

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA Y MANUFACTURERA



**“ESTUDIO DE LA EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA COMO
ALTERNATIVA TECNOLÓGICA”**

INFORME DE SUFICIENCIA

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

INGENIERO QUÍMICO

POR LA MODALIDAD DE ACTUALIZACIÓN DE
CONOCIMIENTOS

PRESENTADO POR:

ALEJANDRO C. FORONDA VALVERDE

LIMA - PERÚ

2003

DEDICATORIA

A la Memoria de mis inolvidables abuelos Juana y Pascual,
a mis queridos padres María y Crisóstomo,
a mi amorosa y abnegada esposa Teresa Carmen,
a mis estimados hermanos Lupita, Nelly, Gloria, Elsa y Víctor,
a mis cuñados Donato y Jesús,
a mis sobrinos ya titulados Helgar, Ana, Amador, José y Leonidas,
a quienes le seguirán sus pasos María, Rocío e Illich.

San Luis, 16 de mayo.

RESUMEN

Desde fines del siglo XIX, gracias a los científicos británicos Hannay y Hogart, se sabe que un gas sometido a ciertas condiciones de alta presión y / o temperatura, que hoy se llaman supercríticas, puede disolver un sólido y, por consiguiente, también un líquido. Concretamente en el informe de ambos, el gas era el dióxido de carbono (CO₂) y el sólido era el naftaleno. Las dificultades de alcanzar en la práctica las condiciones supercríticas y de explicar dicho comportamiento de acuerdo con las teorías de los gases, hicieron que no fuera sino hasta 1960 en que los estudios del comportamiento gaseoso supercrítico comenzaron a generalizarse en el mundo desarrollado. Siendo, en consecuencia, enfocado como un proceso de extracción “avanzado” o “no tradicional”, utilizando básicamente el CO₂ como el “agente extractante no tradicional” o Fluido Supercrítico, por ser el nuevo proceso a condiciones supercríticas.

Ante la necesidad de nuevos procesos que contribuyan a la preservación de la salud de las personas, especialmente a los consumidores por estar directamente en contacto con los productos comerciales, junto con la del medio ambiente, a través de la adopción de las tecnologías verdes, que permitan el uso de nuevos disolventes inocuos, más eficaces y fácilmente recuperables, se lleva a cabo en Estados Unidos, Europa y Japón, desde hace unas cuatro décadas, intensa investigación de alternativas tecnológicas “amigables” a los ecosistemas. Como consecuencia de esta labor investigadora se ha desarrollado y se viene aplicando la técnica denominada Extracción con Fluidos Supercríticos o simplemente Extracción Supercrítica (ESC), en inglés es SCF, basada en el uso, como agente extractor o separador, de un Fluido Supercrítico (FSC).

Desde los años 80 se aplican procesos a gran escala de extracción supercrítica, siendo uno de los más exitosos la obtención de café descafeinado, del cual sólo en la planta de Bremen - Alemania se producen 60 000 ton / año.

Desde el año 2000, la cromatografía supercrítica compite con cualquier otra técnica cromatográfica, como la HPLC, igualando o superando sus resultados; así como también se está diversificando la aplicación a escala industrial de la extracción supercrítica a procesos donde las técnicas convencionales poseen poca o ninguna eficacia; por citar algunos: la elaboración de materiales en formas de nanoesferas, polímeros y copolímeros de muy alta pureza, recuperación de monómeros y oligómeros de polímeros u otros materiales.

Finalmente, se están llevando a cabo estudios para efectuar reacciones químicas utilizando los FSC como medio de reacción, que favorezca la cinética y los rendimientos de los productos.

ÍNDICE

	Página
I) INTRODUCCIÓN	06
II) DESARROLLO DE LOS CONCEPTOS Y TÉCNICAS.	
2.1 CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE LA EXTRACCIÓN LÍQUIDA	09
2.2 LA MATERIA EN LA CONDICIÓN SUPERCRÍTICA	10
2.3 CRITERIOS DE DISEÑO EN LA ESC.	
2.3.1 Agentes Extractantes	21
2.3.2 Criterios de Diseño de Procesos en la ESC	23
2.4 EQUIPOS EN LA ESC.	
2.4.1 Flujograma Básico de la ESC	30
2.4.2 Características Generales de la Plantas Piloto	31
2.4.3 Equipo de Extracción Supercrítica ISCO Modelo SFX 220	33
2.4.4 Plantas Piloto de Extracción Supercrítica de la Iberfluid Instruments	34
2.4.5 Equipos de Investigación en ESC de la Supercritical Fluid Extraction, Inc.	35
2.4.6 Características de las Plantas de la Compañía Phasex Corporation	38
2.4.7 Bombas para Planta Piloto en la ESC	39
2.4.8 Equipo de Extracción en la ESC	41
2.4.9 Equipos Complementarios	
2.4.9.1 Planta de Desinfección	42
2.4.9.2 Equipo Determinador del Punto Crítico	43

	Página
2.5 UTILIZACIÓN DE LA ESC.	
2.5.1 Aplicaciones Industriales de la ESC	45
2.5.2 Aplicación como Sistema de Purificación	46
2.5.3 Aplicación como sistema de Limpieza	47
2.5.4 Aplicación en Extracción y Purificación de Alimentos	47
2.5.5 Aplicación en el Procesamiento de Materiales	47
2.5.6 Fluidos Supercríticos (FSC) como medio de Reacción	53
2.5.7 Posibilidades de la ESC en el Perú	56
2.6 TRATAMIENTO DE LA CONTAMINACIÓN POR EXTRACCIÓN CON SOLVENTES	57
2.7 PROCESO DE DESCAFEINIZACIÓN DEL CAFÉ.	
2.7.1 Aspectos Teóricos	60
2.7.2 Diagrama de Flujo del Proceso	61
2.7.3 Descripción del Proceso	63
2.8 COSTOS EN LA ESC.	
2.8.1 Costos Referenciales en una Planta Piloto	64
2.8.2 Tabla de Costos	65
2.8.3 Inversiones en Plantas para la obtención de colorantes, aromas y sabores naturales	66
2.8.4 Inversiones en Plantas de Decafeinización del Café	67
2.8.5 Evaluación Económica en la Obtención de Aceite de Maní	68
III) DESARROLLO DEL TEMA.	
3.1 RECOPIACIÓN Y ANÁLISIS DEL FUNCIONAMIENTO EN LA ESC.	
3.1.1 Diagrama de Bloques del Proceso	70
3.1.2 Flujograma General del Proceso de Extracción Supercrítica (ESC)	72
3.1.3 Especificaciones de una Planta Piloto	75

	Página
3.2 VENTAJAS COMPARATIVAS DE LA ESC.	
3.2.1 Ventajas de la Extracción Supercrítica (ESC)	78
3.2.2 Ventajas Técnicas de los FSC como Medio de Reacción	81
IV) CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	82
V) BIBLIOGRAFÍA	86
VI) APÉNDICES	88

I) INTRODUCCIÓN

Un proceso de extracción consiste en extraer una sustancia presente en un “sustrato” o materia prima mediante el contacto de un “Agente Extractante” (AE), el cual solubiliza a la sustancia (S) extrayéndola del “sustrato”. En consecuencia, un proceso de extracción puede esquematizarse como sigue:

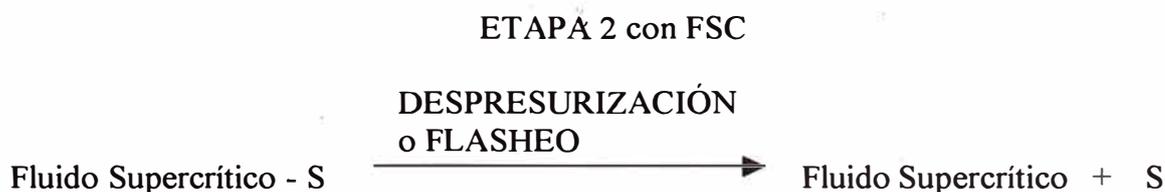


Éste proceso para un AE “tradicional” tal como el hexano, el cloruro de metileno, o el acetato de etilo prosigue necesariamente con una destilación convencional o por arrastre con vapor para separar la mezcla AE - S, y así recuperar el agente extractante y obtener la sustancia pura, la cual se denominará Extracto. Así ésta etapa se representa como:



Tanto en la extracción como en la destilación es técnicamente imposible que en el sustrato, para el primer caso, y en el extracto, para el segundo caso, no se arrastre por lo menos trazas del AE “tradicional”, que en un sustrato extraído tal como café descafeinado o aceite sin colesterol, o bien en un extracto tal como un sabor o un colorante naturales, resulta dañino para la salud del consumidor. La FDA Americana informa que los solventes “tradicionales” arriba mencionados, aún en pocas ppm presentes en los extractos o sustratos consumidos por el ser humano pueden, más tarde o más temprano, producir enfermedades.

Para un AE “no tradicional” o Fluido Supercrítico (FSC) la etapa 1 es similar que para un AE “tradicional”, en cambio la etapa 2 de obtención de la sustancia pura (S) o extracto se realiza mediante la siguiente operación:



La despresurización se obtiene mediante una válvula de reducción debidamente calentada para contrarrestar el efecto Joule - Thompson de enfriamiento, que puede llevar a la solidificación del FSC cuando se trabaja con el CO₂, eliminándose los altos costos que implica la destilación o el arrastre con vapor. Además, siendo el CO₂ un gas a baja presión se facilita su separación casi completa de cualquier extracto sólido o líquido, que se recolecta mediante un simple flasheo inmediatamente posterior a la despresurización. Asimismo, técnicamente es imposible que el extracto no arrastre algo del fluido supercrítico, pero este no será dañino de ninguna manera a la salud del consumidor, por ser el CO₂ un producto inocuo al ser humano. Los AE “tradicionales” mencionados son muy agresivos al medio ambiente, tales como la fauna, la flora y la capa de ozono.

La extracción con agentes extractantes “no tradicionales” o fluidos supercríticos se llama Extracción Supercrítica, la cual se aplica a los procesos de extracciones donde se debe emplear condiciones de presión y temperatura superiores a las del punto crítico del FSC; sin embargo, en las condiciones operativas de extracción supercrítica se pueden emplear temperaturas moderadas muy cercanas a la temperatura ambiental, aprovechándose el bajo valor de la temperatura crítica del CO₂, que es de 31.1 °C, como en el caso de la obtención de aromas, esencias o productos farmacéuticos termolábiles, es decir que estas moléculas se desnaturalizan fácilmente cuando se le somete a un aumento de la temperatura, generalmente por encima de los 50 °C.

La superioridad de la ESC se puede ejemplificar con varios casos:

- En la extracción de aceites esenciales (EO) de una planta existen dos ingredientes básicos:
Monoterpenos: Son hidrocarburos no oxigenados, los cuales tienen poca importancia en perfumería.
Sesquiterpenos: Hidrocarburos oxigenados que tienen gran importancia como insumos en perfumería.
 Los EO obtenidos por arrastre con vapor contienen sólo monoterpenos y otros productos hidrolizables, que son relativamente baratos por su calidad inferior. Los sesquiterpenos no pueden ser extraídos por arrastre con vapor; en cambio, pueden ser fácilmente extraídos por ESC y por lo tanto la calidad del extracto es superior; además, siendo la ESC a baja temperatura (cercana a la ambiental), la degradación del EO es mínima.
- En los procesos de polimerización grandes cantidades de compuestos orgánicos volátiles (COV), clorofluorocarbonos (CFC), y desechos acuosos tóxicos son enviados al medio ambiente durante la síntesis y procesamiento de la producción industrial de plásticos y resinas. El uso de solventes benignos al medio ambiente tal como el CO₂ líquido o supercrítico, puede permitir la elaboración de plásticos y resinas con una reducción o eliminación de efluentes tóxicos.

Además, los polímeros sintetizados en CO₂ no tienen que asumir el costo de secado o la remoción de solventes.

- En el caso de los alimentos, el Código Federal de Regulaciones (EE. UU.) ordena que los aceites de grado comestible no deben poseer más de 25 ppm de hexano, por lo tanto una ESC que en ningún momento utilice un VOC (compuesto orgánico volátil en inglés) ofrece aceites de grado comestible con 0 ppm de hexano; sin embargo, el hexano puede ser un FSC para otro tipo de procesos.
- En la hidrólisis del PET (polietilentereftalato), que es un polímero formado a base de ácido tereftálico (AT) y etilenglicol (EG), los métodos tradicionales para éste proceso son dos:
Metanólisis: Éste método utiliza al metanol para convertir el PET en DME (dimetiltereftalato) y EG, a 185 °C durante 13 horas.
Glicólisis: Éste método disuelve parcialmente al PET utilizando EG, para producir BHET y otros oligómeros. Éste proceso requiere catalizador de zinc. En cambio utilizando agua supercrítica (un FSC) se obtienen los monómeros (AT y EG), de manera rápida y sin requerir ningún aditivo como un catalizador.

Las principales características de la extracción supercrítica son:

- Pueden utilizarse temperaturas moderadas, lo cual permite la recuperación de productos naturales, generalmente termolábiles.
- Gran poder disolvente junto con una enorme capacidad de penetración en los sólidos, lo que permite el agotamiento rápido y prácticamente total de los sólidos extraíbles.
- Amplio margen de utilización de cada disolvente en particular, ya que variando las condiciones de operación (presión y temperatura) se puede modificar su selectividad y solubilidad. Este hecho permite, además, que se pueda realizar el fraccionamiento de extractos múltiples durante la separación extracto - FSC.
- Amplios márgenes de polaridad y tamaño molecular de los disolventes, por lo que el campo de disolventes utilizables en la extracción supercrítica es mucho mayor que en la extracción con disolventes líquidos.

Los distintos campos de aplicación de los FSC se pueden separar en extractivos y no extractivos. En el primer caso tenemos la obtención de productos naturales y alimenticios, regeneración, separación y purificación de productos químicos en los procesos de polimerización y farmacia, depuración de vertidos tóxicos y peligrosos.

A las aplicaciones anteriores de los FSC ha de añadirse su utilización en los procesos no extractivos, como la infiltración de materiales en sólidos microporosos o polímeros porosos, en recristalización, o reacciones químicas.

II) DESARROLLO DE LOS CONCEPTOS Y TÉCNICAS

2.1 CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE LA EXTRACCIÓN LÍQUIDA.

La extracción líquida es un proceso donde una mezcla de varias sustancias en fase líquida es parcialmente separada por la adición de un solvente líquido, en el cual las sustancias originales tienen diferentes solubilidades. La fase rica en solvente se llama extracto, y la fase pobre en solvente se llama refinado. Un alto grado de separación puede ser alcanzado con varios pasos de extracción en serie, particularmente en flujo a contracorriente.

La extracción es efectiva a temperaturas cercanas al medio ambiente, lo que es una condición importante en la separación de mezclas naturales térmicamente inestables o sustancias farmacéuticas.

Las principales características de la extracción por solventes tradicionales son:

- Es necesario un capital moderado para adquirir los equipos y los servicios auxiliares.
- El rendimiento es casi del doble de la extracción por arrastre de vapor y similar a la ESC, y se obtienen "prácticamente todos" los compuestos presentes en la matriz herbácea: volátiles, grasas, ceras, pigmentos, etc.
- Amerita usar equipos de vacío para obtener los aceites absolutos. Estos equipos poseen altos costos operativos en comparación con los de extracción por arrastre de vapor.
- El uso de solventes orgánicos como alcoholes, hidrocarburos, éteres, etc., conlleva a establecer varias etapas adicionales de purificación si la esencia va a ser para el consumo o higiene humana. Normas internacionales de calidad imponen límites muy exigentes en este aspecto. Esta restricción ha provocado buscar nuevos solventes y optimizar al máximo su recuperación, pero también ha elevado su costo y su aplicación.

2.2 LA MATERIA EN LA CONDICIÓN SUPERCRÍTICA.

Es conocido el hecho de que cuando los gases son comprimidos pueden volverse líquidos. Sin embargo, si el gas se encuentra a una cierta temperatura mínima característica, ninguna presión por más alta que sea será capaz de licuarlo. Tal temperatura se denomina como Temperatura Crítica (T_c), y es única para cualquier gas. Además, queda fijada también una presión para el sistema correspondiente, llamada Presión Crítica (P_c), así como propiedades de Densidad Crítica, Viscosidad Crítica, etc., cada una con un valor fijo determinado. En consecuencia, si una sustancia se encuentra en dicha condición, se dice que se encuentra en su Punto Crítico (PC).

Un gas por encima de su T_c y su P_c es llamado fluido supercrítico (FSC), éste “fluido” tiene muchas de las propiedades tanto del estado gaseoso como del estado líquido; por ejemplo, posee las características de flujo y la baja viscosidad de un gas, por lo que puede difundirse en las matrices o materias primas mucho más rápido que un solvente líquido tradicional; sin embargo, a diferencia de un gas subcrítico posee un alto poder solvente, lo suficiente como para remover analitos o moléculas valiosas o indeseables a velocidades y rendimientos elevados en comparación a los métodos de extracción con solventes tradicionales.

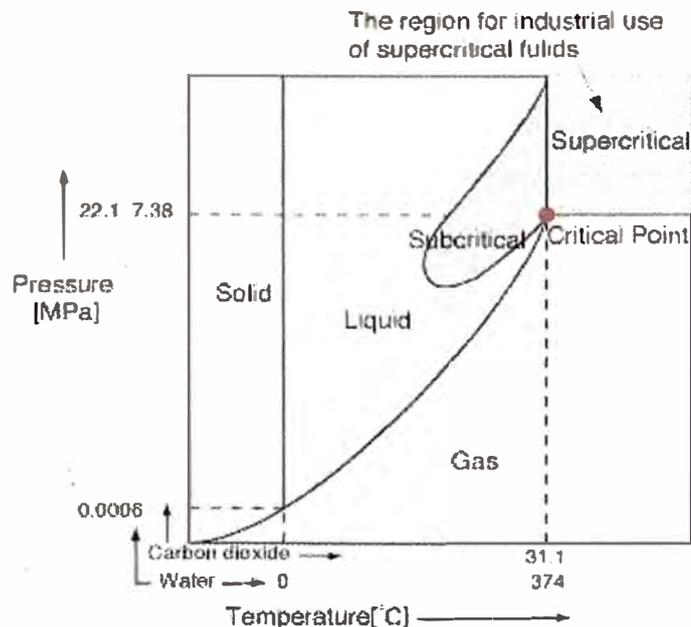


Figura N° 1. Diagrama de Fases cualitativo del CO_2 y el agua.

En la figura N° 1 se representa cualitativamente el diagrama de fases del CO_2 (carbon dioxide) y del agua (water) para las variables P (presión en MPa) vs. T (temperatura en $^{\circ}\text{C}$), donde se observa al Punto Crítico al extremo superior de la curva de equilibrio líquido vapor.

Asimismo, en la parte superior derecha de la Figura N° 1 se observa el área o región para uso industrial de los fluidos supercríticos. Ésta es una región donde el FSC tiene las siguientes propiedades:

- La densidad es similar a la del estado líquido, ofreciendo por tanto una alta capacidad de disolución para varias sustancias afines al FSC.
- Debido a que la viscosidad tiene bajos valores correspondientes a los de un gas, puede difundirse en la materia prima con mayor rapidez que un solvente tradicional.
- El valor del coeficiente de difusión es lo suficientemente alto como para que la extracción sea rápida.

Lo anteriormente mencionado, en cada punto, se visualiza con la siguiente tabla:

	Gas P = 0.1 MPa T = 15 - 30 °C	FSC		Líquido P = 0.1 MPa T = 15 - 30 °C
		a T _c y P _c	a T _c y 4P _c	
Densidad en g/cm ³	0.0006 a 0.002	0.2 a 0.5	0.4 a 0.9	0.6 a 1.6
Viscosidad en μPa.s	10 a 30	10 a 30	30 a 90	200 a 3000
Coeficiente de difusión en cm ² /s	0.1 a 0.4	7 x 10 ⁻⁴	2 x 10 ⁻⁴	0.2 a 2 x 10 ⁻⁵

Tabla N° 1. Propiedades referenciales para el CO₂.

En el punto crítico las propiedades de la fase líquida y la fase gaseosa se hacen tan similares como para hacerse indistinguibles. Se dice que un fluido es cuasacrítico cuando se encuentra en las cercanías de su punto crítico. Los fluidos cuasacríticos son muy susceptibles, porque sus propiedades sufren grandes cambios ante pequeñas perturbaciones. Al aproximarse a su punto crítico, la densidad de un fluido sufre marcadas fluctuaciones, como si oscilara entre las densidades propias de las dos fases líquida y gas.

Como expresión de la poca estabilidad que caracteriza al estado cuasacrítico, pequeñas perturbaciones en la temperatura o la presión producen importantes cambios en propiedades relacionadas con ellas, como la energía o volumen. Es así como en un fluido cuasacrítico una pequeña variación de la temperatura producirá un pronunciado cambio de su energía, y una variación en la presión se reflejará en un pronunciado cambio de volumen.

El cambio de energía se expresará en cambios en la capacidad calorífica y el cambio de volumen lo hará en la compresibilidad del fluido. Ambas propiedades aumentarán fuertemente, llegando a ser teóricamente infinitas en el punto crítico.

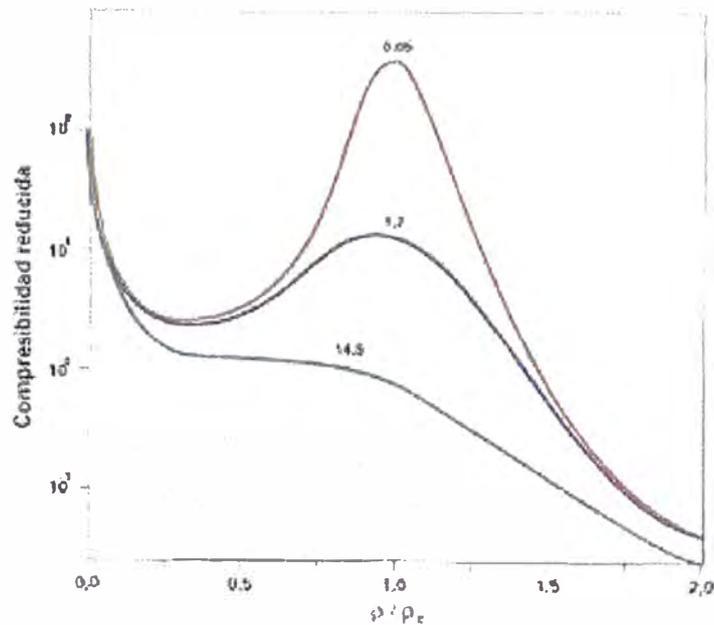


Figura N° 2. Compresibilidad reducida del CO_2 en función de la densidad reducida. En cada isoterma se indica, en porcentaje, cuanto difiere la temperatura respectiva de la temperatura crítica.

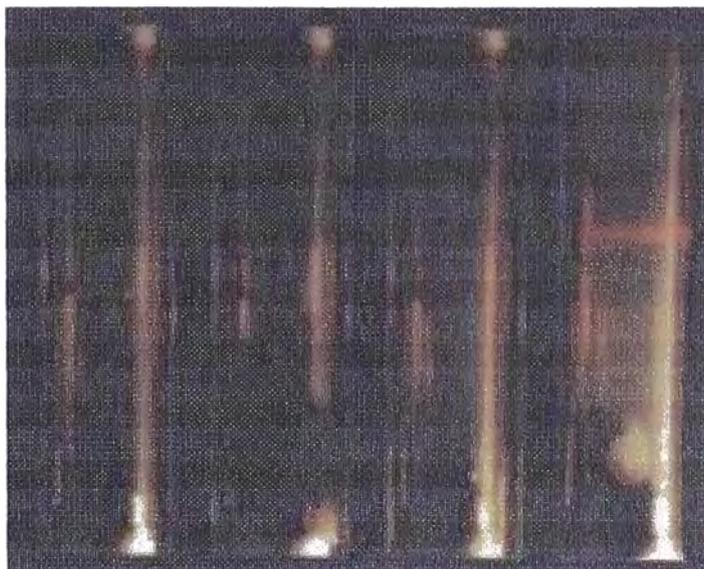


Figura N° 3. Opalescencia del CO_2 cuasícritico producida por la fluctuación de la densidad.

La figura N° 3 muestra en cuatro imágenes cómo se extiende progresivamente la opalescencia a medida que la temperatura se acerca a T_c . En la primera imagen la opalescencia comienza en la posición donde se encontraba el menisco líquido - vapor. En la última imagen atraviesa la celda un haz rojo para facilitar la apreciación. Éste fenómeno, distintivo de la proximidad al punto crítico, es conocido como Opalescencia Crítica.

La causa de la Opalescencia Crítica es el aumento de la dispersión que sufre la luz que atraviesa el fluido, debido a que en condiciones cuasicríticas hay fuertes fluctuaciones en el grado de empaquetamiento de las moléculas que se extienden a zonas de tamaño comparable con la longitud de onda de la luz visible, 390 a 790 nanómetros. Esto explica el aumento en la dispersión de la luz, ya que éste fenómeno aparece cuando un líquido contiene regiones con propiedades distintas de las del conjunto y de un tamaño similar a la longitud de onda de la luz. El tamaño que abarcan éstas fluctuaciones indica que ellas tienen lugar a lo largo de distancias casi mil veces mayores que las dimensiones de una molécula. Este tipo de fluctuación es, en consecuencia, un típico fenómeno de largo alcance que no se produce cuando los líquidos están lejos de un estado crítico. La existencia de una correlación entre moléculas, es decir que el comportamiento de una de ellas se extienda a otras, a través de distancias mucho mayores que su tamaño molecular brinda una explicación microscópica para la gran susceptibilidad propia de los sistemas cuasicríticos. En efecto, si un gran número de moléculas se encuentra correlacionado, la perturbación de unas pocas de ellas será transmitida a muchas otras. La correlación alcanza su máximo en el punto crítico propiamente dicho, donde cualquier perturbación se propaga a todo el sistema.

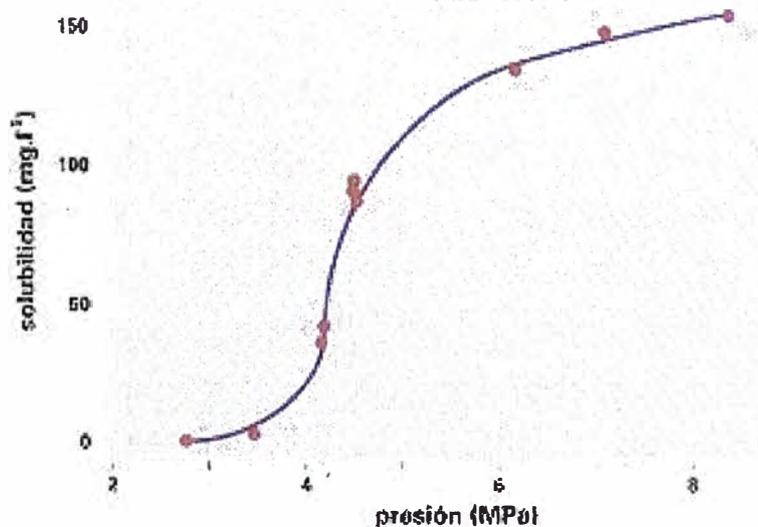


Figura N° 4. Solubilidad del CHI_3 , triyodometano, en SF_6 , hexafluoruro de azufre.

