÍQUIDO; $\theta T > T_c$ LOS COMPONENTES 1 Y 2 SON MISCIBLES.	CO <sub>2</sub> + OCTANO ( l-l-g ) CO <sub>2</sub> + BENCENO ( l-l-g )
3	LÍQUIDO. ( l ) GAS. ( g )	l-g l-l l-l-g	SE PRESENTA EN EL DIAGRAMA DE FASES ANTES DE LA TCS, LA LÍNEA DE TCS PARA SISTEMAS HOMOGÉNEOS ( l-l ) CONVIRTIÉNDOSE EN SISTEMAS HETEROGÉNEOS ( l-l-g ) AL ELEVARSE LA TEMPERATURA.	CO <sub>2</sub> + NITROBENCENO C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> +2,6,10,15,19 12 HEXAMETIL 2,6, 18,18,18,22 TETRA EICOSANO ( ESCALENO )
4	LÍQUIDO. ( l ) GAS. ( g )	l-g l-l l-l-g	SON CARACTERÍSTICAS DE MEZCLAS QUE TIENEN UNA ALTA MISCIBILIDAD ENTRE SÍ ENTRE SUS COMPONENTES PRESENTANDO UNA PROYECCIÓN POSITIVA EN LA PROYECCIÓN P-T. EN LA PROYECCIÓN P-x A PRESIONES INFERIORES A LA LÍNEA DE EQUILIBRIO DE LAS 2 FASES ( l-l-g ) SE TIENE EL EQUILIBRIO LÍQUIDO-GAS Y PARA PRESIONES SUPERIORES, LA REGIÓN DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-GAS TIENE UN ALTO CONTENIDO DEL COMPONENTE 1, DESAPARECIENDO EL PUNTO CRÍTICO BINARIO Y APARECE UN ESPACIO DE MISCIBILIDAD LÍQUIDO-LÍQUIDO.	CO <sub>2</sub> + HEMIBENCENO CO <sub>2</sub> + ESCALENO

FUENTE SCHWEDER 4.6. 1976.

CUADRO 3

COMPARO SINOPTICO DE LOS DIFERENTES TIPOS DE DIAGRAMAS DE FASES PARA SISTEMAS BINARIOS.

TIPO	FASES EN EQUILIBRIO DE FASES INCLUIDAS		CARACTERISTICAS	EJEMPLOS
	FASES	EQUILIBRIO DE FASES INCLUIDAS		
5	LIQUIDO (1) SOL. (2)	1-2 1-1 1-1-2	ES CARACTERISTICO DE MEZCLAS CON BAJA MISCIBILIDAD MUTUA Y NO ES POSIBLE LOGRAR LA SEPARACION DE LOS FASES POR MEDIO DE LA DISMINUCION DE LA PRESION A TEMPERATURA CONSTANTE.	_____
6	SOLIDO. (1) LIQUIDO. (2) SOL. (3)	1-2 1-3 2-3 1-2-3	ES CARACTERISTICO PARA LA DISOLUCION DE UN SOLIDO EN UN FASE FLUIDA SUPERCRITICA EN DONDE LA SOLUBILIDAD DEL SOLIDO EN LA FASE SOLIDA SON COMPLEMENTARIAMENTE INMISCIBLES ENTRE SI.	MEZCLA DE PETROLIO PRECIPITADO CON PROPANO
7	SOLIDO. (1) LIQUIDO. (2) SOL. (3)	1-2 1-3 2-3 1-2-3	SON CARACTERISTICOS DE SOLIDOS LOS CUALES SON INMISCIBLES ENTRE SI Y EN SU DIAGRAMA SE OBSERVA EN LA LINEA DE LOS TRES FASES SOLIDO - LIQUIDO - SOL (123) CONSTA DE DOS RAMAS LAS CUALES INICIAN EN EL PUNTO TRIPLE Y TERMINAN EN EL PUNTO CRITICO.	CO <sub>2</sub> + DIFENILAMINO C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> + NAFTALENO C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> + 1,4 DICLO BENCENO

FUENTE SCHNEIDER M.G. 1978.

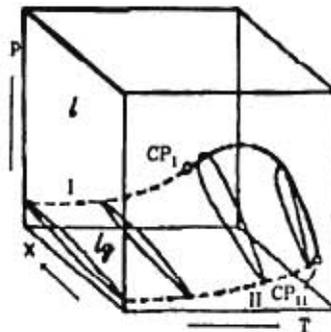


Figura 7  
Representación tridimensional  
para mezclas binarias del tipo I  
(Schneider M. G. 1978).

La Figura 7 muestra el diagrama tridimensional (P-T-x) de un sistema binario al que se le denomina mezcla Tipo 1, siendo este el caso más simple, que corresponde al equilibrio de fases líquido-gas (lg). Las líneas punteadas corresponden a las curvas de presión de vapor para los componentes puros I y II respectivamente. El componente I representa la sustancia más volátil que comúnmente es el disolvente, como por ejemplo el CO<sub>2</sub> u otra sustancia similarmente volátil y el componente II que es el menos volátil corresponde al soluto que por lo general es un compuesto orgánico. Las curvas de presión de vapor finalizan en el punto crítico CP<sub>I</sub> y CP<sub>II</sub> para los componentes puro I y II respectivamente.

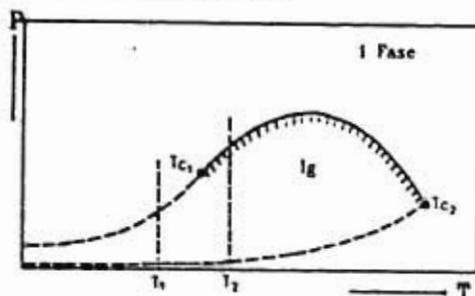


Figura 8  
Diagrama de fase P-T del tipo I  
para mezclas binarias  
(Schneider M.G. 1978)

En el diagrama P-T (Figura 8) se muestra que por encima de la curva de presión del componente I se tiene una fase homogénea líquida y por debajo de la curva de presión del componente II se tiene una fase gaseosa. Es necesario especificar que el área que se encuentra dentro de estas curvas representan las condiciones en que existe una mezcla líquido-gas (lg). Se esquematizan la temperatura 1 y 2 que muestran 2 procesos isotérmicos, los cuales se analizarán a continuación.

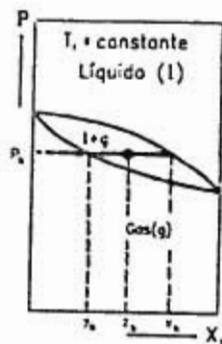


Figura 9

Diagrama de fase P-x a temperatura constante para mezclas binarias del tipo 1

(Schneider M. G. 1978)

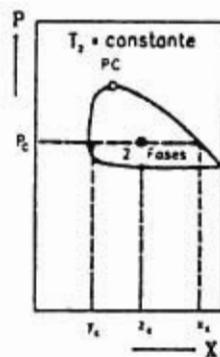


Figura 10

Diagrama de fase P-x a temperatura constante para mezclas binarias del tipo 1

(Schneider M. G. 1978)

En la proyección P-x ( Figura 9 y 10 ) se representa el diagrama de fase para una mezcla Tipo 1 . En la proyección para la temperatura subcrítica  $T_1$  , el estado líquido ( l ) se encuentra arriba de la curva de burbuja mientras que en el estado gaseoso ( g ) se encuentra abajo de la curva de rocío ( Figura 9 ) . Las dos fases coexisten dentro de ambas curvas . A una presión  $P_b$  una mezcla de composición global  $z_b$  existe como un líquido de composición  $x_b$  y un vapor de composición  $y_b$  .

La proyección P - x a  $T_2$  ( Figura 10 ) corresponde a una temperatura arriba de la temperatura crítica del componente más volátil , pero abajo de la temperatura crítica del menos volátil . La isoterma forma una curva característica donde coexisten la mezcla líquido - gas ( lg ) . Una mezcla de composición  $z_c$  a una  $P_c$  está formada por una fase líquida de composición  $x_c$  y una fase supercrítica de composición  $y_c$  . El máximo de la curva corresponde al punto crítico de la mezcla P(x) a la temperatura dada , aquí las

fases líquida y gas se vuelven idénticas. La curva que conecta los puntos críticos de todas las isotermas es la curva crítica binaria.



Figura 11

Diagrama de Fase T-x a presión constante para mezclas binarias tipo 1 ( Van Konynenburg P. H. 1980 )

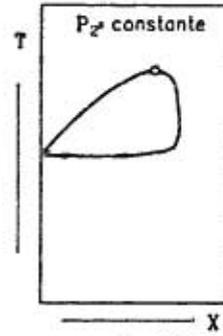


Figura 12

Diagrama de Fase T-x a presión constante para mezclas binarias tipo 1 ( Van Konynenburg P. H. 1980 )

En la proyección T-x ( Figura 11 y 12 ) se representan los diagramas de fases a presión constante . En la Figura 11 se observa el diagrama cuando la presión seleccionada se encuentra por debajo del punto crítico del componente más volátil . Estos diagramas son analogos a las Figuras 9 y 10.

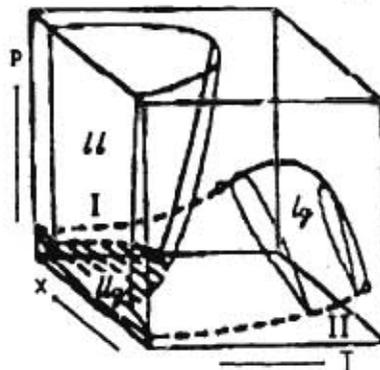


Figura 13

Representación tridimensional para mezclas binarias del tipo 2 ( Schneider M.G. 1978 )

En el diagrama tridimensional ( P-T-x ) ( Figura 13 ) se observa el comportamiento característico para un sistema binario Tipo 2 , donde se puede observar la existencia de varios equilibrios de fase liquido-liquido (ll) , liquido-gas (lg) y liquido - liquido - gas (llg) .

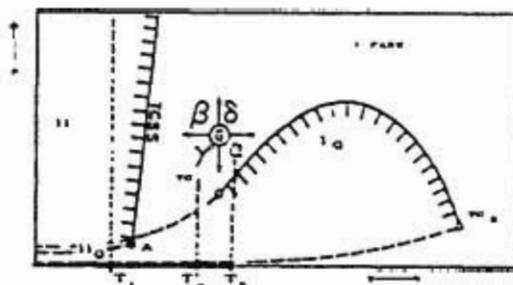


Figura 14  
Diagrama de fase P-T para mezclas  
binarias del tipo 2  
( Schneider M. G. 1978 )

En el diagrama P-T ( Figura 14 ) se observa que a temperaturas inferiores de la temperatura crítica del componente 1 ,  $T_{c1}$  , se presenta la inmiscibilidad de las fases liquido-liquido (ll) . La sección de la curva crítica situada entre  $T_{c1}$  y  $T_{c2}$  corresponden al fenómeno critico liquido-gas (lg) , mientras que la sección que inicia en el punto critico A corresponde a las temperaturas criticas de solución superiores ( TCSS ) que ocurren en sistemas heterogeneos ( de dos fases ) y se convierte en un sistema homogéneo , cuando la temperatura se eleva .

En la región homogénea más allá de las curvas críticas , las sustancias 1 y 2 son miscibles en todas proporciones, por ejemplo consideramos un punto imaginario denominado G . En el cual a estas condiciones las sustancias poco volátiles se pueden disolver completamente en el gas supercritico 1 . La precipitación se puede efectuar debido a :

- 1 ) Un incremento de temperatura denominado  $\alpha$ .
- 2 ) Por una disminución de temperatura denominado  $\beta$ .
- 3 ) Una disminución de la presión denominado  $\gamma$ .
- 4 ) Por un incremento pronunciado de la presión denominado  $\delta$ .

Se esquematizan tres temperaturas diferentes para las siguientes proyecciones :

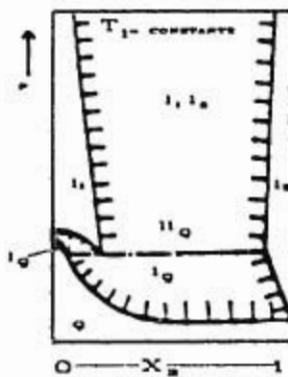


Figura 15

Diagrama de fase P-x a temperatura constante para mezclas binarias del tipo 2

( Schneider M. G. 1978 )

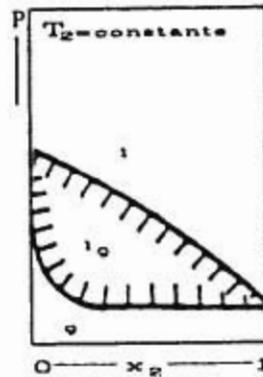


Figura 16

Diagrama de fase P-x para mezclas binarias del tipo 2 a temperatura constante

( Schneider M. G. 1978 )

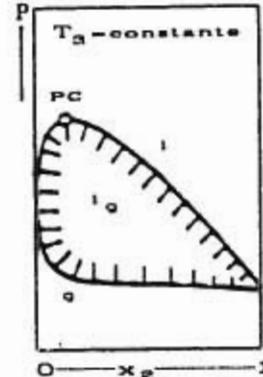


Figura 17

Diagrama de fase P-x a temperatura constante para mezclas binarias del tipo 2

( Schneider M. G. 1978 )

Para las proyecciones  $P - x$  para tres temperaturas diferentes  $T_1$ ,  $T_2$  y  $T_3$  ( Figuras 15, 16 y 17 ) . En la Figura 15 se ilustran los diferentes equilibrios que coexisten para una temperatura subcrítica inferior a las temperaturas de la TCSS . La Figura 16 presenta el caso para una temperatura subcrítica y la Figura 17 para una temperatura comprendida entre los puntos críticos del soluto y del disolvente . el punto CP representa el punto crítico de la mezcla . En todos estos diagramas  $x_2$  corresponden a la fracción mol del soluto.

Si ahora observamos el mismo comportamiento de las curvas Tipo 2 pero en la proyección  $T - x$  a presión constante obtenemos las siguientes Figuras.

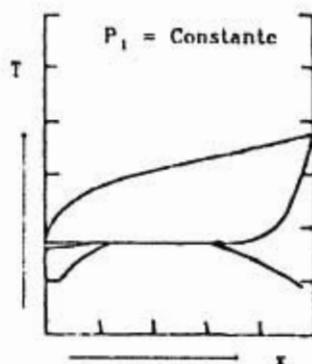


Figura 18

Diagrama de Fase  $T-x$  a presión constante para mezclas binarias tipo 2  
( Van Konynenburg P. H. 1980 )

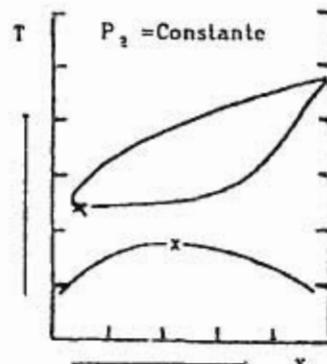


Figura 19

Diagrama de Fase  $T-x$  a presión constante para mezclas binarias tipo 2  
( Van Konynenburg P. H. 1980 )

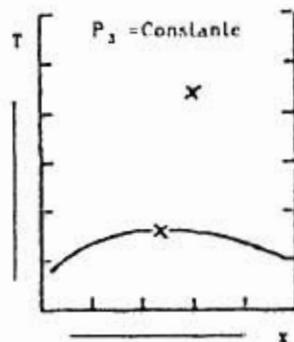


Figura 20  
Diagrama de Fase T-x a presión  
constante para mezclas binarias tipo 2  
( Van Konynenburg P. H. 1980 )

A una presión mayor que la presión crítica del componente más volátil ( Figura 18 ) las fase líquido - líquido ( ll ) se encuentra dentro de la fase líquido - gas ( lg ) , pero cuando la presión aumenta ( Figura 19 ) la fase líquido - líquido ( ll ) se va separando de la fase líquido - gas ( lg ) , es importante señalar que en la fase líquido-gas ( lg ) se tienen temperaturas por encima de los puntos críticos CP I y CP II , al incrementarse más aún la presión ( Figura 20 ) se observa únicamente la fase líquido - líquido ( ll ) .

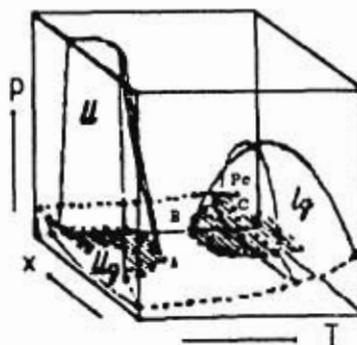


Figura 21  
Representación tridimensional  
para mezclas binarias del tipo 3  
( Schneider M. G. 1978 ).

En la representación tridimensional ( P-T- x ) para mezclas binarias Tipo 3 ( Figura 21 ) , se observa que la sección de la curva crítica que inicia en el punto A sobre la línea de tres fases liquido-liquido-gas ( llg ) se atribuye a temperaturas críticas de soluciones superiores ( TCSS ) de las fases liquido-liquido ( ll ) mientras que la sección que inicia en el punto B consta de dos ramas , una que corresponde a las temperaturas críticas de soluciones inferiores ( TCSI ) donde su característica principal es que inicia con el equilibrio liquido-liquido ( ll ) , ( fase homogénea ) y después se convierte gradualmente en la curva crítica liquido-gas ( lg ) ( fase heterogénea ) , cuando la temperatura se incrementa hasta el punto Tc2.

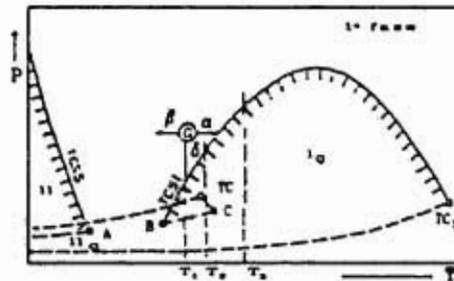


Figura 22  
Diagrama P-T para una mezcla  
binaria del tipo 3  
(Schneider M. G. 1978)

Para comprender mejor la explicación , se localizan los puntos A , B , C en el diagrama P-T ( Figura 22 ) para mezclas binarias Tipo 3 . En la otra rama BC , corresponden a un intervalo de temperatura estrecho sobre el cual están en equilibrio dos fases líquidas con el gas ( llg ) . En el punto C la fase gas ( g ) y la fase líquida ( l ) rica en el gas se vuelven idénticas . Utilizando como recurso nuevamente el punto de referencia G , se puede separar la mezcla como se describió para las mezclas binarias Tipo 2 .



Figura 23

Diagrama de fase P-x a temperatura constante para una mezcla binaria del tipo 3 (Schneider M. G. 1978)



Figura 24

Diagrama de fase P-x para una mezcla binaria del tipo 3 a temperatura constante (Schneider M. G. 1978)

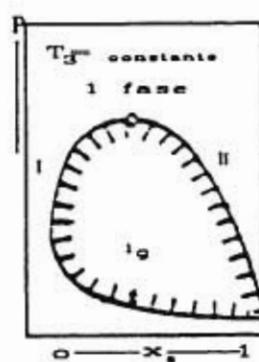


Figura 25

Diagrama de fase P-x a temperatura constante para una mezcla binaria del tipo 3 (Schneider M. G. 1978)

La Figura 23 muestra el comportamiento de fases para la  $T_1$  en el espacio P-x ; en tanto que para la Figura 24 ilustra este comportamiento para una temperatura arriba de  $T_1$  pero abajo de la temperatura correspondiente al punto C . Sorpresivamente para esta temperatura la región de dos fases arriba de la línea de tres fases corresponde al equilibrio líquido - líquido ( ll ) . A una temperatura arriba de C pero abajo de  $T_1$  , la proyección P-x ( Figura 25 ) , es una sola curva para la cual el equilibrio líquido-gas ( lg ) y líquido-líquido ( ll ) ya no se distingue .

