

**PROCESOS DE EXTRACCIÓN CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS
ASISTIDOS POR ULTRASONIDOS DE ELEVADA INTENSIDAD.
PROBLEMAS DE ESCALAMIENTO A NIVEL SEMI-INDUSTRIAL**

PACS: 45.35.Zc

Enrique Riera¹, Miguel Blasco², José García Reverter², Elvira Casas², Juan A. Gallego Juárez¹

¹ Grupo de Ultrasonidos de Potencia, CSIC

Serrano 144, 28006 Madrid, España

E-mail: eriera@ia.cetef.csic.es; jgallego@ia.cetef.csic.es

² Centro Tecnológico AINIA, Parque Tecnológico de Valencia,

Benjamín Franklin 5-11, 46980 Paterna (Valencia); España;

E-mail: mblasco@ainia.es; jgarcia@ainia.es; ecasas@ainia.es

ABSTRACT

Supercritical fluid extraction (SFE) is a recent technology that is based on the solvent power that some fluids exhibit under pressure and temperature above certain values named as critical point. This process, using supercritical CO₂ as solvent, has gained wide acceptance in the last years, because of its advantages compared to conventional solvent extraction ones. Nevertheless one of the difficulties of SFE is to achieve favourable kinetics due to the fact that mechanical stirring is not easily applied to an extractor vessel operating at high pressures. An interesting alternative is the use of power ultrasound (HPU). Ultrasonic radiation represents an efficient way to enhance mass transfer processes, because of mechanisms such as acoustic streaming, turbulence, radiation pressure, compressions and decompressions in the material, heat and/or cavitation.

Previous works of both groups in R&D pointed out the feasibility of integrating a high-intensity ultrasonic field inside a supercritical extractor at semi-industrial scale (5L volume) without losing a significant volume fraction. The goal of this paper is to study the effect of high-intensity ultrasound on mass transfer processes in supercritical extraction with the purpose of their future integration in a larger plant.

RESUMEN

La extracción supercrítica (ESC) es una tecnología reciente basada en el poder disolvente que presentan algunos fluidos bajo condiciones de presión y temperatura por encima de ciertos valores conocidos como punto crítico. Este proceso, que utiliza generalmente CO₂ supercrítico como agente de extracción, ha ganado una amplia aceptación en los últimos años, debido a las claras ventajas frente a los procesos de extracción convencional. Sin embargo, una de las limitaciones que presenta la ESC radica en la dificultad para incorporar en extractores que operan a presiones elevadas sistemas de agitación mecánica, típicos en extracciones convencionales para favorecer la transferencia de materia. Una interesante alternativa a este problema es el uso de los ultrasonidos de potencia (UdP). La radiación ultrasónica de elevada intensidad representa un camino eficiente para mejorar los procesos de transferencia de masa, debido a la presencia de mecanismos tales como el viento acústico, los fenómenos de

turbulencia, la presión de radiación, las compresiones y descompresiones en el material, calentamiento y/o la cavitación.

Trabajos previos de los grupos de I+D involucrados en el presente señalaron la viabilidad técnica de la integración de un campo ultrasónico de elevada intensidad en el interior de un extractor a escala semi-industrial (5L de capacidad) sin pérdida significativa de fracción de volumen. El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de los ultrasonidos de elevada intensidad en el proceso de transferencia de masa en la extracción supercrítica con vistas a una futura integración en una planta de mayor capacidad.

INTRODUCCION

Entre las nuevas tecnologías que están despertando hoy en día un inusitado interés dentro de la industria alimentaria en el procesado de alimentos, los ultrasonidos de alta intensidad se consideran como una tecnología emergente “verde”, novedosa, innovadora, respetuosa con el medio ambiente y capaz de reducir el consumo energético en procesos agroalimentarios encaminados a la obtención de alimentos de alta calidad que mantengan al máximo las características de los productos de partida [1]. Un claro ejemplo de la potencialidad y carácter frontera de los ultrasonidos lo representa la aceleración y mejora de los procesos de transferencia de masa en la extracción con fluidos supercríticos de aceites de alto valor añadido y antioxidantes naturales [2-4].