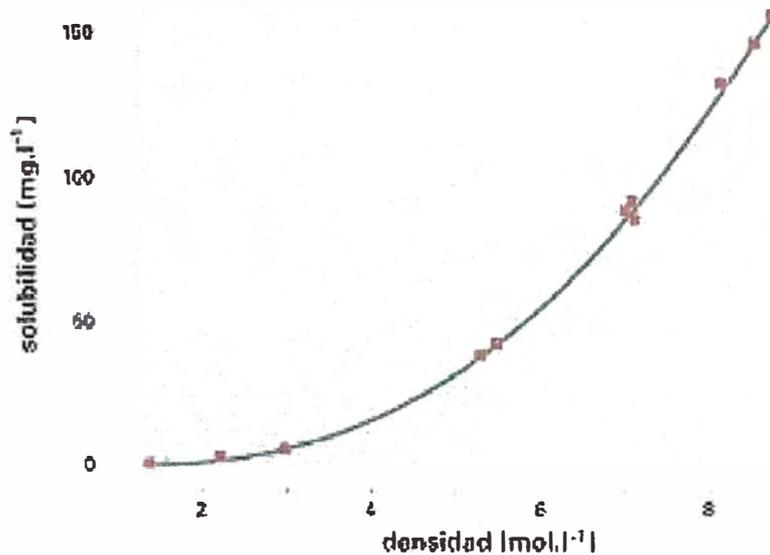


Figura N° 5. Solubilidad del CHI_3 en SF_6 en función de la densidad.

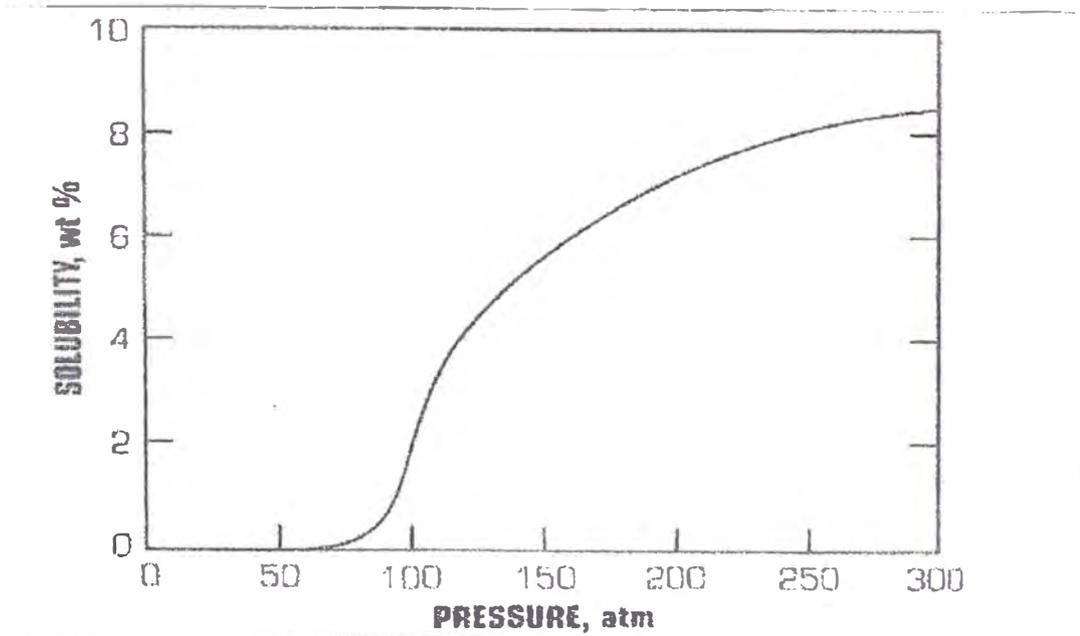


Figura N° 6. Solubilidad del Naftaleno en CO_2 . Apréciase que a bajas presiones la solubilidad es muy pequeña pero a medida que se incrementa la presión hacia la presión crítica, la solubilidad aumenta notablemente.

El comportamiento en la solubilidad visto en la página anterior se observa para muchos otros compuestos. El agregado de una pequeña cantidad de soluto a un fluido supercrítico, que como se vio es altamente susceptible, puede tener efectos muy marcados. Es posible imaginar que la introducción de un soluto en un líquido provoca una perturbación local debido a la atracción o repulsión que las moléculas de soluto ejercerán sobre las del disolvente, ya que, en general, el tamaño y la energía de interacción de las moléculas del disolvente serán distintas de las del soluto. Cuando las perturbaciones en el fluido tienen lugar cerca de su punto crítico, en vez de verse afectadas tan sólo las moléculas vecinas próximas, tal como ocurre lejos del punto crítico, se afectarán muchas moléculas más.

Además, moderados aumentos de la presión o disminuciones de la temperatura, producirán un brusco aumento en la solubilidad de las sustancias disueltas en un fluido crítico, debido al notable aumento de la densidad que producen éstas maniobras. Por ello, si analizamos como varía la solubilidad con la densidad del fluido, nos encontraremos con un incremento abrupto en el estado supercrítico tal como se aprecia en las figuras N° 5 y 6. El que una variación de presión moderada de 1 MPa aumente más de veinte veces la solubilidad, se debe al cambio muy apreciable de la densidad en el estado supercrítico.

El fenómeno de solubilidad descrito también puede afectar el mecanismo de una reacción química y la velocidad con que ésta transcurre al influenciar en la solubilidad de reactantes y productos.

Asimismo, al disminuir la densidad del FSC (fluido supercrítico) se produce una acumulación de moléculas de éste alrededor de las partículas de soluto. Ésta es una característica propia de las estructuras de corto alcance, y se debe a que cuando la densidad es baja las fuerzas de atracción dominan la interacción entre las moléculas del soluto y las del FSC, ya que éstas fuerzas se manifiestan a distancias mayores que las fuerzas de repulsión. Frecuentemente, los cambios observados en las propiedades de los solutos en disolventes supercríticos han sido atribuidos a que la proximidad del punto crítico induciría la aglomeración de las moléculas del FSC en la vecindad de las partículas de soluto. Ésta interpretación se origina en la confusión entre los efectos de corto y largo alcance que se observan en los fluidos supercríticos.

Mediante la teoría estadística de fluidos se ha demostrado que el número de moléculas de disolvente (en éste caso un FSC) que es vecina próxima de una molécula dada de soluto, varía de manera suave con la densidad y que el máximo número se encuentra a densidades mucho menores que la densidad crítica, de hecho, es a las correspondientes al llamado régimen gaseoso atractivo. En otras palabras, la acumulación de moléculas alrededor del soluto se produce en su máximo grado cuando las densidades son lo suficientemente bajas como para que predominen los efectos atractivos, porque las moléculas no sufren exclusión debido a la existencia de mucho espacio libre entre ellas.

También se observa el fenómeno de la aglomeración molecular cuando se adicionan otras sustancias (cosolventes) al sistema con el objeto de aumentar la selectividad y el poder disolvente del FSC.

Varias razones determinan que los FSC con densidad moderada resulten una alternativa interesante al empleo de los disolventes convencionales como medio para realizar una variedad de procesos. En primer lugar, es posible utilizar fluidos ambientalmente inofensivos como el agua o el CO₂ (dióxido de carbono), o al menos no tan agresivos al medio ambiente como el amoníaco o los hidrocarburos de baja masa molecular. En segundo lugar, es posible variar la densidad mediante cambios de presión moderados y ajustar de esta manera su capacidad como disolvente, de modo de optimizar el rendimiento y la selectividad de los procesos separativos o de las reacciones químicas que transcurren en ellos. En tercer lugar, las temperaturas moderadas que se pueden emplear para el caso de FSC, como el CO₂ o los hidrocarburos ligeros, son una ventaja adicional porque evitan la degradación de las sustancias lábiles, es decir, de aquellas que se descomponen fácilmente con el aumento de la temperatura, lo que da una ventaja sobre los procesos convencionales de destilación fraccionada o destilación con arrastre de vapor.

Es interesante considerar, en especial, los casos del agua y el CO₂ en estado supercrítico. Si se toma en cuenta todo el intervalo de las densidades que puede alcanzar, la potencialidad del agua supercrítica como disolvente es formidable. Sin embargo, la aplicación práctica está limitada a aquellos procesos que no se vean afectados por las temperaturas relativamente altas que se debe emplear dado el valor de la T_c que para el agua es de 374 °C. A consecuencia de esto, el CO₂ con una T_c de 31.1 °C, se convierte en el disolvente apropiado para manejar sustancias que se degradan en su composición química a temperaturas, incluso, muy moderadas, como lo son muchas esencias naturales y productos farmacéuticos, esto es a pesar que sus propiedades disolventes como FSC son mucho más moderadas que las del agua supercrítica. Incluso a altas densidades son insolubles en CO₂ supercrítico las sustancias polares y muchas sustancias no polares.

La solubilidad de una sustancia en CO₂ supercrítico es, en general, menor que en los líquidos solventes convencionales, dado que sus valores de densidad son menores que dichos líquidos. Éste inconveniente tiene su compensación en el hecho de que, cuando se emplea CO₂, la separación de soluto y disolvente se logra casi totalmente mediante un simple proceso de expansión al disminuir la presión, evitándose el aumento de la temperatura para eliminar el disolvente por evaporación.

Las diferencias de solubilidad de distintas sustancias en los FSC se deben a las características de los solutos a extraer, tales como su presión de vapor, pero también, a las interacciones particulares que se establecen entre un soluto dado con el disolvente supercrítico.

Así es como, moléculas parecidas pueden tener solubilidades muy diferentes. Un ejemplo de esto es la extracción supercrítica (ESC) de la cafeína del café y la teobromina del té. La extracción de la cafeína es uno de los procesos más exitosos en la ESC mientras que la baja solubilidad de la teobromina en CO₂ supercrítico impide su extracción. Ésta diferencia es más llamativa si se tiene en cuenta que las moléculas de cafeína y teobromina son muy parecidas, difiriendo en que ésta tiene un H donde aquella tiene un grupo CH₃.

Para que la solubilización de sustancias sea eficaz, muchas veces, se necesita recurrir al agregado de los mencionados cosolventes. Éstos habitualmente son sustancias volátiles con afinidad por el soluto, que se agregan en una concentración mucho mayor que la del soluto pero mucho menor que la del disolvente, en éste caso el FSC. Esto permite extender la posibilidad de sintonizar las interacciones entre el disolvente y el soluto a un ámbito mayor de interacciones con otras moléculas. A veces, los cosolventes que se adicionan favorecen otras propiedades de interés para que los procesos sean industrialmente atractivos; por ejemplo, los granos de café se mojan con agua para acelerar el proceso de liberación de la cafeína antes de disolverse en el FSC. Sin embargo, los cosolventes líquidos restringen la posibilidad de recuperar el soluto mediante una simple expansión.

Sustancias lipofílicas no polares, tales como hidrocarburos, éteres, ésteres, y cetonas.	Muy solubles.
Sustancias con un grupo funcional polar, -OH, -COOH, -NH ₂ .	Solubles.
Oligómeros no polares, tales como fluoro o cloro carbonos.	Poco solubles.
Sustancias polares, tales como azúcar, glucósidos, aminoácidos, lecitina.	Insolubles.

Tabla N° 2. Solubilidad en el CO₂ supercrítico.

Para el caso de la Constante Dieléctrica, tenemos como ejemplo el caso del agua, la cual varía fuertemente con los cambios de presión y temperatura. En el estado supercrítico la constante dieléctrica del agua posee unos valores en el rango de 2 a 30, los cuales son similares al hexano, cuya constante dieléctrica es igual, a 1.8 y al etanol, cuya constante dieléctrica es igual a 32.6. Es decir, con el agua supercrítica es posible disolver sustancias orgánicas que no se disolverían en agua a condiciones ambientales.

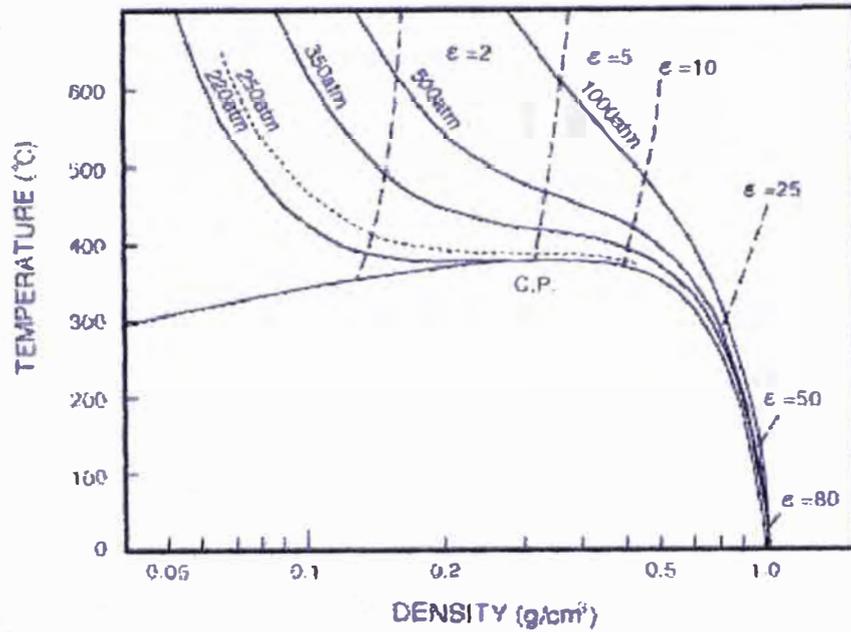


Figura N° 7. Constante Dieléctrica del agua en función de la temperatura en °C y la densidad en g/cm³.

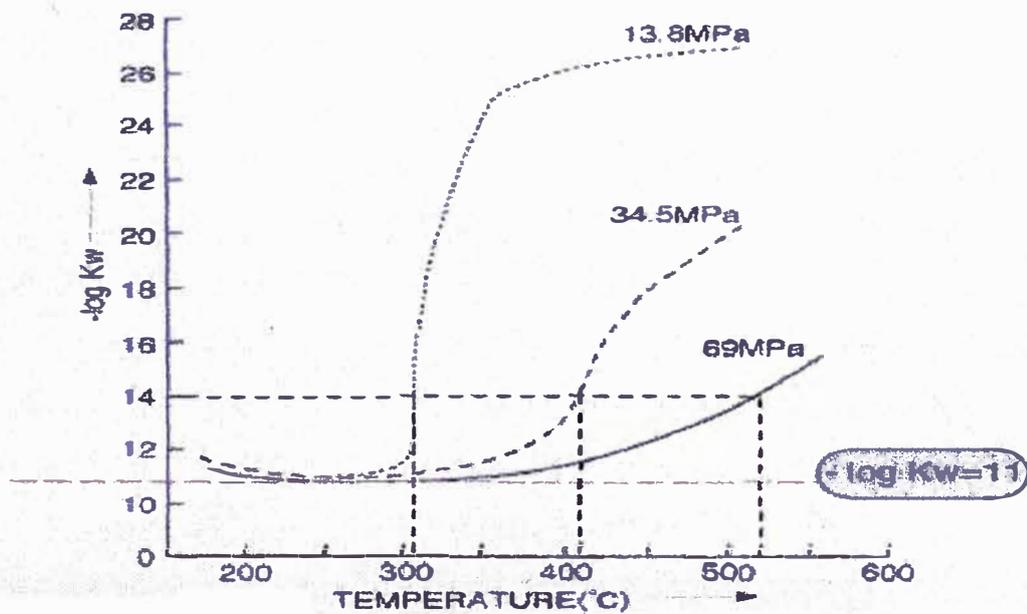


Figura N° 8. Variación del Producto Iónico del agua, como $pK_w = -\log K_w$, en función de la temperatura en °C.

Los valores de la constante del producto iónico del agua se incrementan considerablemente bajo condiciones de alta presión y temperatura. A 34.5 MPa el máximo valor ocurre a 300 °C, y es de 1×10^{-11} (mol / l)². En éste caso la concentración de iones hidronio será de 3×10^{-6} , mostrando un incremento de 30 veces la concentración bajo condiciones ambientales. Para la concentración mencionada el valor del pH será de 5.52, es decir, que el agua supercrítica posee el efecto de un catalizador ácido. A diferencia del CO₂ puro que siempre mantiene su carácter neutro.

Una demostración del desvío del comportamiento gaseoso no ideal por parte de la materia en el estado supercrítico lo da el siguiente cálculo, en el cual se utilizará la ecuación de estado de Redlich y Kwong para el CO₂ gaseoso no ideal, cuya expresión matemática es:

$$(P + 6.372 \times 10^7 / \sqrt{T} V^2) (V - 29.664) = 82.05 T$$

Siendo P en atm, V en ml/molg, T en K.

Como las condiciones críticas del CO₂ son $P_c = 72.8$ atm, $T_c = 304.2$ K, se reemplaza dichos valores en la ecuación de estado dada y despejando V, se tiene la siguiente expresión matemática:

$$V = 29.664 + 24\,959.61 / (72.8 + 3\,653\,391.1 / V^2)$$

Para la expresión de la derecha se considera como primera aproximación el valor dado por la ecuación de estado del gas ideal a las condiciones de P_c y T_c dadas, lo que da un valor de 342.9 ml/molg. Reemplazamos éste valor en la última ecuación y resulta un valor de $V = 269.96$ ml/molg. Seguimos iterando hasta que el V de la izquierda converja con el V de la derecha, y éste valor es:

$$V = 40.6 \text{ ml/molg}$$

Por lo tanto, consideramos que $V_c = 40.6$ ml/molg.

El valor V_c obtenido viene a ser, en consecuencia, el volumen específico crítico dado por la ecuación de estado de Redlich y Kwong, puesto que se ha calculado a presión y temperatura críticas.

Como el CO_2 posee una masa molecular de 44 g/molg, luego:

$$v_c = 40.6 \text{ ml/molg} \times 1 \text{ molg}/44 \text{ g} = 0.923 \text{ ml/g}$$

Entonces, siendo la densidad la inversa del volumen específico:

$$\rho_c = 1 / v_c$$

$$\rho_c = 1 / 0.923 \text{ ml/g}$$

$$\rho_c = 1.083 \text{ g/ml (Calculado).}$$

Valor que no corresponde al valor de la densidad crítica observada para el CO_2 puesto que $\rho_c = 0.47 \text{ g/ml}$, tal como puede apreciarse en la figura N° 9.

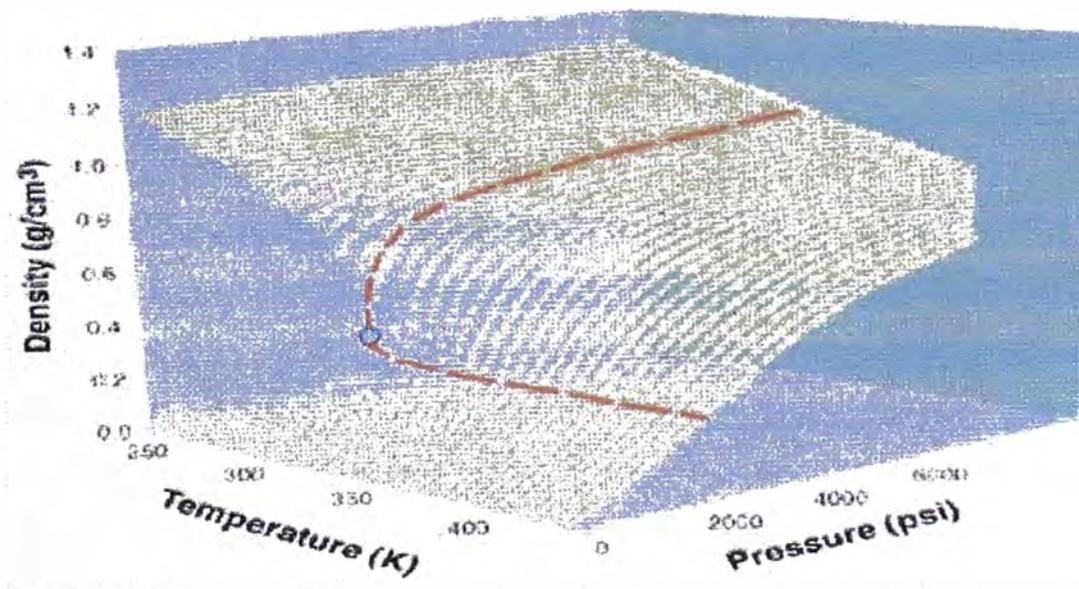


Figura N° 9. Superficie de P - ρ - T (presión - densidad - temperatura) para el CO_2 puro, donde el pequeño círculo corresponde al punto crítico.

En consecuencia, las ecuaciones de estado tradicionales para gases no ideales no se pueden emplear para la región de estado supercrítico.

La predicción precisa del comportamiento crítico exige recurrir a modelos no clásicos que tengan en cuenta la existencia de todos los comportamientos indicados. Si bien se caracteriza al comportamiento supercrítico como singular porque algunas de las propiedades presentan divergencias, éstas tienen características que son universales a todos los fluidos supercríticos.

2.3 CRITERIOS DE DISEÑO EN LA ESC.

2.3.1 AGENTES EXTRACTANTES.

Las propiedades más importantes que debe tener una sustancia a ser utilizada como FSC en la ESC o extracción supercrítica es su poder de solvatación, que está relacionado con una alta densidad, baja tensión superficial, altos coeficientes de difusión con baja viscosidad, propiedades que se relacionan con su poder de penetración en las matrices y alta velocidad de extracción.

En la siguiente tabla se resume los fluidos supercríticos más utilizados en los estudios y aplicaciones de la ESC y otras.

FSC	TEMPERATURA CRÍTICA, T_c (°C)	PRESIÓN CRÍTICA, P_c (bar)
Agua	374.2	220.5
Amoniaco	132.5	112.8
Benceno	289.0	48.9
Ciclohexano	280.3	40.7
Clorotrifluorometano	28.9	39.2
Dióxido de azufre	157.7	78.8
Dióxido de carbono	31.1	73.8
Etano	32.2	48.8
Etileno	9.3	50.4
Helio	-268.0	2.2
Hexafluoruro de azufre SF ₆	45.6	37.6
n - Hexano	234.2	29.7
Isopropanol	235.2	47.6
Metano	-82.6	46.0
Metanol	239.5	81.0
Óxido nitroso	36.5	72.4
n - Pentano	196.5	33.7
Propano	96.7	42.5
Propileno	91.9	46.2
p-Xileno	343.1	35.2
Tolueno	318.6	41.1
Triclorofluorometano	198.1	44.1
Xenón	17.0	58.4

Tabla N° 3. T_c y P_c de las principales sustancias utilizadas como Fluidos Supercríticos.

Los dos solventes más interesantes son el agua y el dióxido de carbono (CO_2). El uso del agua queda restringido en sus aplicaciones debido a su alta capacidad de oxidación, y por lo tanto, de alteración del refino, lo que puede ser aprovechado en aplicaciones tales como la destrucción de armas químicas, degradación de contaminantes o recuperación de monómeros de polímeros.

Por lo tanto, el CO_2 es la gran alternativa a los disolventes tradicionales orgánicos por las siguientes razones:

- El efecto invernadero que se le atribuye a ésta molécula proviene de su emisión al medio ambiente por la excesiva combustión de los derivados del petróleo. Sin embargo, es factible reutilizarlo o reciclarlo durante el proceso, lo que se justifica en un proceso a gran escala.
- Puede dejar restos en mínimas trazas, mucho menores a las ppm, en las sustancias tratadas por ser un gas.
- Químicamente es inerte y por lo tanto no es tóxico ni venenoso, siendo fisiológicamente compatible al ser humano; la FDA de los EE.UU. le da la categoría de GRAS, siglas en inglés que significan que Generalmente es Considerado un Compuesto Seguro, categoría que alguna vez tuvieron solventes tradicionales como el cloruro de metileno o el acetato de etilo.
- Es lipofílico en estado supercrítico, es decir, posee afinidad con los aceites y grasas o solventes no polares en dicho estado.
- No genera acumulación de residuos en el agua o suelos.
- Su capacidad de disolución se puede regular controlando la presión y la temperatura.
- Es de bajo costo.
- No es inflamable.
- Por su baja temperatura crítica es apto para realizar extracciones suaves.
- Su baja presión crítica permite alcanzar las propiedades supercríticas a costos energéticos relativamente moderados, considerando otros solventes supercríticos, y con instalaciones asequibles.
- En su punto crítico su densidad es relativamente alta ($\rho_c = 0.47$), lo que corresponde a un alto poder disolvente.
- Por su comportamiento no polar tiene limitaciones en la extracción de compuestos polares, por ésta razón se emplean los llamados COSOLVENTES, siendo en la industria alimentaria el más utilizado el etanol, y que en concentraciones muy bajas, del orden del 5%, no origina problemas de residuos de disolventes, ni de vertidos o manejo ambiental.
- Es altamente selectivo con la molécula que se desea extraer, por ejemplo, en la descafeinización del café (eliminación de la cafeína en el café), los solventes tradicionales extraen sabores y aromas del café junto con la cafeína; en cambio, utilizando CO_2 supercrítico sólo se extrae la cafeína.

2.3.2 CRITERIOS DE DISEÑO DE PROCESOS EN LA ESC.

Toda extracción es una operación de separación cuyo objetivo es extraer determinadas sustancias, valiosas o indeseables, que se encuentran en el interior de la materia prima, sólida o líquida. La extracción implica un aislamiento y una concentración de material valioso o indeseable.

Las características principales de toda extracción se resumen en:

Principio.	Separación de una sustancia de una mezcla o materia prima por medio de un solvente.
Fuerza impulsora.	Diferencia de concentración de una sustancia en la mezcla o materia prima y el solvente.
Determinación de la velocidad de extracción.	Velocidad de transferencia de masa en la interfase. Difusión en la mezcla o materia prima. Diferencia de concentración.
Solventes más comunes.	Agua, solventes orgánicos, fluidos supercríticos.

Tabla N° 4. Fundamentos científicos de una extracción.

Los objetivos de todo diseño de un proceso de extracción son:

1. **RENDIMIENTO:** Extraer la mayor cantidad posible de lo que hay.
2. **PRODUCCIÓN:** Emplear el menor tiempo posible.
3. **SELECTIVIDAD:** Extraer sólo lo que interesa.

Los dos primeros objetivos tienen fuerte implicancia económica y determinan la viabilidad industrial de los procesos. La selectividad tiene relación con la calidad y la seguridad de los productos obtenidos. Las distintas técnicas de extracción que se practican para el caso de la industria alimentaria se distinguen fundamentalmente por su mayor o menor selectividad, las que se pueden ordenar de la siguiente manera:

FSC - matriz sólida
 FSC - matriz líquida
 Líquido - matriz sólida
 Líquido - matriz líquida
 Gas - matriz sólida
 Gas - matriz líquida
 Extracción por presión

+ SELECTIVIDAD

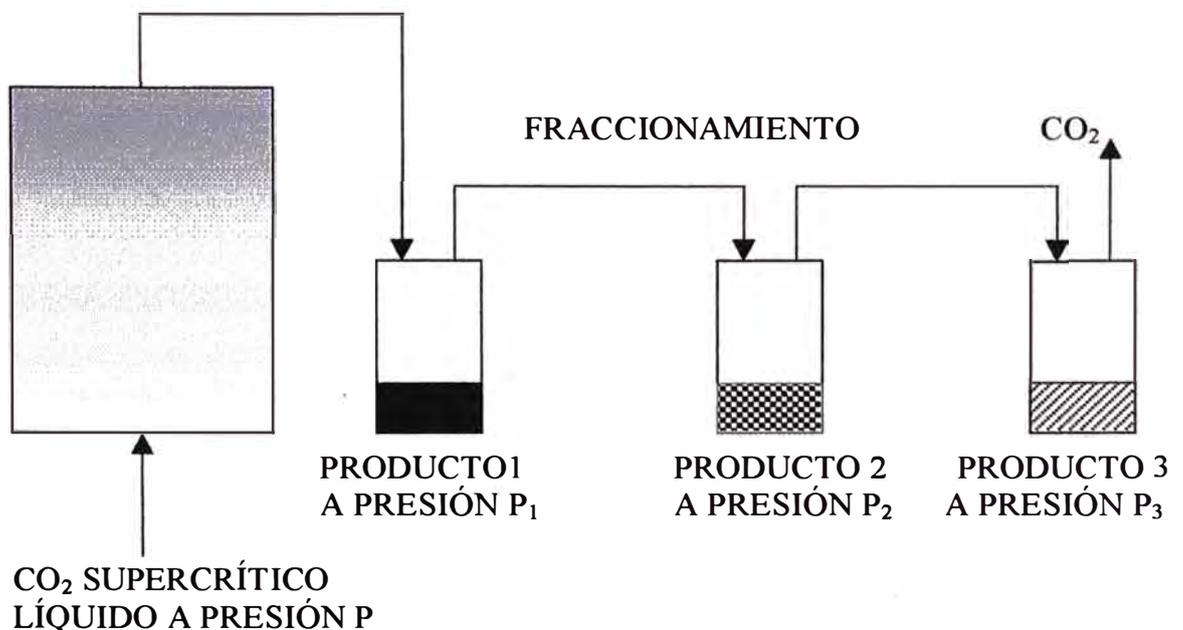


- SELECTIVIDAD

Obviamente exceptuando la extracción por presión, las demás técnicas requieren de la eliminación de los disolventes o agentes extractantes. Ésta eliminación constituye en la mayoría de los casos una etapa crítica del proceso y debe contemplarse cuidadosamente en el diseño del mismo, ya que lo encarece e introduce riesgos de degradación de los productos. Además, si no se realiza adecuadamente, quedan en el producto residuos del disolvente utilizado que cada vez son más perseguidos por la legislación alimentaria (los americanos la llaman regulación), y menos admitidos por los consumidores de alimentos, pensando en el mercado externo principalmente.