Las proyecciones T-x a presión constante para el diagrama de fase Tipo 3 se muestran a continuación:

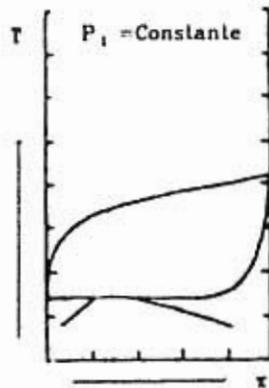


Figura 26

Diagrama de Fase T-x a presión constante para mezclas binarias tipo 3 (Van Konynenburg P. H. 1980)

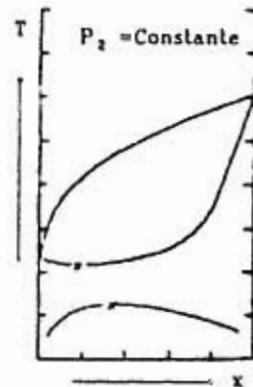


Figura 27

Diagrama de Fase T-x a presión constante para mezclas binarias tipo 3 (Van Konynenburg P. H. 1980)

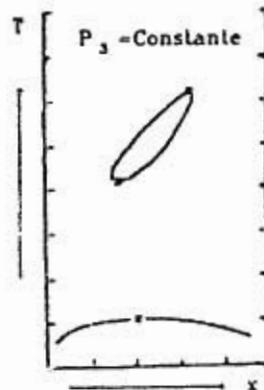


Figura 28

Diagrama de Fase T-x a presión constante para mezclas binarias tipo 3 (Van Konynenburg P. H. 1980)

A una presión menor a la presión crítica del componente I se observa la fase líquido - líquido ( ll ) separada de la fase líquido - gas ( lg ) . (Figura 26) . Si aumentamos la presión hasta la presión crítica  $P_c$  del componente I se observa únicamente la fase líquido - líquido ( ll ) separada de la fase líquido - gas ( lg ) (Figura 27) , conforme aumenta la presión sólo se observa la fase líquido - líquido ( ll ) ( Figura 28 ) .

A finales de los años setentas y principios de los ochentas trabajos realizados por Schneider M.G. en 1975 ( 75 ) y Van Konynenburg y et al en 1980 ( 84 ) , establecieron las bases del equilibrio de fases entre líquido - gas ( lg ) y líquido - líquido ( ll ) en condiciones supercríticas , cabe resaltar que aún no se ha estudiado a fondo el comportamiento de fases sólido - líquido- gas ( slg ) ; en esta área , existen muchas interrogantes por contestar.

Se concluyó que es necesario conocer el comportamiento que presente la mezcla ( soluto - disolvente ) , por medio de los diagramas P-T-x y asegurarse que las condiciones de proceso sean las adecuadas para que se lleve acabo la separación , dentro de la región de dos fases , esto es , donde ocurre una máxima separación del componente deseado.

#### 4.0 DESCRIPCION GLOBAL DE LOS PROCESOS DE EXTRACCION SUPERCRITICA

Un proceso de extracción empleando como disolvente un fluido en condiciones supercríticas se puede ilustrar con un diagrama simplificado ( Figura 29 ).

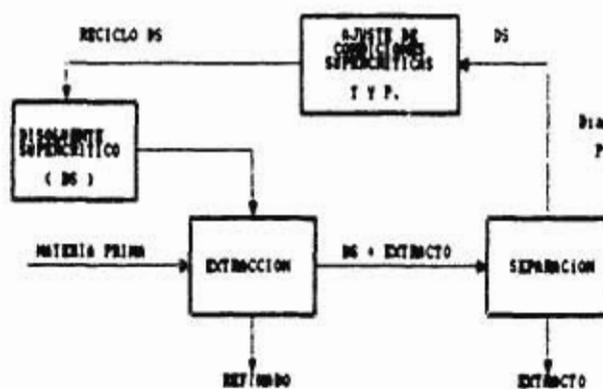


FIGURA 29  
Diagrama simplificado del  
Proceso Supercrítico

FUENTE BOYD T. J. 1992

La alimentación ( materia prima ) consiste en una mezcla multicomponente en estado líquido o sólido de la cual se van a remover uno o más componentes que son de interés , ya sea para emplear el extracto obtenido o la materia prima tratada , o ambos.

A continuación se explica de forma sencilla el proceso global que esta constituido de tres etapas básicas :

A ) Extracción.

B ) Separación del soluto y del disolvente.

C ) Restablecimiento de las condiciones de operación.

La materia prima que se ha sometido al proceso de extracción debe recibir un acondicionamiento adecuado esto es, si la alimentación es sólida puede requerir una trituración , granulación o molienda o bien un humedecimiento con vapor o agua . Si la materia prima es líquida se alimenta directamente . Después de esta operación la materia prima se transporta al tanque de extracción de diseño especial , el cual debe de resistir las altas presiones y temperaturas de operación , una vez cargado el tanque con la materia prima se procede a sellar para asegurar las condiciones de operación del equipo . A continuación se dosifica el disolvente supercrítico el cual entra en contacto con el soluto de acuerdo con las condiciones de operación ( previamente elegidas a través de un estudio a nivel planta piloto ) lograndose una extracción selectiva .

La mezcla obtenida de disolvente -soluto es transportada hacia el tanque de separación o a una serie de ellos , en donde se procede a recuperar el disolvente supercrítico así como los componentes extraídos . Esto se realiza mediante la reducción gradual de la presión precipitandose los solutos ó bien mediante aumentos de temperatura para que condensen , dependiendo del proceso , con lo cual se logra reducir el poder de disolución del disolvente .

Una vez separado el disolvente es recirculado hacia un tanque de almacenamiento o se ajusta a las condiciones de extracción mediante una bomba o un intercambiador de calor para que pueda ser reciclado al proceso

#### DESCRIPCION DE LOS PROCESOS.

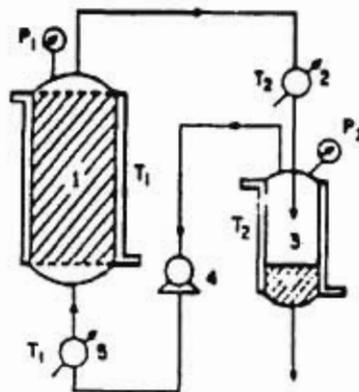
La corriente extracto + disolvente se puede separar reduciendo la densidad del disolvente de dos maneras ( 7 ) :

- 1.- Incrementando la temperatura a presión constante .
- 2.- Disminuyendo la presión a temperatura constante .

Tambien existen otros procedimientos , para recuperar el extracto del disolvente , aunque no se utilizan frecuentemente como son : mezclar la fase supercritica con gases ( argón , nitrógeno ) ; y lavarlo posteriormente con un disolvente adecuado como el agua o por adsorción con carbón activado .

#### 4.1 METODO ISOBARICO

El método de extracción donde se realiza la separación del producto a presión constante consta del equipo y el arreglo ilustrado ( Figura 30 ) ( 11 ) :



$$P_1 = P_2, T_1 < T_2$$

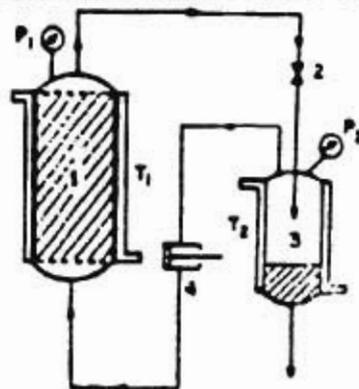
- 1 TANQUE DE EXTRACCION
- 2 INTERCAMBIADOR DE CALOR  $T_2$
- 3 TANQUE DE SEPARACION
- 4 BOMBA DE RECIRCULACION
- 5 INTERCAMBIADOR DE CALOR  $T_1$

Figura 30 Metodo isobarico ( Rizvi et al 1986 )

La materia prima se coloca dentro del tanque de extracción y se inyecta el disolvente en condiciones supercríticas; la corriente extracto + disolvente se hace pasar por un intercambiador de calor para elevar su temperatura. Mediante este efecto se disminuye la densidad del disolvente y el material disuelto precipita en el tanque de separación. El disolvente pasa por otro intercambiador de calor para restablecer la temperatura de operación y se recircula al tanque de extracción ( 7,11,20,22,34,49,68 ).

#### 4.2 METODO ISOTERMICO

El proceso consta del equipo mostrado ( Figura 31 ). El disolvente en condiciones supercríticas remueve en forma selectiva los componentes deseados de la materia prima en el tanque de extracción. La fase supercrítica formada, se hace pasar por una válvula de expansión para reducir la presión y por consiguiente, disminuir la densidad y precipitar el soluto en el tanque de separación. El disolvente pasa por el compresor para restablecer la presión de operación y se recircula al tanque de extracción.

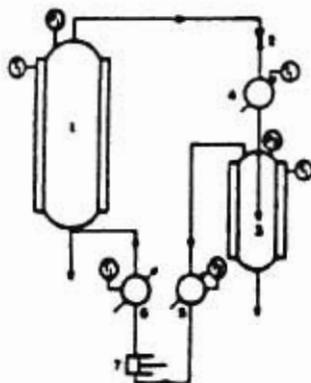


$$T_1 = T_2; P_1 > P_2$$

- 1 TANQUE DE EXTRACCION
- 2 VALVULA DE EXPANSION
- 3 TANQUE DE SEPARACION
- 4 COMPRESOR

Figura 31 Metodo isotérmico  
( Rivi et al 1986 )

La compresión del disolvente antes de la recirculación se puede efectuar de dos maneras , dependiendo de los gases que se utilicen como disolventes ( Figura 32 ) :



- 1 TANQUE DE EXTRACCION
- 2 VALVULA DE EXPANSION
- 3 TANQUE DE SEPARACION
- 4-6 INTERCAMBIADORES DE CALOR
- 7 BOMBA DOSIFICADORA

Figura 32 ( Rizvi et al 1986 )

▪ Algunos gases como el propano , pentano o butano , se pueden licuar a presión atmosférica o ligeramente superior, por enfriamiento con agua en un intercambiador de calor ; mediante una bomba de dosificación se presuriza nuevamente con un intercambiador de calor se restablece la temperatura de operación y el disolvente se recicla al tanque de extracción.

▪ Otros gases como el etano , etileno y el CO<sub>2</sub> se pueden comprimir directamente a las condiciones de extracción con el uso de un compresor y después recircularse.

Aparentemente desde el punto de vista del consumo de energía, el método isobárico parece mas favorable que el método isotérmico . Sin embargo , el método isobárico tiene dos desventajas : La primera , es que parte del material

extraído puede permanecer en la fase supercrítica aun después de que se incrementa la temperatura , en particular , los materiales poco volátiles los cuales tienen una presión de vapor baja y son difíciles de remover del sistema . La otra desventaja es que una elevada temperatura resulta perjudicial para los productos naturales que son termolábiles .  
( 7,11, 20,33,34,49,66 ) .

#### 4.3. FRACCIONAMIENTO

Una de las ventajas del uso de fluidos supercríticos como disolventes de extracción , es que el material de alto peso molecular , que comunmente se pierdiiza a las condiciones de destilación convencional , se puede fraccionar. Al igual que los métodos anteriores , el fraccionamiento se puede efectuar de dos maneras variando la presión o la temperatura.

##### AJ. - VARIACION DE LA PRESION.

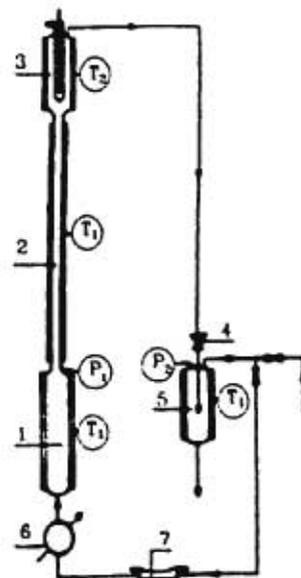
El fraccionamiento se puede llevar a cabo por medio de variaciones discontinuas de la presión en el tanque de extracción o en el tanque de separación . El incremento gradual de la presión en el tanque de extracción y por consiguiente , en la densidad del disolvente , ocasiona que el componente por extraer pase a la fase supercrítica en orden creciente de su punto de ebullición o peso molecular . Posteriormente , el material se puede separar de manera isobarica o isotermica . En la práctica generalmente se disminuye la presión a temperatura constante después de la extracción.

Una alternativa es efectuar la extracción a presión constante y luego expandir de manera gradual la corriente

supercrítica , mediante este proceso se depositan primero los componentes menos volátiles , en tanto los componente más volátiles permanecen disueltos en la fase supercrítica y estos se depositan despues durante una expansión posterior.

### B ) . - LA AGUJA CALIENTE.

Una aplicación del efecto de incrementar la temperatura por encima de la densidad de la fase supercrítica consiste en el método de la aguja caliente ( Figura 33 ) ( 11 ) .



- 1 TANQUE DE EXTRACCION
- 2 COLUMNA
- 3 AGUJA
- 4 VALVULA DE EXPANSION
- 5 TANQUE DE SEPARACION
- 6 INTERCAMBIADOR DE CALOR
- 7 COMPRESOR DE MEMBRANA

Figura 33  
( Rinzical, 1986 )

En este metodo la materia prima y el disolvente supercritico están en contacto en el tanque de extracción , la corriente supercritica se hace pasar por una columna de rectificación empacada con anillos de acero inoxidable hasta la aguja caliente ; la aguja se mantiene a una temperatura

mayor que el resto del sistema y por contacto con ella la densidad de la fase supercrítica disminuye y los componentes menos volátiles condensan dentro de la columna, estableciéndose un reflujo o rectificación como en la destilación convencional. El producto que permanece en la fase supercrítica después de haber pasado por la aguja caliente, se separa por expansión y se colecta en el tanque de separación. Por último, el gas subcrítico se recomprime y se recircula (10,37).

Como conclusión sólo resaltaremos que cualquiera que sea el método elegido para la extracción es necesario considerar lo siguiente :

- A ) Características de la materia prima.
- B ) Naturaleza de los componentes a extraer .
- C ) Características del disolvente .
- D ) Tipo de comportamiento de la mezcla binaria
- E ) Costos del equipo .

#### 4.4 USO DE COSOLVENTES EN LOS PROCESOS DE EXTRACCION SUPERCRITICA

Los fluidos supercríticos son altamente compresibles, las propiedades intrínsecas tales como la densidad y los parámetros de solubilidad varían fuertemente con respecto a la presión y a la temperatura en la región crítica. Un gran número de investigadores como Diepen y Scheffer en 1953 y Johnston et al en 1982 se han experimentado y afirman que la solubilidad de los hidrocarburos sólidos varían

exponencialmente con la densidad de un disolvente supercrítico no polar como el  $\text{CO}_2$ , etano o etileno. Además los investigadores como Paulaitis et al en 1983 y Mc Hugh en 1984 han experimentado y afirman que la solubilidad esta en función de la presión y de la temperatura cerca de la región crítica. Este "efecto de la densidad" puede ser utilizado en la extracción supercrítica para separar moléculas basandose en las diferencias de volatilidad.

Se puede sobreponer el "efecto de polaridad" en comparación con el "efecto de densidad" por el uso de pequeñas cantidades de cosolventes que contienen grupos polares y en algunos casos grupos funcionales ácidos o alcalinos. Su uso es limitado ya que los cosolventes polares no pueden ser utilizados como disolventes supercríticos puros, debido a que sus temperaturas críticas son muy elevadas lo cual hace imposible utilizarlo para sustancias termolábiles. El  $\text{CO}_2$  es utilizado como un disolvente primario ya que no es tóxico, no es inflamable y su temperatura crítica es baja. La polaridad del  $\text{CO}_2$  es la más baja de todos los hidrocarburos con excepción del metano.

Autores como Kurnik y Reid en 1982 demostraron que la solubilidad de los sólidos puede mejorar en el disolvente supercrítico por la presencia de un segundo soluto. Los cosolventes son usados en la cromatografía de los fluidos supercríticos ya que proporcionan grandes modificaciones en el tiempo de retención de los compuestos (26).

Un ejemplo sería al adicionar una pequeña cantidad de cosolvente en el  $\text{CO}_2$ , obtendriese un disolvente más polar. En los experimentos realizados se observo que la solubilidad se ve incrementada por un factor de 3 a 7.2 veces por la adición de 3.5 % mol de cosolvente para el sistema ya que se

forman fuertes puentes de hidrógeno ( 25 )

En un sistema ternario se incrementa más la solubilidad en los fluidos supercríticos con uso de cosolventes en comparación con lo observado en un sistema binario en las mismas condiciones ya que se considera un efecto de potenciación sinérgica la cual involucra muchos factores complejos como son las fuerzas de interacción molecular (26)

Los diferentes resultados experimentales sugieren que al utilizar pequeñas cantidades de cosolvente previamente seleccionados conduce a una reducción económica en la extracción supercrítica ya que incrementa la selectividad del disolvente supercrítico no polar para sólidos polares y no polares, sin disminuir la producción; con la consecuente reducción de la presión de operación teniendo como resultado la disminución del tamaño del extractor requerido lo cual implica una reducción apreciable en los costos iniciales de inversión, resolviendo una de las principales desventajas de este método de extracción y tornándose un sistema más atractivo al inversionista ( 25,26,70 )

## 5.0 COMPARACION GENERAL DE LA EXTRACCION SUPERCRITICA CON LA DESTILACION Y LA EXTRACCION CON UN DISOLVENTE LIQUIDO

Los procesos de separación alcanzan sus objetivos mediante la creación de dos o más zonas que coexisten y que tienen diferencias en su temperatura y presión, composición o fase. Cada especie molecular de la mezcla que se vaya a separar reaccionará de modo único ante los diversos ambientes presentes en esa zona. En consecuencia conforme el sistema se desplaza hacia el equilibrio, cada especie establecerá una concentración diferente en cada zona y por lo tanto, dará como resultado una separación entre las especies.

### A) DESTILACION.

La destilación utiliza fases de vapor y líquido esencialmente a la misma presión y a la misma temperatura para las zonas coexistentes, aprovechando las diferencias en volatilidades de los componentes de la mezcla.

La gran ventaja de la destilación es evitar la introducción de otros componentes al sistema y crear una nueva fase por introducción de calor, el que puede con facilidad ser retirado, constituyéndose así en una operación de separación completa en sí misma. Cuanto mayor sea la diferencia de composición entre el vapor formado por calentamiento y el líquido residual, tanto más fácil será la separación, obteniéndose productos formados básicamente por soluciones puras. La diferencia de concentraciones alcanza para cada mezcla un valor máximo (se establece el equilibrio físico entre las fases) por ello la importancia en el diseño de los mecanismos de contacto entre las fases en los equipos de destilación - 23 -

Los procesos de transferencia de calor y masa en una columna real de destilación son demasiado complicados para manejarlos con facilidad en forma directa. Esta dificultad se supera mediante "el modelo de etapa de equilibrio". Por definición las corrientes de vapor y líquido al salir de una etapa de equilibrio siguen estando en equilibrio entre ellas mismas con lo cual es posible utilizar relaciones termodinámicas que incluyen las concentraciones de los componentes en la fase vapor y la fase líquida para describir el proceso. Cada fase en equilibrio o etapa es considerada como el lugar en el que tienen verdadero contacto el líquido y el vapor.

El uso del concepto de la etapa de equilibrio separa el diseño de una columna de destilación en tres partes fundamentales:

1.-Se requiere determinar cuidadosamente las composiciones de la fase de equilibrio mediante los datos y métodos termodinámicos convenientes.

2.-Se debe calcular el número de etapas de equilibrio necesarias para lograr la separación.

3.-El número de etapas de equilibrio deben ser equivalentes al número de platos reales de contacto en la columna.

Un equipo de destilación consta de una torre, la cual contiene unos dispositivos llamados platos o bandejas para poner las fases vapor y líquido en contacto íntimo colocándose unas sobre otras.

El material de alimentación que debe separarse en fracciones, se introduce en uno o varios puntos a lo largo

de la cabeza de la columna (Figura 34). Debido a la diferencia de gravedad entre la fase vapor y la fase líquida, este último corre hacia abajo de la columna cayendo en cascada de plato a plato mientras que el vapor asciende por la columna para entrar en contacto con el líquido en cada uno de los platos.

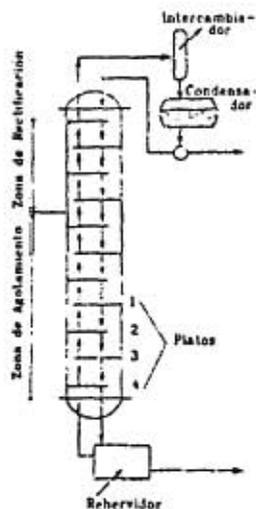


Figura 34  
Esquema de una torre de destilación.  
( Farmacotecnia, 1976 )

El líquido que llega al fondo de la columna se vaporiza parcialmente en un rehervidor calentado para proporcionar vapor rehevado que asciende por la columna. El resto del líquido se retira como producto del fondo. El vapor que llega a la parte superior de la columna se enfría y condensa como líquido en el condensador superior. Parte de este líquido regresa a la columna como reflujo para proporcionar un derrame de líquido. El resto de la corriente superior se retira como producto destilado o superior.