El uso de los fluidos supercríticos como agentes de extracción ha atraído un notable interés tanto a nivel científico como tecnológico durante los últimos años. En los sectores alimentario y farmacéutico el CO₂ supercrítico es considerado como un excelente disolvente para la obtención de aceites y otras sustancias naturales a partir de sustratos vegetales, biológicos y microbiológicos debido a que no es tóxico, es reciclable, barato, inerte, no inflamable, no produce residuos y a que mejora la recuperación del extracto [5]. Los extractos supercríticos están cobrando un gran interés por su importancia y repercusión en mercados como el cosmético, farmacéutico, agroalimentario, etc. por presentar características químicas muy interesantes para la salud de los consumidores (ausencia de trazas de disolventes orgánicos al no haberse puesto en contacto con ellos durante la obtención o la preservación de sustancias sensibles a las temperaturas empleadas típicamente en extracciones convencionales, entre otras. La viabilidad técnico-económica del uso de estos extractos se ve condicionada por los costes de operación, por lo que es interesante favorecer la cinética del proceso.

Estudios preliminares llevados a cabo por los grupos de I+D involucrados en este trabajo han demostrado por primera vez, la sinergia en la extracción de aceite con CO₂ supercrítico asistida por ultrasonidos de potencia (UdP) [6-8]. Ello supone el desarrollo de una nueva tecnología ultrasónica dirigida a resolver uno de los principales problemas prácticos de la extracción mediante fluidos supercríticos: la aceleración del proceso y la reducción de los tiempos para una extracción dada lo que implica un notable ahorro energético. Los beneficios aportados por los ultrasonidos se manifiestan a través del efecto mecánico producido en el procesado del producto (viento acústico, fenómenos de turbulencia, agitación, presión de radiación, compresiones y descompresiones en el material, calentamiento y/o la cavitación) tanto en sus interfases como en su interior.

Para el desarrollo de esta nueva tecnología persisten actualmente dos aspectos a resolver. El primero se relaciona con el comportamiento, estabilidad, fiabilidad y escalado del sistema ultrasónico en el extractor en condiciones de operación (alta presión ≤ 450 bar, temperaturas hasta 70 °C, flujo másico hasta 20 kg/h y densidad del CO₂ ≤ 900 g/cm³), debido a las fluctuaciones que experimenta la impedancia acústica específica del medio fluido en estas condiciones. El segundo se corresponde con la necesidad de contar con un conocimiento más profundo de la evolución de las cinéticas del proceso de extracción asistido por ultrasonidos, que es indispensable para un correcto diseño del sistema ultrasónico. Es por ello que el objetivo de este trabajo es doble: por un lado, desarrollar un nuevo sistema ultrasónico de potencia robusto y estable capaz de trabajar en las condiciones de operación en el interior de

un nuevo extractor de 20 litros de capacidad sin pérdida significativa de fracción de volumen; y por otro, estudiar el efecto de los ultrasonidos de elevada intensidad en el proceso de transferencia de masa en la extracción supercrítica en el interior de la cesta donde se coloca el producto con vistas a su integración en el interior de un extractor de una planta de mayor capacidad. Ello supondrá un avance notable al pasar de trabajar en un extractor de 5 litros de capacidad a otro con una capacidad cuatro veces mayor. Se ha seleccionado como proceso de referencia para el estudio propuesto la extracción de aceite de almendra.

FUNDAMENTOS DE LA EXTRACCIÓN CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

Un fluido supercrítico (FSC) es cualquier sustancia que se encuentre en condiciones de presión y temperatura superiores a su punto crítico. Estos fluidos poseen unas propiedades particulares que hacen que se les conozca como un híbrido entre un líquido y un gas, en otras palabras, pueden difundir como un gas, y disolver materiales como un líquido. Se caracterizan porque pueden alcanzar un amplio intervalo de densidades, así por encima de las condiciones críticas, pequeños cambios en la presión y la temperatura producen grandes cambios en la densidad. En el diagrama de fases mostrado en la Figura 1, las curvas de fusión, sublimación y vaporización muestran las zonas de coexistencia de dos fases. Tan sólo hay un punto de coexistencia de tres fases, el llamado punto triple (PT). Pero por encima del punto crítico (PC) no se observan transiciones de fase (no se produce licuefacción al presurizar, ni gasificación al calentar). En general las propiedades de un fluido supercrítico están entre las de un gas y de un líquido.