El gráfico siguiente muestra esquemáticamente un proceso general discontinuo o semicontinuo de extracción y fraccionamiento del extracto para materia prima sólida o líquida.

EXTRACTO



RELACIÓN DE PRESIÓN EN LOS TANQUES: $P > P_1 > P_2 > P_3$

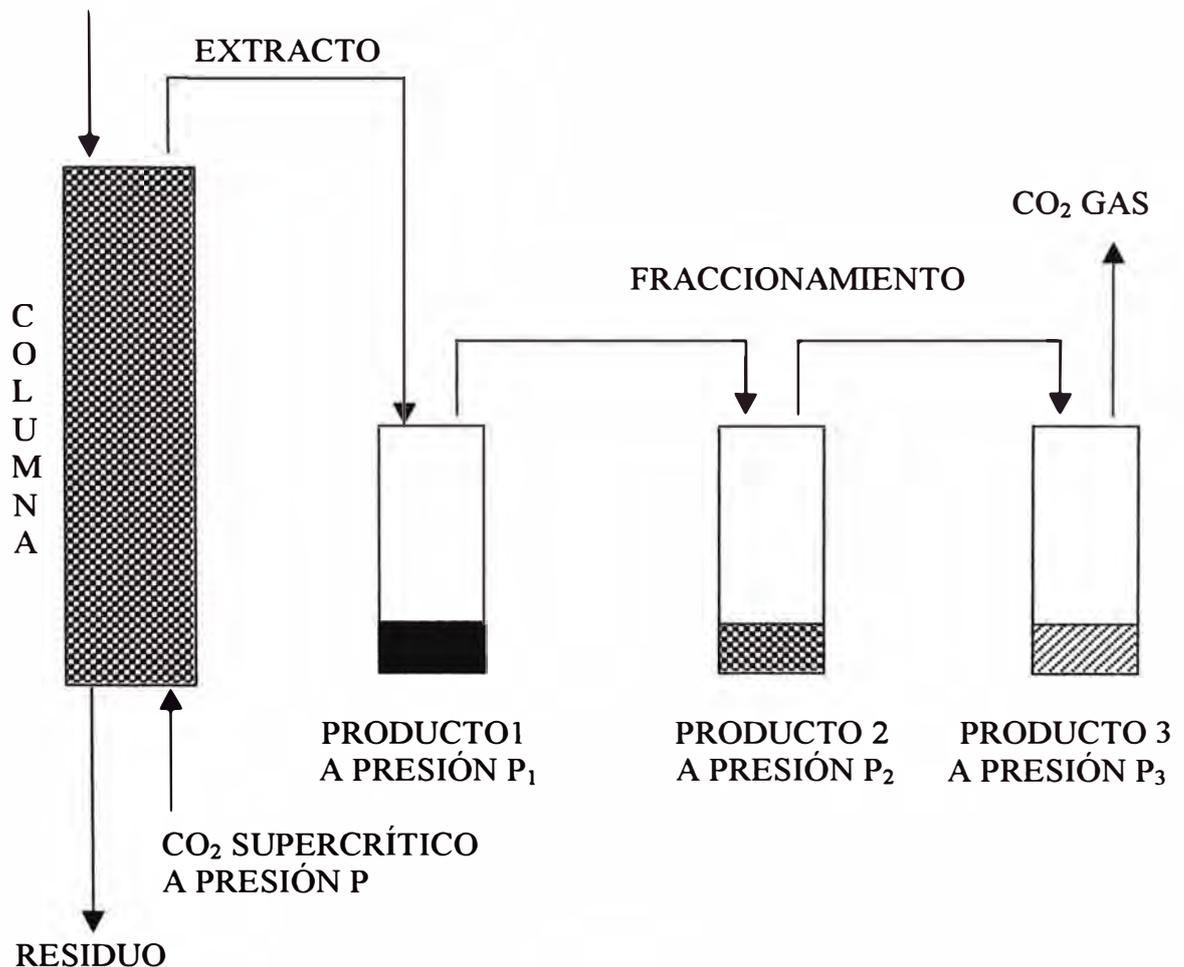
RELACIÓN DE DENSIDAD DEL CO_2 EN LOS TANQUES: $\rho > \rho_1 > \rho_2 > \rho_3$

Figura N° 10. Extracción discontinua de muestras.

En el primer recipiente o extractor se hace circular el CO₂ supercrítico, que puede estar mezclado con un cosolvente. La separación del extracto y el solvente se lleva a cabo por reducción de la densidad de éste por descompresión, aumento de la temperatura o ambos, en varias etapas, lo que permite realizar precipitaciones en cascada de productos de características diferentes.

El gráfico de siguiente muestra esquemáticamente un proceso de ESC continua, que es la más económica puesto que de ese modo se evitan costos operativos muy altos asociados a la operación discontinua o semicontinua, como son los costos de la carga y descarga de la alimentación, pérdidas de fluido supercrítico, etc.

MATERIA PRIMA



RELACIÓN DE PRESIÓN EN LOS TANQUES: $P > P_1 > P_2 > P_3$

RELACIÓN DE DENSIDAD DEL CO₂ EN LOS TANQUES: $\rho > \rho_1 > \rho_2 > \rho_3$

Figura N° 11. Extracción continua de muestras.

En la Figura N° 11 el FSC y la materia prima líquida se introducen en puntos opuestos de la columna y se hacen circular en contracorriente en condiciones adecuadas. El tipo de columna preferida es el de tipo vertical, ya que en este tipo de columna se puede evitar mejor el problema del acanalamiento. El fraccionamiento se lleva a cabo de forma idéntica a la extracción de sólidos.

El método continuo es el preferible a escala industrial y se emplea en materia prima líquida, o bien sólida pero fluidificable. Un ejemplo clásico de esto último se da en el proceso de descafeinización del café en donde el agua se mezcla con los granos de café para fluidificar la materia prima, además de que el agua ayuda al CO₂ a concentrar la cafeína en la superficie de los granos y permitir un mayor rendimiento de extracción.

La extracción en continuo de los sólidos es una técnica que aún está poco implantada en el ámbito industrial, la alternativa más empleada se basa en la extracción en operaciones semicontinuas.

En los dos casos anteriores se lleva a cabo un fraccionamiento por reducción, en etapas, de la densidad. Este fraccionamiento es insuficiente cuando las sustancias a separar son muy similares.

En éste caso, la cromatografía supercrítica preparativa ofrece más posibilidades de separación, llegando incluso a la obtención de productos puros. La cromatografía supercrítica preparativa es una prolongación de la cromatografía supercrítica con columnas rellenas (Berger y Perrut, 1990).

Las aplicaciones de la ESC al procesado de alimentos comprende tanto productos sólidos como líquidos. En el caso de los sólidos la materia prima se coloca en un recipiente resistente a la presión, cuyo rango en la industria alimentaria varía generalmente entre 100 y 550 bar, con la correspondiente temperatura, generalmente entre la temperatura ambiente y 100 °C. La preparación de la muestra mediante molienda, tamizado, deshidratación, etc., debe ser cuidadosamente estudiada ya que tiene una importante repercusión en la calidad del producto.

Las aplicaciones no alimentarias de la ESC incluyen una alimentación fluida en forma de solución que puede contener óxidos, alcoholes, aceites de petróleo, ácidos orgánicos, pesticidas, aldehídos, cetonas, lactonas, ésteres, tinturas, ácidos carboxílicos, aminoácidos, antibióticos, pirazinas, terpenoides, antraquinonas, sesquiterpenos, carotenoides, curcumoides, metales quelados, etc.

Como en cualquier proceso de extracción, en la extracción con FSC la predicción de las condiciones operativas requiere el conocimiento de los datos de la solubilidad de los productos a extraer, de las propiedades de transferencia de la materia del sistema y de la selectividad.

Las variables del proceso son:

- Solubilidad: Cuyos valores dependen de la presión del FSC, temperatura del FSC, % de cosolvente, tipo de preparación de la muestra (secado, triturado, etc.).
- Transferencia de materia: El valor de los coeficientes de transferencia depende de la preparación de la muestra (molienda, liofilizado, etc.), flujo de alimentación de las muestras, presión del FSC, temperatura del FSC, % del cosolvente, relleno de la columna en la extracción en contracorriente.
- Selectividad: de símbolo S , está definida como el coeficiente de distribución del soluto entre las fases de extracto y refinado, K_s , dividido por el coeficiente de distribución del carrier entre las fases extracto y refinado, K_a .

$$S = K_s / K_a$$

K_s = concentración del soluto “s” en la fase extracto / concentración del soluto “s” en la fase refinada, a una temperatura y presión específica.

K_a = concentración del carrier “a” en la fase extracto / concentración del carrier “a” en la fase refinada, a una temperatura y presión específica.

El carrier generalmente es agua que se añade a la materia prima. Para que la extracción sea posible, la selectividad debe ser mayor que la unidad.

Una vía para diseñar los procesos de ESC es aplicar la Termodinámica de las Disoluciones, para tener conocimiento de las composiciones de sistemas de disoluciones de varias fases y la relación de la composición con las variables operativas.

Los modelos de equilibrio de fases y solubilidad tienen las siguientes características:

1. Diagramas de Fases: Requieren una elaboración experimental, son complejos, especialmente cuando se trata de mezclas multicomponentes.
2. Predicción Teórica de la Solubilidad: Deben aplicarse las ecuaciones de estado y las teorías termodinámicas de los estados correspondientes o la LSER (*Linear Solvation Free Energy Relationship Theory*, en español Teoría de las Relaciones de Energía Libre de Solvatación Lineal), las cuales exigen aproximaciones y requieren el complemento de datos experimentales. Las mezclas multicomponentes proveen las mayores dificultades.

La LSER describe a la solubilidad de un soluto en un solvente como una combinación de términos de energía de solvatación, que cuantifica las contribuciones de varios parámetros de solución, que incluyen la polarizabilidad, dipolaridad, basicidad, acidez y otros.

La fórmula general de la LSER es (Referencia Bibliográfica N° 21):

$$\log K = C_1 + C_2 R_2 + C_3 \pi_2^H + C_4 \alpha_2^H + C_5 \beta_2^H + C_6 V_2$$

Donde:

K es una propiedad tal como la solubilidad, pero también puede ser bioacumulación, toxicidad, coeficiente de partición, etc.

C_i son los coeficientes de una regresión lineal.

R_2 es el exceso del índice de refracción del soluto en el solvente.

π_2^H es la relación de la dipolaridad / polarizabilidad del soluto en el solvente.

α_2^H es la acidez efectiva de los enlaces de hidrógeno del soluto en el solvente.

β_2^H es la basicidad efectiva de los enlaces de hidrógeno del soluto en el solvente.

V_2 es el volumen intrínseco de Mc Gowan.

Cada uno de los términos de la ecuación de la LSER se estima en términos heurísticos para una determinada estructura química del soluto en función del solvente supercrítico.

Como modelos de transferencia de materia se tienen los siguientes:

- 1.- Percolación en lecho de sólidos.
- 2.- Extracción en contracorriente con contactos múltiples para líquidos.

El mecanismo de transporte que ocurre en la ESC es considerado como un proceso de despojamiento, donde, el solvente debe primero atravesar la superficie del material y difundirse a través de los poros. El soluto se disuelve entonces en el solvente y es transportado a la superficie de la partícula. Finalmente, el soluto es transferido en la masa del fluido. Este proceso procederá hasta que se alcance la concentración de equilibrio del soluto en la masa del fluido.

Se puede realizar un balance de materia de la sustancia a extraer (E) en la materia prima para éste sistema utilizando un modelo que asume que ningún gradiente de concentración está presente a través del lecho de la materia prima, (Referencia Bibliográfica N°08-TN20).

$$M \frac{dC_E}{dt} = A_p k_L (C_{E,SC} - H C_E)$$

Donde:

M es la masa de materia prima en gramos.

C_E es la concentración en g sustancia a extraer / g materia prima.

$C_{E,SC}$ concentración en g de sustancia a extraer en la fase supercrítica / ml de CO_2 .

A_p es el área superficial por masa de materia prima (m^2/g).

k_L es el coeficiente de transferencia de masa en m/s, el cual depende de la velocidad lineal del disolvente, de la densidad y viscosidad del disolvente).

H es la constante de equilibrio en g de materia prima / ml de CO_2 .

Uno de los principales problemas para el diseño de procesos de ESC es la falta de datos relativos al equilibrio de fases y de transferencia de materia en sistemas complejos, que obliga a diseñar empíricamente las condiciones operativas en la mayoría de los casos.

Por ello, la aplicación del Diseño Experimental al desarrollo de procesos de ESC es una tendencia que ha cobrado fuerza en los últimos años y que comienza a constituir una alternativa, cada vez más frecuente, a la vía teórica.

El Diseño Experimental de procesos de ESC tiene las siguientes características:

- Diseño y optimización al mismo tiempo.
- Consideración conjunta de solubilidad y transferencia de materia.
- Consideración de interacciones solubilidad - transferencia de materia.
- Consideración de interacciones entre componentes.
- Número de experimentos moderado.
- Optimización para diferentes condiciones.

2.4 EQUIPOS EN LA ESC.

2.4.1 FLUJOGRAMA BÁSICO DE LA ESC.

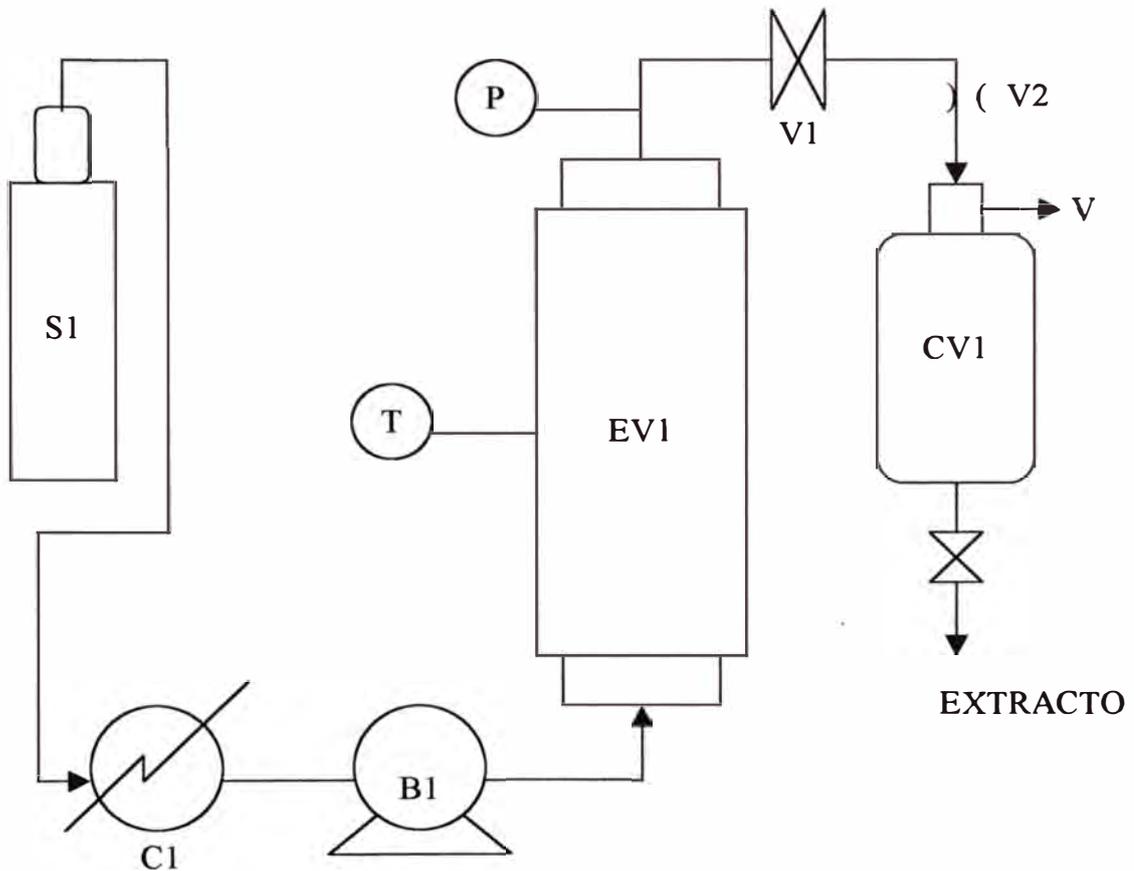


Figura N° 12. Flujo de un proceso de ESC básico.

En el flujo de se tiene:

- S1 es el tanque de alimentación de fluido supercrítico, generalmente CO₂.
- C1 es un cooler o enfriador para asegurar que el CO₂ se mantenga líquido.
- B1 es la bomba de desplazamiento positivo. Lo ideal es que sea refrigerada de modo de eliminar C1. La bomba es de doble tornillo para evitar pulsaciones de flujo, accionada con motor eléctrico (Thar Technologies Inc.), aunque otras compañías prefieren accionar la bomba con aire comprimido (Supercritical Fluids Technologies, Inc.).
- EV1 es el recipiente de extracción donde se mezcla la materia prima con el CO₂, y del cual existen muchos modelos para uso por lotes, semicontinuo y continuo.
- V1 es la válvula estática / dinámica para control automático de flujo másico, que puede ser reemplazada por un flujo, con el cual se verifica que en EV1 está ocurriendo la extracción.

- P es el indicador de presión.
- T es el indicador de temperatura.
- V2 es la válvula restrictora que produce la caída de presión de la mezcla CO₂ - extracto. Debe ser calentada para evitar el efecto de enfriamiento de Joule - Thompson que puede solidificar al CO₂.
- V es una línea de venteo que recoge el CO₂ gaseoso de baja presión que se ha separado del extracto, el cual se puede reciclar o eliminar al medio ambiente sin causar, en este caso, problemas de contaminación ambiental.
- CV1 es el tanque de almacenamiento del refino.

2.4.2 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS PLANTAS PILOTO.

Las plantas piloto en ESC son de varios tamaños, trabajando discontinuamente o semicontinuamente en la extracción de materia prima sólida o líquida, o continuamente para materia prima líquida, la cual es fraccionada en columnas multietapas. Todas estas aplicaciones son completamente automáticas y dirigidas por computadora.

En este sentido, las características generales de cada una de éstas plantas son:

A) Equipo para materia prima sólida.- Opera en procesos llamados también tipo batch o semibatch. Las capacidades estándar de planta son:

- 5 litros con 2 extractores (planta de 10 litros).
- 10 litros con 2 extractores (planta de 20 litros).
- 100 litros con 3 extractores (planta de 300 litros).
- 165 litros con 3 extractores (planta de 500 litros).

El sistema de dos o tres extractores posee un circuito común para extraer el FSC, por ejemplo CO₂, con cierre automático de extractores, controles de presión y temperatura, y record de data. Los servicios incluyen agua de refrigeración, torre de enfriamiento, unidades de agua caliente, aire para los instrumentos de control, tanque de almacenamiento del FSC, sistema de recuperación y reciclaje del FSC.

Las características más importantes son:

1. Una llave única para una abertura más rápida y menos laboriosa.
2. Menores costos de FSC debido a bajas pérdidas.
3. Bajos requerimientos de potencia.
4. Cumplimiento de las normas internacionales de diseño y fabricación.
5. Rapidez para conseguir repuestos
6. El uso exclusivo de acero inoxidable hace que sea más durable y compatible con las aplicaciones.

7. Superficies altamente pulidas para facilitar el cambio de materia prima.
8. Uso de estándares internacionales de seguridad.
9. Sistema de separación a dos presiones, que puede proveer una ventaja adicional.
10. Rapidez en la carga y descarga del material.
11. La capacidad de extracción varía con el tipo de material y de extracto procesado, por ejemplo si se desea selectividad o extracción total.
12. Para el CO₂ como agente extractante la presión máxima es de 350 bar y la temperatura de 90 °C.
13. Sistema de descompresión en tres etapas cada una con separadores.
14. Para una planta piloto se emplea un flujo de 3 lb/h de CO₂, correspondiendo un flujo de 0,2 lb/h de cosolvente.
15. Lecho fijo para los sólidos.
16. Operación fácil y segura por no especialistas.

B) Equipo para materia prima líquida.- Opera normalmente en proceso tipo continuo. Las capacidades estándar de planta son: 2 litros, 5 litros, 30 litros, 50 litros, basados en el tamaño del extractor.

Las características más importantes son:

1. Bajo tiempo de descarga y limpieza durante el cambio de producto.
2. Una operación en estado estacionario continuo es posible.
3. Bajos requerimientos de energía.
4. Componentes confiables aseguran menores tiempos de paralización
5. El material de construcción (acero inoxidable), lo hace más duradero y compatible para aplicaciones con alimentos y fármacos.
6. Mínimos componentes importados hacen que la disponibilidad de los repuestos sea rápida.
7. Superficies altamente pulidas para permitir un rápido cambio del producto.
8. Seguimiento de las normas internacionales de diseño y fabricación en la elaboración de la maquinaria.
9. Se emplean los estándares internacionales de seguridad para hacer la instalación segura.
10. La capacidad de procesamiento / extracción varía de acuerdo al material procesado y el extracto deseado.
11. Para CO₂ el servicio de presión máximo es de 350 bar, y 90 °C de temperatura.
12. Fraccionamiento del extracto mediante tres pasos de descompresión.
13. Operación fácil y segura por no especialistas.
14. Extractor con agitadores.
15. Para una planta piloto se emplea un flujo de 3.5 lb/h de CO₂, correspondiendo un flujo de 0,2 lb/h de cosolvente y un flujo de materia prima de 2.5 l/h.

2.4.3 EQUIPO DE EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA ISCO MODELO SFX 220:

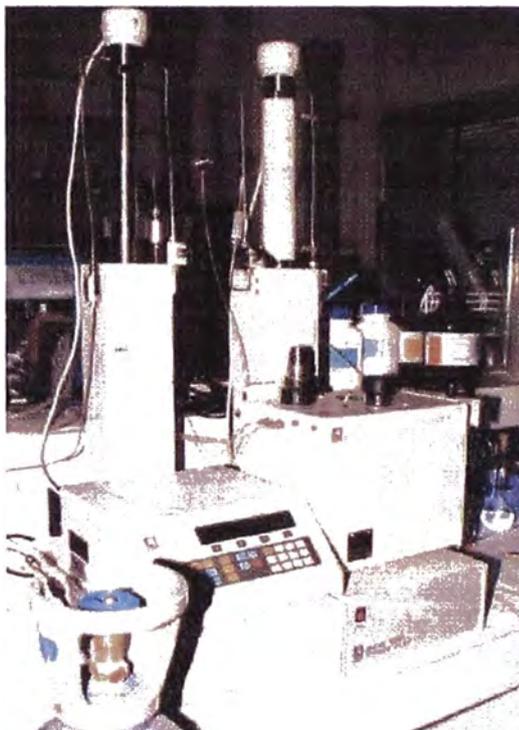


Figura N° 13. Equipo de extracción ISCO.

El equipo mostrado posee las siguientes características:

- Dos extractores de fácil cierre y con una capacidad de hasta 10 mL de muestra. El programa de trabajo permite trabajar de forma simultánea, consecutiva o independiente entre los dos extractores. Cada cartucho de extracción consiste en un cilindro de acero inoxidable con cierre de rosca y filtros en la entrada y salida de 2mm para impedir el arrastre de la muestra.
- Dos bombas de disolvente de pistón modelos 100DX y 260DX con una capacidad de disolvente de 102.93 y 266.05 mL y un rango de caudales de hasta 60 y 107 ml/min respectivamente. El programa de trabajo permite utilizar las bombas de forma independiente o alternativa para obtener un flujo constante de disolvente. La presión máxima de trabajo del equipo es de 600 bar aproximadamente.
- Restrictor termostatzado coaxialmente para evitar problemas de obstrucción por solidificación del CO₂. El rango de temperaturas varía entre la temperatura ambiente y 150 °C, tanto en el cuerpo de la válvula como en la salida del restrictor. La regulación del caudal se realiza por una válvula micrométrica de accionamiento manual.
- Sistema de termostatzación y control de la temperatura de las conducciones y de los extractores con un rango de trabajo de hasta 150 °C.

- Programador SFX220 para control de las variables de trabajo.
- El equipo se completa con un sistema de conducciones de acero de 1/16 de pulgada y un juego de 6 válvulas de accionamiento automático.

2.4.4 PLANTAS PILOTO DE EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA DE LA IBERFLUID INSTRUMENTS:



Figura N° 14. Éste equipo es del tipo SFF para muestras sólidas o líquidas, con capacidad máxima de 4 litros. Opera de manera semicontinua a una presión máxima de 350 bar y una temperatura máxima de 90 °C, con un flujo máximo de 3 l/h de CO₂, y 0.2 l/h de cosolvente o modificador. El sistema de descompresión es de tres pasos con separadores cada uno. Es completamente manejada por computadora.

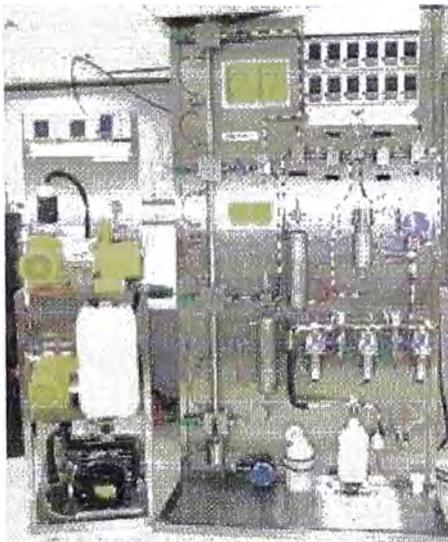


Figura N° 15. Éste es un equipo tipo CSFF para extracción líquida a contracorriente opera a las mismas condiciones de presión y temperatura que el anterior, con tres pasos en la columna a contracorriente en operación continua. La descompresión para el fraccionamiento del extracto es de tres pasos. Los flujos máxicos son de 3.5 l/h de CO₂, 2.5 l/h para la alimentación líquida y 0.2 l/h para el cosolvente.