Los componentes más ligeros ( de puntos de ebullición más bajos ) tienden a concentrarse en la fase vapor , mientras que los más pesados ( de punto de ebullición más alto ) tienden a la fase líquida . El resultado es una fase de vapor que se hace más rica en componentes ligeros al ir ascendiendo por la columna , y una fase líquida que se va haciendo más rica en los componentes pesados , conforme desciende en cascada .

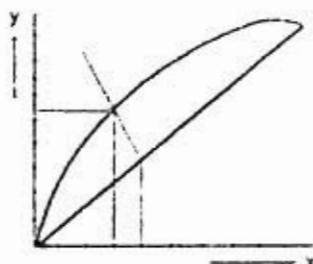


Figura 35  
Diagrama de composición  
líquido-vapor para una destilación  
( Farmacotecnia, 1976 )

El Diagrama de composición (  $x - y$  ) ( Figura 35 ) muestra que cuanto más rico es el vapor en la substancia más volátil , la curva cae arriba de la línea diagonal de  $45^\circ$  que se ha trazado como línea de comparación , cuanto mayor sea la distancia entre la curva en el equilibrio y la diagonal mayor es la diferencia en las composiciones del líquido y el vapor facilitándose la separación por destilación - es - .

La separación general que se logra entre el producto superior y el del fondo depende primordialmente de las volatilidades relativas de los componentes , el número de platos de contacto y de la relación de reflujo de la fase líquida a la de vapor ( 32.07 ) .

## COMPARACION ENTRE LA EXTRACCION SUPERCRITICA Y LA DESTILACION.

Los principios fundamentales del proceso de destilación y de la extracción supercrítica presentan algunas diferencias así como similitudes que mencionamos a continuación :

Ambos procesos están íntimamente ligados al conocimiento del equilibrio entre fases , en donde coexisten dos estados el líquido y el vapor , al encontrarse en un sistema en donde se lleva a cabo la separación del componente más volátil existente . Hay muchas variables de las cuales dependen el éxito del proceso como son : concentración , peso molecular , características moleculares , viscosidad , volatilidad , presión de vapor , etc . Así como de las condiciones de operación del proceso como son presión y temperatura .

Las diferencias que existen en ambos métodos son : Para la destilación únicamente se requiere la vaporización del componente más ligero y solo es necesario llevarlas a las condiciones de su presión de vapor ; en cambio para la extracción supercrítica el soluto es disuelto en el fluido que se encuentra a condiciones supercríticas y no precisamente hasta su temperatura de vaporización ( por lo cual para componentes termolábiles esta es una ventaja ya que se extraen sin sufrir degradación térmica ) . El fluido supercrítico sirve como medio de transporte que arrastra al soluto del seno de la mezcla hacia la fase vapor formándose la corriente extracto + disolvente.

En el proceso supercrítico como se mencionó anteriormente se separa la mezcla ( fluido supercrítico - extracto ) mediante pequeñas disminuciones de presión a temperatura constante o incrementos de temperatura a presión constante , en caso contrario a la separación en la destilación se lleva a cabo

mediante la condensación del vapor sin necesidad de modificar las condiciones de operación de presión y temperatura dentro de la columna de destilación.

La extracción con un fluido supercrítico también se puede ver como una extensión de la destilación a altas presiones, pero con algunas diferencias mayores. En la extracción supercrítica las separaciones se basan en la no idealidad debido a las altas presiones de operación. Mientras que en la destilación el factor de separación (volatilidad relativa) es principalmente una función de la temperatura y la presión que se aplica solo para permitir la condensación sin refrigeración.

En la extracción con un fluido supercrítico las diferencias en los efectos del disolvente pueden mejorar las separaciones basadas en las diferencias en la presión de vapor. Con este proceso se pueden separar componentes con presiones de vapor bajas y similares, los que son susceptibles de degradarse con el calor. En tanto que, en la destilación el gradiente de temperaturas es el efecto importante para el fraccionamiento, en la extracción supercrítica puede ser un gradiente de temperatura o un gradiente de presión o ambos.

#### B) EXTRACCION CON UN DISOLVENTE LIQUIDO

El proceso de extracción líquido-líquido (ll) llamado algunas veces extracción con disolventes consiste en la separación y recuperación de un soluto de una solución mediante la adición de un disolvente el cual es inmisible en la solución, pero que disuelve al soluto. Los dispositivos utilizados para la extracción de sólidos gruesos se puede incluir en dos clases principales; depósitos abiertos y clasificadores de rastrillos. La forma más sencilla del

aparato de extracción es el depósito abierto que contiene un falso fondo o filtro de alguna clase ( Figura 36 ).

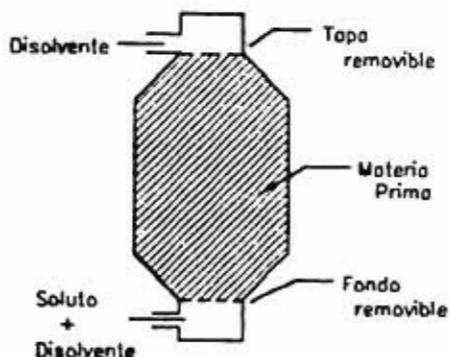


Figura 36  
Depósito abierto para la extracción  
con disolventes  
( Gean Koplis, 1982 )

El material sólido se carga en este depósito ; el disolvente se introduce por la parte superior y se le hace percolar y descender a través de la carga y se descarga por debajo del falso fondo . En estos depósitos el disolvente no se aplica simplemente sobre el sólido , si no que el depósito se llena completamente con él .

En algunos casos la velocidad de disolución es lo suficientemente grande como para que en un sólo paso del disolvente a través del material produzca una extracción satisfactoria . Despues se realiza un lavado con disolvente nuevo que elimina la solución que queda adherida y se descarga el sólido . Si es necesario obtener una solución más concentrada será preciso utilizar el método de operación en contracorriente ( Figura 37 ).

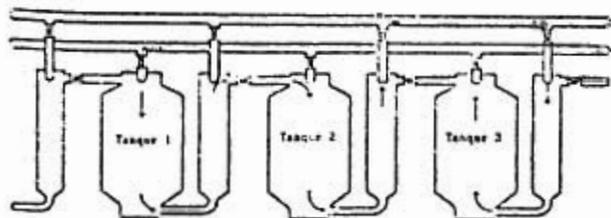


Figura 37  
Depósitos de extracción en  
contracorriente.  
(Perry, 1978)

En este caso hay una serie de depósitos que contienen una carga de sólido en diferentes etapas de extracción. Esta disposición recibe el nombre de batería de extracción. El disolvente se introduce en el depósito que contiene el sólido más agotado, fluye a través de los diferentes depósitos colocados en serie y finalmente se descarga por el depósito que contiene la carga del sólido nuevo. Para cada depósito existe un calentador, debido a que el proceso de difusión se efectúa más rápidamente a altas temperaturas.

Para realizar la mejor elección del disolvente a utilizar en la extracción es necesario considerar las siguientes características (ya que es poco probable que cualquier líquido exhiba todas las propiedades que se deben de considerar deseables para la extracción) (2,85):

- 1.- SELECTIVIDAD : la efectividad del disolvente para separar los componentes de una solución.
- 2.- COEFICIENTE DE DISTRIBUCIÓN : Al tener valores altos

mayores que la unidad se requiere menor disolvente para la extracción.

3.- INSOLUBILIDAD DEL DISOLVENTE : Si el soluto presenta poca solubilidad con el disolvente se requeriran grandes cantidades de disolvente.

4.- RECUPERABILIDAD : Es necesario recuperar el disolvente para volverlo a utilizar ; generalmente , la recuperación se hace mediante otra de las operaciones de transferencia de masa , con frecuencia por destilación . Si se va a utilizar la destilación el disolvente no debe formar un azeotropo con el soluto extraido . La sustancia en el extracto ya sea disolvente o soluto , que está presente en la menor cantidad debe ser la más volátil , con el fin de reducir los costos de calor . Si el disolvente se debe volatilizar su calor latente de vaporización debe ser pequeño .

5.- DENSIDAD : Es esencial una diferencia de densidad entre las fases en equilibrio , puesto que en esta forma se ve afectado directamente el flujo de los líquidos que entran en contacto a través de un extractor , así como también la separación de los líquidos finales .

6.- TENSION INTERFACIAL : es importante que exista una tensión interfacial elevada ya que con esto se tiene una baja miscibilidad entre el soluto y el disolvente , facilitando la separación de las dos fases . Un inconveniente que se presenta es que durante el proceso de extracción para ayudar a la dispersión del soluto en el disolvente es necesario la agitación mecánica

7.- REACTIVIDAD QUIMICA : El disolvente debe ser estable e inerte químicamente frente a los demás componentes del sistema

al igual que con los materiales de construcción del equipo.

B.- VISCOSIDAD , PRESION DE VAPOR Y PUNTO DE CONGELACION :  
Deben ser bajos , para facilitar el manejo y el almacenamiento .

G.- El disolvente no debe ser TOXICO , ni FLAMABLE , y ser de  
BAJO COSTO , etc.

#### COMPARACION DE LA EXTRACCION SUPERCRITICA CON LA EXTRACCION CON DISOLVENTES.

Algunos autores como Calame J.P. en 1982 (12) ,  
Dziedzic J.A en 1986 (20) y Fair J.P. en 1985(21) consideran  
que la extracción con fluidos supercriticos es aparentemente  
muy similar a la extracción liquido-liquido y a la  
destilación ya que utiliza las ventajas del uso de los  
disolventes ( debido a que los componentes principales de las  
dos fases son muy distintos químicamente favoreciendose la  
separación de los mismos ) y las diferencias de volatilidad  
( se aprovecha la diferencia en las presiones de vapor para  
obtener una separación más selectiva de los solutos en las  
mezclas.).

Se puede considerar que la extracción con fluidos  
supercriticos es una extensión de la extracción  
liquido-liquido convencional a elevadas temperaturas con  
algunas diferencias de las que se pueden mencionar las  
siguientes:

El fraccionamiento de un material con el uso de la  
extracción supercritica se puede realizar fácilmente por  
etapas al combinar la capacidad del disolvente en la

extracción y separación sin emplear componentes adicionales , mientras que en la extracción convencional para modificar la capacidad de los disolventes líquidos es necesario modificar significativamente la temperatura o utilizar especies químicas adicionales.

En la extracción convencional se producen nuevas soluciones que a su vez deben separarse frecuentemente , el disolvente residual se elimina por destilación , este no es eliminado totalmente agregando una impureza a los productos . En la extracción supercrítica el disolvente residual se renueva fácilmente sin ninguna operación complementaria .

Las grandes diferencias en densidad entre las fases y la baja viscosidad de la fase supercrítica tienen como consecuencia facilitar la separación entre fases . En la extracción supercrítica es posible obtener extractos libres de impurezas ( sólidos o líquidos arrastrados ) .

## 6.0 APLICACION EN LA INDUSTRIA DE ALIMENTOS

Los diferentes procesos de extracción con los que cuenta actualmente la Industria de Alimentos provocan dentro de sus productos cambios que afectan la bioquímica de sus componentes, algunos de estos cambios son deseables, pero otros son indeseables. La búsqueda continua de procesos que requieren mantener las características originales de los alimentos dentro de los diferentes procesos de extracción hacen que el hombre vuelva sus ojos hacia las ventajas que proporciona el proceso de extracción supercrítica.

A continuación se mencionan las aplicaciones más comunmente estudiadas en el campo de los alimentos, aunque claro esta, hay mucho por hacer todavía, y su aplicación se puede hacer más extensa en otras áreas.

### 6.1 EXTRACCION DE GRASAS Y ACEITES DE ORIGEN VEGETALES

La separación de aceites y grasas de materiales que contienen grandes cantidades de aceites vegetales o animal constituyen una rama especializada de la tecnología de los Alimentos. Las diferentes características de los materiales grasos han proporcionado el desarrollo de diversos procesos de extracción los cuales tienen diversos objetivos en común ( 1 ) :

- 1.- La obtención de aceites o grasas sin modificación química en su estructura.
- 2.- La obtención de aceites o grasas con una elevada eficiencia en la producción.

3. - La producción de una torta de aceite o residuo con el mayor valor comercial posible .

Las primeras patentes publicadas para la extracción de grasas con disolventes fueron en 1853 por E. Deiss ( 31 ) para un proceso de extracción de grasa a partir de huesos y lana utilizando disulfuro de carbono , un año después este mismo proceso se patentó para la extracción de semillas oleaginosas . Muchos años después Deiss construyó un planta en Marsella para la extracción de aceite de oliva a partir de tortas prensadas , el proceso rápidamente se expandió alrededor de Francia e Italia . La extracción por lotes con disolventes se fue estableciendo como un proceso industrial en Europa en 1870 . Además el disulfuro de carbono , las naftas de petróleo , el tricloroetileno y etanol fueron utilizados en un principio como disolventes comerciales en la extracción de semillas oleaginosas . ( 32 ) .

Durante los primeros años de la industria petrolera el mayor énfasis estaba dirigido a fabricar medicamentos , lubricantes , aceites de calentamiento y aceites de iluminación . Las mayores fracciones volátiles ( naftas de gas natural y gasolina refinada ) fueron consideradas como compuestos indeseables para la refinación desde entonces hubo pocos usos comerciales para ellos . Sin embargo , su aceptación en la combustión interna en máquinas y automóviles incrementó el valor comercial de estas fracciones . Alrededor de 1905 a 1910 las naftas de petróleo y gasolina volátil llegaron a ser el principal producto , al contrario de ser un producto indeseado como al principio se pensaba ( 33 ) .

La escasez de grasas y aceites en Europa para alimentos , explosivos y otros usos industriales que ocurrieron durante e inmediatamente después de la Primera

Guerra Mundial adelantaron el desarrollo de los procesos de extracción de aceite en oleaginosas . Anteriormente a 1920 la extracción con disolventes fue un proceso intermitente , pero después los extractores continuos y a contracorriente fueron desarrollados en Alemania por Bollman y Hildebrandt para extraer aceite a partir de soya importada de Manchuria ( 4 ). En 1928 la compañía Hansa-Muehle extrajo 1 000 toneladas de semilla por día en cuatro extractores Hildebrandt en Hamburgo . ( 5 )

Los primeros ensayos en la extracción con disolventes en los Estados Unidos fueron realizados a partir de germen de maíz en Cedar Rapids 1915 y en Southport Mills ( Molinos del suroeste ) en Nuevo Orleans , donde la gasolina para aviación y después el benceno fueron utilizados para recuperar aceite de tortas de semillas de algodón , copra , palma y otros materiales en 1917 a 1919 ( 5 ) .

Durante los años cuarentas de las naftas disponibles para la extracción de semillas habían sido utilizadas en la industria del caucho , barnices y otros productos , aunque eran baratos a menudo presentaban poca exactitud en los tiempos específicos de extracción además de tener propiedades físicas variables . Muchas de las extracciones de naftas fueron realizadas directamente del petróleo crudo y contenían grandes cantidades de nitrógeno sulfurico y otros componentes con elevado punto de ebullición los cuales eran grasas , polímeros o gomas durante su uso . ( 4 ) .

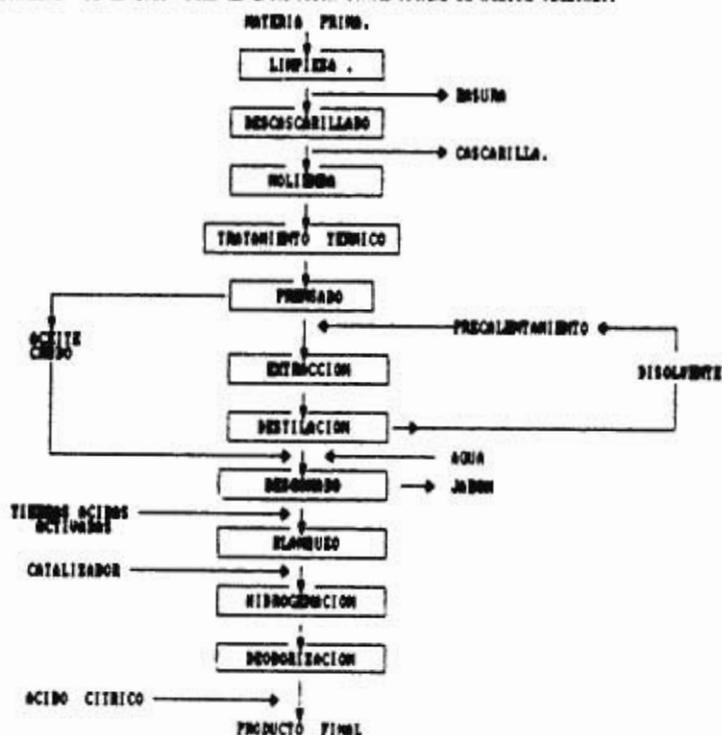
Al utilizar los extractores estos disolventes requieren grandes equipos , tiempo y trabajo para eliminar el disolvente del aceite y del alimento . A menudo grandes residuos causan inestabilidad en el aceite además de sabores inaceptables para el consumo humano .

Durante esos años la industria extractora de aceites comienza a demandar disolventes puros con bajos puntos de ebullición y destilación, por lo cual se comienza a utilizar el hexano como disolvente en la extracción de aceites hasta nuestros días (4, 21).

### 6.1.1 PROCESO CONVENCIONAL

A continuación se muestra un proceso convencional para la obtención de aceites de origen vegetal (5, 23).

DIAGRAMA DE FLOJES PARA LA EXTRACCION CONVENCIONAL DE ACEITE VEGETAL..



Limpieza. - El primer paso en el procesamiento de las oleaginosas es limpiarlas y eliminar las impurezas que contengan como ; piedras , ramas , hojas , y basuras que se remueven por medio de tamices o tambores , la arena o basura es eliminada mediante un campo electromagnetico que es instalado sobre una banda transportadora y arrastra conjuntamente todas estas impurezas . Se emplean piedras especiales para eliminar piedras de lodo en la misma cascara ( ejemplo en el cacahuate ) . Esta etapa se realiza antes de que las semillas sean almacenadas. ( 4 )

Descascarillado y Separacion . - Las semillas son preferiblemente descascarilladas antes de la etapa de extracción . La cascarilla que envuelve a la semilla tiene un contenido pequeño de aceite , comunmente no contiene más del 1 % del contenido total en el grano . Si la cascarilla no es eliminada de la semilla , antes de ser extraido el aceite , la producción total se reduce debido a la absorción y retención de aceite en la cascarilla lo cual disminuye la capacidad de extracción del equipo ( 4 ) .

Reduccion de tamaño de las semillas . - La extracción del aceite puede llevarse acabo por medio de un prensado mecánico o por medio de disolventes , esta operación se ve facilitada por medio de la reducción de tamaño de las semillas en pequeñas particulas , esto se logra mediante su paso a través de cilindros que giran en direcciones opuestas , mediante el triturado , ó otros métodos . Dependiendo del método de reducción de tamaño se puede eliminar al mismo tiempo las partes no utilizables de las semillas ( 4 ) .

Calentamiento de las semillas . - Tiene como objetivo:

A ) . - Coagular las proteínas en las semillas causando la

coalescencia de gotas de aceite y haciendo que las semillas sea permeable para que fluya el aceite fuera del grano.

B).- Disminuir la afinidad del aceite con la superficie del sólido en la semilla y mejorar la producción de aceite ( 4 ).

Un efecto secundario importante del calentamiento al secar las semilla es la obtención de una torta con propiedades plasticas que hace más eficiente el prensado , se insolubilizan los fosfátidos y posiblemente otras impurezas , la destrucción de mohos y bacterias , se facilita el paso del aceite a través de la torta formada . Al incrementar su temperatura se destruyen sustancias tóxicas al hombre ( ejemplo el gosispol presente en las semillas de algodón ) ( 4 , 5 ) .

El tratamiento consiste en utilizar vapor a una temperatura de 70 a 130 °C durante 15 a 20 minutos . El calentamiento se lleva acabo en cubas de cocción que consisten en una serie de cuatro a ocho calderas superpuestas y cerradas , cada caldera esta enchaquetada con un equipo de calentamiento en el fondo ( algunas veces también a los lados ) y esta equipado con un agitador y una valvula que provee vapor a chorro adicionando humedad a las semillas , cada caldera esta provista con una tuberia de escape con una corriente de aire forzada o natural para remover la humedad . Esto controla la no solo la humedad durante el calentamiento de las semillas si no también en cada etapa de operación posterior ( 4 ) .