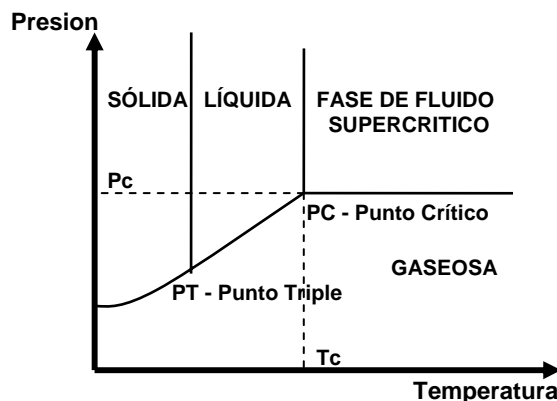


Figura 1 Diagrama de fase P – T de una sustancia pura

Cada sustancia tiene un punto crítico diferente por lo que a la hora de trabajar en un proceso de extracción conviene elegir cuidadosamente el fluido más adecuado. Es importante que el fluido sea reciclable para minimizar los residuos, barato para economizar los costes del proceso, fácil de conseguir con una pureza $\geq 99\%$ y que las condiciones del punto crítico sean técnicamente alcanzables a costes asumibles. Es por todo ello que el CO_2 (Temperatura crítica $T_c = 304,1 \text{ K}$; Presión crítica $P_c = 738 \text{ MPa} = 72,8 \text{ atm}$; y Densidad crítica $d_c = 0,469 \text{ g/cm}^3$) es el fluido supercrítico más ampliamente utilizado y se ha seleccionado para el presente trabajo.

DESARROLLO DE UN DISPOSITIVO ULTRASÓNICO DE POTENCIA Y PROCEDIMIENTO PARA ASISTIR PROCESOS DE EXTRACCIÓN CON CO_2 SUPERCRÍTICO A ESCALA DE PLANTA PILOTO DE 5 LITROS

Los experimentos se llevaron a cabo en la planta piloto PFS20 de extracción con CO_2 supercrítico del Centro Tecnológico AINIA situado en Paterna (Valencia) (Figura 2). La planta consta de cuatro extractores con 5 litros de capacidad cada uno. La planta dispone también de dos separadores (un ciclón y un decantador), tres bombas de membrana y diferentes sensores para monitorizar y controlar la temperatura, la presión, la densidad y el flujo másico del CO_2 .



Figura 2. Planta piloto de extracción con CO₂ supercrítico

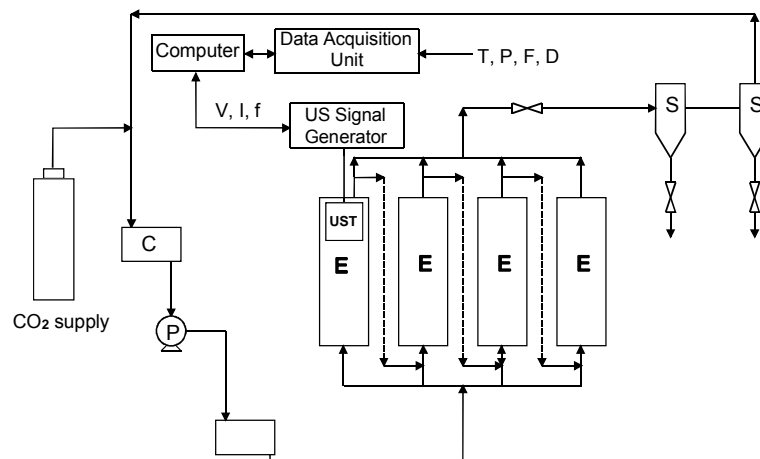


Figura 3. Esquema del dispositivo ultrasónico instalado en planta piloto de extracción con CO₂ supercrítico

En la Figura 3 se presenta el esquema experimental de la planta de extracción con CO₂ supercrítico asistido por ultrasonidos de alta intensidad. En la figura, (E) representa los extractores, (S) los separadores, (C) el enfriador, (P) la bomba de alta presión, (H) el calentador, (PT) el medidor de presión, (FT) el medidor de flujo, (UST) el transductor ultrasónico, (V) el voltaje aplicado al transductor, (I) la corriente, (T) la temperatura en el extractor, (P) la presión en el extractor, (F) el flujo másico del CO₂ en el extractor y D la densidad del CO₂ en el extractor.

El procedimiento experimental que se ha seguido consiste en la realización de varias series de extracción de aceite a partir de almendra pelada y troceada clase Marcona (55% de contenido de aceite en base húmeda) de diferentes tamaños de partícula (3-4 mm y 9-10 mm). Se pesa una cantidad de almendra de 1500 g, se introduce en el interior de una cesta cilíndrica de acero inoxidable y se deposita el conjunto en el interior de un extractor de 5 litros de capacidad en donde se introduce el CO₂ supercrítico (grado de pureza mínimo del 99%) por la parte inferior de la cesta con un flujo másico de 20 kg/h a una presión de 280 bar y 55 °C de temperatura. La densidad media del fluido supercrítico durante el proceso de extracción fue de 820 kg/m³. Como se muestra en la Figura 3 el transductor ultrasónico va alojado en la tapa superior de cierre del extractor. El aceite se extrae periódicamente y es recogido en el separador. Para estudiar y analizar el efecto de las ondas ultrasónicas en el proceso de extracción todas las pruebas se llevaron a cabo con y sin ultrasonidos y se repitieron 3 veces cada una. La cantidad de aceite extraído se calculó mediante la pesada de las muestras.