2.4.5 EQUIPOS DE INVESTIGACIÓN EN ESC DE LA COMPAÑÍA SUPERCritical FLUID EXTRACTION, INC.

Dentro de los equipos para la investigación que ofrece esta compañía, tenemos dos que son los más característicos:

A) SFT-150 Sistema de ESC / Reacción. Cuyas características se dan en la siguiente tabla:

Indicador de temperatura	Pantalla indicadora de temperatura interna de recipiente	Flujo másico	1 a 310 g/min o 1 a 330 ml/min de CO ₂ a condiciones operativas
Indicador de presión	Pantalla indicadora de presión interna de recipiente +/- 1 psi	Seguridad por sobre presión	Disco de ruptura ensamblado
Máxima presión de operación	69 MPa (10 000 psi)	Consumo de potencia	Todos los recipientes son calentados con chaquetas, 2000 w máximo
Rango de temperatura	Del ambiente a 200 °C	Válvula de alivio	Calentada hasta 250 °C, resistente al bloqueo hasta 80 °C
Precisión de la temperatura	+/- 1 °C	Tamaño del recipiente de extracción / reacción	Hasta 4 l, intercambiable con otro de repuesto
Recipiente de colección	Montado externamente con líneas de calentamiento	Dimensiones	Ancho: 92 cm Largo: 61 cm Altura: 76 cm
Opciones de recipientes de extracción y reacción	Removibles, disponibles en varios tamaños	Peso (sin los recipientes)	60 kg
Módulo de adición de cosolvente	Accionado manual o automáticamente	Requerimientos de potencia	110 V, unifásico, 15 A
Pre calentadores	Para recipientes mayores a los 500 ml	Suministro de aire	Aire seco a 100 psi

Tabla N° 5. Características del equipo SFT-150.

B) SFT-250 Sistema de ESC / Reacción. Cuyas características se dan en la siguiente tabla:

Indicador de temperatura	Pantalla indicadora de temperatura interna de recipiente	Flujo másico	1 a 310 g/min o 1 a 330 ml/min de CO ₂ a condiciones operativas
Indicador de presión	Pantalla indicadora de presión interna de recipiente +/- 1 psi	Seguridad por sobre presión	Disco de ruptura ensamblado
Máxima presión de operación	69 MPa (10 000 psi)	Consumo de potencia	Todos los recipientes son calentados con chaquetas, 4000 w máximo
Rango de temperatura	Del ambiente a 200 °C	Válvula de alivio	Calentada hasta 250 °C, resistente al bloqueo
Precisión de la temperatura	+/- 1 °C	Tamaño del recipiente de extracción / reacción	Hasta 4 l, intercambiable con otro de repuesto
Recipiente de colección	Montado externamente con líneas de calentamiento	Dimensiones	Ancho: 92 cm Largo: 61 cm Altura: 76 cm
Opciones de recipientes de extracción y reacción	Intercambiables, disponibles en varios tamaños	Peso (sin los recipientes)	64 kg
Módulo de adición de cosolvente	Accionado manual o automáticamente	Requerimientos de potencia	220 V, unifásico, 20 A
Pre calentadores	Para recipientes mayores a los 500 ml	Suministro de aire	Aire seco a 100 psi

Tabla N° 6. Características del equipo SFT-250.

Parte de las características físicas de las plantas piloto de la Compañía Supercritical Fluid Extraction Inc, las podemos apreciar en las figuras de la página siguiente:

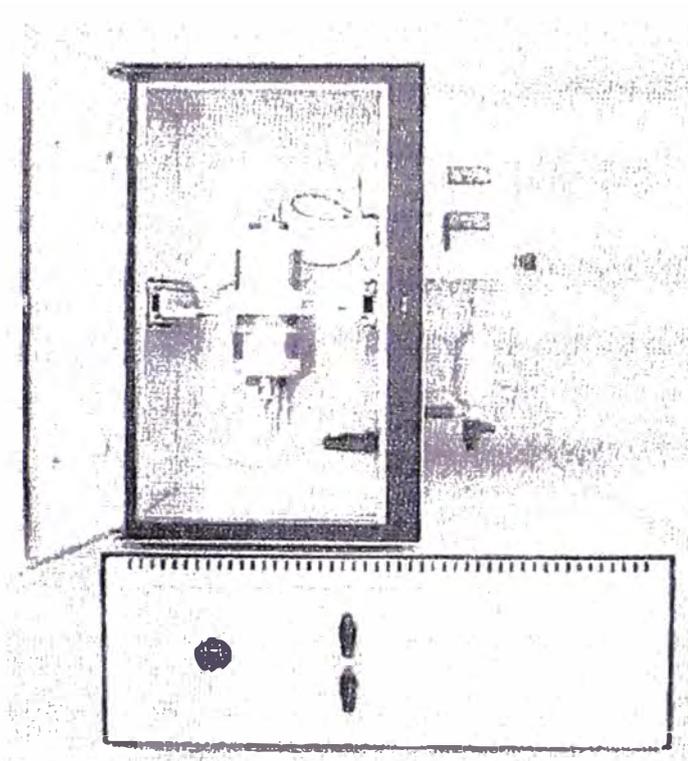


Figura N° 16. Equipo de ESC tipo SFT 150.

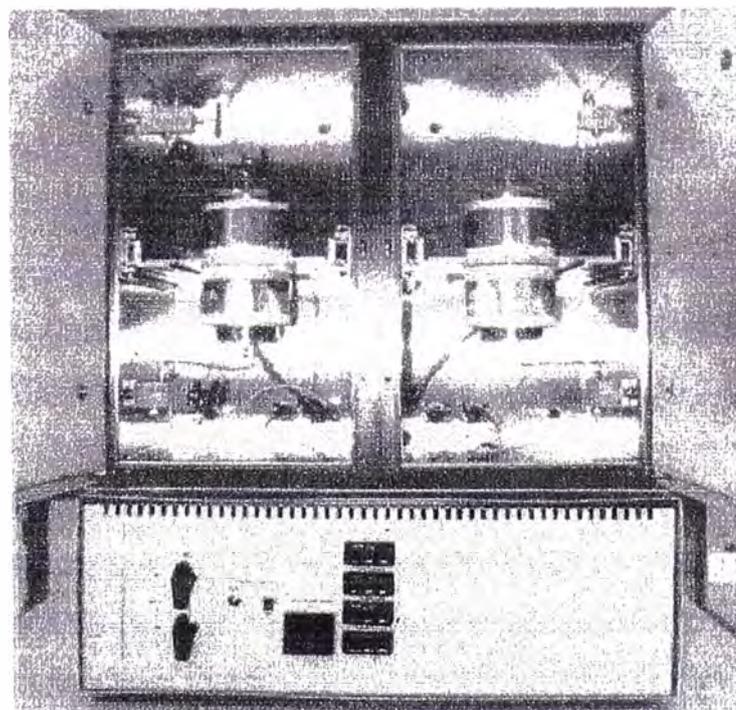


Figura N° 17. Equipo de ESC tipo SFT 250.

2.4.6 CARACTERÍSTICAS DE LAS PLANTAS DE LA COMPAÑÍA PHASEX CORPORATION.

La Phasex Corporation posee dos plantas, denominadas A y B, cuyas capacidades de manera individual superan los 100 000 kg/año, y su producción está enfocada a la producción de polímeros de uso médico y el mercado de nutracéuticos (vitaminas, provitaminas, etc.).

La planta A sirvió inicialmente como planta piloto para optimización de procesos, por ello posee una columna para procesos con alimentación líquida de 2" de diámetro por 12 pie de alto para procesos menores a los 50 kg/día. Cuando pasó a ser una planta de escala industrial no se desechó la columna anterior, sino que se le acopló una columna para procesos con alimentación líquida de 4" de diámetro por 17 pie de alto para procesos de 20 a 600 kg/día, lo que depende de la selectividad específica y los coeficientes de distribución de la materia prima, lo que se determina durante los estudios de factibilidad y optimización. El área superficial interna resulta de la eficiencia de contacto de 20 a 30 etapas de equilibrio en las columnas, proveyendo un alto grado de pureza y fraccionamiento de lubricantes, polímeros líquidos y surfactantes.

La planta B posee 2 extractores de 320 l cada uno para un trabajo semicontinuo. Tiene una capacidad máxima de 350 000 kg/año de alimentación sólida y 300 000 kg/año de alimentación líquida.

Ambas plantas poseen planta de fuerza, calentamiento y refrigeración para que puedan operar simultáneamente, con una capacidad combinada que supera a los 500 000 kg/año.

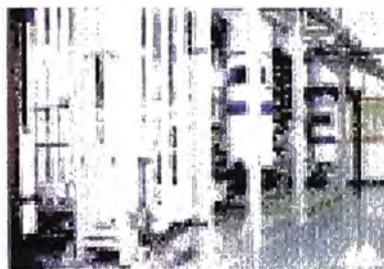


Figura N° 18. Sección de extracción de sólidos de la Planta A con sus extractores de 80 l y 150 l

El CO₂ es el principal FSC, pero como no es un solvente universal se le utiliza muchas veces acompañado de cosolventes, que para estas plantas son el etanol anhidro e hidrocarburos ligeros como el propano y butano, los cuales se utilizaron al principio como únicos solventes supercríticos.

Otras características de ambas plantas son:

Especificaciones Operativas de las Plantas		
Parámetros de operación	Planta A	Planta B
Temperatura de operación del extractor	0 - 135 °C	0 - 140 °C
Presión de operación del extractor	30 - 345 bar	30 - 345 bar
Energía de calentamiento	220 000 Btu/h	500 000 Btu/h
Energía de refrigeración	7 ton	16 ton
Potencia	100 kw	210 kw
Capacidad del compresor de recicló	300 kg/h	700 kg/h

Tabla N° 7. Características principales de las plantas de la Compañía Phasex Corporation.

2.4.7 BOMBAS PARA PLANTA PILOTO EN LA ESC:

La Compañía Thar Technologies Inc. ha desarrollado bombas de alta presión para ser aplicadas especialmente en la ESC, cuyas características son las siguientes:

- De doble pistón para minimizar la pulsación por presión.
- Amplio rango de trabajo de presión y flujo.
- Medidor de flujo integrado.
- Microcontroladores para control y configuración.
- Circuito de enfriamiento.
- Con sensor de presión y disco de ruptura.
- No requiere de aire.
- Sensor de presión.
- Válvulas de retención.
- Medidor de presión.
- Motor de velocidad variable.
- Disco de ruptura ensamblado.
- Controlada manualmente utilizando una pantalla de control (que está incluida), o bien vía una PC mediante una interfase RS232C.

Otras características se resumen en la tabla siguiente:

Especificación	Código de bomba		
	P-50	P-200	P-350
Mínimo flujo másico	1 g/min	20 g/min	30 g/min
Máximo flujo másico	50 g/min	200 g/min	350 g/min
Máxima presión de descarga	689 bar	689 bar	350 bar
Presión de entrada del CO ₂	57 bar	57 bar	57 bar
Sensor de presión	Sí	Sí	Sí
Opción de medidor de flujo	Sí	Sí	Sí
Presión del disco de ruptura	689 bar	689 bar	350 bar
Unidades de medida de la presión	bar/psi	bar/psi	bar/psi
Dimensiones (alto x ancho x largo)	6"x 8"x 15"	12"x13.5"x21"	12"x13.5"x21"
Potencia a máximo flujo y descarga	2 hp	7 hp	6 hp
Peso	20 kg	36 kg	40 kg

Tabla N° 8. Especificaciones de bomba utilizada en ESC.

Éste tipo de bomba se puede observar en la figura siguiente:

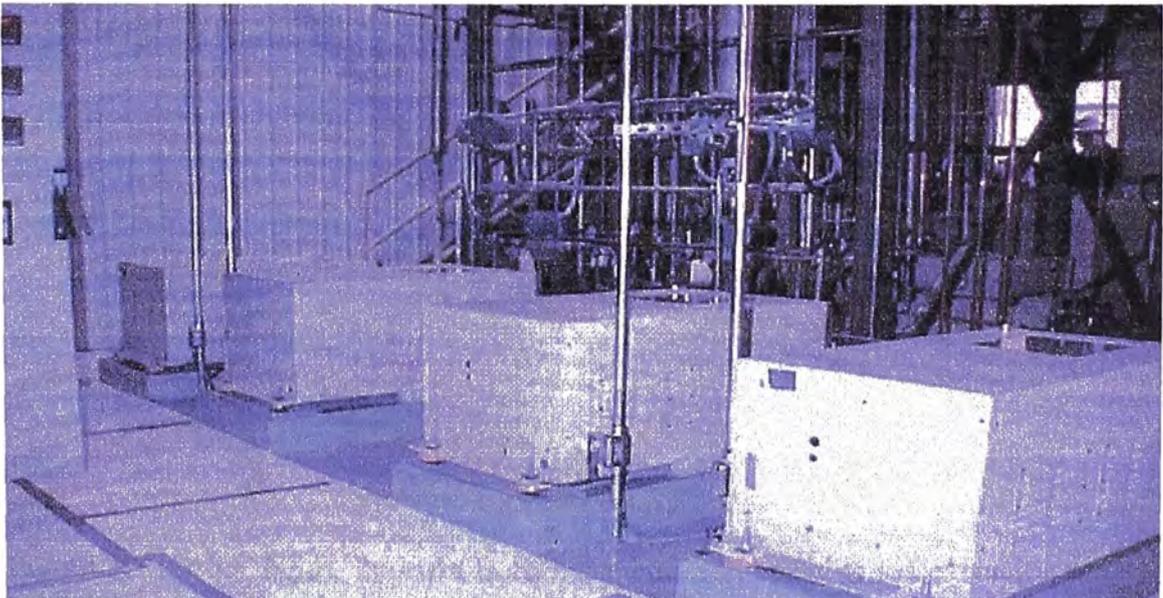


Figura N° 19. Bombas utilizadas en la ESC (Thar Technologies Inc.)

2.4.8 EQUIPO DE EXTRACCIÓN EN LA ESC.

El extractor es un equipo crítico en una planta para la extracción supercrítica, debe estar sometido especialmente a altas presiones mas que a altas temperaturas, lo que lo hace, al igual que a todos los equipos en la ESC, complejo; consta de dos partes principales, una externa y otra interna, que se muestran en las figuras siguientes.

La parte externa consta de un tanque que utiliza servicios tales como cierres especiales y una tapa de ajuste exacto con el cuerpo del extractor, ya que ésta parte sirve como chaqueta de vapor, el que se requiere para mantener la temperatura de extracción.

La parte interna es un tanque de acero especialmente diseñado para soportar altas presiones y, para procesos no alimentarios, altas temperaturas; es la parte que contiene la materia prima, ya sea sólida o líquida.



Figura N° 20. La figura muestra la forma como son sellados los extractores en la ESC, sin ningún tipo de perno o brida en la tapa, sino con una corona que selle de manera hermética la tapa con el cuerpo del tanque.



Figura N° 21. Ésta figura muestra la “canastilla portátil” de acero inoxidable 316 L que sirve para depositar la materia prima en un proceso discontinuo o semicontinuo, y en donde se verifica realmente la extracción supercrítica. Obsérvese al lado izquierdo la tapa del extractor, la cual muestra una superficie cilíndrica externa bien pulida, para el ajuste exacto.

2.4.9 EQUIPOS COMPLEMENTARIOS.

2.4.9.1 PLANTA DE DESINFECCIÓN.

Cuando la materia prima es de tipo orgánico, como por ejemplo plantas, los insectos, hongos, bacterias, etc., son la principal causa de pérdidas de materia prima durante su almacenamiento. Las variadas prácticas convencionales adoptadas para la preservación usan productos químicos nocivos, contaminando la materia prima con su presencia.

El tratamiento de tal material con CO₂ bajo presión, permite mantener el material al mismo tiempo que mata todo tipo de vectores y microorganismos. El tratamiento es hecho de modo rápido en un tanque presurizado provisto de un sistema de ductos, extracción de gas y purga. La planta es operada automáticamente y depende del ser humano sólo en la carga y descarga. La vida en almacenamiento del material tratado es mejorada y los daños son muy pequeños.

Estas plantas están disponibles en varias capacidades batch de tratamiento: de 2000 litros con dos procesadores, 4000 litros con dos procesadores, 6000 litros con dos procesadores.

Sus características principales son:

1. La fácil abertura de las cubiertas de los tanques de procesamiento permite tener pérdidas de tiempo muy pequeñas comparado con el tiempo total del ciclo y requiere de sólo una persona.
2. Menores costos de operación debido al reciclaje de CO₂, lo que significa bajas pérdidas de FSC.
3. Menores costos iniciales, teniendo como material de construcción acero al carbono.
4. Menores requerimientos de energía.
5. La confiabilidad de los componentes asegura menores paralizaciones.
6. Las normas internacionales de diseño y fabricación son respetadas durante la producción de la planta y maquinaria.
7. Los estándares internacionales de seguridad son utilizados para hacer segura a la instalación.

2.4.9.2 EQUIPO DETERMINADOR DEL PUNTO CRÍTICO:

La compañía americana Supercritical Fluid Technologies Inc., ha desarrollado un equipo denominado SFT Phase Monitor II, la cual es una herramienta de análisis para determinar los parámetros de solubilidad de un compuesto o una mezcla en estado subcrítico o supercrítico, ya sea en CO₂ u otro FSC. También puede estudiarse el efecto de solubilidad añadiendo un cosolvente. Además, permite la determinación de las condiciones críticas de mezclas binarias, ternarias o incluso más complejas. Opera en un rango de 100 a 10 000 psi (6.9 a 690 bar) de presión y desde la temperatura ambiental hasta 150 °C.

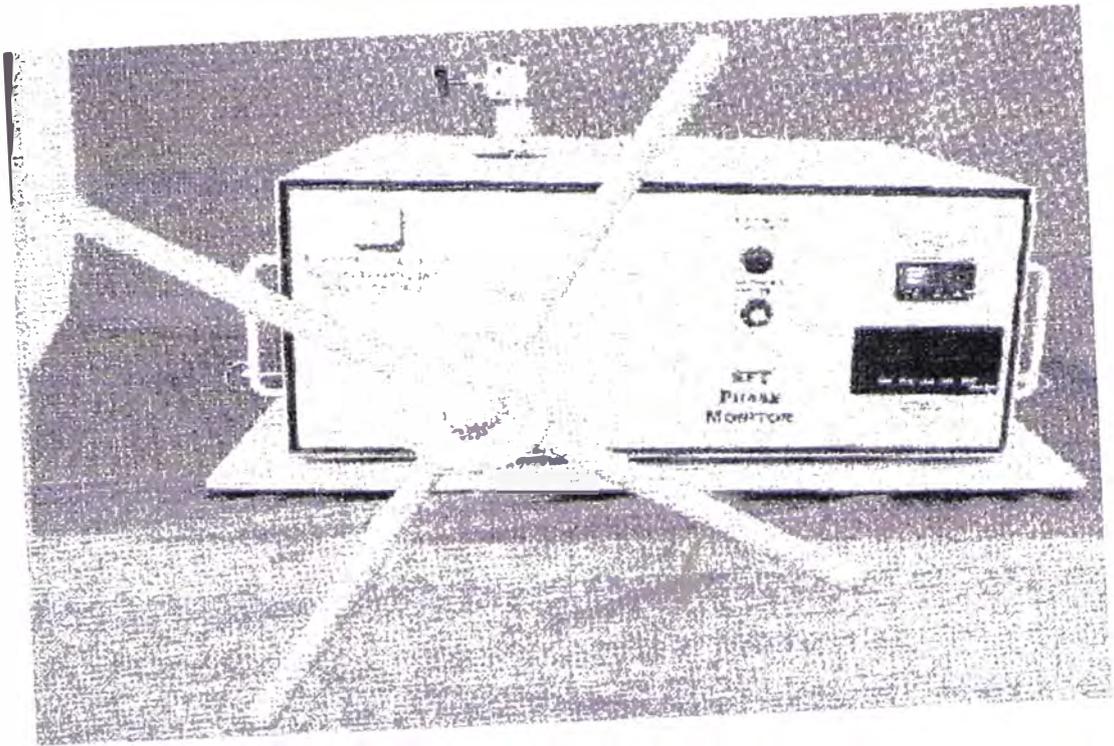


Figura N° 22. SFT Phase Monitor II.

2.5 UTILIZACIÓN DE LA ESC.

2.5.1 APLICACIONES INDUSTRIALES DE LA ESC.

INDUSTRIA	APLICACIÓN
Alimentos y productos naturales	Extracción de grasas, aromas, aceites esenciales, pigmentos y condimentos naturales. Extracción de moléculas nocivas como la nicotina del tabaco, la cafeína del café, el colesterol de la mantequilla o los ácidos grasos de la cebada. Hidrólisis del almidón para obtener glucosa.
Fármacos y nutracéuticos	Purificación de vitaminas y drogas medicamentosas. Separación de isómeros. Remoción de solventes residuales en farmacia. Síntesis de drogas medicamentosas. Obtención de betacarotenos y flavonoides. Obtención de licopenos. Reacciones catalizadas por enzimas. Formación de partículas.
Polímeros	Fraccionamiento de polímeros especiales hasta monómeros. Preparación de fluoropolímeros. Plastificantes para polímeros. Eliminación de solventes en polímeros. Recuperación de monómeros residuales.
Textiles	Extracción de colorantes y productos de acabado. Determinación de componentes en una mezcla. Tintura y limpieza en seco de textiles. Acabado de fibras textiles. Obtención de lanolina de la lana y piel de cordero.
Aviación y electrónica	Limpieza de equipos electrónicos y de precisión.
Control de depósitos ambientales	Extracción de pesticidas. Eliminación de armas químicas. Restauración de suelos.

Tabla N° 9. Áreas de aplicación más importantes de la ESC.

En la tabla siguiente tenemos las aplicaciones específicas de algunos FSC.

Material procesado	Producto extraído	FSC
Gramos de café	cafeína	CO ₂ / H ₂ O
Flores de lúpulo	extracto de lúpulo	CO ₂
Tabaco	nicotina	CO ₂
Yema de huevo	colesterol	CO ₂
Especies y plantas aromáticas	aceites esenciales	CO ₂ / etanol
Tejidos biológicos	lípidos	CO ₂
Madera	lignina	Metanol / Isopropanol
Gramos oleaginosos	aceite	CO ₂
Carbón activado, catalizadores	contaminantes	CO ₂
Suelos, sedimentos fluviales	pesticidas	CO ₂
Soluciones acuosas	fenoles	CO ₂
Soluciones de polímeros	poliestireno	CO ₂ / Surfactante
Soluciones acuosas de proteínas	aminoácidos	CO ₂ / Surfactante
Componentes electrónicos, fibras ópticas	grasas	CO ₂
Alquitrán	fracciones aromáticas	Tolueno
Petróleo	fracciones pesadas	Pentano

Tabla N° 10. Aplicación de algunos FSC en la industria.

2.5.2 APLICACIÓN COMO SISTEMA DE PURIFICACIÓN.

En la actualidad muchos polímeros están siendo utilizados como implantes en las personas, por ejemplo, catéter urinario, injertos en la aorta y otros. Sin embargo, los polímeros, especialmente si están hechos a base de siliconas o poliéster, normalmente contienen cierto porcentaje de subproductos residuales y monómeros.

Por ello, para su eliminación se emplean solventes tales como hexano o cloruro de metileno, pero los residuos de éstos no se pueden eliminar sin alguna degradación o alteración de las características de los polímeros. La ESC con CO₂ es ahora extremadamente atractiva para la purificación de polímeros, ya que no deja trazas en los productos y no es agresiva al medio ambiente.

También se emplea la ESC en la conversión de soluciones acuosas de etanol (mezcla azeotrópica) en su forma anhidra.

2.5.3 APLICACIÓN COMO SISTEMA DE LIMPIEZA.

Para la limpieza industrial tradicional de partes mecánicas o vestidos se emplean solventes tales como tricloroetano, tricloroetileno o percloroetileno (destruidores de la capa de ozono y que causan efectos negativos a la salud humana), los cuales están sujetos a una continua y rigurosa normatividad que restringen su uso. Por ello en 1997 se desarrolló una tecnología de limpieza de ropa confeccionada con ESC, la que utiliza como FSC una mezcla de CO₂ y surfactante, puesto que el dióxido de carbono por sí solo tiene un limitado poder solvente de la suciedad.

2.5.4 APLICACIÓN EN EXTRACCIÓN Y PURIFICACIÓN DE ALIMENTOS.

El poder de disolución de un FSC ofrece un solvente seguro en el procesamiento de alimentos, y permite la rápida extracción de esencias o la rápida remoción de componentes indeseables a temperaturas cercanas a las ambientales. Además, como sustituto de los métodos de destilación convencional que utilizan mezclas azeotrópicas, la separación se lleva a cabo con un ahorro energético por volumen por la alta concentración del extracto.

Como ejemplos tenemos la obtención y purificación de: aceites y grasas, de esencias aromáticas, y de componentes medicinales de la flora y fauna, tal como la remoción de agroquímicos del extracto de ginseng.

En los procesos de extracción de productos alimentarios el producto valioso en unos casos es el extracto obtenido (aromas de frutas, colorante del pimentón, antioxidantes naturales, aceite de semilla), pero en otros casos es la matriz o materia prima tratada (café descafeinado, sidra sin alcohol, queso sin colesterol, papas fritas sin aceite). En cada uno de éstos casos es muy importante que la materia prima resulte lo menos afectada posible durante el tratamiento.

2.5.5 APLICACIÓN EN EL PROCESAMIENTO DE MATERIALES.

El uso de FSC hace posible la manufactura de productos de estructuras especiales y materiales de alta eficiencia y calidad, que serían imposibles de producir mediante métodos de manufactura convencionales.

La formación de partículas por métodos de CO₂ supercrítico o a veces cuasicrítico es de gran interés en la industria farmacéutica y de productos químicos.

En este sentido, numerosas técnicas están disponibles para formar partículas:

I) MÉTODO RESS (Rapid Expansion of Supercritical Solutions o Expansión Rápida de Soluciones Supercríticas), referencia bibliográfica N°08-TN10 y N°14:

Éste método se emplea siempre que un material es altamente soluble en CO_2 líquido o supercrítico, y consistente en disolver dicho material en el CO_2 para que luego la solución sea expandida en una cámara para alcanzar un determinado tamaño medio de partícula, obteniéndose partículas de formas de microbolas o finas fibras, según se muestra en las siguientes microfotografías.

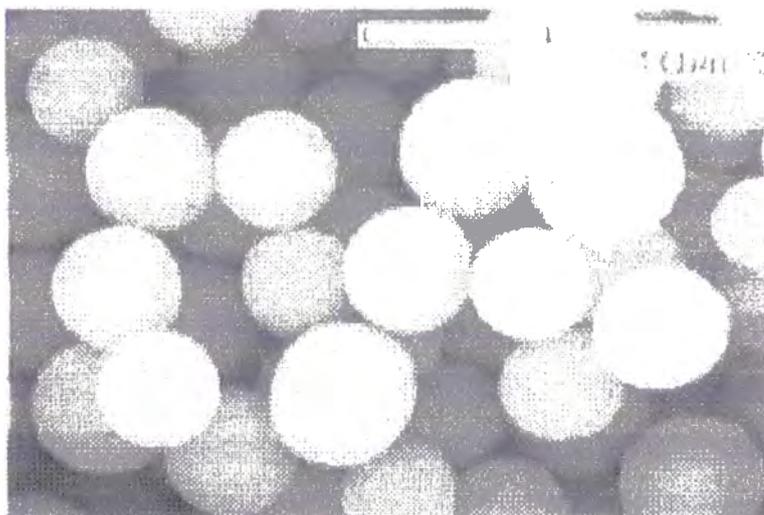


Figura N° 23. Microfotografía de partículas de SiO_2 elaboradas a 550 °C y 1000 bar.

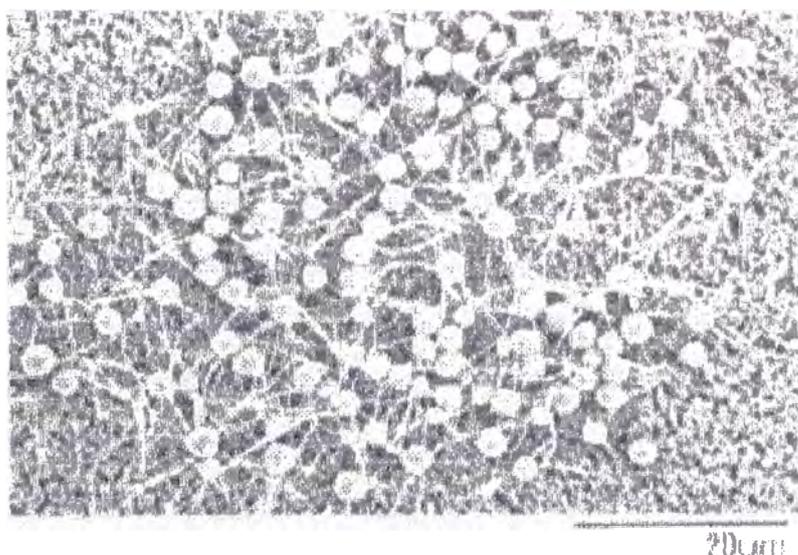


Figura N° 24. Microfotografía de partículas de SiO_2 elaboradas a 550 °C y 630 bar.