Prensado mecánico .- Para las materias primas oleaginosas se emplean prensas hidraulicas o prensas continuas de tornillo de alta o baja presión ( 150 a 500 atm ) . Si

se trabaja a baja presión , se logra un aceite de mejor calidad pero se tiene aproximadamente un 66 % de rendimiento en comparación con las prensas de alta presión :

Un ejemplo de los equipos utilizados son las prensas hidráulicas que por lo regular consisten de una jaula vertical perforada en la que se expulsa el aceite de las semillas por la acción de un embolo . tienen la ventaja de no necesitar filtros y puede emplearse en una gran variedad de materiales . Estos equipos operan a presiones elevadas ( de 350 a 420 atm ) especialmente apropiados para el prensado de semillas ( 34 ) .

Aun despues de la extracción con altas presiones queda en el residuo un sobrante de un 5 % de aceite por lo que frecuentemente la extracción mecánica es acompañada de una extracción en frío con un disolvente orgánico . Aunque algunas semillas son tratadas directamente por disolventes sin previa extracción por prensado ( 3 , 4 ) .

Extracción con disolventes .-La extracción con disolventes constituye el método más eficiente para la recuperación de aceite de cualquier material que lo contenga y , es relativamente el proceso más ventajoso en la extracción de aceite a partir de semillas o de otras fuentes con bajos contenidos de aceite . El contenido mínimo de aceite que se encuentra en una torta puede ser reducido por una presión mecánica aproximadamente similar para todas las semillas cerca del 3 al 5 % ( 34 ) .

Algunos de los usos de la extracción con disolventes tiene la finalidad de recuperar los aceites apreciados cuando la extracción en seco por prensado deja un volumen generoso en el material de desecho como es en el caso de aceite de oliva

donde la materia prima es costosa y escasa ( 4.34 ).

La extracción con disolventes puede ser realizada solo por el uso de grandes volúmenes de disolvente relativamente similares al volumen del aceite extraído , el disolvente usualmente es recuperado del aceite por una destilación . En las prácticas modernas de extracción es necesario reducir el contenido del disolvente en la mezcla final ( mezcla de aceite + disolvente ) en la menor cantidad posible para que no cause problemas posteriores durante el proceso , debido a que una mayor cantidad de disolvente requiere de costos más elevados por el consumo de energía y mayores tiempos de recuperación , trayendo como consecuencia una disminución de la calidad y encarecimiento del producto final ( 54 ).

El proceso de extracción continuo se realiza mediante percoladores con disolvente y semillas a contracorriente lo cual aumenta la eficiencia del proceso . Al obtenerse la mezcla final ( aceite + disolvente ) se somete a un proceso de destilación en donde se recupera para poder ser recirculado ( 4.35 ).

De los disolventes más utilizados se encuentra el hexano que tiene el inconveniente de ser inflamable , pero es mucho menos tóxico que los disolventes clorados ( 4.36 ).

Desgomado . - Consiste en la eliminación acuosa de compuestos como proteínas , carbohidratos y fosfolípidos que son extraídos junto con el aceite . Estos compuestos son solubles en agua y al contacto con ella forman una fase inmiscible con el aceite , para efectuar el desgomado se mezcla el aceite con agua en un 5 % a temperaturas entre 60 y 70 ° C , posteriormente se centrifuga la mezcla y se decanta lentamente para separar el agua del aceite ( 4.37 ). La

finalidad del desgomado es producir un aceite adecuado para la refinación física, las gomas no hidratadas ( que no son eliminadas con agua ) requieren de un tratamiento adicional. Se considera que esos compuestos son sales de calcio, magnesio y posiblemente hierro del ácido fosfatídico, los cuales son más liposolubles que los fosfátidos normales, al adicionar ácido fosfórico y algunas veces ácido cítrico se cambia su forma por gomas hidratables las cuales se eliminan con agua ( 8 ).

Blanqueo .- Normalmente se practica para reducir el color del aceite mediante la dosificación adecuada de tierras acidaz activadas, que reducen o eliminan los compuestos que contienen oxígeno causantes del color. En términos generales esto puede lograrse cuando el valor del peróxido del aceite se reduce a cero inmediatamente a la salida de la prensa de blanqueo. Es necesario controlar la temperatura, bajo condiciones de blanqueo atmosférico la tierra debe agregarse al aceite refinado a 90° C, elevar la temperatura rápidamente a 100 o 110 °C y mantenerlo el tiempo suficiente para que la humedad se elimine y se logre el efecto de blanqueo máximo. No es necesario sobrepasar esta temperatura máxima y por lo general basta un tiempo de 15 a 20 minutos ( 9 ).

Se requiere suficiente agitación para lograr un buen contacto entre la tierra y el aceite sin incorporar aire. Es importante eliminar totalmente la tierra del aceite mediante una filtración ( 3, 4, 5, 14 ).

Hidrogenación .- Consiste en fijar el hidrógeno en los dobles enlaces de los ácidos grasos no saturados. Para la hidrogenación del aceite de las semillas se lleva a cabo una hidrogenación selectiva principalmente para reducir el

contenido de ácido linoléico en ácido oleico ( 14 , 34 ) .

El problema más común en la hidrogenación es la eliminación de catalizadores y níquel residual .

La hidrogenación se realiza de manera discontinua haciendo pasar el hidrógeno en presencia de un catalizador , por el aceite que está a más de 100 °C . Los parámetros que se manejan son temperatura ( de 100 a 200 ° C ) , presión ( de 1 a 10 atm . ) , velocidad de inyección del hidrógeno , naturaleza y concentración del catalizador . La reacción es fuertemente exotérmica y por lo cual necesita enfriarse . La hidrogenación selectiva se realiza a temperaturas elevadas a 195 ° C y en tiempos de 30 minutos , a presiones de 10.5 atm. ( 14 ) .

Finalmente el aceite se centrifuga y se filtra separandose las partículas finas del catalizador ( 4,3,14 ) .

Deodorización .- Para eliminar los compuestos indeseables ( aldehídos y cetonas ) causantes del olor y sabor de los aceites y grasas es necesario elevar la temperatura con el fin de alcanzar el punto de ebullición de estos compuestos y volatilizarios , la forma en que estos compuestos se eliminan es por medio de un flujo de vapor que los arrastra fuera del seno del aceite , el consumo de vapor esta en función de la presión del sistema por lo que se requieren presiones bajas para minimizar el consumo de vapor las condiciones de proceso reportada son : presión de 5 a 6 mm Hg. y temperaturas de 218 a 260 °C ( 14 ) .

El aspecto crítico final en la deodorización es agregar por lo menos 50 ppm de ácido cítrico como antioxidante en la sección de enfriamiento del deodorizador .

Finalmente el aceite es envasado y almacenado para su posterior distribución y venta ( 4 , 5 , 14 ) .

#### B.1.2 PROCESO DE EXTRACCIÓN A CONDICIONES SUBCRÍTICAS

Los aceites vegetales en la actualidad se consumen ampliamente más que las grasas animales debido a su bajo costo . Los aceites se obtienen a partir de granos como : maíz , soya , cártamo , etc . Durante la extracción comercial de la semillas se trituran y prensan con lo cual se extrae el grueso del aceite contenido en la semilla ; posteriormente la torta formada se somete a la extracción con disolventes para obtener el aceite residual .

Una alternativa para los métodos de extracción es el uso de fluidos supercríticos , el único problema que presenta este método es el monto inicial del equipo ya que es muy sofisticado ( el cual puede operar a altas presiones ) y requiere de tecnología especializada ( 6 , 38 , 87 ) .

El proceso de extracción puede llevarse a cabo mediante dos métodos :

A).- El método Subcrítico con temperaturas y presiones cercanas a la del punto crítico del disolvente

B).- Método de extracción Supercrítico donde las condiciones de presión y de temperatura se encuentran por encima del punto crítico del disolvente .

Para el método de extracción con CO<sub>2</sub> es importante la presión a la que se someta el producto ( de 80 a 250 atm ) ya que de acuerdo a esta varía la calidad del producto final .

A presiones de 250 atm se puede realizar la extracción con CO<sub>2</sub> líquido a temperaturas de 20 ° C aunque al disminuir la presión el CO<sub>2</sub> pierde poder como disolvente , por lo que se requiere mayor cantidad de disolvente para lograr la extracción ( 36, 87 ) .

Algunos estudios realizados por Christianson et al en 1984 ( 35 ) y Eldridge A.C. et al en 1986 ( 36 ) demostraron que se requieren presiones de 90 a 200 atm para extraer sustancias no polares y para sustancias polares ( que son menos solubles ) se requieren presiones mayores de 250 atm .

### 6.1.3. PROCESO DE EXTRACCION SUPERCRITICO

En el área de la extracción de aceites vegetales con fluidos supercríticos es donde más investigaciones se han realizado en los años ochentas principalmente para aceites como : maíz , soya , algodón , cacahuete y otros de alto valor económico como jojoba , aceite de girasol , etc . ( 77 ) .

A temperaturas por encima de 31.3 ° C y presiones de 72.9 atm se encuentra el CO<sub>2</sub> a condiciones supercríticas , comportandose como un líquido y un gas al mismo tiempo , lo que favorece la transferencia de masa ( traduciendo en un amplio rango de extracción ) , con lo cual se realiza un proceso de extracción más rápido que los procesos convencionales .

Stahal et al 1990 ( 77 , 78 ) observaron que al incrementarse la presión a temperatura constante , se obtienen aceites claros y con poca turbidez y sin olor , por lo cual al emplear el CO<sub>2</sub> se tiene una extracción y un refinamiento del aceite al mismo tiempo . Es importante hacer notar , que a mayores presiones se requiere menor cantidad de

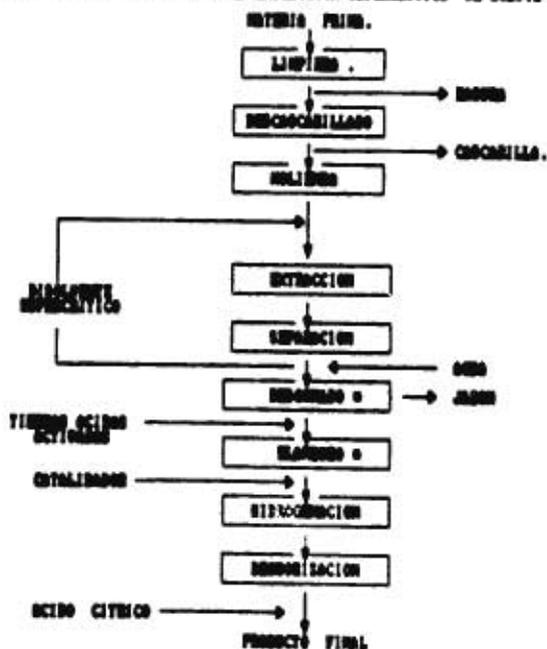
disolvente para lograr la extracción .

En la extracción de semillas se han encontrado sólo trazas de fosfolípidos y glicolípidos al ser extraídos con CO<sub>2</sub> supercrítico . Este hecho representa una ventaja sobre el proceso convencional ya que no requiere necesariamente desgomarse el aceite y su composición y propiedades no se ven alteradas ( 26 ) .

#### 6.1.4 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

A continuación explicaremos el proceso supercrítico para la obtención general de aceites vegetales

##### Método de trabajo para la extracción supercrítica de aceite vegetal..



Limpieza .- Al igual que en el proceso convencional las semillas deben ser sometidas a un proceso de limpieza con el fin de eliminar toda materia extraña ( 23 ) .

Descascarillado .- Las cascarillas de las semillas son eliminadas para facilitar el proceso de extracción mediante molinos abrasivos , procurando evitar un sobrecalentamiento excesivo en las semillas ( 23 ) .

Reducción de tamaño .- Esta operación es necesaria y debe realizarse antes del proceso de extracción , su principal objetivo es aumentar el área de contacto entre el disolvente y la fuente original del soluto , dentro de esta operación se puede realizar un hojuelado de las semillas ( recomendado especialmente para la extracción de aceite de soya por Eldridge et al en 1986 ( 30 ) ) .

Extracción .- Esta es la etapa principal del proceso supercrítico . Por lo general el tanque de extracción es alimentado con las semillas trituradas , se cierra y se sella para evitar posibles fugas de disolventes , a continuación se purga el tanque con CO<sub>2</sub> y se alimenta con disolventes supercrítico hasta que se alcanza las condiciones del proceso ( presiones de 280 a 750 atm. y temperaturas de 40 a 60 ° C para el proceso supercrítico , mientras que para condiciones subcrítica se necesitan presiones de 90 a 200 atm. y temperaturas de 20 a 30 ° C ) . ( Fig 38 )

El CO<sub>2</sub> gaseoso es condensado en un compresor de diafragma ( C ) , a una presión de 350 atm , posteriormente se eleva la presión hasta 700 atm ( p<sub>1</sub> ) a través de un segundo compresor . El CO<sub>2</sub> líquido o supercrítico fluye del segundo compresor hacia el tanque de extracción ( E ) , el cual es alimentado previamente de semillas trituradas . El aceite

extraído es recuperado de la solución mediante una reducción de presión en dos etapas , en una primera etapa desciende a 200 atm. en un primer separador ( S1 ) , y posteriormente la mezcla es llevada hacia un segundo separador ( S2 ) , en donde se disminuye la presión de 35 a 65 atm. , esto es a una presión inferior a la presión crítica del CO<sub>2</sub> . El gas liberado es de nuevo condensado en el compresor ( C ) , lo cual concluye con el circuito .

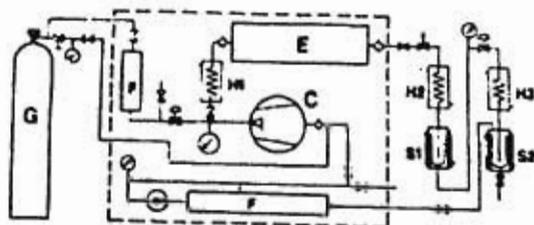


Figura 38  
Diagrama de flujo para la  
extracción de aceite vegetal  
con CO<sub>2</sub>  
( Stahl et al, 1980 )

Separación del disolvente. - Una vez concluida la etapa de extracción la micela obtenida ( disolvente + soluto ) fluye hacia el tanque de separación en donde es separado el disolvente del soluto . Este proceso puede realizarse mediante dos métodos ( 1 ) :

1.- Separación por medio de cambios de temperatura , la micela pasa a través de un intercambiador de calor efectuándose la separación cuando el CO<sub>2</sub> se condensa y el soluto precipita .

2.- Separación por cambios de presión ; a la entrada del separador se disminuye la presión por medio de una válvula que

la reduce gradualmente, la mezcla se separa cuando el CO<sub>2</sub> se expande y el soluto precipita.

Desgomado - En esta etapa se eliminan los materiales gomosos y se mejora el color del aceite. La refinación se realiza tratando la grasa con una solución concentrada de sosa caustica (10 a 20° Be) (4).

Blanqueado - El proceso de blanqueo se realiza de manera similar a los aceites extraídos convencionalmente, se dosifican tierras ácidas activadas para reducir el contenido de peróxido presente en el aceite (4).

El proceso de blanqueo y desgomado algunos autores como Snyder aseguran que no son necesarios ya que se obtienen un producto claro y sin turbidez (75), el olor en algunos casos es agradable (76).

Hidrogenación - Esta etapa se realiza igual que para los aceites comunes.

Deodorización - El contenido de aldehídos y cetonas de un aceite obtenido por extracción supercrítica es menor al contenido de estos compuestos por métodos convencionales, aunque de todas formas es necesario realizarlas.

Envasado - El aceite es estabilizado y envasado finalmente para su distribución y venta.

### 8.1.5 OBSERVACIONES DEL PROCESO

Muchos autores han publicado diferentes artículos con respecto a la extracción de aceites de origen vegetal, entre

ellos existen discrepancias respecto a las condiciones de operación de los equipos y las características del aceite obtenidas por este método , pero si coinciden en lo siguiente :

1.- Se tienen rangos de extracción cercanos a los teóricos en comparación a los procesos convencionales ( 75 ) .

2.- El aceite que se obtiene con la extracción de CO<sub>2</sub> supercrítico contiene menos concentración de ácidos grasos libres , por lo que requiere menos refinamiento y el color final es muy claro comparado con el aceite crudo comercial obtenido por extracción ( 15 , 35 ) .

3.- Se extraen agentes tóxicos en menor cantidad que en otro tipo de extracción , como por ejemplo , el contenido de gossipol en aceite de algodón es mucho menor bajo condiciones supercríticas que con otros métodos ( 6 ) .

4.- El proceso de extracción con fluidos supercríticos se puede llevar acabo selectivamente para la extracción de componentes de alto valor económico ( 48 ) .

5.- La extracción con CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente , no desnaturaliza las proteínas presentes en las semillas y se encuentran libres de residuos del disolvente , lo que proporciona un subproducto de alto valor comercial ( 74 , 75 ) .

6.- La baja solubilidad de los pigmentos presentes en el aceite causan un problema llamado " fijación del color " ( dificulta el proceso de blanqueo ) ( 4 ) . Estos pigmentos son poco solubles en CO<sub>2</sub> supercrítico , al realizar la extracción el aceite obtenido mostrará una menor tendencia a

la fijación del color y por lo tanto el producto obtenido es más claro y requiere menos cantidad de sosa caustica para el proceso de refinación (4, 62).

7.- Existe una desventaja en el proceso supercrítico que los métodos convencionales no presentan, la capacidad selectiva del disolvente extrae menor cantidad de compuestos necesarios para estabilizar los aceites como son los tocoferoles y lecitinas, que evitan la oxidación y enranciamiento del aceite, por lo que es necesario adicionarlos después del proceso de desgomado.

En conclusión se puede decir que el proceso de extracción supercrítica es aplicable a diversas fuentes de origen vegetal y las tortas formadas después del proceso son fuentes ricas en proteínas de alto valor comercial, que pueden ser utilizadas en la elaboración de subproductos como harinas, alimentos preparados, alimentos balanceados, etc.

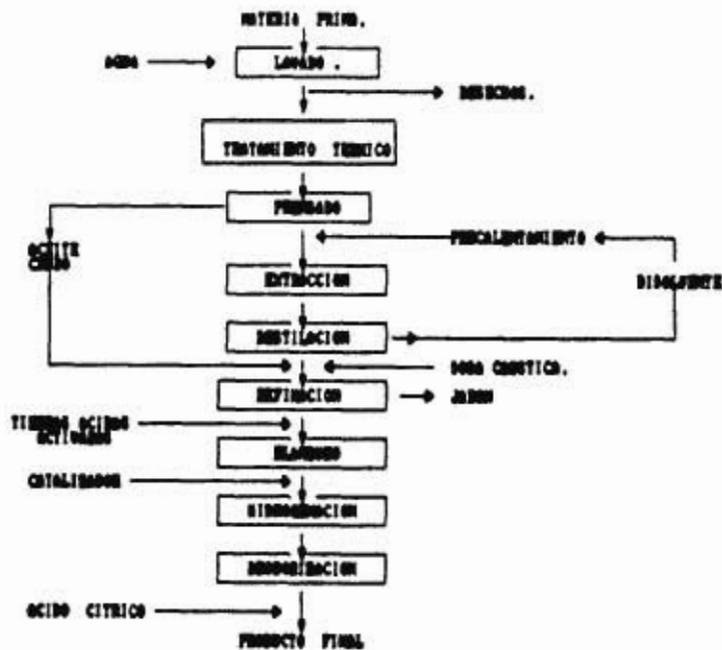
## 6.2. EXTRACCIÓN DE GRASAS Y ACEITES DE ORIGEN ANIMAL

### 6.2.1. PROCESO CONVENCIONAL

El proceso de extracción de grasas de origen animal es muy similar a la extracción de aceites vegetales salvo algunas diferencias que se mencionaran a continuación.

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

DIAGRAMA DE BLOQUES PARA LA EXTRACCION CONVENCIONAL DE GRASAS ANIMALES .



Acondicionamiento de la materia prima .- Es necesario un lavado del material que se va a utilizar en la extracción ( tejido adiposo ) en el cual se elimina pelos , piel y sangre ( 4 ) .

Tratamiento termico .- Este proceso llamado también "rendering " o derretimiento se aplica al tejido para eliminar toda o la mayor parte de la grasa que se encuentra en el tejido adiposo del animal . Su objetivo principal al igual que el calentamiento de las semillas , es coagular las proteínas de las paredes celulares y hacer que éstas se vuelvan permeables , permitiendo que fluya la grasa al exterior del tejido .

El derretimiento se puede realizar por dos métodos diferentes ( 4 ) :

A).- Derretimiento en seco ; Se aplica calor en forma directa donde se funde la grasa y el tejido adiposo por completo al finalizar la operación .

B).- Derretimiento en húmedo ; Se utiliza para productos comestibles en donde el color , sabor y propiedades cualitativas tienen una importancia primordial . El proceso se efectúa en presencia de grandes cantidades de agua , al separar la grasa se forma una capa de agua durante el desnatado , principalmente en las grasas obtenidas a partir de la leche de vaca , por medio de la centrifugación ( 4 , 14 ) .

Neutralización o Refinado .- En esta fase se eliminan los ácidos grasos libres responsables de la acidez y oxidación bajo la forma de jabones , posteriormente son eliminados por medio de una decantación o centrifugación . Inmediatamente después se lava la grasa o aceite con agua para eliminar los residuos de álcali y jabón que son deshidratados al vacío a unas 35 atm. ( 14 ) .

Desodorización .- Se elimina por destilación , bajo vacío sustancias como aldehídos y cetonas que son las responsables de los olores desagradables . ( Este proceso es muy necesario en la extracción de aceites a partir de pescado ) ( 14 ) .

Se efectúa a temperaturas entre 180 y 250 ° C . y deben evitarse calentamientos prolongados , ya que hay peligro de una polimerización ( 4 ) .

Hidrogenación .- Se realiza una hidrogenación parcial o total que tiene la finalidad de obtener grasas sólidas , base

de la fabricación de margarinas o grasas emulsionadas . En este proceso se busca aumentar el punto de fusión con el fin de obtener grasas de consistencia dura y quebradiza compuesta por triacilglicéridos saturados ( 4 , 14 ) .

### 6.2.2 PROCESO DE EXTRACCIÓN A CONDICIONES SUPERCRÍTICAS

Los aceites y grasas de origen animal son por lo general una fuente apreciada de calorías y vitaminas liposolubles para el hombre . Actualmente se ha incrementado la tendencia a consumir alimentos mucho más naturales y libres de agentes tóxicos que pueden dañar la salud del hombre ; un caso muy común es el colesterol contenido en grasas de origen animal así como los agentes residuales que se adquieren durante los diferentes procesos a los que se someten ( 23 ) .

Estudios realizados en la extracción con fluidos supercríticos han proporcionado nuevas formas de obtener grasas libres de componentes indeseables , el CO<sub>2</sub> supercrítico puede remover el colesterol y modificar la composición de triglicéridos sin modificar sus propiedades inherentes ( sabor y características de importante valor comercial ) ( 26 ) .

Estos trabajos han mostrado los siguientes resultados importantes para optimizar cualquier proceso de extracción supercrítica con grasas ( 26 ) :

A). - El colesterol contenido en grasas de origen animal es soluble en CO<sub>2</sub> a presiones de 137 a 170 atm .

B). - El proceso batch a 40 ° C y 170 atm reduce el contenido de colesterol solamente en un 15 % .

C). - En procesos de extracción en multipasos se obtiene una

reducción del colesterol en un 30 % .

Ahora bien para eliminar más del 90 % del colesterol se debe considerar lo siguiente ( 3 ) :

A) - Incrementar el número de etapas de contacto entre el disolvente-materia prima .

B) - Adicionar un vehículo ( disolvente ) como el metanol que incrementa la selectividad por el colesterol en un factor de 10 a 1 .

Para estos casos se realiza el proceso en columnas empacadas las cuales aumentan el número de etapas de contacto , al utilizar disolventes se reduce considerablemente el tamaño de la columna lo que conduce a una disminución considerable de los costos del capital inicial ( 2 ) .

Este proceso no sólo se utiliza para la extracción de colesterol y ácidos grasos libres en aceites de pescado , si no también en productos lácteos como : mantequilla , helados , yogurth , quesos y algunos alimentos preparados o procesados como el huevo en polvo y muchos otros más ( 1 , 4 , 49 ) .

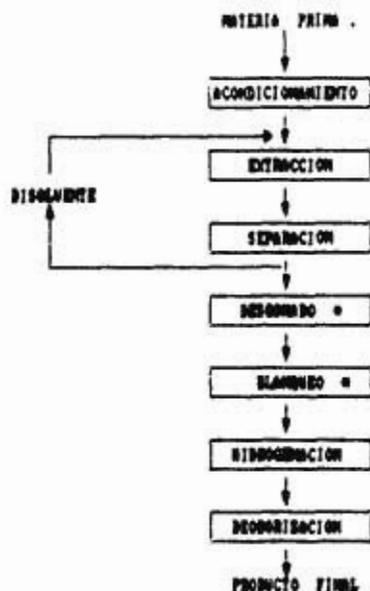
El aceite de pescado ha recibido gran atención ya que son fuente primordial de ácido dehidroanético ( DHA ) , ácido eicosapentanoico ( EPA ) , ácido linoléico , ácido linolénico precursores de prostaglandinas importantes en tratamientos de problemas cardiovasculares . Estos compuestos son caros y difíciles de obtener sin presentar desnaturalización . A corto plazo la extracción supercrítica podría convertirse en un proceso alternativo y económico en la obtención de estos compuestos ( 40 , 42 , 70 ) .

### 6.2.3. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

A continuación se describe un proceso de extracción utilizando fluidos supercríticos en la purificación de aceite de pescado como ejemplo para describir el proceso ( 5,54, 74 ) :

**DIAGRAMA DE FLUJOS PARA LA EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA DE GRASAS ANIMALES .**

( ACEITE DE PESCADO ).



Acondicionamiento de la materia prima. - Los pescados se lavan manualmente con agua y se elimina escamas , cabeza , cola y aletas . Posteriormente es separado el hígado ( fuente principal de aceite ) . Las especies más utilizadas son tiburón , cazón , bacalao , atún y otras ( se ) .

Tratamiento térmico : Los hígados son colocados en tanques que se inyectan con vapor directamente a temperaturas

de 80 a 85 ° C , hasta que se desprende el aceite del tejido hepático y finalmente , el es separado en tanques de sedimentación ( 5 ) .

Extracción.- El aceite crudo es colocado dentro del tanque de extracción ( B ) el cual es purgado con CO<sub>2</sub> a una presión de 10 a 14 atm ( se dosifica por lo general de 3 a 4 veces el CO<sub>2</sub> en el tanque ) . Se eleva la temperatura del tanque de extracción mediante un precalentador ( C ) hasta la presión y temperatura deseada , es necesario evitar un sobrecalentamiento para evitar dañar la estructura polinsaturada del aceite . Posteriormente cuando se alcanza la presión de 173 a 780 atm y temperaturas entre 35 a 95 ° C se realiza el principio de la extracción al abrir la válvula ( D ) para reducir la presión y el CO<sub>2</sub> fluye dentro del tanque que contienen el aceite de pescado .

Separación. La expansión de la mezcla ( disolvente + soluto ) a presión atmosférica causa que se deposite en el separador ( E ) . El CO<sub>2</sub> separado del soluto es condensado en ( G ) y recirculado a través de una bomba ( H ) al tanque de almacenamiento ( A ) del CO<sub>2</sub> completando en ciclo. ( Figura 39 ) .

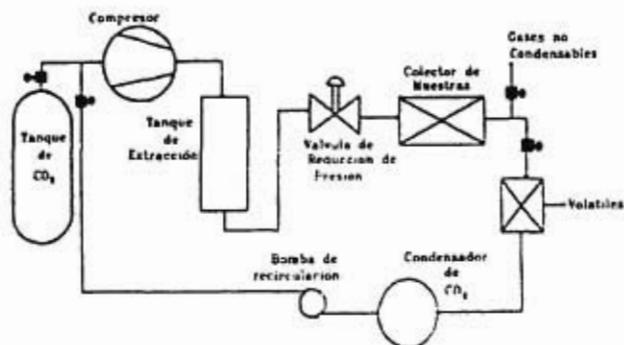


Figura 39  
Diagrama de flujo en la purificación de aceite de pescado.  
( Spinelli, 1957 )

La primera fracción que pasa a través de la válvula es recolectada y eliminada ya que contiene los componentes más volátiles que no condensaron . Posteriormente se vuelve a abrir la válvula de reducción de presión y se obtiene la fracción de aceite , es etiquetada y guardada . La última fracción también es eliminada ya que contiene residuos de componentes como polímeros , proteínas , pigmentos y fosfolípidos indeseables . Operando de esta forma se obtiene un producto claro y solo con los ácidos grasos deseados : 76 , 92% .

#### 5.2.4. OBSERVACIONES DEL PROCESO

En general se podría decir que el proceso de extracción con fluidos supercríticos para obtener grasas animales no sólo es más eficiente que los procesos convencionales , si no que es posible eliminar componentes indeseables como por ejemplo : ceras , fosfatos . además por su alta selectividad se puede realizar la extracción fraccionada de los componentes de los aceites y grasas animales los cuales muchos de ellos son apreciados por sus diferentes propiedades , por ejemplo la extracción de fracciones grasas las cuales son utilizadas en la elaboración de medicamentos o la eliminación de colesterol presente en las grasas y en subproductos de origen animal para la elaboración de productos con bajo contenido de calorías.

### 6.3 EXTRACCIÓN DE LÚPULO

El origen de los vinos y de las cervezas coinciden con el primer desarrollo de la agricultura y es resultado de las necesidades de almacenar las cosechas ( 22 ). La mayor parte de las cervezas se obtienen de la cebada , aunque también se fabrican pequeñas cantidades a partir de otros cereales auxiliares ( sordia de maíz , arroz , etc ) Se empieza por maltear el grano de cebada , lo que significa que hay que dejarlo germinar un tiempo aproximado de 2 horas . El motivo principal de esa operación es producir enzimas en el grano que catalicen la rotura del almidón . La cebada malteada se tritura y se mezcla con agua a una temperatura de 67 ° C . durante 1 hora las enzimas de la masa degradan las largas cadenas de almidón en moléculas de hidrato de carbono , más pequeñas , y rompen también otras moléculas de cadena larga , como las de las proteínas ( 21 ). Después de esta operación la mezcla ( almidón + proteínas + agua ) finalmente se estabiliza , calentandola a 75 ° C , con lo cual casi cesa por completo la actividad enzimática ( 24 ).

El producto acuoso obtenido llamado ahora mosto , se separa del residuo del grano por medio de una filtración . El mosto es aromatizado hirviéndolo con lúpulo en una caldera . Esta caldera y todo el resto del equipo que entra en contacto con el mosto lupulizado o la cerveza se hacen de cobre o de acero inoxidable , pues el hierro perjudica a la estabilidad y el sabor de la cerveza . El fin primordial de la ebullición con el lúpulo es aromatizar el caldo y otras funciones importantes es la estabilización biológica y química del mosto . Durante la operación son destruidos los microorganismos y son inactivadas las enzimas que aún están presentes . Además , la agitación vigorosa durante la ebullición , unida a la disminución del pH causado por la adición del lúpulo , da como

resultado una desnaturalización de las proteínas inestables ( 54 ) .

Ahora el mosto lupulado se siembra con Saccharomyces cerevisiae . La función principal de las levaduras estriba en convertir los azúcares del mosto en alcohol y CO<sub>2</sub> . Otros productos del metabolismo de las levaduras , cuantitativamente menores , condicionan , de un modo decisivo , el sabor final de la cerveza . Entre ellos se encuentran alcoholes de mayor peso molecular ( amílico , isoamílico y el feniletílico ) así como los ácidos de cadena corta ( acético y butírico ) . Tras la fermentación , la levadura se separa de la cerveza , que se deja madurar el tiempo apropiado . Después de la filtración , pasteurización y posiblemente , otros pasos , ( clarificación , maduración carbonatación ) la cerveza está lista para su envasado y venta . ( 71 ) .

Como se pudo observar anteriormente el lúpulo se emplea para dar a la cerveza su sabor amargo característico y su aroma agradable . En la fabricación de la cerveza se utilizan las flores femeninas del lúpulo , que están agrupadas en conos entre las flores . Los conos se recolectan no fecundados y maduros .

El componente más útil del lúpulo es el lupulino , sustancia resinosa situada en las glándulas en la base de los conos . Estas glándulas proporcionan casi todas las resinas del lúpulo . El lupulino es un polvo resinoso , de color amarillo limón en el lúpulo nuevo , pero cuando este se oxida con el almacenamiento prolongado adquiere un color anaranjado . En locales refrigerados , es más lenta la oxidación y el lúpulo conserva mucho mejor sus cualidades .

Se han aislado e identificado dos compuestos ácidos , humulona ( ácido  $\alpha$  - lupulinico ) y la lupolona ( ácido  $\beta$  -

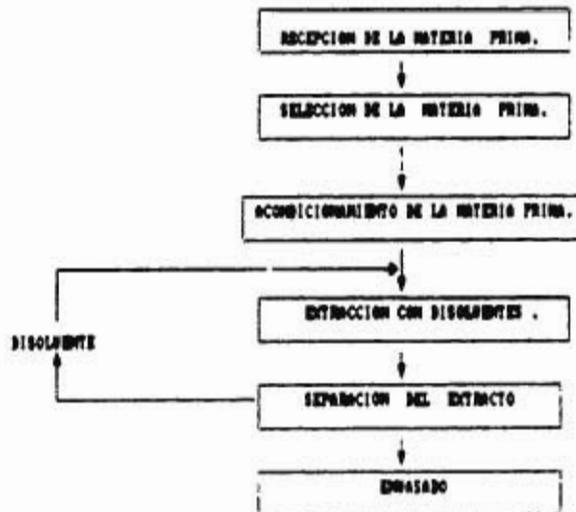
lupulínico  $\delta$  que son los componentes más importantes de las resinas del lúpulo. Estas sustancias se polimerizan y oxidan formando las resinas  $\alpha$  y  $\beta$  respectivamente, que tienen gran utilidad en el proceso de elaboración de la cerveza.

El aceite esencial del lúpulo tiene olor agradable, pero la mayor parte de él se pierde durante la ebullición del mosto. La calidad del lúpulo se juzga normalmente por el aroma, el contenido de resina y el aspecto físico de los conos. Para extraer las resinas del lúpulo se emplean diversos procedimientos industriales.

A continuación se observa el procedimiento convencional para la extracción de las resinas  $\alpha$  y  $\beta$  del lúpulo (4,54,88).

### 8.3.1 PROCESO CONVENCIONAL

DIAGRAMA DE FLUJO PARA LA EXTRACCIÓN CONVENCIONAL DE RESINAS DE LÚPULO.



Recepcion de la materia prima : Unicamente se reciben en la planta los conos de las flores femeninas , es facil distinguirlas por su morfologia ( falsos petalos con apariencia de hojas ) .

Selección de la materia prima : Se realiza una selección de componentes no deseables( hojas , basura y objetos metálicos ) . Los conos del lúpulo se transportan en una serie de cribas donde se eliminan todas estas impurezas , por último se colocan en un banda transportadora magnetica que asegura la separación de objetos metálicos ( se ) .

Acondicionamiento de la materia prima : Los conos frescos del lúpulo tienen un contenido de humedad del 75 % ; y es necesario reducir la humedad a un 12 % , ya que si no las resinas que imparten el amargor y los aceites esenciales se oxidan y se polimerizan con la consecuente disminución de la calidad . Esta reducción se hace en una estufa con tiro artificial ; debajo de ella se quema azufre para impedir la oxidación durante el secado . La temperatura no debe exceder de 50 °C.

La materia con un contenido de humedad del 12 % se muele o granula con la finalidad de fracturar la corteza de los conos para aumentar el area de contacto , facilitando la penetración del disolvente ( se ) .

Extracción con disolventes : El equipo empleado consiste en una fila de depositos llenos de material que ha de extraerse ( lúpulo ) y a través de los que fluye el disolvente . Las tuberias están dispuestas de forma tal que el disolvente puro se pone en contacto con el material que casi esta extraido , la solución concentrada se extrae en contacto con el material acabado de cargar . Para cada deposito existe un calentador ya que a altas temperaturas el proceso de

difusión es mayor . El eter es el disolvente empleado para remover las resinas a temperaturas de 50 a 60 °C por un tiempo de 6 a 8 horas . ( 16 ) .

Separación del extracto : Se logra mediante el proceso de destilación donde el extracto es evaporado . ( 16 )

Envasado del producto : El extracto se conserva en contenedores que contienen atmosfera controladas . ( con CO<sub>2</sub> ) para evitar la oxidación se deben conservar a temperaturas de 0 a 7 ° C .

Con los extractos de lúpulo no se obtienen los mismos resultados en el amargor que con el producto natural , motivo por el cual muchas compañías prefieren utilizar el producto fresco . ( 16 )

### 6.3.2. PROCESO DE EXTRACCIÓN A CONDICIONES SUPERCRÍTICAS

Se ha realizado varios trabajos e investigaciones para utilizar el proceso de extracción supercritica en el lúpulo ( 40,60 ) . Varias compañías han fundado la HEG ( Hopfenextraktion GmbH at Munchsmunster ) en Alemania Occidental . Esta nueva compañía se dedica unicamente a la extracción del lúpulo durante la temporada de cosecha ( de Octubre a Marzo ) y para el resto del año se extraen sabores con el CO<sub>2</sub> supercritico . ( 60 )

La compañía Mayer-Bass es una firma internacional en el mercado del lúpulo , que es la responsable del desarrollo del proceso así como la comercialización del extracto del lúpulo en el mundo .

La planta industrial extractora obtiene 5 000 Toneladas de lúpulo anuales y está operando desde 1982 .

El proceso de extracción utilizado es a condiciones supercríticas por las siguientes razones:

a).- Involucra altas presiones y permite trabajar a bajas presiones.

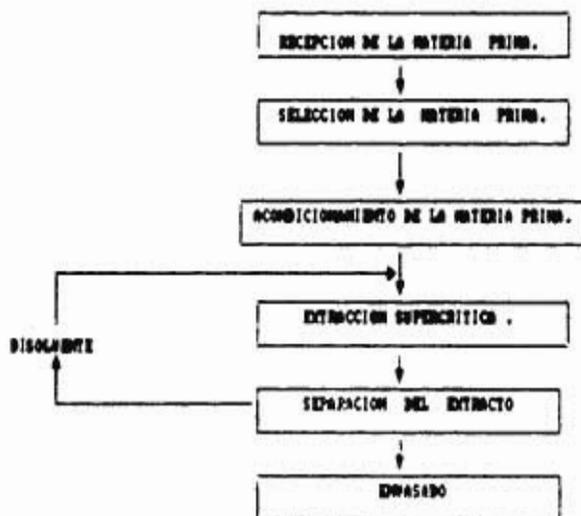
b).- Cubre un intervalo más amplio de materiales extraíbles.

c).- Se pueden obtener fracciones del extracto en un solo paso por un cambio adecuado de presión y temperatura.

A continuación se explica el proceso de operación de una planta piloto para la extracción de las resinas del lupulo con CO<sub>2</sub> supercrítico (40).

### 6.3.3. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

DIAGRAMA DE FLUJOS PARA LA EXTRACCIÓN SUPERCRTICA DE RESINAS DE LUPULO.



Acondicionamiento de la materia prima : Después de realizar la disminución de la humedad a un 12 % es necesario una reducción del tamaño de partícula de los conos , con el objeto de facilitar la extracción de las resinas suaves contenidas en la materia prima , esto se logra a través de un molino de martillos permitiendo una recuperación del 75 al 80 % del contenido de resinas suaves del lúpulo.

Es importante controlar adecuadamente la temperatura ( no debe exceder de 45 °C ) ya que si no , se tiene una disminución en la calidad del producto. Esto se controla por medio de un enfriamiento durante la molienda .

Para lograr un aumento en la eficiencia de la extracción se realiza una doble molienda , recuperando un 90 % del contenido de las resinas, el resultado final es un polvo granular que es muy sensible a la oxidación por lo que es almacenado en depositos conteniendo CO<sub>2</sub> ( atmosferas controladas ) (40).