El método RESS está muy limitado porque son pocos los compuestos altamente solubles en el CO₂ supercrítico. Éste método puede ser utilizado principalmente para solutos orgánicos y algunos inorgánicos. El paso previo a la expansión en el método RESS se puede realizar a través del estrangulamiento del flujo de solución a través de un orificio, tubo capilar o válvula de aguja, que pueda soportar una gran caída de presión sin enfriamiento.

En las aplicaciones de escala comercial, debe aplicarse calor al accesorio de estrangulamiento para reducir el efecto de enfriamiento de Joule - Thompson, el cual puede llegar a obstruir por congelamiento dicho accesorio.

El método RESS puede producir una gran variedad de formas de partícula como películas finas, fibras de pequeño diámetro y partículas de tamaño muy pequeño.

Los cambios en la presión, temperatura, dimensiones del accesorio de estrangulamiento y concentraciones del soluto en el FSC, causan amplias variaciones en la morfología del precipitado. Así, un aumento en la temperatura de preexpansión bajo ciertas condiciones experimentales, puede causar una transición de la forma esférica a la forma fibrosa. Igualmente, una disminución de la presión puede producir el mismo resultado. Esto sugiere que las soluciones con menor densidad tienden a producir partículas de forma fibrosa en el proceso RESS.

II) MÉTODO GAS (Gas Anti Solvent o Gas Anti Solvente), referencia bibliográfica N°08-TN10:

Éste método es el más universal debido a que los compuestos de interés no tienen que ser solubles en el CO₂. En éste método el producto valioso se disuelve en un solvente afín al FSC, luego se hace pasar el FSC en la solución original, lo que hace que la solución pierda al solvente y por lo tanto precipita el producto valioso. Con éste método se puede alcanzar partículas cuyo tamaño se encuentra en los nanómetros, con muy alta pureza.

El método GAS está basado en la capacidad del FSC de disolverse y arrastrar un solvente orgánico a moderadas presión y temperatura. Cuando una solución conformada por el solvente y el soluto es infiltrada suficientemente por el FSC, el solvente no puede mantener el soluto en la solución, y la precipitación ocurre de forma completa.

El requisito básico es la completa miscibilidad del solvente, que es orgánico, en el FSC para que se pueda aplicar ésta técnica. Como ejemplo de ésta tenemos: la purificación y disminución del tamaño de partícula de explosivos tipo RDX y NQ, la recristalización y purificación del β - caroteno y la obtención de micropartículas de proteínas.

III) MÉTODO SAS (Supercritical Anti Solvent Fractionation o Fraccionamiento Anti Solvente Supercrítico), referencia bibliográfica N°08-TN10 y N°14:

Éste método es un proceso de extracción para separar mezclas dispersas en macromoléculas de microestructura química uniforme, por ejemplo polietileno, en fracciones de varias masas moleculares. El proceso SAS puede ser por lotes o continuo en un solo paso por medio de un recipiente de extracción o una columna continua multietapas a alta presión. Generalmente, el extracto enriquecido con solvente contiene una fracción de baja masa molecular y el polímero refinado contiene una fracción de alta masa molecular. La selectividad del solvente supercrítico está controlada por la temperatura, presión y la concentración.

La capacidad del solvente está definida como la solubilidad del polímero en % en peso, mientras la selectividad del solvente está definida como la razón o coeficiente de partición para los componentes separados.

IV) MÉTODO PCA (Precipitation with a Compressed fluid Antisolvent o Precipitación con un Antisolvente Fluido Comprimido) O Spray GAS, referencia bibliográfica N°08-TN10 y N°14:

El proceso PCA o spray GAS es similar al proceso de GAS y permite la producción de partículas de micro tamaños. Al igual que en el método GAS se basan en el mecanismo de insolubilidad del FSC en un solvente orgánico auxiliar.

En ambos procesos una solución formada por un solvente líquido y un soluto sólido es contactada con el FSC, que actúa como un antisolvente y precipita el soluto en pequeñas partículas sólidas de tamaño de distribución muy uniforme.

La diferencia está en como se alcanza el contacto entre el antisolvente (el FSC) y la solución. En el proceso GAS el antisolvente formado por CO₂ supercrítico es inyectado en la solución líquida, mientras en el proceso PCA la solución líquida es inyectada dentro del CO₂ supercrítico. Así, el método PCA posee un segundo paso donde las partículas son lavadas con CO₂ para la remoción total del solvente y recuperar las partículas secas.

V) MÉTODO SEDS (Solution Enhanced Dispersion of Solids o Dispersión de Sólidos de Solución Apropriada), referencia bibliográfica N°08-TN10:

El proceso SEDS provee un directo y reproducible control sobre las características de la partícula formada. El proceso comprende la introducción de una solución de un soluto sólido, por ejemplo un fármaco, en un solvente orgánico, que luego será mezclado con CO₂ supercrítico en la cámara de formación de partícula vía una boquilla coaxial especialmente diseñada.

El chorro de solución de fármaco es roto por la alta velocidad del chorro de CO₂ supercrítico, y ocurre la extracción del solvente orgánico por el CO₂ supercrítico. Esto lleva a condiciones supersaturadas muy altas y a la rápida formación de partículas que son retenidas en el recipiente de formación.

La presión y temperatura del recipiente de formación de partícula, junto con la precisa medida de las velocidades de flujo de la solución del fármaco y el CO₂ supercrítico en la boquilla, permiten para condiciones uniformes un buen control de la nucleación y generación de partículas. Los productos son micro partículas con morfología y distribución de tamaño muy uniforme, fácilmente fluidificable, rápidamente dispersable y libre de solvente. SEDS es principalmente una tecnología de diseño de partícula para uso farmacéutico.

VI) MÉTODO CPF (Concentrated Powder Formation o Formación de Polvo Concentrado), referencia bibliográfica N°08-TN10:

Este proceso de rociado a alta presión es único debido a que se puede alcanzar un incremento en el tamaño de la partícula. Consiste en los siguientes pasos:

1. Disolución de un gas a alta presión en el solvente líquido, de modo de disminuir la viscosidad y tensión superficial del solvente.
2. Escape del gas a presión y el solvente líquido por expansión a través de una boquilla para formar pequeñas gotas del líquido solvente.
3. Simultáneamente hacer chorrear un polvo, que es el soluto valioso, para ser intensamente mezclado con las gotas del gas expandido.
4. Infiltración de las gotas en el sólido poroso y / o aglomeración de material no poroso por el líquido solvente.
5. Separación de las partículas formadas por sedimentación, fuerzas centrifugas o filtros.

El proceso CPF puede ser aplicado a líquidos de baja o alta viscosidad. Sólidos con un amplio rango de tamaño de partículas y densidades de 50 - 850 kg / m³ pueden ser utilizados. El rango de presión es de 70 a 200 bar. El consumo de gas es de 0.5 a 2 kg de gas / kg de polvo. La tecnología CPF es un aglomerante de polvos con un contenido muy alto de líquido. Se puede aplicar a casi cualquier líquido que contenga sólidos disueltos.

VII) MÉTODO PGSS (Particles from Gas Saturated Solutions o Partículas Formadas a partir de Soluciones de Gas Saturado), referencia bibliográfica N°08-TN10:

En el proceso PGSS la sustancia a ser polvoreada es fundida en un autoclave. Luego, el CO₂ supercrítico es disuelto en el líquido fundido y forma una solución. A presiones moderadas, generalmente de 70 a 200 bar, se obtienen concentraciones de 5 - 50 % en peso de gas supercrítico en solución fundida. Ésta solución de gas saturado es expandida mediante una boquilla. La combinación de enfriamiento e incremento de volumen causa la precipitación de la sustancia en una forma fina. El polvo es separado del gas por sedimentación en una torre o por fuerzas centrífugas en un separador ciclónico.

Fuerzas ultrasónicas, eléctricas o filtros muy finos pueden ser utilizados para colectar las pequeñas partículas. El proceso PGSS es el que ofrece mayores ventajas si se considera una producción de partículas en gran escala, además, la cantidad de gas supercrítico requerido es extremadamente bajo, menor a 0.1 kg de gas / 1.0 kg de polvo, en comparación con los métodos RESS, GAS, PCA Y SEDS. El método PGSS puede utilizar separadores de diseño estándar, y ser totalmente continuo.

VIII) PROCESO FERRO SF MICRONMIX™ PGSS, referencia bibliográfica N°08-TN10:

El proceso Ferro SF MicronMix™ combina la operación unitaria de mezclado con la micronización PGSS en un solo paso. Éste método es especialmente ventajoso para el procesamiento de líquidos muy viscosos, partículas sólidas que se vuelven líquidos viscosos, o monómeros que se vuelven viscosos durante la polimerización.

El proceso puede producir sólidos muy finos, hasta más o menos 0.5 micron y una distribución media de tamaño de partícula que puede ser seleccionada entre 5 y 80 μ m, lo cual se alcanza sin necesidad de una clasificación de partículas.

Adicionalmente, las partículas pueden ser obtenidas con un deseado nivel de porosidad y área superficial. Otra importante característica para la elaboración de medicamentos y matrices ortopédicas es que la porosidad (interconectividad de los poros) en las partículas puede ser también controlada.

El proceso Ferro SF MicronMix™ es un proceso discontinuo que consiste en cuatro pasos:

1. Los materiales son cargados en cantidades específicas en una canastilla portátil.
2. Los materiales son cargados de la canastilla portátil al recipiente de proceso con fluido supercrítico, entonces el CO₂ es introducido al recipiente. El recipiente es calentado a través de una chaqueta a las condiciones de operación supercrítica. La viscosidad de los materiales es grandemente reducido por un efecto de plastificación, lo que permite a la turbina una rápida y homogénea dispersión de los ingredientes.
3. Después de 30 - 60 minutos de agitación, los materiales son descargados mediante una bomba, para completar el mezclado, a un recipiente de mezclado, a través de un orificio, siendo el flujo másico controlado por computadora. La distribución del tamaño medio de partícula es controlada por la combinación de una apropiada selección de las dimensiones del orificio y la selección de la presión diferencial entre los recipientes de colección y mezclado.
4. El recipiente de colección permite a las partículas separarse del CO₂ mediante un flujo tangencial que crea un ciclón dentro del recipiente de colección. Las partículas son directamente recolectadas en el fondo por medio de una válvula reciprocante de baja presión, de donde son periódicamente eyectados del recipiente de colección. El CO₂ sale por el tope del recipiente de colección y reciclado.

2.5.6 FLUIDOS SUPERCRÍTICOS (FSC) COMO MEDIO DE REACCIÓN.

El uso de los FSC en la práctica química se ha incrementado sólo a partir de los años 80, siendo los más estudiados, como medio para llevar a cabo reacciones químicas, el CO₂ y el agua. El dióxido de carbono es especialmente adecuado cuando se requiere de un medio inerte que solubilice los reactantes pero no los productos, por ello se está estudiando su uso en reacciones tales como la Síntesis de Diels - Adler. En cambio, el agua se está estudiando para reacciones degradativas, es decir, donde se necesite romper las moléculas de los reactantes, tal como en la eliminación de los contaminantes ambientales de tipo orgánico poco biodegradables.

La clave del empleo de los FSC radica en la posibilidad de variar las propiedades del medio de reacción dentro de un amplio rango de posibilidades, solamente cambiando la presión y la temperatura, y de optimizar la reacción de ésta manera sin cambiar de solvente.

Esto se clarifica en la variación de la constante dieléctrica ϵ y el valor de pK_w en función de la temperatura y presión, dos propiedades que tienen un efecto decisivo sobre la polaridad y las propiedades catalíticas ácido - base. Además, la cinética de la reacción puede ser fuertemente afectada en la región supercrítica variando la presión (efecto cinético de la presión).

Adicionalmente, muchas sustancias orgánicas no polares (tal como el ciclohexano) y gases (tal como el oxígeno) son altamente solubles en FSC, especialmente agua supercrítica, de modo que las restricciones a la transferencia de masa debido a los límites de fase no se dan.

Sin embargo, existen dificultades para el trabajo a altas presiones (altos costos de inversión y operación), problemas de corrosión para el caso del agua supercrítica (lo que obliga a utilizar materiales caros) y la falta de datos cinéticos y termodinámicos. Por ésta razón, las investigaciones con FSC no sólo deben estar confinadas a la síntesis química, sino también en lo concerniente a la ciencia de los materiales y la termodinámica, se deben hacer las investigaciones simultáneamente.

Dentro de los procesos que se están aplicando tenemos:

I) REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN EN CO₂ SUPERCRÍTICO (Referencia bibliográfica N°08-TN12):

El CO₂ fue por primera vez mostrado como un buen solvente para polimerizaciones con radicales libres en 1968. Sutomo Chemical patentó por éste mecanismo la polimerización de cloruro de vinilo, estireno, metil metacrilato, acrilonitrilo, ácido acrílico, y vinil acetato en CO₂ supercrítico.

Dichas polimerizaciones se iniciaban con radiación ionizante o radicales libres. También en dicho año los investigadores japoneses publicaron que la polimerización por radicales libres de etileno en CO₂ supercrítico precipitaba moléculas de alta masa molecular, hasta 10⁵ g/mol, a 392 bar. En 1986, con esta técnica los ácidos vinil carboxílicos de C₃ y C₅ (incluyendo el ácido acrílico) fueron polimerizados hasta altas masas moleculares.

II) REACCIONES DE OXIDACIÓN O DEGRADATIVAS (Referencia bibliográfica N°12):

Un ejemplo es la recuperación de TDA (toluendiamina) de TDI (Diisocianato toluileno) residual. El TDA es la materia prima de un proceso de fosgenación para obtener TDI crudo, el cual pasa a un proceso de destilación cuyo producto de cabeza es un TDI de suficiente pureza, como para que luego pase a un proceso de polimerización con un polioli para obtener poliuretano. En el producto de fondos existe TDI residual, mezclado con impurezas del proceso de fosgenación.

No hay un método tradicional efectivo para recuperar el TDA del TDI residual, por lo que éste pasa a ser un depósito contaminante. Sin embargo, Kobe Steel ha desarrollado un proceso de hidrólisis utilizando agua supercrítica que transforma el TDI residual en TDA. El proceso no utiliza solvente orgánico ni catalizador alguno, el único subproducto es el CO₂, la eficiencia de recuperación es del 80% y a alta velocidad de reacción.

Otros procesos de hidrólisis u oxidación parcial son el reciclaje del PET (polietileno tereftalato), y la transformación de celulosa en glucosa.

Dentro de las aplicaciones que están en estudio se tiene:

I) OXIDACIONES PARCIALES CATALIZADAS HETEROGÉNEAMENTE CON AGUA SUPERCRÍTICA (Referencia bibliográfica N°17):

Son estudiadas especialmente la oxidación parcial de hidrocarburos y compuestos orgánicos oxigenados (oxigenatos), por ser tipos de reacción de especial importancia en la tecnología química.

Dentro de las reacciones de interés, están la oxidación parcial de metanol a formaldehído y la del etileno en óxido de etileno o etilenglicol en agua supercrítica, con un contacto heterogéneo de un catalizador tal como plata o cobre.

Está siendo investigado especialmente la activación del oxígeno en la superficie del catalizador y la transferencia de oxígeno bajo condiciones supercríticas.

Los resultados obtenidos son transferidos a otras oxidaciones parciales de hidrocarburos y oxigenatos que no son realizados económicamente en procesos industriales hasta hoy.

Estas investigaciones se llevan a cabo en un reactor jet con retroalimentación fabricado de Inconel 625 con tiempos de residencia de 1 a 30 s. Las reacciones son investigadas hasta presiones de 400 bar y temperaturas de 500 °C.

II) SÍNTESIS POTENCIALES EN AGUA SUPERCRÍTICA (Referencia bibliográfica N°17):

Existen tres campos de gran interés:

- Reacciones en agua pura, tal como la hidrólisis de ésteres y nitrilos, o deshidrataciones como por ejemplo de alcoholes y dioles (síntesis de éteres cíclicos).
- Reacciones bajo condiciones oxidativas, tal como oxidaciones parciales de alcanos, alquenos, sistemas aromáticos o alquenoles.

- Reacciones bajo condiciones oxidativas con catálisis heterogénea, tal como oxidaciones parciales de carbohidratos.

Las reacciones son realizadas en un aparato de flujo a pistón diseñado para presiones hasta 500 bar y temperaturas hasta 500 °C. El reactor de flujo a pistón está fabricado de Inconel 625 y tiene una longitud de un metro y un volumen de 50 ml. Los modelos cinéticos y los mecanismos de reacción para los tipos de reacciones mencionadas están siendo desarrolladas.

2.5.7 POSIBILIDADES DE LA ESC EN EL PERÚ.

En el caso peruano y gracias a nuestra situación geográfica contamos con una de las mayores biodiversidades de flora en el planeta. Se conocen 300 especies de plantas con potencial de extracción de sus agentes o principios activos, sin embargo, existen miles de especies no catalogadas o desconocidas por la ciencia, con igual o mayor potencial de industrialización. Esto nos convierte en una fuente de importancia global de materia prima para esta tecnología. Además, a diferencia de otros países, la aplicación de esta tecnología amerita una proyección múltiple de productos.

Sin embargo, nuestro país no posee suficientes áreas cultivables como para abastecer un gran volumen de un determinado producto. Por este motivo la ESC deberá aplicarse para exportar una variedad comercial de sub productos. Por ejemplo, el aceite esencial de orégano se podría obtener con esta tecnología en el Perú y así aprovechar las seis especies existentes de esta planta, ya que cada una de ellas posee diferente composición en su esencia.

Las posibilidades de aplicación más factibles en el país son:

1. Extracción de productos naturales como aromas, esencias, colorantes, plaguicidas naturales.
2. Análisis selectivo de muestras sólidas y líquidas orgánicas en cromatografía.
3. Extracción de aceites esenciales y productos grasos.

En el Apéndice N° 1 se tiene una tabla de productos naturales peruanos industrializables por ESC, así como en el Apéndice N° 2 se tiene otra tabla de propiedades críticas de diversas materias primas.

No obstante lo anterior, la ESC puede tener un papel más importante en la industria petroquímica o metalúrgica que en la alimentaria, dada una potencial producción nacional de, por ejemplo, aceites lubricantes de alta calidad, recuperación de hidrocarburos valiosos de la brea y el alquitrán, o purificación de metales, lo que pondría a nuestro país en el siglo XXI.

2.6 TRATAMIENTO DE LA CONTAMINACIÓN POR EXTRACCIÓN CON SOLVENTES.

A consecuencia de que las operaciones con solventes tradicionales no implican una recuperación total de los solventes industriales tales como los bifenilos policlorados, los hidrocarburos halogenados o los hidrocarburos líquidos, contribuyendo así a la contaminación ambiental, se ha hecho necesario a su vez desarrollar técnicas de extracción con solventes para recuperarlos del suelo. La extracción con solventes no destruye los contaminantes, sino que los concentra para que sea más fácil reciclarlos o destruirlos con otra técnica.

Cuando la tierra entra en el extractor (tanque donde la tierra contaminada se mezcla con el solvente), se separa en tres componentes o "fracciones": solvente con contaminantes disueltos, sólidos y agua. Los distintos contaminantes se concentran en fracciones diferentes. Por ejemplo, los bifenilos policlorados se concentran en el solvente contaminado, mientras que los metales quedan en los sólidos y en el agua. Cada fracción, individualmente, puede ser tratada o eliminada en una forma más eficaz en función del costo.

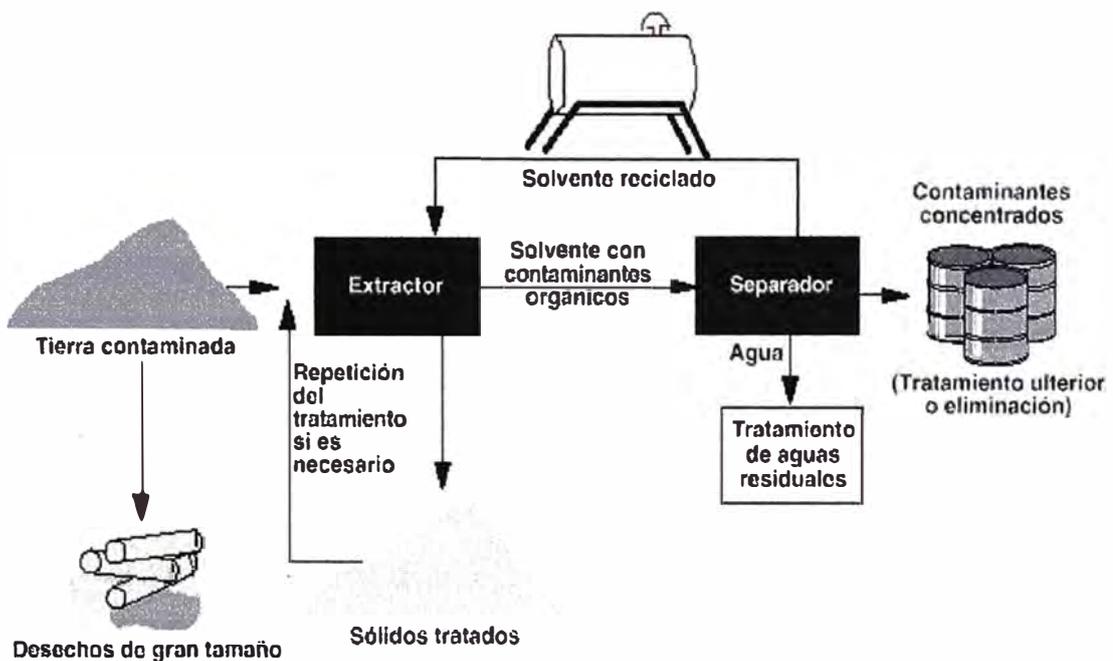


Figura N° 25. Esquema del proceso de extracción con solventes

El proceso de extracción con solventes abarca cinco pasos:

- Preparación (clasificación del material contaminado).
- Extracción.
- Separación de contaminantes concentrados del solvente.
- Remoción del solvente residual.
- Recuperación de los contaminantes, reciclaje o tratamiento ulterior.

Siendo las características generales de la extracción con solventes:

- Se preparan los contaminantes para que puedan ser tratados individualmente.
- Se usa equipo portátil que se puede llevar al sitio de limpieza.
- No produce emisiones a la atmósfera.

Todo el proceso se realiza in situ. Comienza con la excavación del suelo contaminado y su traslado a un lugar de tránsito donde se prepara la tierra para el tratamiento, pasándola por una criba para separar desechos de gran tamaño y piedras. La tierra puede tratarse por lotes, o en forma discontinua o continua. En la modalidad semicontinua, el material pasa por el extractor en incrementos.

Si se trata la tierra en forma continua, tal vez sea necesario hacerla más fluida para que pueda pasar fácilmente por el proceso mediante bombeo, para eso se le agrega agua o, en el caso de fangos oleosos, solventes. Seguidamente se coloca la tierra en el extractor. Los extractores son de distinto tamaño. Algunos tratan 25 toneladas por día, mientras que otros tienen capacidad para más de 125 toneladas diarias y ocupan de 140 a 1 000 metros cuadrados o más. Se añade solvente al extractor y se mezcla la tierra con el solvente. Los contaminantes orgánicos se disuelven en el solvente.

La velocidad con que se disuelven los contaminantes del suelo depende de varios factores, como la temperatura, el contenido de humedad y el grado de contaminación, entre otros. Cada uno de estos factores es decisivo para la concepción del tratamiento. Es necesario realizar estudios de tratamiento en un laboratorio para determinar la cantidad de solvente que se necesita y el tiempo que el material debe permanecer en el extractor a fin de garantizar la máxima eficacia posible. Como algunos sólidos podrían contener contaminantes que deben pasar más de una vez por el extractor, es posible que haya que repetir este paso del proceso.

El proceso de extracción produce tres fracciones que requieren separación:

- La mezcla de solvente contaminado.
- La tierra tratada, que, según la concentración de contaminantes presentes, podría requerir una repetición del ciclo o tratamiento ulterior con otra técnica.
- El agua, que debe analizarse para determinar si necesita tratamiento ulterior antes de verterla en una planta de tratamiento pública o en otra zona de descarga aprobada.

Después viene el procedimiento de separación. Se separan los contaminantes del solvente cambiando la presión y la temperatura, usando otro solvente para sacar el primero de la mezcla de solventes y contaminantes, o con otro procedimiento de separación física. Cuando concluye este paso, lo que queda son contaminantes concentrados, que se retiran durante el procedimiento de separación, y el solvente pasa a un tanque para su reutilización.

Después se analizan los contaminantes para determinar si son aptos para reciclaje o reutilización o si necesitan otro tratamiento antes de su eliminación.

Los extractores de solventes no emiten vapores contaminados, es decir, no producen emisiones en la atmósfera. Sin embargo, en algunos lugares podría haber emisiones durante la excavación o preparación de suelos contaminados. Si las emisiones exceden los límites permitidos por ley, hay que modificar los procedimientos utilizados en ese sitio para la preparación y el manejo de desechos.

La extracción con solventes es un proceso que puede resultar eficaz y eficiente en función del costo para separar contaminantes peligrosos de materiales no peligrosos y concentrar los materiales peligrosos para un tratamiento ulterior. Como se separan los contaminantes, se puede seleccionar el método de tratamiento más apropiado para cada uno. Tras la extracción con solventes, algunos contaminantes pueden reciclarse o reutilizarse en la industria manufacturera, reduciendo al mínimo la necesidad de eliminarlos. Este proceso ha resultado eficaz para retirar contaminantes orgánicos de desechos de pintura, desechos del proceso de fabricación de goma sintética, desechos de alquitrán de hulla, barro extraído en perforaciones, desechos del tratamiento de la madera, plaguicidas e insecticidas, desechados y desechos oleosos.

La extracción con solventes es eficaz para tratar sedimentos, fangos residuales y tierra que contienen principalmente contaminantes orgánicos, como bifenilos policlorados, compuestos orgánicos volátiles, solventes halogenados (solventes que contienen halógenos, o sea bromo, cloro o yodo) y desechos del petróleo. Generalmente, estos contaminantes provienen del desengrasado de metales, la limpieza de tableros de circuitos impresos, gasolina y procesos de fabricación de conservantes de la madera. La extracción con solventes por lo general no se usa para extraer contaminantes inorgánicos (es decir, ácidos, bases, sales y metales pesados), ya que estos materiales no se disuelven fácilmente en la mayoría de los solventes, para estos contaminantes existen otros métodos de tratamiento.

Los solventes generalmente utilizados en ésta extracción son: Dióxido de carbono líquido, butano, acetona, hexano, propano, trietilamina, metanol, éter dimetílico.

Algunas de las limitaciones de esta técnica son las siguientes:

- La presencia de plomo y otros contaminantes inorgánicos podrían interferir en la extracción de materiales orgánicos.
- La aplicación de la técnica podría implicar complejas consideraciones técnicas. Por ejemplo, algunos sistemas usan butano y propano comprimidos, que exigen un manejo estricto para evitar que se vaporicen y prendan fuego.
- Podría ser necesario un tratamiento preliminar extenso de los desechos para sacar o desmenuzar los terrones grandes.

2.7 PROCESO DE DESCAFEINIZACIÓN DEL CAFÉ.

2.7.1 ASPECTOS TEÓRICOS.

El mercado mundial del café y de la industria asociada a éste es de los más grandes del mundo, es la segunda mercadería luego de los aceites. La descafeinización del café es una de las áreas donde más éxito ha tenido la tecnología de extracción supercrítica con CO₂. Antiguamente, se descafeinaba con cloruro de metileno, el cual extraía la cafeína de los granos mediante una circulación continua de este solvente; el intervalo de tiempo de extracción típico era de 24 a 36 horas, luego del cual el solvente debía ser separado de los granos por otro proceso que tomaba unas 8 horas.