Extracción de las resinas : El lúpulo pulverizado se transporta a los extractores ( Figura 40 ) (40) :

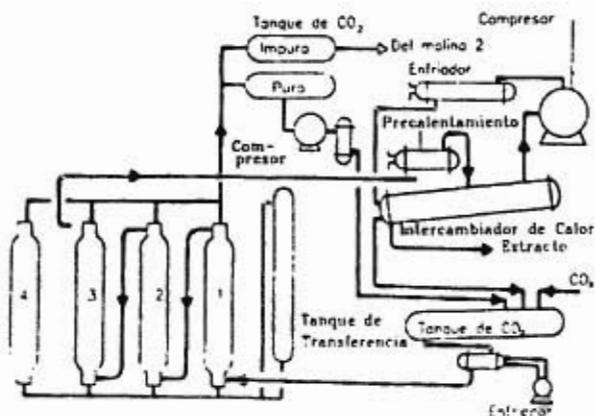


Figura 40  
Diagrama de flujo para la  
extracción de los ácidos  
del lúpulo.  
( Gardner D. S., 1982 )

Se observan cuatro extractores con una capacidad de 500 a 500 kilogramos de lupulo . los extractores están conectados en contracorriente la temperatura óptima para efectuarse la extracción con el CO<sub>2</sub> líquido es de 7 a 10 °C ; esto es deseable para operar el condensador / evaporador a temperaturas de 12 a 15 °C . La micela ( α-ácidos + disolvente ) fluye del tercer extractor hacia el condensador - evaporador recibiendo un precalentamiento , la micela penetra del lado de la coraza del equipo , en donde alcanza su punto de ebullición y por lo tanto condensa el CO<sub>2</sub> en los tubos . Como la solubilidad de la resina en el CO<sub>2</sub> es grande está se precipita de la micela . ( 40 ) .

Recuperación del extracto : Al lograrse la precipitación de la resina , está se descarga del condensador - evaporador con las válvulas del equipo . ( 40 ) .

Envasado del extracto : El producto obtenido se envasa en contenedores de diferentes volúmenes los cuales contienen CO<sub>2</sub> ( atmosfera controlada ) , para evitar la oxidación de las resinas , se almacena a temperatura ambiente . ( 40 ) .

Recuperación del disolvente : El vapor del CO<sub>2</sub> se recomprime . En el preenfriamiento proporciona un ajuste en el balance de calor del circuito , el CO<sub>2</sub> penetra al condensador - evaporador del lado de los tubos . La condensación del líquido proporciona el calor requerido para la ebullición de la micela . El CO<sub>2</sub> condensado fluye al tanque de almacenamiento en la alimentación con la ayuda de un enfriador se ajusta la temperatura a 7 °C y se retorna al extractor cumpliéndose el circuito . ( 40 ) .

#### 3.4. OBSERVACIONES DEL PROCESO

El extracto producido con CO<sub>2</sub> supercrítico tiene varias ventajas sobre otros productos elaborados con una extracción con disolventes orgánicos convencionales.

1.- Se encuentran libres de cualquier disolvente orgánico ( hexano , eter etílico ) . Los residuos del CO<sub>2</sub> no son fisiológicamente dañinos y están permitidos por la Comunidad Económica Europea (CEE) así como para la Food Drugs Administration ( FDA ) , para ser utilizados como disolventes en la Industria de Alimentos ( se ) .

2.- El extracto con CO<sub>2</sub> supercrítico se elabora cuidadosamente a bajas temperaturas ( máximo 40 C ) en una atmosfera inerte ( CO<sub>2</sub> ) . Esta previene la oxidación durante el proceso de extracción sin tener ninguna modificación en sus compuestos pudiendose comparar con la fuente original ( se ) .

3.- La extracción con CO<sub>2</sub> supercrítico es buena para la extracción del amargor y del aroma del lúpulo pero la mayor ventaja es obtener inalterablemente los compuestos del aroma . Con este proceso ahora es posible por primera vez producir aroma del lúpulo , de manera que el espectro de la fracción de la resina y de los aceites esenciales es exactamente igual al del lúpulo fresco ( según se confirma con un cromatografo de gases ) ( se ) .

4.- Debido a que durante la fabricación y llenado del extracto se encuentra en atmosferas inertes puede ser almacenado un tiempo mas considerable , además es innecesario un almacenamiento especial en frio como se recomienda para diferentes extractos ( se ) .

5.- El extracto de lúpulo es una resina pura . Los

ácidos alfa permanecen en el extracto en su estado natural y no están parcialmente isomerizados. El extracto puede ser dosificado de acuerdo con los  $\alpha$ -ácidos, como en todos los demás productos de lúpulo (10).

6.- Experimentos realizados por Foster A. J. et al en 1984 (11) reportaron que las cervezas hechas con las fracciones extraídas con  $\text{CO}_2$  supercrítico tienen un buen amargor y su sabor está bien definido, además no existe diferencia en comparación con productos obtenidos convencionalmente. Se realizó una vida de anaquel acelerada, después de 17 días a  $27^\circ\text{C}$  las cervezas normales presentan un sabor oxidado y sin embargo las cervezas con las fracciones tienen un sabor fresco (los resultados sobre la estabilidad en el sabor no eran esperados, por lo que se están realizando otras investigaciones para confirmar este comportamiento).

7.- Investigaciones realizadas por Rizvi et al en 1985 (12) demuestran que los extractos de lúpulo están libres de pesticidas, sales inorgánicas y muchos compuestos organoclorados. Para estas pruebas se utilizó lúpulo con un contenido alto de ditiocarbonatos, los valores obtenidos son mucho menores que los obtenidos por los disolventes orgánicos (13).

Después de analizar las observaciones del proceso podemos concluir, que al obtener extracto de lúpulo por medio de la extracción con fluidos supercrítico se tiene un producto de calidad similar al producto natural y un ahorro sustancial en el proceso de elaboración de la cerveza.

Este ahorro se debe a que el tamaño del almacén se verá reducido al no manejar ya grandes volúmenes de la materia prima fresca, así como ya no es necesario tener condiciones especiales de almacenamiento (atmósfera controladas y bajas temperaturas).

#### 8.4 INTRODUCCION DE LA BEBIDA DE CAFÉ

El café es sin duda una de las bebidas más consumidas en el mundo entero. Exactamente su origen no se ha comprobado pero se le atribuye a Arabia y Etiopía las cuales cuentan con climas tropicales y altitudes de 610 a 1 430 metros sobre el nivel del mar. Estas condiciones son necesarias para el crecimiento y cultivo de la planta.

Alrededor del siglo XVII se extendió ampliamente su consumo por toda Europa y después en Estados Unidos y en América. Al introducirse el café en el Viejo Continente, se hicieron populares los lugares en los cuales se consumía esta bebida, frecuentados por los artistas, políticos y mercaderes. El café se cultivó en Europa desde 1715 y hasta el año de 1750 su cultivo se introdujo en México y Centroamérica. Actualmente Brasil es el principal proveedor de café en el mundo, ya que cuenta con las características necesarias para su cultivo y desarrollo.

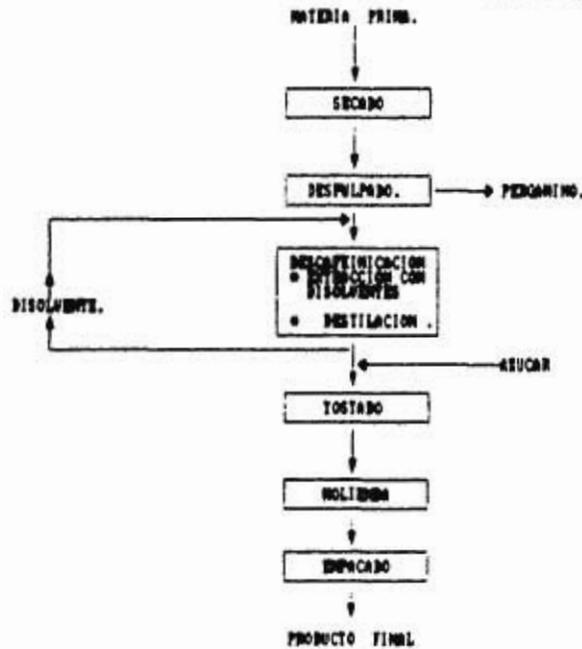
La bebida de café es muy aromatizante sin ningún valor nutritivo, la cual se consume ampliamente debido a los efectos estimulantes que produce la cafeína contenida en el café. Una dosis letal de cafeína se estima en 100 gramos, que corresponde aproximadamente de 50 a 100 tazas de café, por día, sus efectos dependen además de la edad, peso, tolerancia, estado anímico y otros factores del individuo que lo consume. 0.1 gramo de cafeína corresponde aproximadamente a 5 o 10 tazas de café, consumidas en un día puede causar cierta influencia sobre el sistema nervioso central y respiratorio, caracterizado por excitación, insomnio, posibles alucinaciones, desequilibrios sensoriales y cefaleas.

Un nivel más elevado de cafeína puede producir convulsiones, comportamiento epiléptico, dolor de cabeza, palpitaciones, vómitos, y náuseas. Algunas personas que consumen regularmente esta bebida desarrollan un nivel de tolerancia a los efectos adversos de la cafeína (46).

#### 6.4.1. PROCESO CONVENCIONAL DE CAFE

A continuación se explicara en que consiste el proceso de descafeinización convencional (45):

DIAGRAMA DE BLOQUES PARA LA EXTRACCION CONVENCIONAL DE CAFEIN.



Secado: Las cerezas de café son secadas de manera natural al aire libre durante 2 o 4 semanas dependiendo de las condiciones climáticas, para al finalizar el secado se emplea aire caliente hasta obtener una humedad del 15 a 16 %.

Despulpado: Los granos de café se encuentran rodeados por un endocarpio llamado pergamino. Las semillas se secan en el pergamino y con frecuencia se almacenan así hasta que se van a utilizar, el pergamino se elimina por un proceso en seco o húmedo con un gusano helicoidal (23).

Descafeinización del café. - La extracción de cafeína se realiza con disolventes en cinco etapas

- 1.- La humedad del grano se eleva de un 10 a 40 %.
- 2.- El café se trata a contracorriente con un disolvente orgánico como el cloruro de metilo durante 12 a 18 horas, en el cual se extrae el 97 % de la cafeína.
- 3.- El café se trata mediante una destilación para remover el disolvente residual.
- 4.- El exceso de humedad se elimina mediante un secado al vacío.
- 5.- El café descafeinado se tuesta finalmente.

El disolvente es recuperado de la mezcla disolvente-cafeína por medio de una simple destilación, en un sistema de circulación continua. El concentrado de residuos es una mezcla del 60 % cafeína y 40 % de otros componentes (24).

Tostado - Los granos verdes de café no tienen olor hasta que son sometidos al proceso de tostado, en el se extraen del 7 al 9 % de la humedad, se carameliza la sacarosa y se pirrolizan los carbohidratos y proteínas dentro de las células, se desprende además de humedad, aceite, aroma, CO<sub>2</sub>, carbón y algo de cafeína residual.

El tostado se realiza de forma continua a 427 °C durante 15 minutos, el final del tostado está en función del color del grano, por último el café es enfriado con aire (40).

Molienda - Antes de extraer los componentes solubles del café es necesario aumentar el área de contacto entre el disolvente y los granos. Por lo regular la molienda se realiza en molino de martillos hasta un tamaño de partículas malla 28 o 35 (40).

Empaque - Por último el café es muy susceptible a enmohecerse con el aire a temperatura ambiente por lo que es empacado y almacenado (40).

#### 6.4.2. PROCESO DE EXTRACCIÓN A CONDICIONES SUPERCRÍTICAS

El proceso de descafeinización se originó en Alemania antes de la Primera Guerra Mundial y se extendió posteriormente por toda Europa comenzando por Suiza, Francia y Holanda.

Continuamente se busca mejorar este proceso ya que el

café pierde atributos de aroma y sabor , además de que el tratamiento requiere de disolventes clorados que no es posible eliminar por completo , aún después del proceso de destilación lo que contribuye a que los residuos del disolvente tiendan a destruir los componentes del aroma natural y de su sabor .

Por todas estas desventajas con el uso de disolventes convencionales , se ha buscado la aplicación de los fluidos supercríticos dentro de esta área de la Industria de Alimentos .

Se ha encontrado que a diferentes condiciones se obtienen diversos grados de extracción . Por ejemplo , los granos de café verde con una humedad del 9 % se mezclan con agente absorbente en una relación 2 : 1 a una temperatura de 80 ° C y 200 atm. durante 2 horas obteniéndose un contenido residual del 0.13 % de cafeína en el café ( se ) .

Las condiciones de operación del proceso varían de acuerdo con las siguientes variables ( se ) :

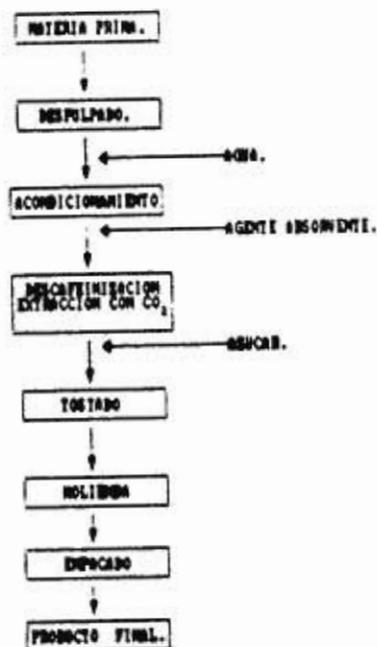
A ) .- Humedad del grano : entre más cercana este al 40 % el tiempo de extracción será menor .

B ) .- Cantidad de agente absorbente : Facilita la asociación de la cafeína permitiéndose más rápido su extracción .

#### 6.4.3. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

El proceso de extracción de cafeína es esquematizado de la siguiente manera ( se ) :

DIAGRAMA DE BLOQUES PARA LA EXTRACCION SUPERCRITICA DE CAFFINA



Despulpado. - Se realiza de manera húmeda sometiendo las cerezas de café en tinas de maceración donde se fermentan a temperatura de 40 a 50 °C durante 6 a 8 horas, se elimina la cascara externa y compuestos gomosos que se forman, posteriormente la pulpa se elimina (pergamino) con un gusano helicoidal (es).

Acondicionamiento de la materia prima. - El proceso de descafeinización se encuentra en función de la humedad presente en el grano, por lo que se requiere adicionar agua en el grano hasta obtener una humedad del 50% (es).

Descafeinización .- El tanque de extracción ( E ) es alimentado con el café humedo y un agente absorbente ( carbón activado , silica gel ) , en una relación de 2 : 1 de café por agente absorbente , posteriormente el tanque es purgado con CO<sub>2</sub> 2 o 3 veces . Se eleva la presión del tanque con la ayuda de un compresor ( C ) a 240 atm y temperatura de 90 ° C el tiempo de la extracción es de 9 horas aproximadamente .

Posteriormente la mezcla obtenida ( disolvente + cafeína ) fluye a los intercambiadores de calor ( S<sub>1</sub> , S<sub>2</sub> ) donde se precipita el soluto ( cafeína ) y se expande el CO<sub>2</sub> , la cafeína se recolecta en un tanque separador y el gas de CO<sub>2</sub> se recircula al compresor y después al tanque de almacenamiento ( G ) ( figura 41 ) .

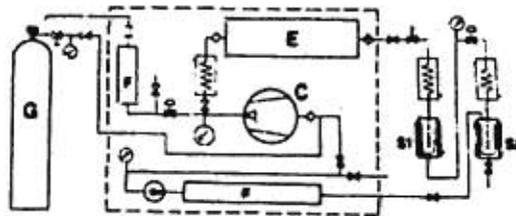


Figura 41  
Diagrama de flujo para la  
extracción de cafeína con  
CO<sub>2</sub> supercrítico  
( U.K. patent 1554971 )

El café obtenido tiene 0.05% de cafeína , al final de la operación es separado del agente absorbente por medio de un tamizado , y el CO<sub>2</sub> se separa de la cafeína por medio de una disminución en la presión .

Secado .- El café descafeinado contiene aproximadamente un 80% de humedad por lo cual es necesario reducirla , el proceso de tostado no es suficiente para eliminar el agua utilizandose un secado en charolas con aire caliente a 170 ° C hasta reducir la humedad al 18 o 20 % ( se ) .

Tostado .- Esta parte del proceso se realiza igual que el proceso convencional ( se ) .

Empacado .- El café tostado se empaca y almacena convencionalmente ( se ) .

#### 8.4.4. OBSERVACIONES DEL PROCESO

La optimización del proceso de extracción se encuentra influenciada por las condiciones de presión y de temperatura , donde las más adecuadas son de 80 a 100 ° C y presiones de 200 a 250 atm. ( se ) .

La humedad del grano juega un papel importante en la remoción de la cafeína ya que al aumentar el contenido de está el tiempo de extracción disminuye considerablemente ( se ) .

Se concluye de este proceso que las ventajas más importantes son : no utiliza los disolventes clorados , tóxicos para el hombre , así como la obtención de un producto con bajo nivel de cafeína y de excelente calidad en sabor y aroma .

## 6.5 SATISFACCIÓN DE SABORES

Durante los pasados treinta años, nuestros hábitos alimenticios han cambiado considerablemente. El estilo de vida de la actualidad ha incrementado el consumo de alimentos procesados los cuales influyen de manera considerable en la dieta. Estos factores, combinados con la necesidad de preservar el alimento el mayor tiempo posible, causan un resultado inevitable el cual provoca la reducción de ciertas características naturales del alimento tales como: sabor, color y valor nutritivo.

Estas propiedades pueden ser reemplazadas a través de aditivos nutritivos y el uso de sabores y colorantes.

En un amplio contexto el término "sabor" implica el olor y el sabor en el alimento y consiste para la industria que se dedica a su elaboración en la preparación de concentrados de sustancias aromáticas que proporcionan propiedades de olor y sabor y son mezclados en algunos casos con disolventes u otros vehículos. Los sabores son usados exclusivamente para aumentar o mejorar el olor o el sabor en el alimento pero no para alterar de alguna forma el dulzor, salado o suavidad en el producto final. "No se puede utilizar los sabores para este fin".

El azúcar, el glutamato monosódico, el alcohol, extractos y jugos de frutas así como alimentos intermedios no son sabores, pero en algunos casos se utiliza en la composición de los sabores.

Los saboristas tienen a su disposición más de 1 500 sustancias para imitar las naturales.

Dependiendo de la naturaleza del producto y de su uso , los sabores se pueden presentar en forma líquida o sólida . Los disolventes , acarreadores o vehículos utilizados incrementan la homogeneidad y los niveles de estandarización en la concentración.

En los sabores líquidos los disolventes más comúnmente utilizados son : el propilenglicol , alcohol , triacetina y agua.

La elección del disolvente esta determinada primeramente por el uso final del sabor . El alcohol por ejemplo no puede ser empleado en los productos que serán expuestos a altas temperaturas.

Los sabores en polvo son obtenidos por medio de métodos de adsorción o secado por atomización . El método de adsorción es realizado por la combinación de las sustancias aromáticas líquidas con un acarreador compatible , tal como el azúcar , dextrosa o sal . En esta forma el sabor se fija en la superficie de las partículas del acarreador y permanece expuestos a la luz , el aire o el calor .

Los sabores se obtiene a través de un gran número de sustancias . Y pueden ser clasificados en tres categorías de acuerdo a la forma en que se producen : sabores naturales , sabores idénticos a los naturales y sabores artificiales (2).

#### SABORES NATURALES.

Estos compuestos de materiales botánicos frescos son obtenidos por métodos físicos tales como : maceración , digestión , percolación , destilación y extracción.

A continuación se explica en forma muy breve en que consisten estos métodos de extracción (42, 43, 45).

1.- Maceración.- La materia prima se somete a un proceso de reducción de tamaño y se coloca en un recipiente en donde se mezcla con alcohol, con un volumen aproximado del 40 al 60 %. La extracción requiere de 5 a 8 días con periodos de agitación suave. Después de este tiempo de contacto la materia prima se somete a un prensado para asegurar la extracción total del soluto deseado. Se mezclan los productos obtenidos en la maceración y en el prensado obteniéndose un producto final con un balance adecuado de aroma y sabor. (42).

2.- Digestión.- Este es un método de extracción acelerado con la ayuda de calor. Este procedimiento requiere la mezcla de agua-alcohol a temperaturas mayores de 60 °C. El digestor es un recipiente cerrado. La digestión se realiza en 24 horas. Este procedimiento se emplea cuando la demanda de los productos es alta pero la desventaja es que se obtiene un producto de baja calidad ya que el calor destruye algunos compuestos aromáticos influyendo en el sabor final. (43).

3.- Percolación.- Este es el método de extracción más económico. La percolación requiere de 3 a 5 días para separar todos los componentes del sabor. El producto obtenido es bajo en sabor y en olor. Normalmente un volumen del 40 al 50 % de alcohol es suficiente para percolar las sustancias deseadas (45).

4.- Destilación.- En la fabricación de sabores se utiliza este método para separar aromas volátiles y aceites esenciales de las materias primas. El disolvente que generalmente se utiliza es una mezcla de agua-alcohol. La presencia del alcohol no solo previene cualquier deterioro en

aromas volátiles también contribuye con la aridez y el contenido de ésteres en los sabores destilados: es

5.- Extracción. - Este método será explicado más detalladamente en punto posteriores. (ejemplificado con la obtención de olcerresinas) (43.08).