La mayor desventaja del cloruro de metileno es su toxicidad y la imposibilidad técnica que no quede algo de este en los granos de café. En cambio el proceso con CO₂ supercrítico prácticamente no deja ningún residuo tóxico. Asimismo, el CO₂ es altamente selectivo, es decir, sólo extrae la cafeína del café y ningún otro aroma o esencia tal como ocurre con el cloruro de metileno. Obviamente todas las ventajas de la extracción con CO₂ supercrítico son intrínsecas al proceso, tal como mayor seguridad ambiental y evitar los tratamientos de residuos tóxicos.

Como ya se ha indicado, el CO₂ requiere una temperatura de 31 °C y 74 bar para alcanzar las condiciones críticas, aunque muchos de los FSC requieren temperaturas y presiones por encima de las condiciones críticas para obtener razonables producciones de extracto.

El tiempo de extracción de 10 horas se determina utilizando un modelo matemático para CO₂ supercrítico, que extrae el 97% de la cafeína de los granos del café (Referencia bibliográfica N°18). El modelo considera la variación de la concentración de la cafeína en el CO₂ tanto en función del tiempo como con la posición en el extractor. El modelo está simplificado para un modelo de extractor de tres tanques en serie con buena agitación, donde la concentración de salida de cada tanque está en función de la concentración de salida del tanque previo. El modelo considera coeficientes transferencia de masa experimentales y coeficientes de partición para varias temperaturas y presiones.

Las siguientes ecuaciones son dadas como un modelo matemático de la extracción de cafeína de una materia prima formada por granos de café verde en un reactor de tamaño diferencial:

$$\frac{dx}{d\theta} + \frac{x}{\alpha} = \frac{\phi (x - my) (1 - \alpha)}{\alpha} \quad (1)$$

$$\frac{dy}{d\theta} = \frac{\phi (x - my)}{[\beta + (1 - \beta) K]} \quad (2)$$

Donde tenemos que:

$$x = C / C_0$$

C = concentración de cafeína en el vacío del lecho.

C₀ = concentración total de cafeína en el grano de café.

$$y = C_i / C_0$$

C_i = concentración de cafeína en los poros de los granos de café.

$$\theta = t / \tau$$

t = tiempo.

τ = tiempo espacial.

$$\phi = K_p \tau$$

K_p = coeficiente de transferencia de masa combinado.

m = coeficiente de partición de cafeína entre el CO₂ y el agua.

α = fracción de vacío en el lecho.

β = porosidad del grano húmedo.

K = coeficiente de absorción de equilibrio entre la cafeína en los bordes de los granos sólidos y la cafeína en los poros de los granos (asumido como 1).

La ecuación (1) es el balance de materia de cafeína en el lecho, y la ecuación (2) es el balance de materia en el grano.

2.7.2 DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO.

En la página siguiente se tiene el diagrama de flujo del proceso de descafeinización del café, donde el símbolo de cada equipo es:

T-201	Recipiente de extracción o Extractor.
T-202	Columna de lavado con agua.
V-201	Desgasificador.
V-202	Tanque de absorción de la alimentación.
RO-201	Unidad de ósmosis reversible.
P-201A/B	Bomba recicladora de agua de lavado.
P-202A/B	Bomba recicladora de CO ₂ .
TK-201A/B	Tanques de almacenamiento de cafeína extraída con CO ₂ .
TK-202	Tanque de almacenamiento de CO ₂ .

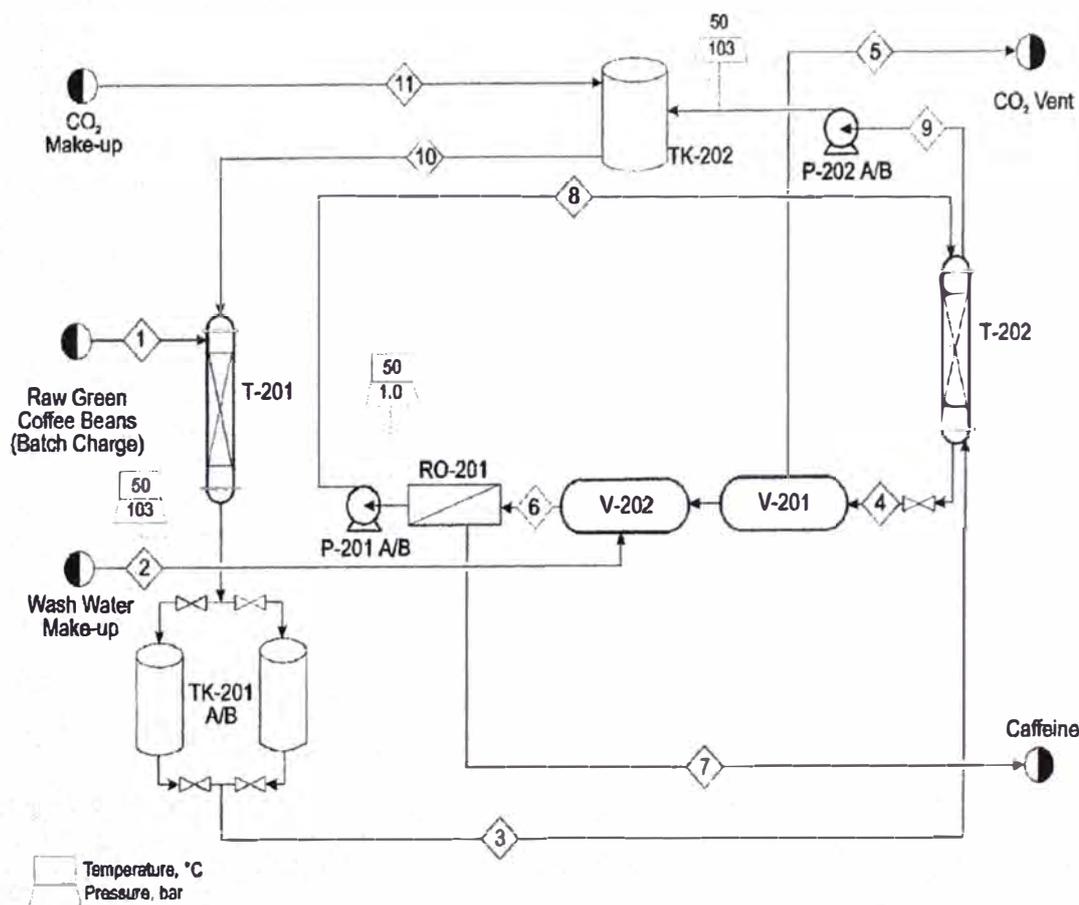


Figura N° 26. Flowsheet o Diagrama de Flujo del proceso de descafeinización del café mediante extracción supercrítica (ESC) utilizando como fluido supercrítico (FSC) al CO_2 .

Para una producción de 10.8 millones de kg por año de café descafeinado los valores de los flujos máxicos en cada una de las corrientes es la siguiente:

N° de Corriente	1	2	3	4	5	6
Temperatura (°C)	--	50	50	50	50	50
Presión (bar)	--	103	103	1	1	1
Fase	sólida	líquida	SC*	líquida	vapor	líquida
Flujo total (kg/h)	16130	88.7	1089	1710	84.4	1714
CO_2 (kg/h)	--	--	1073	84.4	84.4	--
Cafeína (kg/h)	161.3 **	--	15.7	15.7	--	15.7
Café (kg/h)	16130	--	--	--	--	--
Agua (kg/h)	--	88.7	--	1610	--	1699

Tabla N° 11. Flujos máxicos de las corrientes en el flowsheet de descafeinización.

Nº de Corriente	7	8	9	10	11
Temperatura (°C)	50	50	50	50	50
Presión (bar)	1	103	98	103	103
Fase	líquida	líquida	SC*	SC*	SC*
Flujo total (kg/h)	104.4	1610	989	1073	84.4
CO ₂ (kg/h)	--	--	989	1073	84.4
Cafeína (kg/h)	15.7	--	--	--	--
Café (kg/h)	--	--	--	--	--
Agua (kg/h)	87.7	1610	--	--	--

* Supercrítica.

** Cantidad de cafeína presente en el café.

Tabla Nº 11. (Continuación).

2.7.3 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.

El ciclo comienza con el extractor T-201, donde son cargados los granos de café mojados con agua. La extracción entonces comienza al momento que los granos toman contacto con el CO₂ supercrítico proveniente de TK-202. El CO₂ circula a través del lecho de granos durante unas diez horas, luego del cual un 97% de la cafeína ha sido extraída de los granos. En seguida, el CO₂ cargado con la cafeína deja el extractor y se acumula en el tanque TK-201A luego que la extracción ha finalizado. Completado el tiempo de extracción hay unas dos horas de tiempo muerto mientras el extractor es vaciado de la mezcla CO₂ - cafeína y es cargado nuevamente cargado con granos frescos.

El CO₂ enriquecido con cafeína en TK-201A comienza a fluir a velocidad constante a través de la columna de lavado con agua T-202, donde la corriente de agua remueve el 99.5% de la cafeína del CO₂ supercrítico.

El CO₂ regenerado deja la columna de lavado por la corriente 9, punto del proceso en el cual ha bajado ligeramente su presión debido a las caídas de presión en el sistema. La bomba P-202A/B compensa dichas caídas de presión. El CO₂ regenerado se almacena en el tanque de recirculación TK-202, esto es hasta que terminen las dos horas de tiempo muerto y pueda ser enviado nuevamente al extractor para descafeinar un nuevo lote de café. En este nuevo ciclo, el CO₂ supercrítico que deja el extractor se almacenará en TK-201B mientras TK-201A está descargando el CO₂ enriquecido del ciclo anterior.

Mediante la alternancia entre los tanques TK-201 A y B, la corriente de CO₂ supercrítico con cafeína puede alimentar la columna de lavado con agua en estado estacionario. Las condiciones en dicha columna son casi las mismas que aquellas en el extractor para mantener el CO₂ en su estado supercrítico.

La mezcla de cafeína y agua que sale de la columna de lavado pasa por una válvula de estrangulamiento que disminuye su presión hasta casi la atmosférica.

La pequeña cantidad de CO₂ disuelto que aún se mantiene en la corriente 4 es casi totalmente eliminada por venteo en el recipiente de proceso V-201 como gas, y se elimina a la atmósfera puesto que no sería económico recuperarlo, de allí la necesidad de CO₂ de repuesto o make-up.

Luego, agua de proceso es añadida a la cafeína en la mezcla agua - cafeína en el tanque de proceso V-202. Esto se hace para compensar las pérdidas de agua cuando la cafeína es concentrada a solución de 15% en peso en la unidad de ósmosis reversible RO-201. Dicha solución pasa, a través de la corriente 7, a una sección de secado en donde se obtiene cafeína sólida.

La corriente de agua que sale de la unidad de ósmosis reversible está prácticamente libre de cafeína, y es entonces bombeada y devuelta a la columna de lavado a través de la corriente 8.

2.8 COSTOS EN LA ESC.

2.8.1 COSTOS REFERENCIALES EN UNA PLANTA PILOTO:

El modo de costeo de los equipos en la ESC está basado en las especificaciones precisas y condiciones de operación de la planta, es decir, tipo de materia prima a ser extraída, cantidad de materia a ser tratada, tipo de material a ser extraído, etc., por lo que es difícil hacer un estimado de los costos; sin embargo, podemos especificar algunos costos genéricos.

Los costos actuales en USD en la planta de fabricación para equipos de la Compañía Supercritical Fluid Extraction Inc., tipo planta piloto, son:

SFT-150 Equipo básico:	\$ 27 800.00
SFT-250 Equipo básico:	\$ 46 650.00
SFT-1000 Equipo básico:	\$ 106 500.00

A estos costos hay que agregar otros para completar la unidad de ESC, como son el recipiente de muestra, bomba de cosolvente, equipo especial de ensamblado y válvulas.

Por ejemplo, en el caso de un SFT-150 configurado para un recipiente de 100 ml y una bomba de cosolvente, que sería una unidad perfecta para una muestra de 100 g, los costos serían los siguientes:

SFT-150 SFE:	\$27 800.00
Equipo de ensamblado:	\$ 3 380.00
Recipiente de 100 ml:	\$ 1 650.00
Bomba de cosolvente:	<u>\$ 5 750.00</u>
TOTAL	\$38 580.00

El costo de otras opciones es:

Recipiente de 500 ml:	\$ 3 125.00
Recipiente de 1000 ml:	\$ 6 806.00
Recipiente de 2000 ml:	\$ 7 750.00

De hecho hay muchas opciones, las cuales están basadas necesariamente en las condiciones de la aplicación, que como hemos visto son muy variadas (Con la colaboración de Kenneth James, Ph. D., Director de Tecnología de la Supercritical Fluid Technologies, Inc.).

2.8.2 TABLA DE COSTOS EN EUROS/KG DE MATERIA PRIMA SEGÚN EL VOLUMEN DE EXTRACTO PARA PLANTAS ESTÁNDAR DE CONDIMENTO (SPICE) EN M³.

En la figura de la página siguiente tenemos un gráfico de Costo de Producción en Euros por kilogramo de materia prima tratada versus Tamaño de la planta en volumen en m³ de extracto producido, para una planta de tamaño estándar de extracción de sabores que opera a 550 bar.

En éste cuadro se observa que los costos por kilogramo de materia prima están en función inversa de la densidad de la materia prima y que van disminuyendo de acuerdo a una economía de escala del volumen total extraído.

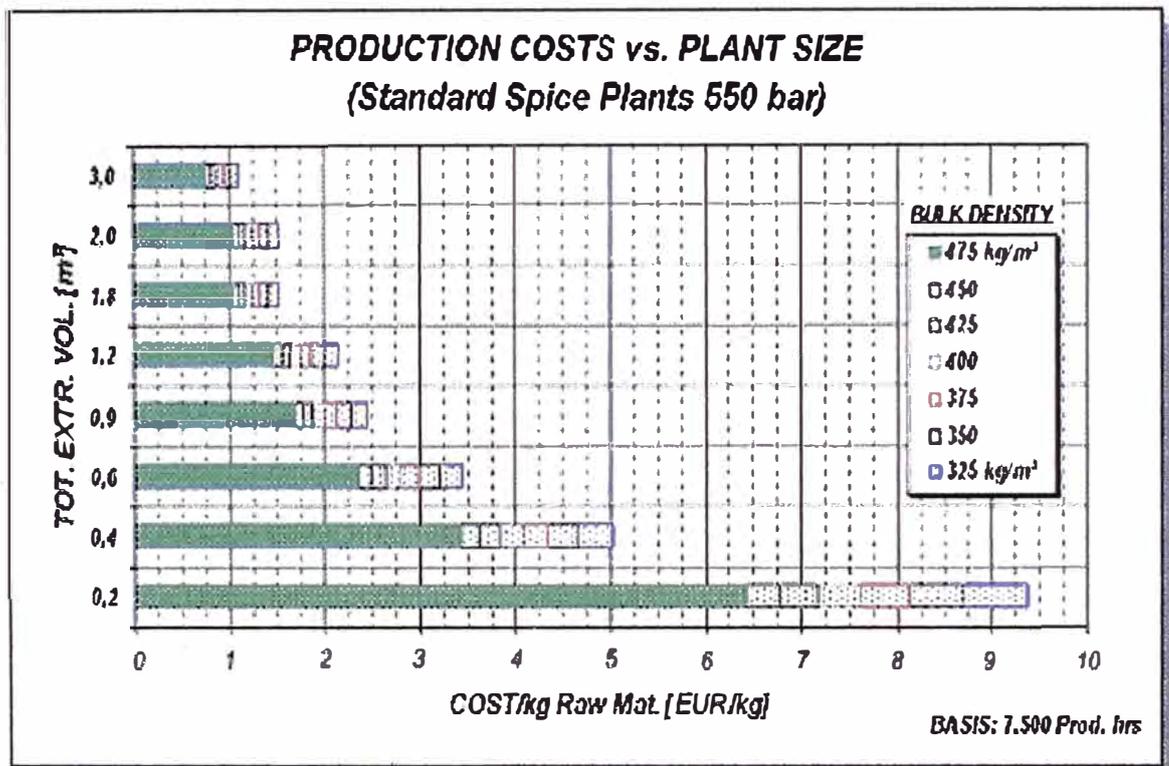


Figura N° 27. Costos vs volumen de producción.

2.8.3 INVERSIONES EN PLANTAS PARA LA OBTENCIÓN DE COLORANTES, AROMAS Y SABORES NATURALES.

En la Referencia bibliográfica N° 21 se indican los costos relacionados en Plantas de ESC para la industria alimentaria, en este caso para el tratamiento de plantas de la que se requiera extraer algún producto valioso, como los indicados, y a los que en general se les llama especias (spice).

Dichas plantas están siendo ofrecidas a países subdesarrollados como India, Sri Lanka, Indonesia, Malasia, Pakistán, Bangladesh y Nepal, algunos de los cuales poseen menor desarrollo que el Perú, pero que representan potencialmente mercados muy grandes.

Algunos datos económicos son los siguientes:

- Los costos totales de cada proyecto representan de US\$ 2.25 a 3.2 millones.
- Los costos de equipos (FOB) varían de US\$ 1.6 a 2.2 millones.
- Los costos operativos por año son de US\$ 4 a 6 millones.
- El know - how está incluido en los costos de los equipos.
- El periodo del retorno de la inversión es de 2.5 a 3.5 años.

- El tamaño de planta es para procesar unas 1 400 toneladas por año (TPA). La capacidad depende del tipo de condimento, debido a que la densidad y los tiempos batch son diferentes en cada caso.

Debe realizarse un cuidadoso análisis de factibilidad para la extracción de varios tipos de plantas, tal como los casos del clavo de olor, comino, jengibre, cúrcuma, etc. El aprovechamiento de multiproductos es importante debido a la variación anual en la disponibilidad de la materia prima, tanto como en la demanda del producto terminado, es decir, del condimento.

Un resumen del análisis económico es el siguiente:

Capacidad del extractor en litros.	900	1 500
Capacidad de Planta (TPA de materia prima).	840	1 410
Costo de Planta de ESC en millones de US\$).	1.41	1.91
Inversión total (US\$).	2.38	3.15
Tasa de retorno de la inversión (%).	27	38

Tabla N° 12. Datos económicos de una Planta para condimentos.

2.8.4 INVERSIONES EN PLANTAS DE DESCAFEINIZACIÓN DEL CAFÉ:

La Compañía Liquid Carbonic ha diseñado un proceso supercrítico para una planta de capacidad comercial para la descafeinización de granos de café verde con CO₂. Los costos actuales del proyecto estimados para dos capacidades de planta son los siguientes:

- Para una planta de 32 toneladas métricas por día, el costo de construcción es de USD 22 millones. El costo de operación que incluye ganancias, impuestos y otros costos de capital, se ha estimado en USD 0.38 por libra (USD 0.831 por kg).

- Para una planta más grande, de 64 toneladas métricas por día, el costo de construcción aumenta a USD 34.5 millones, y los costos de operación del caso anterior disminuyen a USD 0.31 por libra (0.68 por kg).

2.8.5 EVALUACIÓN ECONÓMICA EN LA OBTENCIÓN DE ACEITE DE MANÍ.

En el estado actual de los estudios de extracción supercrítica es muy importante una evaluación económica muy cuidadosa de cada una de las posibles aplicaciones de esta tecnología, en este sentido, es necesario estar al tanto de dichas evaluaciones, que deben provenir de la mayor cantidad de fuentes posibles, para orientarnos en las posibilidades correctas de inversión económica.

Un estudio de evaluación económica actual de la extracción supercrítica en la obtención de aceite de maní mediante ESC considera varios aspectos, en el que se tiene varios factores. La figura adjunta muestra los costos de energía requeridos a diferentes condiciones de presión y temperatura:

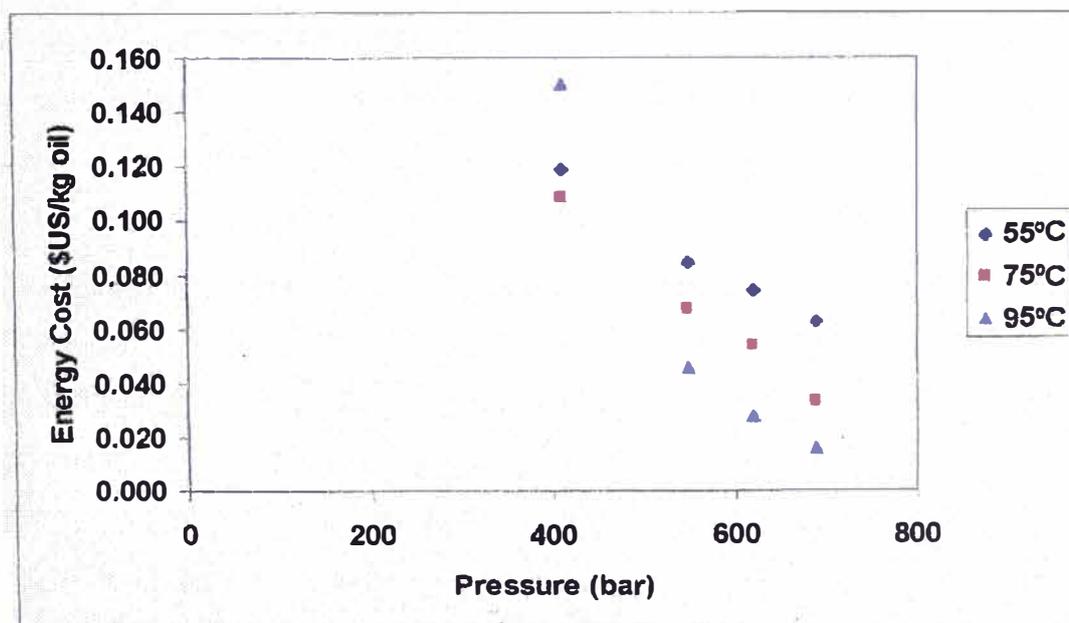


Figura N° 28. Costos de energía requeridos a diferentes condiciones de presión y temperatura de extracción.

Asimismo, los costos de insumos considerados son los siguientes:

- CO₂: \$ 0.5 /lb.
- Maní crudo: \$ 450 /ton métrica.
- Maní procesado: \$ 123 /ton métrica.
- Aceite de maní: \$ 816 /ton métrica.

Otras condiciones del estudio son:

- Eficiencia de extracción del 48.5%.
- Reciclo de CO₂ del 100%.
- Condiciones de extracción variables, para la presión de 410 a 690 bar y para la temperatura de 55 a 95 °C.
- Presión de separación de 270 bar.

La evaluación económica se mide en función de los beneficios obtenidos a diferentes condiciones de presión y temperatura, y se tiene como resultado para el estudio en mención el siguiente cuadro:

Presión bar	Temperatura °C	Beneficio USD/kg aceite
410	55	-0.100
	75	-0.090
	95	-0.132
550	55	-0.066
	75	-0.048
	95	-0.027
620	55	-0.055
	75	-0.035
	95	-0.008
690	55	-0.044
	75	-0.014
	95	0.003

Tabla N° 13. Beneficio a diferentes condiciones de extracción.

De la tabla anterior se tiene que las únicas condiciones en las que hay beneficio económico es a 690 bar y 95 °C; sin embargo, esto implica altos costos de energía muy difíciles de mantener en el tiempo. Es evidente que se requiere de un aceite muy valioso para que la extracción supercrítica sea atractiva económicamente, lo que se aplica a todos los tipos de extracto que se pueden obtener con esta tecnología, de allí los intensos estudios en su aplicación en la farmacología.

III) DESARROLLO DEL TEMA

3.1 RECOPIACIÓN Y ANÁLISIS DEL FUNCIONAMIENTO EN LA ESC.

3.1.1 DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO.

El proceso responde al siguiente diagrama de bloques:

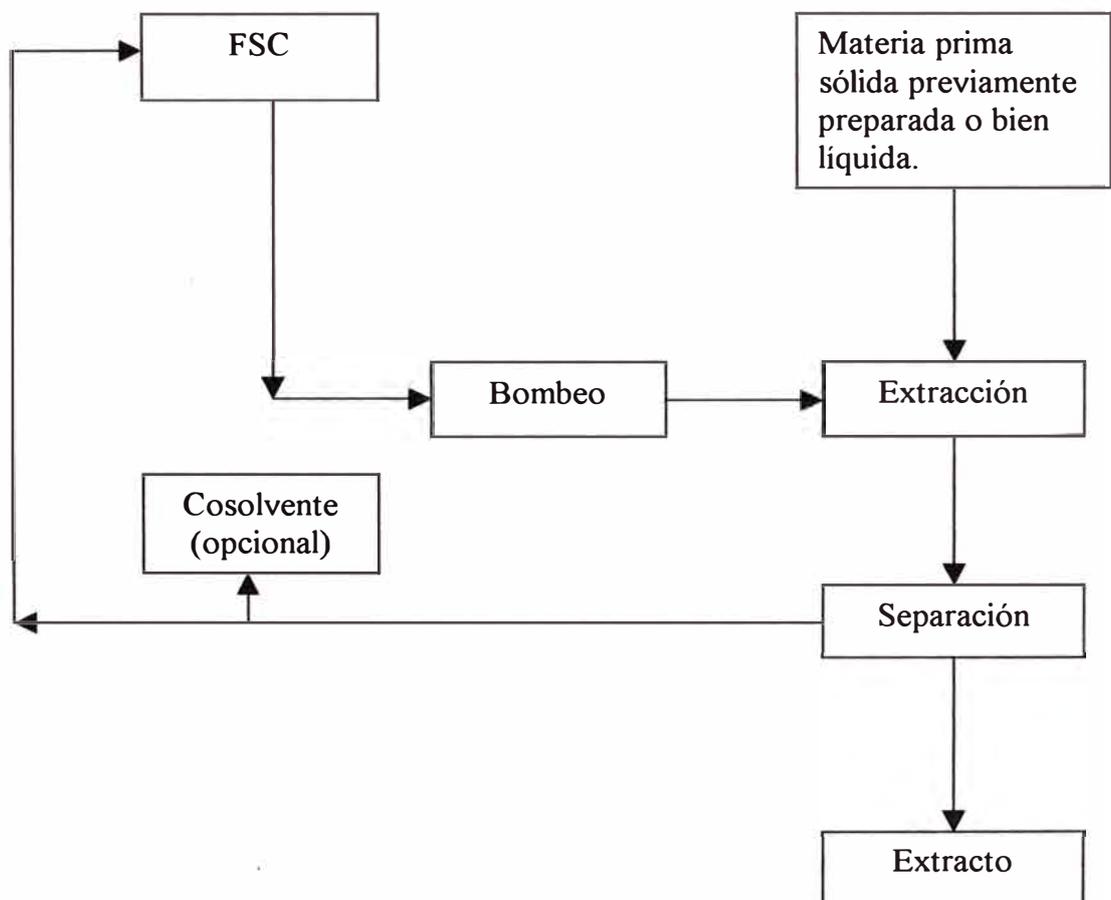


Figura N° 29.

El proceso se inicia, de acuerdo con el diagrama de bloques con el bombeo del CO₂ (FSC) líquido al extractor, si se usa un cosolvente se mezcla previamente con el CO₂ antes de ser bombeado. La bomba es enfriada en un rango de -10 a -5 °C para asegurarse que el CO₂ se encuentre en estado líquido, siendo la presión mínima de 60 bar, la presión máxima depende del tipo de proceso, por ejemplo, para una extracción de un componente activo de una planta se puede llegar a trabajar con una presión de 750 bar (en planta piloto).

Pero si se trata de procesar un material inorgánico como un mineral como la sílice o un metal moldeado por inyección al que se quiere eliminar el plastificante, se puede trabajar a mayores presiones y temperaturas.