La importancia en nuestros días es que la Legislación de varios países (principalmente todos los países Europeos) sólo permiten el uso de sabores naturales en los productos alimenticios. Los concentrados de los sabores naturales presentan más ventajas que las materias primas de donde provienen, ya que se pueden controlar mejor en las formulaciones de alimentos, además que son más fáciles de almacenar y transportar y son utilizados en bajas concentraciones. Las desventajas de estos sabores naturales son sus altos costos de obtención.

#### SABORES IDENTICOS A LOS NATURALES.

Estos sabores contienen las mismas sustancias aromáticas que las naturales, las cuales se obtienen a través de síntesis química. Estos sabores presentan grandes ventajas sobre los sabores naturales; se obtiene un producto de calidad constante, ya que la calidad de los productos naturales varían de acuerdo a la época de la cosecha. Otra ventaja es que se elimina el riesgo de almacenamiento y desperdicio, ya que es necesario para obtener 80 kilogramos de extracto de fresa 1 000 kilogramos de fruta fresca. Por último podemos mencionar que su uso es menos caro, existe más variedad y son más fuertes que los sabores naturales. (43.09).

#### SABORES ARTIFICIALES.

Dentro de estos sabores se pueden mencionar todos aquellos que contienen sustancias que no son parecidas a las naturales. Estas sustancias no son tóxicas pero su empleo en la industria de alimentos está limitado a ciertos países donde no se prohíbe su uso. En investigaciones realizadas se han identificado ciertas sustancias de sabores artificiales que no existen en la naturaleza (42).

Otra forma de clasificar los sabores en general sería la siguiente: Los componentes químicos de las plantas se pueden dividir en tres grandes grupos: no volátiles, volátiles y la combinación de ambos.

Los volátiles son los principales productores del olor de la mayor parte de la materia prima utilizada en la producción de alimentos y generalmente se obtienen de las especias secas, que puede ser de frutas, semillas, hojas, raíces y otras partes de la planta (43).

#### ACEITES ESENCIALES.

Los aceites esenciales se obtienen de especias cuyos aromas están constituidos fundamentalmente por compuestos volátiles. En general se extraen directamente de las hojas, raíces, flores y frutos de diferentes plantas a través de una destilación con vapor o agua, o una combinación de ambos. Generalmente los aceites esenciales son insolubles en agua debido a su contenido de terpenos. Además de la destilación con vapor, los aceites esenciales, principalmente los cítricos, se obtienen también por sistemas mecánicos o manuales de presión en frío; estos productos se pueden purificar subsecuentemente con una destilación fraccionada, una cristalización, o bien separando algunos de los

constituyentes en especial . También se les agregan agentes secuestrantes para eliminar los metales que actúan como precursores de las reacciones de oxidación . El proceso de destilación es el más empleado pero es el que induce mayores daños en los aceites esenciales ya que éstos son termolábiles y están sujetos a reacciones de hidrólisis y polimerización ( 12 ) .

#### OLEORRESINAS.

En términos generales las oleorresinas están compuestas de aceites esenciales , resinas solubles y otros materiales relacionados y presentes en la especie original, así como ácidos grasos no volátiles. La cantidad de estos ácidos grasos depende de la materia prima y del tipo de disolvente usado.

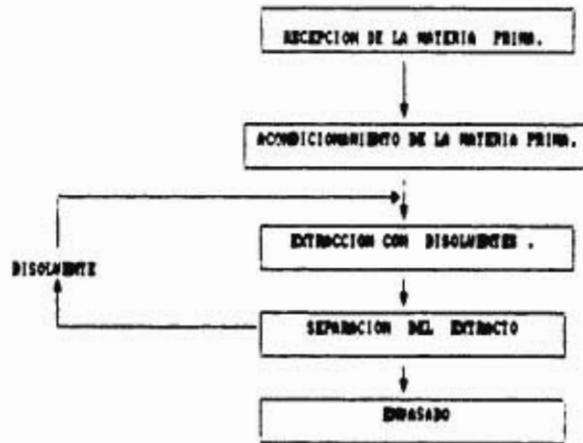
Para poder ejemplificar un método de extracción de sabores convencional , se explicara brevemente el proceso de obtención de oleorresinas ( 13 ) .

##### 5.5.1 PROCESO CONVENCIONAL

El proceso de obtención de oleorresinas es sencillo . Entre las variables más importantes de la extracción es la calidad del disolvente tomando en cuenta si éste contribuye aromatizando y de ser así, si es adecuado este factor . El control de la temperatura es primordial para obtener productos de buena calidad como es la temperatura de extracción , la temperatura de concentración , la temperatura de ebullición del disolvente ( 14 ) .

El procedimiento más ampliamente usado involucra los siguientes pasos ( 15 ) :

DIAGRAMA DE BLOQUES PARA LA EXTRACCION CONVENCIONAL DE SABORES .



Recepcion de la materia prima .- La materia prima que se recibe debe de cumplir con las especificaciones de calidad requeridas , dependiendo , del tipo de producto de que se trate ( 12 ).

Preparacion de la materia prima .- Muy pocos materiales son adecuados para la extracción en su forma natural y deben por lo tanto sufrir una molienda o reducción de tamaño hasta alcanzar aquel tamaño lo suficientemente pequeño para permitir la entrada del disolvente de tal manera que éste penetre totalmente a la masa de extracción , pero no deberá ser excesivamente fino que reduzca la velocidad de penetración y circulación del disolvente a través de la masa.

Sin embargo , se sabe que entre más pequeño sea el tamaño de partícula mayor será el número de células rotas que permiten la entrada al disolvente, ya que existe una mayor superficie de contacto que provoca que se alcance el punto de equilibrio más rápido . El tamaño de partícula , no deberá , obstaculizar la evaporación final del disolvente.

Se puede observar que el diámetro de partícula es de suma importancia para asegurar la obtención de una cleorresina de calidad y estabilidad confiables , además de garantizar que la extracción se realiza en el mínimo tiempo posible con la menor cantidad de disolvente.

Cada especie o hierba requiere por lo tanto un estudio especial para conocer el tamaño adecuado que se requiera por lo que no se puede generalizar al respecto ( 13 ).

Extracción con disolventes . - Esta parte del proceso de extracción involucra tres diferentes fases :

- A). - Adición del disolvente y su penetración en la masa.
- B). - Obtención del punto de equilibrio.
- C). - Reemplazamiento al soluto con disolvente nuevo.

Esto se lleva a cabo colocando el material en un extractor , rociando el disolvente sobre la masa hasta su completa saturación permitiendo cierto tiempo para que se logre el equilibrio entre el disolvente + soluto , se realiza una filtración y posteriormente la adición de disolvente nuevo o recuperado.

El diseño del extractor está dictado por la cantidad de

material que se va a emplear. El proceso se puede llevar a cabo por lotes cuando la producción es pequeña o bien cuando se va a utilizar para diferentes materiales y de manera continua cuando se van a extraer grandes toneladas de una sola materia prima.

La extracción generalmente se lleva a cabo a temperatura ambiente de 20 a 30 °C y el disolvente circula a través del extractor por gravedad o con ayuda de una bomba utilizando un tiempo de 2 a 4 horas, en cualquiera de los casos el disolvente es recuperado y se recicla. Esto acarrea problemas en el caso de disolvente polares ya que extraen sales y gomas indeseables ( 13 ).

Separación del material remanente. - El material extraído sirve generalmente como su propio filtro y el producto de la extracción pasa de aquí directamente al evaporador ( 13 ).

Recuperación del disolvente. - En el caso de hierbas y especias la eliminación del disolvente es de suma importancia en la calidad del producto final. En la materia prima altamente aromática el disolvente debe ser evaporado a partir de otras sustancias de bajo punto de ebullición tan rápido como sea posible ( de 1 a 2 horas ) y a la mínima temperatura ( de 30 a 40 ° C ) a fin de evitar pérdidas o daños en el perfil final del sabor. Por tal razón, el disolvente de menor punto de ebullición será el mejor.

Existen dos grupos de disolventes que se emplean para la extracción de aromas estos son los disolventes polares y no polares. Los disolventes polares son más poderosos en el sentido que "arrastran" una variedad muy grande de compuestos que los no-polares son incapaces de extraer. Los

disolventes clorados , a pesar de no ser inflamables , son generalmente más tóxicos ya que son capaces de afectar la salud del hombre de manera crónica , al estar éste expuesto a bajas concentraciones por largo tiempo ( 13 ) .

**Envasado.** - Por lo general se adicionan antioxidantes para prevenir rancidez y se envasan en recipientes de vidrio obscuro o de plástico de diferentes capacidades provistos de un pistón para la salida del líquido . Cuando se almacenan en recipientes llenos en un lugar fresco el producto permanecerá en buenas condiciones por lo menos un año . Se recomienda vaciar los recipientes parcialmente llenos a recipientes más pequeños o usar el producto tan rápido como sea posible para prevenir deterioro. Cuando las condiciones de almacenamiento en frío son extremas , tienden a producirse terrones o partículas semisólidas las cuales requerirán de un calentamiento indirecto ( con vapor ) para devolverles la consistencia original . Por ningún motivo deberán disolverse las partículas gruesas al fuego directo , por que se puede producir una pirólisis. ( 13 ) .

Las características físicas de las oleorresinas comprenden desde aceites viscosos hasta pastas semisólidas lo cual hace que su incorporación a los alimentos se dificulte , Con el fin de facilitar el manejo , las oleorresinas se mezclan generalmente con un diluyente permitido tal como el propilenglicol o un aceite vegetal seleccionado.

La presencia de cualquier aditivo debe indicarse claramente en las especificaciones del producto o en cualquiera de sus etiquetas . El producto deberá además ser fácilmente identificado por nombre de la oleorresina que le dio origen ( 13 ) .

## E.S.E. PROCESOS DE EXTRACCIÓN A CONDICIONES SUPERCRÍTICAS

Otro campo de aplicación en donde se utilizan los fluidos supercríticos es para lograr la extracción de sabores y colores .

La Compañía Pfizer Inc. ha desarrollado una línea de extractos de sabores y colores totalmente libres de residuos de disolventes orgánicos . Esta línea recibe el nombre de Pfico y los sabores y colores se producen mediante el uso de extracción supercrítica ( 27 ) . La extracción supercrítica puede ser manejada en un amplio intervalo de condiciones favorables , de tal modo que permite la obtención de cualquier extracto con las mismas características de los materiales originales . Presentando la ventaja de ser más selectivo obteniéndose nuevos productos hasta ahora no conocidos para la creación de nuevos sabores y fragancias . La extracción supercrítica de aromas se realiza a altas presiones y a temperatura ambiente por el método de Cal-Pfizer ( 27 ) . La línea incluye la vainillina ( obteniéndose un producto con efectos favorables en el sabor ) , paprika ( se tienen dos presentaciones : La primera que contribuye con sabor ( por su alto contenido en sustancias aromáticas ! , y la segunda contribuye con color ( es un líquido viscoso de un color rojo muy intenso ! ) y por último el sabor de romero ( el cual contiene bajo olor y sabor pero con alto contenido de antioxidantes naturales, de una alta eficiencia ) ( 27 ) .

Steiner y Calane en 1982 ( 27 ) describen la extracción de aceite esencial de la cascara de limón con CO<sub>2</sub> supercrítico a 300 atm y a 40 °C . Conteniendo 0.9 % de aceite con una composición diferente a la obtenida por los otros métodos .

El aceite extraído con CO<sub>2</sub> contiene menos citral y más alcoholes .

Otra aplicación del CO<sub>2</sub> en el proceso de cítricos es eliminar el limoneno ( principal componente de los terpenos ).

Los terpenos contribuyen en el sabor y en la fragancia del aceite . Son compuestos insaturados inestables al calor , a la luz y rápidamente se oxidan por el aire . Estas modificaciones son indeseable ya que imparten el amargor a los jugos cítricos . Al utilizar presiones de 200 a 400 atm y temperaturas de 30 a 60 ° C .Se logra una reducción del 25 % del contenido de limonene en un tiempo de 60 minutos , sin afectar el ácido ascórbico ( Vitamina C ) , Acidez titulable y el total de aminoácidos ( 12 ) .

Se patentó recientemente la producción de compuestos aromáticos y sabores cítricos de esencia de jugo de naranja utilizando el proceso de extracción con fluidos supercríticos ( CO<sub>2</sub> ) ( 12 ) .

A continuación se daran varios ejemplos dondes se utilizan los fluidos supercríticos para la extracción de sabores :

**PIMIENTA NEGRA :** Algunas veces es posible preparar diferentes productos de las mismas materias primas. La pimienta negra cuando se destila proporciona un aceite aromático el cual carece totalmente de las características picantes del producto fresco este aceite es utilizado en perfumes y saborizantes . Si el aceite se extrae de las oleorresinas se tiene un producto con mayor contenido de piperina ( extracto con olor picante ) . Si la pimienta negra se extrae con CO<sub>2</sub> supercrítico a una temperatura de 50 ° C

con diferentes presiones . se observa que a bajas presiones y un tiempo de extracción de 3 horas se obtiene un aceite muy aromático de buena calidad , en un segundo paso se puede obtener la piperina . Se puede concluir que el aceite extraído por este método es de excelente calidad. ( 12 ).

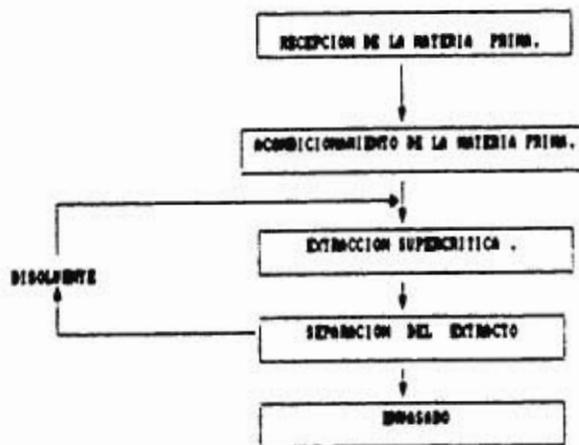
**ALMENDRAS :** El aceite de almendras y su sabor se emplean en la industria de la confitería para la elaboración de mazapanes , dulces y chocolates . El contenido de aceite en las almendras es de un 50 % aproximadamente . Para aislar el sabor es muy difícil obtener el extracto ya que representa una cantidad muy pequeña . Si se realiza la extracción con CO<sub>2</sub> supercríticos y un cosolvente ( etanol ) en las almendras secas a una temperatura de 40 ° C y una presión de 600 atm se obtiene un extracto del aceite conteniendo todos los componentes del sabor sin ninguna modificación y de excelente calidad. ( 12 ).

**AJO :** Para diversas aplicaciones en las industrias de alimentos procesados ( elaboración de embutidos , sazonadores etc. ) se emplea el aceite o las oleorresinas del ajo . Estas pueden ser obtenidas por el uso de fluidos supercríticos . Si se utiliza el CO<sub>2</sub> a temperaturas de 40°C y presiones de 100 atm durante 1 hora ; se obtiene mayor cantidad de aceite que el obtenido por hidrodestilación ( posiblemente por el abundante contenido de compuestos de altos pesos moleculares presentes en la materia prima ) . El producto final contiene un alto porcentaje de acetato de eugenol ( que contribuye con el olor floral y fresco ) , muy similar al producto natural ( 12 ).

### 6.6.3. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO:

Para la obtención de la oleoresina de jengibre que va a ser extraída por el método de extracción supercrítica se involucra los siguientes pasos ( 12 , 13 ) :

DIAGRAMA DE BLOQUES PARA LA EXTRACCIÓN SUPERCRTICA DE SABORES .



Recepcion de la materia prima .- La oleoresina de jengibre se extrae de la raíz del jengibre . Se realiza un muestreo de la materia prima para ver si cumple con la calidad requerida , ya recibido el lote es almacenado( 12 ) .

Preparacion de la materia prima .- Las raíces de jengibre se colocan en bandas transportadoras y se someten a un lavado por aspersión de agua fría para eliminar impurezas y

evitar el sobrecalentamiento durante la molienda. Para facilitar el paso del disolvente es necesario aumentar el área de contacto de la materia prima sometiendo las raíces a una reducción de tamaño utilizando un molino de martillos (12).

Extracción supercrítica .- La materia prima ya preparada se coloca en el tanque extractor donde se realiza la extracción supercrítica. Las condiciones de operación reportadas son de 125 a 197 atm. y un intervalo de temperaturas de 50 a 65 °C. Se observa que las condiciones son relativamente moderadas por lo que no causa ninguna degradación en compuestos termolábiles (12).

Separación del extracto .- Para lograr el objetivo es necesario modificar la presión de operación, obteniéndose un extracto libre de residuos de disolvente. La recuperación del mismo no requiere ninguna etapa posterior (12).

Envasado .- La oleoresina obtenida del jengibre con el CO<sub>2</sub> contiene un alto porcentaje de 6-gingerol (componente principal que tiene mayor pungencia, obteniéndose un producto de muy buenas características muy similar al natural). El producto se envasa como el obtenido en los métodos tradicionales cuidando de que tenga el mínimo contacto con la luz, aire y altas temperaturas (12).

#### 6.5.4. OBSERVACIONES DEL PROCESO

La extracción con disolventes convencionales tiene tres grandes desventajas:

1.- El disolvente debe ser recuperado por medio de otra operación de transferencia de masa como es la "destilación", aumentando así los costos en términos de

energía ( 12 ).

2.- Debido al empleo de un tratamiento térmico para recuperar el disolvente convencional se presenta una degradación de los productos por ser termolábiles en su mayoría , disminuyendo drásticamente la calidad del sabor ( por diversos cambios en su estructura final ) ( 12 ).

3.- En la mayoría de los casos no es posible remover todo el disolvente causando problemas en los productos alimenticios especialmente con aquellos disolventes clorinados ( 12 ).

La extracción supercrítica no presenta ninguno de estos problemas observandose con esto las ventajas sobre los procesos convencionales.

Al analizar las observaciones sobre el proceso de extracción podemos concluir : Que al utilizar el CO<sub>2</sub> supercrítico se tienen tres ventajas :

1.- Obtener sabores naturales sin modificación en su estructura química final ( conservando su perfil original ).

2.- Se podrá cumplir con las legislaciones de varios Países con respecto al uso de sabores naturales en la Industria de Alimentos ( debido a su fácil obtención ).

3.- Se desarrollarán nuevos sabores gracias , a que se han descubierto nuevos compuestos que anteriormente no se conocían.

## 7.0 APLICACION DE LA EXTRACCION SUPERCRITICA EN OTRAS RAMAS INDUSTRIALES

El benceno , tolueno y el etil acetato son disolventes importantes utilizados en la Industria petroquímica y de polimeros . Comunmente son emitidos a la atmosfera por las plantas industriales , para recuperar estos del flujo de vapor generalmente se emplea el carbon activado.

Tan y Liou en 1988 , 1989 ( 18,19,20 ) demuestran que el benceno , tolueno y etil acetato son solubles en el CO<sub>2</sub> supercritico afirmando que es un método posible para regenerar el carbon activado . Ellos fundamentan que esta regeneracion es mejor que la que se emplea vapor .

Kander y Paulaitis en 1983 ( 18 ) estudiaron la desorción del carbon activado que contenia fenol utilizando el CO<sub>2</sub> supercritico , concluyendo que no presenta ventajas termodinámicas .

De Filippi et al en 1980 ( 18 ) estudiaron la reactivación del carbon activado que contenia pesticidas con CO<sub>2</sub> supercritico y observaron que la regeneración supercritica es económicamente factible si se trabaja a la temperatura de 105 ° C y presiones de 150 atm. .

Otra area donde se investigan las posibles aplicaciones de los fluidos supercriticos es la eliminacion de compuestos tóxicos de tierras contaminadas . En trabajos realizados por Brady et al en 1987 ( 18 ) se investigó el uso de CO<sub>2</sub> supercritico para eliminar Policlorobenceno (PCB ) , diclorodifeniltolueno ( DDT ) y Toxafenos de tierras superficiales contaminadas . Se obtuvo experimentalmente una

reducción del 90 % del PCB , 70 % para el DDT y el 75 % de toxafenos en las tierras superficiales que fueron extraídas con CO<sub>2</sub> supercrítico durante 10 minutos y con flujo de 0.7 gramos / segundo . ( 27 ) .

La producción de partículas por encima de la descompresión y durante la expansión de soluciones supercríticas a través de válvulas , se encuentra recientemente en estudio, lo cual permite bajo condiciones controladas la producción potencial de películas delgadas , polvos finos y la mezcla íntima de materiales amorfos ( materiales de cerámica y precerámica , así como una gran variedad de polímeros orgánicos ) ( 28 ) .

## 8.0 CONCLUSIONES

Por medio de este trabajo se han expuesto las características de los fluidos supercríticos y las ventajas que ofrecen como disolventes en los procesos de extracción .

En conclusión podemos decir que la Extracción con Fluidos Supercríticos ( SFE ) es un proceso alternativo en la extracción selectiva de componentes presentes en los alimentos , es adecuada para la recuperación de compuestos termolábiles principalmente en los procesos de aroma y sabores difíciles de obtener por su alta volatilidad.

Otra ventaja que ofrece es la obtención de subproductos de alto valor nutricional como por ejemplo en la extracción de aceites las proteínas presentes en la materia prima no se desnaturalizan y se encuentran libres de residuos del disolvente , por lo tanto pueden ser reutilizadas en la elaboración de otros productos de alto valor nutricional.

Con respecto a la extracción de resinas del lúpulo se tiene la posibilidad de obtener un extracto con las características originales de la materia prima y la ventaja de que no se requieren condiciones especiales de almacenamiento , ocupa menor espacio y es muy estable .

Existen en los alimentos sustancias tóxicas que dificultan su consumo , con el proceso de extracción supercrítica es posible eliminarlos selectivamente , sin que se pierdan las características de la materia prima , la cafeína es un ejemplo representativo de lo anterior .

En otras aplicaciones de la extracción supercrítica se tiene todavía un extenso camino por investigar en su comportamiento termodinámico, así como en diversas áreas de la Industria transformadora.

Por último resaltaremos que no todas las mezclas de soluto y disolvente supercrítico presentan un mismo comportamiento, siendo necesario realizar investigaciones a nivel planta piloto para establecer las condiciones de proceso adecuadas y la mezcla obtenida pueda ser separada. Tal vez lo anterior represente una desventaja desde el punto de vista económico ya que se requiere financiar esta investigación antes de instalar la planta, pero la inversión es amortizada a corto plazo por el ahorro que se tiene al utilizar el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) como disolvente.

## 9.0 BIBLIOGRAFIA

- 1.- Arul J., Boudreau A. Makhlouf J., Tardif R. and Sahasrabudhe M.R.: 1987, Fractionation of anhydrous milk fat by supercritical carbon dioxide; J. of Food Sci. 52( 5 ) 1231-1239 pp
- 2.- Badger W.L. and Banchem J.T.: 1970 .Introducción a la Ingeniería Química; Editorial Mc. Graw-Hill, México.
- 3.- Badur Dergal S.:1983 Química de los Alimentos ; Editorial Alhambra, México.
- 4.- Bailey and Swern D.:1986, Bailey's Industrial Oil and Fat Products; AVI Publishing Co. U.S.A..
- 5.- Basaldua Dionisio ;1981 , Aspectos criticos en la refinación del aceite de soya ; ANIAME , México, 2 (9) 5-15 pp.
- 6.- Basta N. and Mc Queen S :1985, Supercritical fluids still seeking acceptance; Chemical Engineering , February ( 4 ) 14-16 pp.
- 7.-Bott T.R :1982 , Fundamentals of carbon dioxide in solvent extraction; Chemistry and Industry ,June (19 ) 394-396 pp.
- 8.- Brady B.O., Kao Ch.P., Dooley K.M. and Knoff F.C.:1987, Supercritical extraction of toxic organics from soils ; Ind. Eng. Chem , 26 ( 2 ) ,261-268
- 9.- Brennecke J.F., Tomasko D.L. and Peshkin J, Eckert C.A. : 1990, Fluorescence spectroscopy studies of dilute supercritical solutions; Ind. Eng. Chem. Res. , 29 ( 9 ), 1682-1690 pp.

- 10.- Brignole E.A. , Andersen P.M. and Fredenslund A.:1987 ,  
Supercritical fluid extraction of alcohols from water.Ind.  
Eng. Chem. Res., 26 , 254-261 pp.
- 11.- Brogle H.: 1982 , CO<sub>2</sub> as a solvent : Its properties and  
applications ; Chemistry and Industry , June (19), 385-390 pp.
- 12.- Calame J.P. and Steiner R : 1982 , CO<sub>2</sub> extraction in the  
flavour and perfumery industries ; Chemistry and Industry, June  
( 19 ), 399-402 pp.
- 13.- Campos. Maria de los Angeles :1987, Obtención de  
oleorresinas en Mexico; Facultad de Ingeniería Química  
U.N.A.M.(tesis Q.F.B) , 66-90 pp.
- 14.- Cheffel Jean Claud ; 1969 , Introducción a la Bioquímica  
y Química de los Alimentos; Editorial Acribia; Zaragoza  
España , Volumen I
- 15.- Christianson D.D., Friedrich J.P. , List G.R. , Warner K.  
 , Bagley E. B. ,Stringfellow A. C. and Inglett G.E. : 1984  
Supercritical fluid extraction of dry-milled corn germ with  
carbon dioxide; J. of Food Sci., 49 ,229-232 pp.
- 16.- Clerck Jean D ; 1962 , A Textbooks of Brewing ; London  
Chapman and Hallm L.T.D. Volumen I y II .
- 17.- Crovetto R, Wood R.H. and Majer V.: 1990 , Densities of [   
X CO<sub>2</sub> + (1 - x ) H<sub>2</sub>O ] with X < 0.014 at supercritical  
conditions, molar volumes , partial molar volumes of CO<sub>2</sub> at  
infinite dilution and excess molar volumes; The Journal of  
Chemical Thermodynamics , 22 ( 3 ), 231-243 pp.
- 18.- Chung -Sun Tan y Din-Chung Liou: 1988 ,Description of

ethyl acetate from activated carbon by supercritical carbon dioxide, Ind. Eng. Chem. Res., 27, 988-991 pp.

19.- Chung-Sun Tan and Din-Chung :1989 , Axial dispersion of supercritical carbon dioxide in packed beds ; Ind. Eng. Chem. Res. 28 , 1246-1250 pp.

20.- Chung-Sun Tan and Din-Chung Liu : 1990 , Adsorption equilibrium of toluene from supercritical carbon dioxide on activated carbon , Ind. Eng. Chem. Res., 29 , 1412-1415 pp.

21.-Cygnowicz M.L. and Seider W.D. : 1989 .Effect of retrograde solubility on the design optimization of supercritical extraction processes, Ind. Eng. Chem. Res., 28 , 1497-1503 pp.

22.- Dagliesh Charles; 1975 , Bioquímica de la cerveza ; Revista Mundo Científico , 1 ( 5 ) , 476-485 pp.

23.- Desrosiere N.W. ;1977 , Elementos de la Tecnología de los Alimentos Editorial C.E.C.S.A. ,España .

24.- Dhalewadikar S.V. , Seckner A.J. and Mc. Hugh M.A. ; Separation of dodecane- bphenyl mixtures using spercritical ethane , carbon dioxide and amonia; In. Eng. Chem. Res. , 26 ( 5 ) , 976-982 pp.

25.-Dobbs J.M. and Johnston K.P.;1987 , Selectivities in pure and mixed supercritical fluid solvents , Ind. Eng. Chem Res. 26 , 1476-1482 pp.

26.- Dobbs J.M. , Yong J.M. , LaHiere R.J. and Johnston K.P. ; 1987 , Modification of supercritical fluid phase behavior using polar cosolvents; Ind.Eng. Chem. Res. , 26 , 55-65 pp.

- 27.- Dooley K.M., Chien -Ping Kac, Gambrell R.P. and Knopf C. : 1989, The use of entrainers in the supercritical extraction of soils contaminated with hazardous organics. Ind. Eng. Chem. Res., 28, 2058-2062 pp.
- 28.- Dyken J.J., Knutson B.L., Morris J.F. and Sommerfeld J.T. : 1990, Prospective design of a supercritical extraction process for the production of monocrotaline. Process Biochemistry, April, 47-54 pp.
- 29.- Dziezak J.A. : 1986, Inovative separation process finding its way into the Food Industry, Food Technology, 40 ( 6 ), 66-69 pp.
- 30.- Eldridge A.C., Friedrich J.P., Warner K. and Kwolek W.F. : 1986, Preparation and evaluation of supercritical carbon dioxide defatted soybean flakes; J. of Food Sci., 51 ( 3 ), 584-587 pp.
- 31.- Fair J.P. : 1985, A Half -Century of progress in separations technology; Chemical Processing, March 58-70 pp.
- 32.- Farmacotegnia : 1976, Principios Basicos, Volumen 7, Editorial Acribia, Zaragoza España.
- 33.- Filippi R.P. : 1982, CO<sub>2</sub> as a solvent: Application to fats, oils and other materials; Chemistry and Industry, June, 19 390-394 pp.
- 34.- Fisher R.J. : 1984, A Self- Optimization scheme for automated supercritical fluid extraction systems; Food Technology March, 90-94 pp.
- 35.- Foods Development : 1981, Supercritical fluids promise

quick extraction of food volatiles. Food Development ,August  
34-35 pp.

36.- Food Engineering : 1989 .Supercritical extraction holds  
promise for cholesterol-free butter, Food Engineering  
International ,February, 83-86 pp.

37.- Food Engineering International :1989 , CO<sub>2</sub> extraction  
yields flavors and colors without solvents; Foods Engineering  
International , October , 13-14 pp.

38.- Friederich J.P. , List G.R. : 1982 , Characterization of  
soybean oil extracted by supercritical carbon dioxide and  
hexane; Journal Agric. Food Chem. , 30 , 192-193 pp.

39.- Froning G.W. , Wehlin P.L. , Cuppett S.L. , Pierce M.M. ,  
Niemann L. and Siekman D.K. : 1990 , Extraction of cholesterol  
and other lipids from dried eggs yolk using supercritical  
carbon dioxide , J. of Foods Sci. , 55 ( 1 ) 95-96 pp.

40.- Gardner D.S.: 1982 , Industrial scale hop extraction with  
liquid CO<sub>2</sub> ; Chemistry and Industry , June , 19 , 56-70 pp.

41.- Geankoplis Ch. J.;1989 , Procesos de Transportes y  
Operaciones Unitarias, Editorial C.E.C.S.A. , México.

42.- Givaudan Group; 1989, A Company Profile Flavors ,15-28pp.

43.- Gopalakrishnan N., Shanti P.P. and Narayanan C.S. : 1990  
, Composition of clove ( Syzygium Aromaticum ) bud oil  
extracted using carbon dioxide; J. Sci. Food Agric. 50 ,  
111-117 pp

44.- Handabottler I and Kinsella J.E. : 1988 , Extraction of

lipid and cholesterol from fish muscle with supercritical fluids; J. of Food Sci., 53 ( 6 ), 1656-1658 pp.

45.- Heath Henry B ; 1979 , Flavors technology ( profiles , products , applications ); AVI Publishing Co. U.S.A..

46.- Hilbrow A. ; 1972 , Coffee Technology ; AVI Publishing Co. U.S.A. .

47.- Hopkins R.H. and Krause C.B.; 1940 , Biochemistry Applied to Malting and Brewing; Publishing De Vans Moster Co.Great British .

48.-Ikushima Y. Saito N. and Goto Tomio : 1989 , Selective extraction of oleic, linoleic and linolenic acid methyl esters from their mixture with supercritical carbon dioxide - entrainer system and correlation of the extraction efficiency with a solubility parameter.: Ind. Eng. Che. Res. , 28 ( 9 ) 1364-1369 pp.

49.-INFORM : 1990 , Supercritical fluids attractin new interest , INFORM , 1 ( 9 ) 810-820 pp.

50.- Johnston K.P. and Peck D.G. : 1989 , Modeling supercritical mixtures : How predictive is it ? ; Ind. Eng. Chem Res. , 28 ( 8 ) 1115-1125 pp.

51.- Johnson L.A. and Lusas E.W. : 1983 , Comparison of alternative solvents for oils extraction : JAOCS , 60 ( 2 ) 229-242 pp.

52.-Kandiah M, and Spiro M : 1990 , Extraction of ginger rhizome: kinetic studies with Supercritical carbon dioxide; International J. of Food Sci. and Tech. , 25 , 329-338 pp.

- 53.- Kimball D.A : 1987 ,Debittering of citrus juice using supercritical carbon dioxide. *J. of Food Sci.* , 52 (2),481-482
- 54.-Kirk :1986 , Enciclopedia del Ingeniero Químico; Editorial Mc. Graw-Hill, México .
- 55.- Klein T. and Schulz S.: 1989 , Measurement and model prediction of vapor-liquid equilibria of mixtures of rapessed oil and supercritical carbon dioxide; *Ind. Eng. Chem . Res.* , 28 ( 7 ) 1073-1081 pp.
- 56.- Kramer A. and Thodos G. : 1988 , Adaptation of the flory-huggins theory for modeling supercritical solibilities of solids; *Ing. Eng. Chem. Res.* , 27 ( 8 ) 1506-1510 pp.
- 57.- Lahigre R.J. and Fair J.R.: 1987 , Mass- transfer efficiencies of column contractor in supercritical extraction service; *Ind. Eng. Chem Res.* , 26 ( 10 ) 2086-2092 pp.
- 58.- Liquid Carbonic de México S.A. : 1983 , *Supercritical Processing .*
- 59.- Liquid Carbonic de México S.A. : 1983 , *Supercritical CO<sub>2</sub> fluid extraction; technical and market status .*
- 60.- Liquid Carbonic de México S. A. : 1983 , *Supercritical Proceeing Inc. .*
- 61.- List G.R. , Friederich J.P. and Pominski J. :1984 Characterization and process of cottonseed oil, obtained by extraction with supercritical carbon dioxide; *JAOCS* , 61( 12) 1847-1849 pp.
- 62.- List G.R. , Friederich J.P. , Christianson D.D. : 1984 , Properties and processing of corn oils obtained by extraction with supercritical carbon dioxide ; *JAOCS* , 61 (12 ) 1849-1851 pp.

- 63.- Mangold H.K. : 1983 , Liquefied gases and supercritical fluids in oilseed extraction ; JAOCS , 60 ( 2 ) 226-228 pp.
- 64.- Matson D. W. and Fulton J.L. , Petersen R.G. and Smith R.D. : 1987 , Rapid expansion of supercritical fluid solutions : solute formation of powders thin films and fibers. Ind. Eng. Chem. Res. , 26 ( 11 ) 2298-2306 pp.
- 65.-Menory Joseph ; 1981 , Food Flavorings ( Composition , Manufacture and Use ) AVI Publishing Co. U.S.A. .
- 66.-Perrut K. and Jusforgues P :1989 , A new fractionation process : preparative chromatography with a supercritical eluents ; International Chemical Engineering , 29 (4)645-653pp
- 67.-Perry and Chilton; 1978 , Manual del Ingeniero Químico, Editorial Mc. Graw- Hill, México .
- 68.-Rizvi S.S.H. , Benado A.L. , Zollweg and Daniels J.A. : 1986 , Supercritical fluid extraction: Fundamental principles and modeling methods. ; Food Technology , June , 55-65 pp.
- 69.-Rizvi S.S.H. , Daniels J.A. , Benado A.L. and Zollweg J.A.; 1987 ,Supercritical extraction operating principles and food applications ; Food Technology , 40 ( 7 ) 57-64 pp.
- 70.-Roap R.K. and Akgerman A. : 1989 , Entrainer effect for supercritical extraction of phenol from water, Ind. Eng. Chem. Res. 28 ( 10 ) 1542-1548 pp.
- 71.- Rose Anthony H.; 1981 , Producción Microbiológica de Alimentos y Bebidas ; Investigación y Ciencia , Noviembre ( 62 ). 10-21 pp.

72.-Schaeffer S.T. , Zalkow L.H. and Teja A.S. : 1989 ,  
Supercritical fluid isolation of monocrotaline from crotalaric  
spectabilis using ion-exchange resins, Ind. Eng. Chem Res. ,  
29 ( 7 ) 1017-1020 pp.

73.-Schneider M. Gerhard ; 1978 , Physicochemical principles  
of extraction with supercritical gases; Angew. Chem.  
Int.,England, 17 , 716-727 pp.

74.-Serbanovic S. P. , Pjordjevic B. D. : 1987 , Influence  
of the optimized temperature-dependent interaction parameter  
on vapor-liquid equilibrium binary predictions of  
supercritical methane with some alkanes by means of the soave  
equation of state.; Ind. Eng. Chem Res., 26 . 618-621 pp.

75.-Shyder J. M. , Friedrich J. P. and Christianson D. D. :  
1984 , Effect of moisture and particle size on the  
extractability of oils from seeds with supercritical CO<sub>2</sub> ;  
JAACS , 61 (12 ) 1851-1856 pp.

76.- Spinelli J. , Stont V.F. , Nilsson W.B. : 1987  
,Purification of fish oils , U.S.A. Patent, Number 4,602,280 .

77.-Stahl E. , Quirin K.W. and Blagrove R.J. : 1984 ,  
Extraction of seed oils with supercritical carbon dioxide :  
Effect on residual proteins ; J. Agric. Food Chem. , 32 ( 4 )  
938-940 pp.

78.-Stahl E. Schutz E. and Mangold H.K. : 1980 , Extraction  
of seed oils with liquid and supercritical carbon dioxide ; J.  
Agric. Food . Chem. , 28 ( 6 ) 1153-1157 pp.

79.-Sunol A.K., Beyer G.H.: 1990 ,Mechanism of supercritical  
extraction of coal ; Ind. Eng. Chem. Res.,29 ( 5 ) 842-849 pp.

80.-Swientek R. J. :1987 , Supercritical fluid extraction separates components in food;Food Processing ,July ,32-36 pp

81.-Tan Ch. S. , Tsay J.C. : 1990 , Separation of xilene isomer on silicalite in supercritical and gaseous carbon dioxide; Ind. Eng. Chem . Res., 29 ( 3 ) 502-504 pp.

82.-Tan Ch. S. and Liou D.C. : 1989 ,Supercritical regeneration of activated carbon loaded with benzene and toluene ; Ind. Eng. Chem. Res. , 28 ( 8 ) 1222-1226 pp.

83.- Temelli F. , Chen C.S. and Braddock R.J.: 1988 ,Supercritical fluid extraction in citrus oil processing ; Food Technology , June , 145-150 pp.

84.- Trease G. , Edwards and W. Charleft Evans; 1980 ,Farmacognosia; Editorial C.E.C.S.A. , México .

85.- Treybal Robert E.; 1980 , Operaciones de Transferencia de Masa, Editorial Mc Graw -Hill, México .

86.- U.K. Patent 1554 971 Process for the Decaffeination of Coffe ; 1979.

87.-Del Valle J.M., Aguilera J.M. : 1988 , An improved equation for predicting the solubility of vegetable oils in supercritical CO<sub>2</sub> ; Ind. Eng. Chem , Res., 27 , 1551-1554 pp.

88.-VogelEdward H., Schwaider F.H.; Leonhard H.G. and Merter S.A.; 1945 , The Practical Brewer, Master Brewer's, Association of America, Editorial Board U.S.A..

89.-Vollbrecht R. : 1982 , Extraction of Hops with Supercritical CO<sub>2</sub> ; Chemistry and Industry , June , 19 ,

397-399 pp.

90. - Wedral E.R. : 1984 , Overseas influence on U.S. food technology ; Food Technology , November , 85-113 pp.

91. - Wu. B.C. , Klein M.T. and Sandler S.I. : 1989 , Reactions in and with supercritical fluid effect of phase behavior on dibenzyl ether pyrolysis kinetics ; Ind Eng. Chem. Res. , 28 ( 3 ) 225-259 pp.

92. - Yashida M. , Matsumoto S. , Honda G. , Ivama T. Suzuki Y and Odogiri S : 1989 , Control of the temperature distribution in a supercritical gas extraction ; International Chemical Engineering , 30 ( 1 ) 142-150 pp.

93. - Yutaka I. , Kiyutaka H. Shota I. , Norio S. , Takashi A. and Tomio G. : 1988 , A supercritical carbon dioxide extraction from mixture of triglycerides and higher fatty acid methyl esters using a gas - effusion - type system ; Ind. Eng. Chem. Res. , 27 ( 5 ) 818-823 pp.

94. - Van Konynenburg P.H. and Scott R.L. : 1980 , Critical lines and phase equilibria in binary Van der Waals mixtures , Phil. Trans Roy. Soc ( London ) 298, 495-539 pp.