El tipo de bomba debe ser de desplazamiento positivo con un recipiente a la salida, que colecta el CO₂ a presión, para amortiguar las oscilaciones del caudal ocasionadas por la pulsación del pistón de la bomba; por ésta razón existe bombas de doble pistón para amortiguar las oscilaciones de caudal propias de una bomba de desplazamiento positivo (Thar Technologies). La bomba generalmente es accionada mediante aire a presión para alcanzar rápidamente las altas presiones que se requieren para trabajar con un fluido supercrítico; sin embargo, hay compañías que han desarrollado motores para trabajar con este tipo de bombas para fluidos supercríticos.

Una vez alcanzada la presión de extracción se calienta el CO₂ o la mezcla CO₂/cosolvente con un intercambiador de calor para alcanzar las condiciones supercríticas, que para el dióxido de carbono es mínimo 31.1 °C. Para extracción de componentes activos de una hierba la temperatura máxima está entre los 60 °C y 100 °C, pero para procesos con metales o polimerización se puede superar dicha temperatura. La temperatura crítica o supercrítica necesaria se puede alcanzar también en el extractor mediante un enchaquetamiento con vapor o calentamiento con resistencia eléctrica. Obviamente los valores operativos de presión y temperatura dependerán de los valores críticos del FSC con que se trabaje y del tipo de materia prima.

El extractor puede ser de dos tipos, de lecho fijo para sólidos o de columna empacada para líquidos. Cuando se trata de sólidos el proceso es semicontinuo, es decir el CO₂ supercrítico (SC) fluye continuamente pero de manera alternativa en dos o más extractores que se van cargando y descargando, obviamente si existe un solo extractor el proceso será discontinuo. En el caso de la columna empacada el método más común es de flujo en contracorriente con la alimentación cayendo en la parte superior y el CO₂ SC ingresando en la parte inferior, debido a que generalmente la alimentación es más densa que el CO₂ SC; el relleno debe ser de acero inoxidable.

La mezcla CO₂ - extracto pasa a través de una válvula de reducción para disminuir la presión y, de ser necesario, la válvula debe estar enchaquetada para calentarla o bien debe haber un intercambiador de calor, ya que por el efecto Joule, similar en un refrigerador, la mezcla puede disminuir su temperatura hasta un valor tal que el CO₂ se solidifique.

Luego la mezcla CO₂ - extracto es enviada a uno o varios separadores, cada uno con su respectiva válvula de reducción, donde por diferencia de presión se va separando el CO₂ del extracto, el CO₂ se va evaporando y el extracto precipita y se va extrayendo. La presencia de varios separadores, generalmente tres, se justifica cuando se pueden obtener calidades diferentes de extracto, ya que el método de la ESC es muy selectivo en cuanto a la solubilidad en el CO₂ de los componentes activos naturales y las condiciones de presión y temperatura.

Cualquier exceso de CO₂ en el extracto recuperado se elimina por un flasheo a condiciones atmosféricas. En el caso de los cosolventes, los que son gaseosos se eliminan con el CO₂, los alcoholes se pueden eliminar a su vez con un proceso de ESC, los hidrocarburos líquidos ligeros, surfactantes o similares se emplean en procesos no alimentarios o farmacéuticos.

El CO₂ proveniente de los extractores se va recuperando en una línea y se puede reciclar al tanque de alimentación de CO₂, previo enfriamiento y compresión, de acuerdo a la economía del proceso. Como la recuperación o reciclaje implica un costo, y siendo relativamente barato, a nivel de planta piloto el CO₂ se elimina al medio ambiente, sin causar contaminación como ocurre con los solventes tradicionales.

Actualmente son pocas las plantas que producen a nivel industrial utilizando la tecnología de la ESC y, además, están situadas en los EE.UU., Europa y Japón. La mayor parte de los equipos en ESC están en un nivel de planta piloto, siendo los estudios muy intensos en los países mencionados. Por ésta razón se hará un análisis del funcionamiento de este tipo de equipamiento.

3.1.2 FLUJOGRAMA GENERAL DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN SUPERCRTICA (ESC).

En la página siguiente tenemos una disposición general de los principales equipos que intervienen en la ESC para graficar lo expuesto en el acápite anterior, y servir de guía al acápite de especificaciones de una planta piloto.

En la página subsiguiente se da una breve explicación del significado de la simbología utilizada en el flowsheet.

Obviamente, existen muchas variantes en las disposiciones de equipos en la ESC, como por ejemplo que, en los equipos pilotos los intercambiadores de calor están incorporados a la bomba, extractor o separador como chaquetas; la línea de cosolvente es opcional, o que no necesariamente el FSC se recicla sino que se elimina al ambiente.

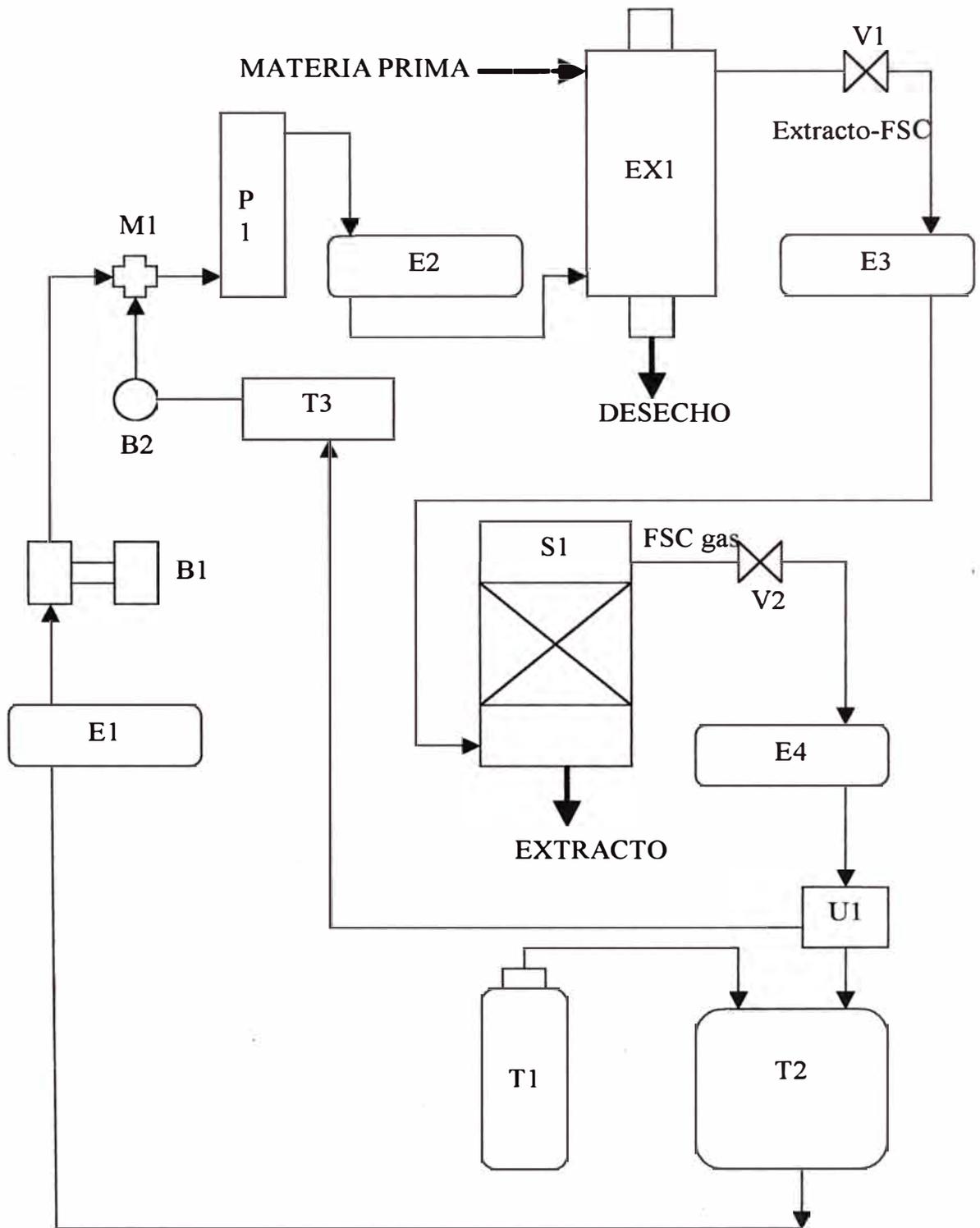


Figura N°30. FLUJOGRAMA DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA (ESC).

Del gráfico anterior tenemos que:

T1	Tanque de reposición de pérdidas del FSC.
T2	Recipiente colector de FSC.
T3	Recipiente colector de cosolvente.
B1	Bomba de dosificación del FSC.
B2	Bomba de dosificación del cosolvente.
M1	Valco cross o mezclador.
E1	Intercambiador de calor para enfriar el FSC.
P1	Pulmón para amortiguar las oscilaciones del flujo debido a las pulsaciones de las bombas. No necesario si la bomba es de doble cabezal.
E2	Intercambiador de calor para calentar el FSC a la temperatura de operación en el extractor.
EX1	Extractor, que de ser líquida la materia prima requiere una bomba adicional no considerada.
V1	Válvula de alivio.
E3	Intercambiador de calor para calentar la mezcla extracto - FSC.
S1	Separador de la mezcla extracto - FSC.
V2	Válvula de alivio.
E4	Intercambiador de calor para condensar el FSC.
U1	Unidad de separación del FSC y el cosolvente.

Muchas veces no se requiere calentar el FSC a la salida de la bomba, si EX1 trabaja a temperatura ambiente, por lo que E2 en ese caso puede obviarse. Sin embargo, en muchos casos se trabaja la extracción a temperaturas superiores a la ambiental. Además, puede haber más de un separador (S1) como se verá en el siguiente acápite, esto es de acuerdo al tipo de proceso que justifique más de una calidad de extracto, sobre todo en procesos de materias primas naturales.

Se han mostrado solamente dos válvulas que sirven para disminuir la presión de operación de los equipos siguientes, lo que es muy importante para la separación de la mezcla Extracto - FSC (fluido supercrítico); sin embargo, existen muchas otras válvulas que son para el control de flujo y discos de ruptura para la seguridad del sistema, así como indicadores de presión y temperatura.

La unidad de separación U1 es opcional pues no sería necesaria si no se emplea cosolvente o incluso si la mezcla FSC y cosolvente no se reciclara y se eliminara al medio ambiente, lo que no produce gran impacto ambiental por el lado de FSC.

Lo importante del flujograma es darnos una idea general de la secuencia de las operaciones unitarias involucradas en la ESC.

3.1.3 ESPECIFICACIONES DE UNA PLANTA PILOTO.

Son numerosas las compañías que en EE.UU., Europa y Japón están desarrollando la tecnología de la ESC, incluso en el ámbito de producción en grandes escalas. En el ámbito de planta piloto los aspectos críticos son los siguientes:

A) SISTEMA DE IMPULSIÓN DEL FSC:

El sistema de impulsión utiliza dos bombas alternativas de caudal regulable y reproducible, de amplio rango de presiones de operación y con visualización continua del caudal de fluido a través de la pantalla de un computador. Comprende:

Una bomba de desplazamiento positivo, con cabezal refrigerado, para la dosificación del CO₂ líquido; regulación automática, mediante un controlador de frecuencia, del caudal suministrado; incorpora dispositivos de seguridad como válvulas de retención o check incorporadas a la entrada y salida de la bomba para impedir un eventual retorno de flujo de CO₂, discos de ruptura calibrados a la presión de operación, transmisión a panel de control del valor de la presión. Condiciones máximas de operación tipo planta piloto 350 bar, 3.5 l / h de FSC, motor de 110 V y 60 Hz.

Una bomba alternativa de desplazamiento positivo para la dosificación del cosolvente a la corriente de CO₂ líquido; con regulación automática del caudal suministrado; incorpora un depósito de 1 litro para el suministro dosificado del cosolvente. Condiciones máximas de operación 70 bar, 0.2 l / h de cosolvente, 110 V y 60 Hz.

B) SISTEMA DE EXTRACCIÓN:

Existen dos sistemas de acuerdo con la naturaleza de la materia prima:

- **POR COLUMNA DE FRACCIONAMIENTO PARA LÍQUIDOS:**

En este caso el sistema permite la introducción de la alimentación líquida a la columna de fraccionamiento mediante una bomba de caudal regulable y reproducible, de amplio rango de presiones de trabajo y con visualización continua del caudal de fluido a través de la pantalla del computador. Esta alimentación puede ser introducida en la parte superior o por entre sus diferentes secciones. La bomba es de desplazamiento positivo, con cabezal de membrana, con regulación automática, mediante variador de frecuencia, del caudal suministrado; con dispositivos de seguridad, tales como válvulas de retención, discos de ruptura, transmisión a panel de control del valor de la presión.

Las condiciones máximas de operación típica en planta piloto son de 350 bar, 2.5 l/h, 110 V, 60 Hz.

La columna de relleno funciona en contracorriente para efectuar operaciones en continuo de fraccionamiento de muestras líquidas. Está constituida por:

- La columna propiamente dicha: con dimensiones tipo de diámetro interno 17.5 mm, diámetro externo 25.4 mm, altura 2.4 m de longitud dividido en tres secciones de 64 cm de longitud, con calefacción para cada una de las tres secciones, lo que permite la creación de un gradiente térmico en tres etapas; con relleno de acero inoxidable. Condiciones típicas de trabajo: 350 bar, 100 °C.
- Un sistema automático de recolección de refinado procedente de la columna de fraccionamiento mediante descarga automática por medida de nivel.
- Un sistema automático de prevención de inundación de la columna mediante medida de nivel.
- Un sistema para el control automático de la presión en la columna mediante una válvula micrométrica de regulación calentada a 130 °C; condiciones típicas de operación: presión a la entrada de la válvula 350 - 200 bar, presión de salida de la válvula 100 - 200 barg, el caudal varía de 1 a 3.5 l/h.

- **PARA SÓLIDOS:**

En este caso el sistema permite el proceso extractivo de muestras sólidas en discontinuo. La introducción de la muestra debe ser rápida y cómoda, con equipo de cierre hermético fácil y sin ayuda de herramientas especiales, siendo este, sin embargo, un paso crítico cuando se trata de una planta industrial, donde los costos de carga y descarga pueden representar una parte muy importante del costo operativo. Incorpora varios dispositivos de seguridad, tal como discos de ruptura y medida de la presión controlada por computador. Su equipo principal es:

Un sistema extractor tipo tubular para muestras sólidas; las capacidades tipo van de los 100 ml a los 4 litros, construido en acero inoxidable 316L, dotado de cierre específico, sistema de calefacción con control automático de la temperatura, con condiciones típicas de trabajo de 350 bar y 100 °C.

Se instala solo o como alternativa de la columna de fraccionamiento en una misma planta, mediante accionamiento manual. Mantiene en común el resto de elementos adicionales indicados para la columna de fraccionamiento.

C) SISTEMA DE SEPARACIÓN:

Esta constituido por un sistema de despresurización en tres etapas para la separación del CO₂ supercrítico - extracto y el fraccionamiento del extracto, mediante cambios en la presión y / o temperatura.

Está compuesto por:

- Una unidad de separación con capacidad que varía de 100 ml a 4 l, construido en acero inoxidable 316L, control automático de temperatura, válvula de decantación para toma de muestras del extracto; condición típica máxima de trabajo de 200 bar y 100 °C.
- Un sistema para el control automático de la presión de separación mediante válvula de microrregulación de control y calentada; condiciones típicas de operación: 200 - 100 bar a la entrada, 150 - 60 bar a la salida; flujo volumétrico de 1 a 3.5 l / s.
- Una unidad de separación con capacidad que va de 100 ml a 4 l, construida en acero inoxidable 316L; con control automático de temperatura, válvula de decantación para toma de muestras del extracto, condiciones típicas máximas de trabajo de 100 bar y 100 °C.
- Un sistema para el control automático de la presión de separación mediante válvula de microrregulación de control y calentada, con condiciones típicas de operación: presión de entrada de 150 a 60 bar, presión de salida atmosférica, con un flujo volumétrico de 1 a 3.5 l / h.
- Una unidad de separación a presión atmosférica de capacidad variable de 100 ml a 1 l, construida en vidrio, con sistema de refrigeración a 0 °C para la captura criogénica de extractos mediante circulación por serpentín.

Como componentes adicionales tenemos a los siguientes equipos:

- Una unidad de medida de flujo másico de CO₂ a la salida de la planta piloto, de acero inoxidable y con juntas de teflón, con un rango de medida de 0 a 50 kg / h.
- Intercambiadores de calor con control automático de la temperatura, para la calefacción de las corrientes de proceso antes de la entrada al extractor. Para la extracción de productos naturales una temperatura máxima típica es de 100 °C.
- Un sistema de refrigeración mediante camisa de enfriamiento con fluido frío, con temperatura hasta -10 °C en la entrada y en el cabezal de la bomba de alta presión y de 0 °C en el tercer separador.
- Cartucho filtro con carbón activado para la purificación del suministro de CO₂ líquido a la bomba de alta presión, construido en acero inoxidable 316L y juntas de teflón.
- Válvulas de seguridad que evitan el retorno del flujo (check), discos de ruptura, manómetros y filtros.
- La calefacción de los equipos se realiza mediante fluido térmico.

El Cuadro de Control permite el control y monitorización independiente de todas las variables de proceso. Todos los componentes del sistema de control deben estar comunicados con un computador. Sus características son:

- Control automático de la temperatura de todos los sistemas de calefacción de la planta.
- Control automático del caudal suministrado por las bombas - control de las revoluciones - mediante controladores de frecuencia.
- Control automático de las presiones en las diferentes zonas de la planta, basado en lazos de control retroalimentados mediante válvulas de microrregulación posicionadas.
- Automatización de los modos de operación de la planta y de las distintas acciones de seguridad fijadas (alarmas).
- Comunicación de todos los dispositivos del cuadro de control con el ordenador para su automatización y supervisión.

Actualmente es muy común el software Windows específico para control de procesos, desarrollado a medida en C++, orientado a objetos, multitarea, 32 bits, basado en control digital entre el cuadro de control distribuido y el computador, que incluye tablas sinópticas de la planta y del proceso, visualización gráfica instantánea, control de los parámetros de proceso, adquisición de datos y generación de informes de actividad; acceso en tiempo real a todos los parámetros de los controladores de proceso: puntos de consigna, valores PID, salida de control y hasta otros 18 parámetros de control. Así como puede integrarse un número muy grande de pantallas gráficas trabajando en tiempo real.

3.2 VENTAJAS COMPARATIVAS DE LA ESC.

3.2.1 VENTAJAS DE LA EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA (ESC) CON RESPECTO A LOS PROCESOS CONVENCIONALES DE EXTRACCIÓN.

Nº	EXTRACCIÓN LÍQUIDA	ESC
1	La presencia del solvente es inevitable. El nivel residual en partes por millón (ppm) del solvente depende del tipo de solvente utilizado.	Producto totalmente libre de solventes y por lo tanto muy puro.

Tabla Nº 14. Comparación de ventajas entre la extracción líquida convencional y la ESC.

N°	EXTRACCIÓN LÍQUIDA	ESC
2	El contenido de metales pesados es también inevitable y depende del solvente, del método de reciclado del solvente, de la calidad de la materia prima, y del material de construcción de la maquinaria.	Totalmente libre de metales pesados debido a que no son extractables aún si están presentes en la materia prima. Ningún metal pesado está presente en el CO ₂ y el equipo.
3	El contenido de sales inorgánicas tampoco puede ser evitado, debido al mismo concepto anterior.	Totalmente libre de sales inorgánicas utilizando la misma explicación dada anteriormente.
4	Las sustancias polares pueden disolverse junto con las sustancias lipofílicas de la materia prima debido a la pobre selectividad del solvente. Durante la operación de remoción del solvente, estas sustancias polares forman polímeros, los cuales dan un color oscuro al extracto y empobrece sus características de flujo. Todo esto hace que el extracto luzca diferente a los componentes básicos de la materia prima y se parezca más bien a un extracto pseudo natural.	No hay ninguna posibilidad de que suceda lo mencionado en la columna anterior, desde que la selectividad del CO ₂ es muy alta y no da lugar a que las sustancias polares formen polímeros. Además, la temperatura de operación es de sólo 40 - 50 °C.
5	Tanto los colorantes o pigmentos polares como no polares son extraídos.	Sólo los colorantes o pigmentos no polares pueden ser extraídos.
6	La remoción del solvente del refinado requiere de unidades extra de operación y por lo tanto aumentan los costos y la recuperación de material valioso es menor.	Ninguna unidad extra operativa es necesaria y el rendimiento de material valioso es muy alto.

Tabla N°14. (Continuación).

Además de lo anotado la ESC tiene como ventajas:

- Extractos de mayor frescura y aroma natural.
- La temperatura moderada evita la degradación térmica del extracto.
- Mayor tiempo de vida de los extractos por estar libres de contaminantes biológicos.
- Proceso amigable con el medio ambiente.
- Flexibilidad en la preparación del solvente.
- Flexibilidad de las variables de proceso.
- Equipos automatizados.

Sin embargo, es necesario anotar las limitaciones de la ESC:

1. Al igual que los procesos de extracción convencional, es necesario disponer de datos de equilibrio para conocer como se distribuye el componente de interés en las distintas fases y determinar la composición del producto extraído para cualquier composición de la mezcla inicial. Este es el mayor problema de la ESC, ya que apenas se disponen de datos experimentales de equilibrio de fases, con los que trazar la curva binodal y las correspondientes rectas de reparto para realizar los cálculos imprescindibles.
2. Altos costos de los equipos y su relación inversa con el volumen de extracto obtenido por corrida.
3. Desconocimiento del know-how necesario para la investigación y desarrollo de esta tecnología en los países subdesarrollados.
4. A pesar de su pureza, los extractos obtenidos pueden poseer características diferentes a las conseguidas a través de otros procesos de extracción. Esto influye en la predilección del mercado por un determinado producto en vez del obtenido por la nueva tecnología.
5. Los equipos son móviles, pero necesitan de una infraestructura segura, limpia y apropiada para las condiciones de operación. Los ambientes húmedos, muy fríos o congestionados no son recomendables. Por ello, instalaciones pre diseñadas que cumplan con las normas internacionales de seguridad e higiene son necesarias.
6. Los diferentes modelos termodinámicos desarrollados hasta el momento no son adecuados para predecir el comportamiento de las fases con FSC, ya que cerca del punto crítico el comportamiento de los sistemas puede ser muy complejo, tanto más cuanto más diferentes sean los componentes en su tamaño molecular, estructura, polaridad, etc. Por lo que se hace difícil realizar una predicción del comportamiento de los sistemas con los modelos existentes y sobre la base de los pocos datos disponibles.
7. Cierta reserva de la industria a la hora de desarrollar nuevos procesos con FSC, que va desde el riesgo que supone la implantación de una nueva tecnología hasta los considerables costes de investigación requeridos para trabajar a alta presión.

3.2.2 VENTAJAS TÉCNICAS DE LOS FSC COMO MEDIOS DE REACCIÓN.

- Manejo de las reacciones por la densidad del FSC, para la velocidad, rendimiento y selección.
- Manejo de las reacciones mediante el cosolvente, para la velocidad, rendimiento y selección.
- Transformación de reacciones heterogéneas en homogéneas.
- Mejoramiento de la transferencia de materia para reacciones heterogéneas.
- Aumento de vida del catalizador para las reacciones necesariamente heterogéneas mediante la mitigación del ataque por oligómeros, así como otros subproductos en los poros del catalizador.
- Separación simultánea con la reacción.
- Reemplazo de solventes agresivos al medio ambiente por gases compresibles poco o nada tóxicos.
- Eliminación del paso de secado para separar el solvente del producto.
- El FSC puede actuar como agente, reactante o copolímero, además de solvente.
- Las altas presiones favorecen muchas reacciones y polimerizaciones debido a la disminución del volumen durante la reacción.
- Las velocidades de polimerización pueden ser controladas para producir polímeros de determinadas propiedades debido a que las velocidades de propagación y término pueden ser moduladas.
- El límite de precipitación para un peso específico de polímero puede ser elegido ajustando el poder de disolución por ajuste de la densidad del FSC.
- Control de la selectividad de isómeros y enantiómeros mediante el ajuste de la presión. Por ejemplo cis- sobre trans- de un ácido graso en la hidrogenación de aceites vegetales.
- La constante dieléctrica del medio de reacción puede ser elegida para el control de las reacciones iónicas y de polimerización.
- La recuperación de monómeros sin reaccionar, reagentes y cosolventes puede ser fácilmente facilitado por métodos de fraccionamiento supercrítico en multietapas en separadores centrífugos.
- Composiciones microestructurales y mezclas de polímeros pueden ser preparadas debido a que un polímero puede ser hinchado para permitir la infusión o impregnación mediante el FSC de otro monómero y permitir su polimerización in situ.

IV) CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 La ESC es una tecnología que puede ser operada en el ámbito de planta piloto por personal no especializado, la prueba de ello es que en el sitio web www.deckernet.com/debweb/laurie/super4.html, una estudiante de secundaria nos narra su experiencia en el control de niveles de pesticidas en el suelo utilizando un equipo de ESC. Sin embargo, se requiere de un ingeniero especialista para el control del equipo. Por lo tanto, no puede decirse que no puede crear puestos directos de trabajo no especializado.

4.2 La ESC no debe verse como parte exclusiva de las Industrias Alimentarias, en la cual su interés se centra en la obtención de aromas, sabores o refinamiento de alimentos. Precisamente por ser una tecnología costosa se debe considerar que su campo de aplicación es muy vasto:

- La Industria Farmacéutica puede obtener una diversidad de principios activos no solo de la flora sino también de la fauna, y en el tamaño y forma de partícula que requiera.
- La Industria Textil tiene una amplia posibilidad de métodos de tintura con ahorro de enormes cantidades de agua o métodos de pretratamiento y acabado de las fibras textiles.
- La Ingeniería Ambiental tiene el control y recuperación de contaminantes en el suelo y agua.
- La Industria Química tiene la posibilidad de reconvertir los polímeros en sus monómeros, obtener polímeros de la pureza y composición que se requiera; además, los fluidos supercríticos pueden ser utilizados como medio de reacción que facilite mayores rendimientos de productos aprovechando las diferencias de solubilidad en los FSC.
- La Industria Metal Mecánica puede obtener materiales con mejores rendimientos al eliminar impurezas.
- La Industria Petrolera puede llevar a cabo ciertos procesos de refinado del asfalto y del petróleo.
- La Investigación tiene una nueva herramienta con la cromatografía supercrítica (SFC) para aislar y purificar trazas de compuestos en calidad y cantidad igual o superior a la de HPLC.
- La Industria Electrónica puede obtener materiales más puros.

- 4.3 Aunque en el Anexo N° 2 se consideran materiales con presiones críticas muy altas, en realidad, en las plantas en el ámbito industrial la presión operativa máxima se encuentra en los 350 bar (5000 psi), debido a los altos costos energéticos que demanda en la actualidad trabajar a presiones muy altas y a los altos costos operativos por el menor tiempo de vida de los materiales sujetos a continua fatiga por la alta presión. Esto, junto con las limitaciones en el poder de solubilidad del CO₂ y la corrosividad del agua supercríticos, son en realidad las limitaciones más importantes de la ESC, y no tanto sus altos costos, en el mundo desarrollado al menos.
- 4.4 Dentro de las características con que los fabricantes presentan a sus plantas piloto se encuentra la rapidez y facilidad con que el tanque para materia prima sólida puede ser cargado antes y descargado después de una corrida, pero en el ámbito de planta industrial la carga y descarga del tanque de materia prima sólida es muy costosa por los cierres especiales y el tiempo que toma abrir y cerrarlos, llegando a representar una parte muy importante de los costos operativos.
- 4.5 En la ESC con materia prima líquida se debe operar en estado estacionario al igual que toda extracción convencional, y para ello se requiere igualmente de curvas de equilibrio para conocer la concentración máxima en unas determinadas condiciones de presión y temperatura en las dos fases que atraviesan la columna; sin embargo, existe muy poca, y por lo tanto costosa, información sobre las curvas de equilibrio en ESC.
- 4.6 La mayoría de los técnicos dedicados al estudio de la ESC estarán de acuerdo en que esta tecnología no debe ser aplicada en procesos que son manejados adecuadamente por los métodos de extracción tradicionales (extracción por solventes, destilación, evaporación filmica u otros similares). Por lo tanto, se recomienda estudiar el empleo de esta tecnología principalmente en los siguientes casos:
- Donde las presiones por la seguridad ambiental requerirán un pronto cambio en los procesos actuales.
 - Donde las presiones normativas requerirán un rápido cambio en la calidad del producto.
 - Donde un aumento en la calidad del producto será próximamente requerido.

- Donde un producto mejorado puede crear una nueva posición en el mercado.
- Donde ninguno de estos ítem pueda ser alcanzado por los procesos industriales tradicionales.

4.7 Una evaluación caso por caso de la viabilidad económica debe ser realizada antes del desarrollo de cualquiera nueva aplicación. Los FSC son muchas veces excelentes solventes, con una amplia gama de alternativas en muchos problemas de aplicación, pero no son viables económicamente en todos los casos.

4.8 Cuando se comparan los métodos de procesos de extracción supercrítica para sustrato sólidos y líquidos, este último es el más ventajoso económicamente, dado los altos costos asociados con la operación discontinua o semicontinua de los sólidos. En cambio, el proceso con alimentación líquida se ve favorecido por los menores costos que implica una operación continua; en todo caso, una alimentación sólida debe volverse fluida. Así, para un mismo volumen de producción el costo de procesamiento por ESC con la tecnología de columna a contracorriente para alimentación líquida será significativamente menor comparado con la ESC de una alimentación sólida debido a:

1. El uso más eficiente en el transporte de los solventes reduce la cantidad de solvente y los costos asociados por unidad de masa de producto procesado, lo cual reduce considerablemente el capital de inversión y los costos operativos.
2. Una operación continua reduce significativamente el manipuleo de la materia prima, y reduce considerablemente los costos laborales asociados.
3. Ciclos más rápidos de procesamiento reducen la degradación del producto.
4. Costosas etapas de pretratamiento de secado son eliminadas.
5. Altas inversiones de capital en cerraduras rápidas y herméticas son eliminadas.
6. La eliminación de picos de presión y temperatura, lo que aumenta la vida útil de los recipientes a presión.

4.9 Los extractores del futuro tendrán la siguiente configuración:

Next's Extraction Technology

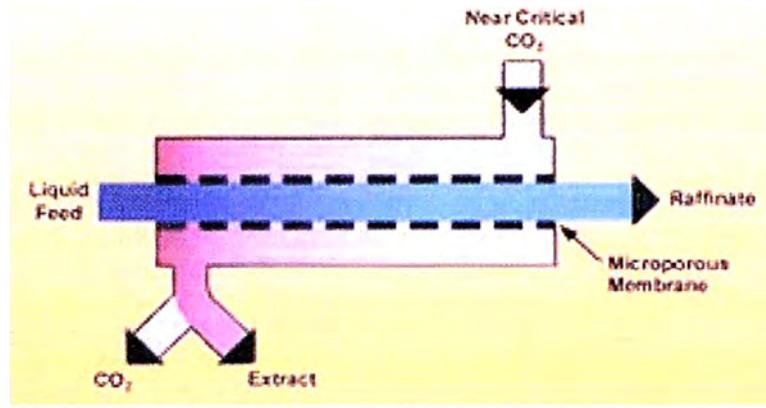


Figura N° 31. ESC con membrana microporosa.

Es decir, tendrán una membrana microporosa interna en el tubo de acero o “canastilla portátil”, que sirve para la carga y descarga de la materia prima (proceso discontinuo o semicontinuo), o en la columna de relleno (proceso continuo); membrana microporosa que, a semejanza de las membranas intercelulares, será altamente selectiva con las moléculas a extraer, poseerá una inmensa área de transferencia y permitirá que los procesos sean más rápidos, no siendo necesario que se empleen tan altas presiones con el consecuente ahorro de energía (costo operativo) y materiales muy caros (costos de inversión).

V) BIBLIOGRAFÍA

- 01.- Fernández, Diego y Fernández, Roberto. Fluidos Supercríticos. Revista de Divulgación y Tecnológica, 1997, vol. 8, N° 43.
- 02.- Estructura molecular en los estados supercríticos, www.cienciahoy.org/hoy43/fluid5.htm.
- 03.- Organismo para la protección del medio ambiente. La Extracción con solventes. EPA542-F-96-019. 1996.
- 04.- Fluidos Supercríticos, www.icmab.es/lfs/fluido.html.
- 05.- Fluidos Supercríticos, www.flexwareinc.com/gasprop.htm.
- 06.- Supercritical fluid using carbon dioxide, www.pioneerherbs.com/#SFCE.
- 07.- Supercritical Fluid Technology, www.Isp.CSIC.es/control/.
- 08.- Supercritical Fluid Technologies Inc., www.supercriticalfluids.com.
De éste website se han extraído a su vez los siguientes artículos:
 - TN-10 Particle Formation Using Supercritical Carbon Dioxide.
 - TN-11 Investigations in Supercritical Fluid Reaction Chemistry: Synthesis in Non-traditional Media.
 - TN-12 Chemical Reactions Utilizing Supercritical Fluids.
 - TN-14 Supercritical Fluid Technology for Separation from solid and Liquid Feed stocks.
 - TN-15 Current Status & Technical Challenges of Liquid Carbon Dioxide Dry Cleaning.
 - TN-16 Extraction of Binder from Powder Injected Metals Using Supercritical Fluids.
 - TN-17 Processing Pharmaceuticals with Supercritical Fluids.
 - TN-18 Supercritical Fluid Extraction of Nutraceutical Products.
 - TN-19 Oil of Catnip by Supercritical Fluid Extraction.

TN-20 Effect of Operating Conditions on Static/Dynamic Extraction of Peanut Oil Using Supercritical Carbon Dioxide.

TN-21 Solubilities of Substituted Phenols in Supercritical Fluid Carbon Dioxide.

TN-22 Application of Near Critical/Supercritical Solvent Cleaning Processes.

- 09.- What is supercritical fluid extraction?, www.deckernet.com.
- 10.- Ing. Manuel Cerpa Chávez. Extracción de productos naturales mediante fluidos supercríticos, www.geocities.com/CapeCanaveral/Launchpad/2296/Extraccion.html.
- 11.- Natex Prozesstechnologie GesmbH, www.natex.at/index.html.
- 12.- Kobe Limited Company, www.kobelco.co.jp/indexe.htm.
- 13.- Pacific Northwest National Laboratory, www.pnl.gov/supercriticalfluid/publicatios.stm.
- 14.- Phasex Corporation, www.phasex4sfc-com/.
- 15.- Thar Technologies Inc., www.TharTech.com.
- 16.- Thar Technologies Inc., www.thardesigns.com.
- 17.- Chemistry in Supercritical Water, www.ct.chemie.tu.darmsstadt.de/akvogel/scf/str_en.html.
- 18.- Decaffeination of Raw, Green Coffee Beans Using Supercritical CO₂. Documento PDF en Internet.
- 19.- Uhde High Pressure Technology, www.chemacinc.com/uhde.
- 20.- Supercritical Fluid Extraction (SCFE) Technology of Natural Products Extracts, www.apcct.org/database.
- 21.- Modeling the Water-R134a Partition Coefficients of Organics Solutes Using a Linear Solvation Energy Relationship. A. F. Lagalante & col. J. Phys. Chem. B 198, 102, 8889 - 8892.

VI) APÉNDICES

APÉNDICE N° 1.

PRODUCTOS NATURALES PERUANOS QUE PUEDEN SER INDUSTRIALIZADOS POR ESC.

Tabla extraída de Extracción de productos naturales por el Ing. Manuel Cerpa Chávez (Referencia bibliográfica N° 10).

Nombre común	Especie	Matriz	Compuestos activos	Estudios en ESC	(*) %
A.- Plantas Aromáticas					
Orégano	<i>Origanum vulgare</i>	Hojas, flores	Carvacol e isómeros	Sí	5
Anís	<i>Pimpinella anisum</i>	Frutos	Anetol	Sí	7
Panizara	<i>Satureja panicera</i>	Hojas	Timol e isómeros	No	1
Menta	<i>Mentha piperita</i>	Hojas	Mentol	Sí	2.5
Limón	<i>Citrus limonum</i>	Cáscara del fruto	Linalol, limoneno	Sí	0.9
Naranja	<i>Citrus aurantium</i>	Cáscara del fruto	Limoneno, citral	Sí	5
Tilo	<i>Tilia cordata</i>	Hojas	Farsenol	No	-
Payco	<i>Chenopodium ambrosioides</i>	Hojas	Ascaridol	No	-
Comino	<i>Cominum cyminum</i>	Semillas	Aldehído cumínico	Sí	14
B.- Plantas Oleaginosas					
Olivo	<i>Olea europea</i>	Semillas	-	Sí	-
Uva	<i>Vitis vinifera</i>	Semillas	-	Sí	7
Girasol	<i>Helianthus annuus</i>	Semillas	-	Sí	36
C.- Plantas Medicinales					
Eucalipto	<i>Eucalyptus globulus</i>	Hojas	1,8 - cineol	Sí	2.5
Muña	<i>Mynthostachys setosa</i>	Hojas	Pulegona, Carvona	No	-
Cedrón	<i>Lippia citriadora</i>	Hojas	-	No	-
Matico	<i>Piper angustifolium</i>	Hojas	-	No	-
Boldo	<i>Peamus boldus</i>	Hojas	Boldina	No	-
Ruda	<i>Ruta graveolens</i>	Hojas	Rutamina	No	-

(*) Rendimiento.

Tabla N° 15. Plantas nacionales y sus características para la ESC.

APENDICE N° 2.

TABLA DE LAS PROPIEDADES CRÍTICAS DE MATERIAS PRIMAS ELABORADA POR LA COMPAÑÍA NATEX PROZESSTECHNOLOGIE GESMBH.

La siguiente tabla está en constante actualización por la Compañía citada en su planta piloto en Ternitz - Austria (Referencia bibliográfica N° 11).

Materia Prima	Extracto	Presión (bar)	Temp. (°C)	(*) %
A.- Insecticidas naturales				
Flor del piretro	extracto total del insecticida	60 - 300	20 - 60	2 - 5
B. -Estimulantes				
Vino	Aroma	80 - 120	15 - 40	10 - 12
Cerveza	Aroma	80 - 120	15 - 40	10 - 12
Cáscara de coca	Teobromina	250 - 300	60 - 90	1.5
Cocoa en polvo	Mantequilla y grasas ligeras	350 - 500	40 - 100	10 - 40
Café	Café descafeinado	220 - 320	60 - 90	0.8 - 2.5
Tallos de té	Té descafeinado	250 - 300	45 - 75	2.8 - 3.8
Hojas de té	Aroma	100 - 300	50 - 60	1.5
Hojas de tabaco	Extracción total de aroma	100 - 300	20 - 80	2
Extracto de tabaco	Aroma	100 - 300	20 - 80	1.8 - 2.4
C.- Aceites vegetales				
Almendra	Extracto total de aceite	240 - 700	40 - 60	18 - 33
Aceite de palma destilada	Tocoferol	220 - 270	40 - 80	-
Semilla de cardo	Aceite	250 - 300	40	32
Semilla de grosella	Aceite, ácido γ -linolenico	250 - 300	20 - 40	26
Semilla de sésamo	Aceite, sabor	250 - 450	20 - 80	43
Semilla de girasol	Aceite	250 - 300	20 - 80	36
Semilla de calabaza	Aceite	250 - 300	40	14
Semilla de violeta	Aceite	250 - 300	20 - 80	12 - 40
D.- Grasas Animales				
De animal (después de prensado)	Grasa animal	250 - 300	40	9 - 12
Médula de animal, estéril	Grasa animal	250 - 300	40	35 - 40
Yema de huevo	Triglicéridos, colesterol	300 - 500	20 - 60	30 - 45

Tabla N° 16. Plantas mundiales y sus características para la ESC.

E.- Hiervas Medicinales				
Árnica	Extracto total	100 - 300	20 - 60	5 - 6
Camomila	Aceites volátiles	250 - 750	20 - 40	3 - 6
Eucalipto	Aceite volátil, extracto total	150 - 250	20 - 40	1.8 - 3
Flores de bálsamo dorado	Extracto total	150 - 250	20 - 40	1.5
Semilla de heno	Extracto total	200	20 - 40	1.2
Hojas de yaro	Extracto total	150 - 250	20 - 40	1.6
Hojas de pimienta	Aceite volátil, extracto total	150 - 250	20 - 40	2.5 - 3
Hojas de ribwort	Extracto total	150 - 250	20 - 40	2.2
Hojas de ajenjo	Extracto total	150 - 250	20 - 40	2.7 - 3.5
Maravilla	Marigold	150 - 600	20 - 50	7 - 9
Rosa nocturna	Ácido linólico	500 - 700	20 - 60	21 - 23
Perejil	Aceite volátil, extracto total	450 - 500	60 - 70	13 - 18
Ginseng	-	150 - 450	50 - 70	-
Crisantemo	-	250 - 450	40 - 60	2.3
F.- Sustancias Olorosas				
Hierva de palmarosa	Extracto crudo, aceite volátil	220	40	-
Raíces de vetiver	Extracto crudo	250	40	2.5
Loto	Extracto total	450	40 - 50	1.8 - 2
Sándalo	Fragancia	-	-	-
G.- Sabores y Aromas				
Semilla de anís	Extracto total, aceite volátil, anetol	150 - 300	20 - 40	8 - 10
Semilla de comino	Extracto total, aceite volátil, carvona	150 - 700	20 - 60	7 - 12
Raíz de apio	Extracto total	150 - 450	20 - 60	10
Cáscara de canela	Aceite volátil	150 - 350	20 - 50	3
Hojas de canela	Extracto total, aceite volátil	150 - 250	20 - 40	3 - 4
Clavo de olor	Extracto total	150 - 450	20 - 60	16 - 20
Fruto del sauco	Extracto total	70 - 250	10 - 40	0.2 - 0.7
Flor del sauco	Extracto total, aroma	70 - 450	10 - 40	-
Fenel	Fenchona	150 - 300	20 - 40	10
Ajo	Extracto total	100 - 450	20 - 50	0.3 - 0.5
Majaran verde	Extracto total	150 - 700	20 - 70	1.2
Cebolla secada	Extracto total	100 - 450	20 - 50	5 - 7
Páprika dulce	Extracto total, aroma, pigmentos	100 - 700	20 - 80	6 - 15
Pimienta blanca y negra	Extracto total, piperina, aceite volátil	100 - 500	20 - 80	2.5 - 12
Frijol de vainilla	Extracto total	100 - 450	20 - 60	3.5 - 8.5
Raíces de valeriana	Extracto total	150 - 300	20 - 40	4
Jengibre	Extracto total, jengibroles	300 - 450	50 - 60	3 - 6
Ají	Extracto total, color o capsaicina	400 - 500	50 - 70	3 - 12
Maíz	Extracto total	250 - 450	50 - 60	20 - 38
Coriander	Extracto total	350 - 850	40 - 60	8.5 - 15
Cúrcuma	Extracto total	300 - 500	60 - 90	4 - 10
Nuez moscada	Extracto total	350 - 500	60 - 80	25 - 30

Tabla N° 16. (Continuación).

En el diagrama de la página anterior de la Natex P. G. (Referencia bibliográfica N°11) se tiene un esquema muy simplificado del proceso de ESC utilizando al CO₂ como FSC se da una idea muy gráfica de que es posible trabajar con varias columnas o recipientes de extracción, cuyos productos pasan a los fraccionadores o separadores, donde de acuerdo a una determinada presión y temperatura característicos se hacen precipitar los extractos con una composición previamente determinada en los estudios de factibilidad y planta piloto.

APÉNDICE N° 4.

CONVERSIÓN DE UNIDADES.

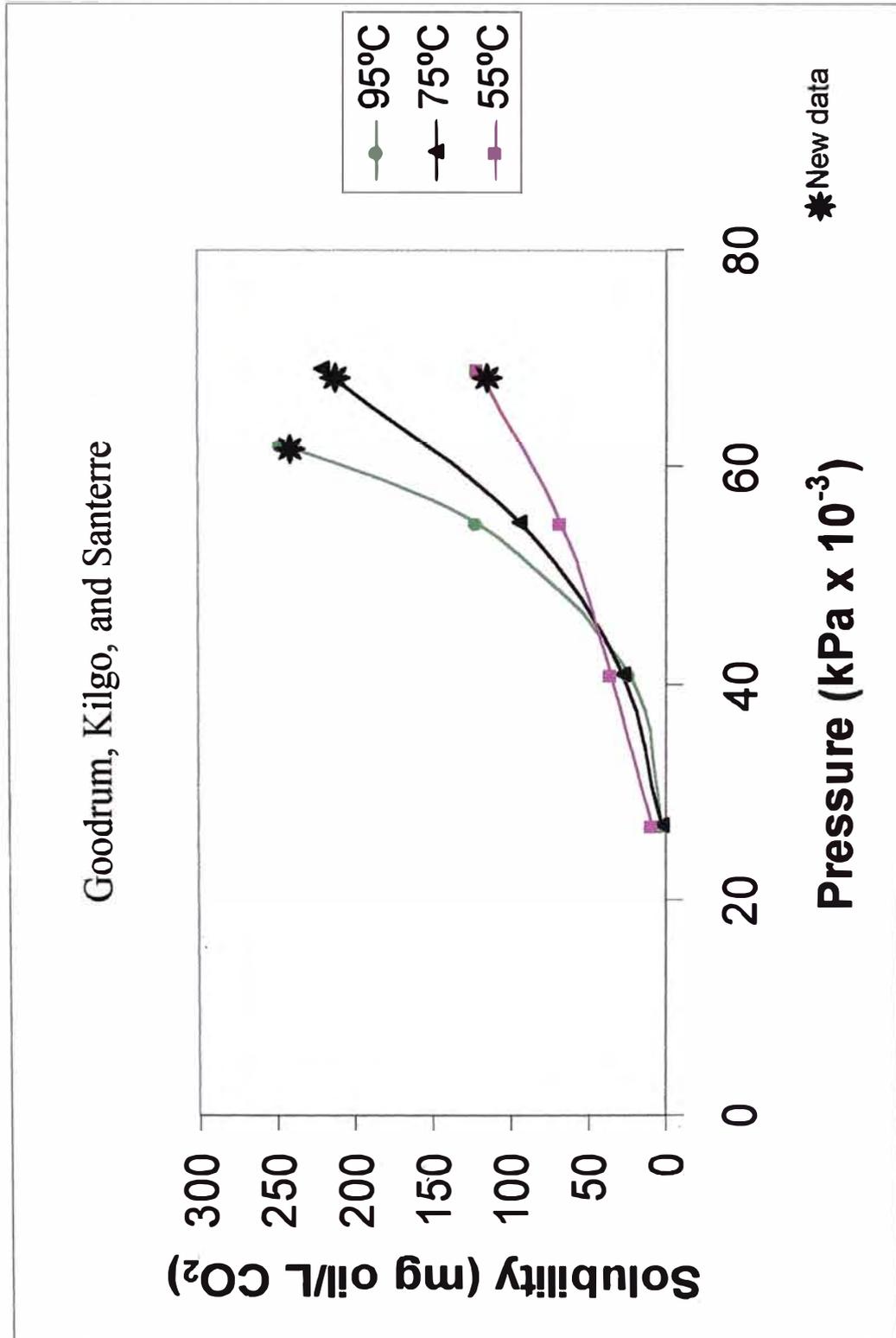
MPa = megapascal

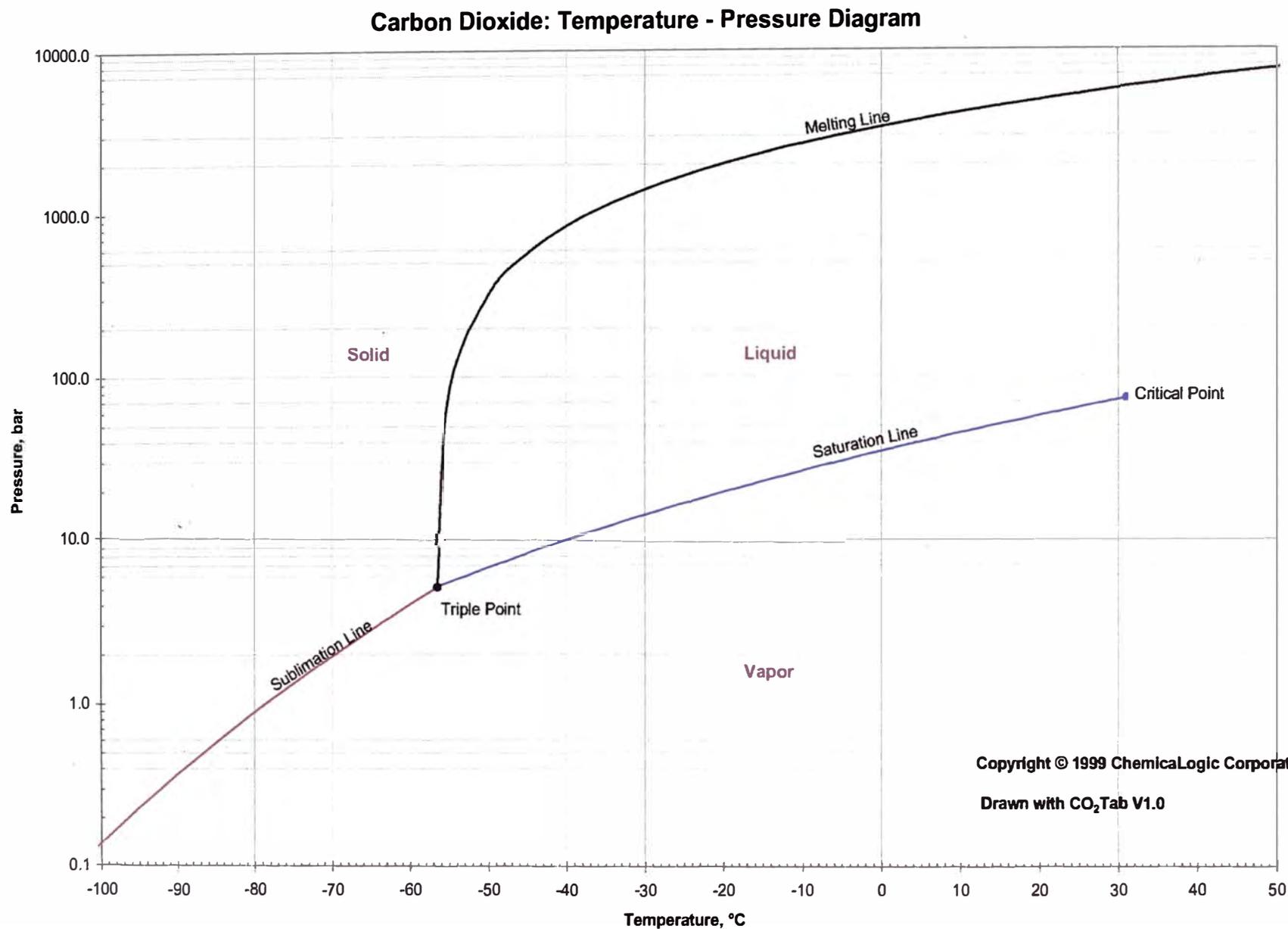
1 MPa = 10 bar

1 bar = 14.5 psi

APÉNDICE N° 5

TABLA DE SOLUBILIDAD DEL ACEITE DE MANÍ EN CO₂ EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN.





Phase Diagram: Water - Ice - Steam

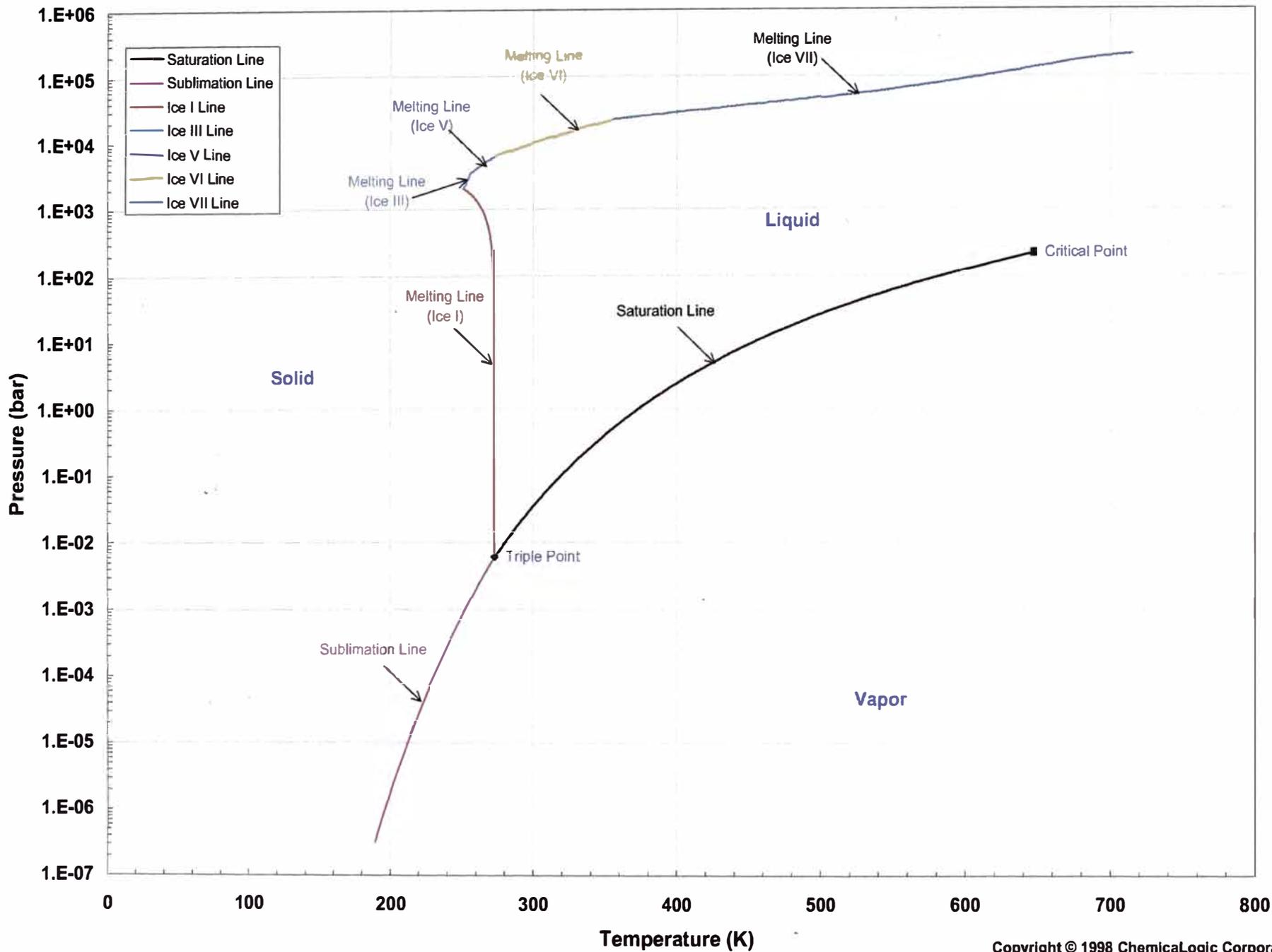


DIAGRAMA DE TEMPERATURA-PRESIÓN DEL AGUA.

APÉNDICE N° 7.

APÉNDICE N° 8.

DIAGRAMA DE PRESIÓN - TEMPERATURA, MOSTRANDO LAS ZONAS DONDE SE LLEVA A CABO LAS OPERACIONES UNITARIAS DE EXTRACCIÓN SUPERCRÍTICA.