En el primer sistema ultrasónico desarrollado por el Grupo de Ultrasonidos de Potencia del Instituto de Acústica del CSIC [4], un operador de la planta piloto se encargaba de controlar las condiciones de operación en el extractor así como el correcto funcionamiento del sistema ultrasónico de potencia. Aunque se obtuvieron resultados muy prometedores en las pruebas de extracción de aceite de almendras a presiones de 280 bar, 55 °C y flujos de 20 kg/h con un transductor ultrasónico de 18 kHz operando con 50 W (cinéticas del proceso un 30% más rápidas y mejoras en el producto extraído del 20%), se detectaron anomalías en su comportamiento a lo largo de las 8h 30min de duración de cada test. Dichas inestabilidades fueron causadas por bruscos cambios observados en la impedancia acústica del fluido supercrítico durante el proceso de extracción. Es decir, el sistema ultrasónico tenía dificultades de estabilidad que lo descartaban para su uso industrial. Además, se detectaron modos de vibración propios de la cesta metálica donde se colocan las muestras a tratar en el interior del reactor. Por estos motivos se eliminó en primer lugar la interacción entre modos cercanos cesta – transductor alejando dichas frecuencias entre sí en 1 kHz. Para ello, se rediseñó el transductor mediante el método por elementos finitos ANSYS, prestando especial atención a las características eléctricas del mismo (impedancia, fase, espectro de potencia de la corriente) en función de los parámetros del tractor (presión, temperatura, flujo másico, densidad), de la potencia eléctrica aplicada y del tiempo de duración del proceso de extracción. Así, se presentó un nuevo sistema ultrasónico que puede considerarse como una segunda generación. De hecho, el nuevo dispositivo implementó ventajas definitivas relacionadas con el control automático requeridas para su aplicación industrial.

La segunda generación consiste básicamente en: (a) un transductor ultrasónico para trabajar a 19 kHz con una capacidad de potencia de 110W, (b) un controlador dinámico de resonancia, (c) un amplificador en banda ancha, (d) una unidad de adaptación de impedancias, (e) un software específico para monitorización y control de los parámetros del transductor (voltaje, corriente, fase, frecuencia, impedancia), y del fluido supercrítico (presión, temperatura, flujo másico y densidad) un computador con sistema de adquisición de datos. Para conseguir el control automático, el nuevo sistema, permite también la caracterización con potencia del transductor durante el proceso de extracción en tiempo real. Para ello se ha desarrollado un analizador de impedancia virtual para trabajar en continuo en alta potencia. El software se implementó en el código LabView y fue probado y validado experimentalmente [6,7]. De esta forma, se analizó el comportamiento del transductor durante el proceso de extracción y el efecto de los ultrasonidos de potencia en las curvas de la cinética y en la cantidad de producto extraído de diferentes productos.

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN EN PLANTA PILOTO DE 5 LITROS

A baja potencia, se usó un analizador de impedancias HP-4194A para medir la curva de admitancia del transductor de segunda generación en el rango de frecuencia 18-20 kHz. Un solo modo de vibración fue detectado en aire a 19228 Hz con una impedancia de 90 Ω . El mismo modo fue observado al trabajar en alta potencia en 19.1 kHz con 90W en el interior del extractor durante el proceso de extracción. Se midió un incremento en la impedancia del transductor de 90 Ω a 260 Ω , y un desplazamiento de la frecuencia de resonancia desde 19.2 kHz hasta 18.9 kHz en las pruebas de 3.5 horas de duración al variar la presión en el extractor entre 200 bar y 320 bar.

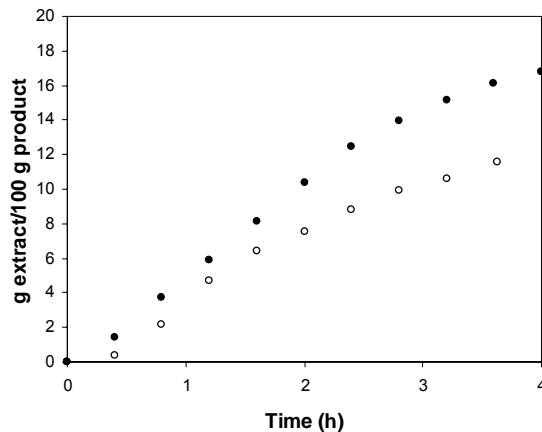


Figura 4. Curva de extracción a 320 bar y 45 °C con (●) y sin (○) ultrasonidos

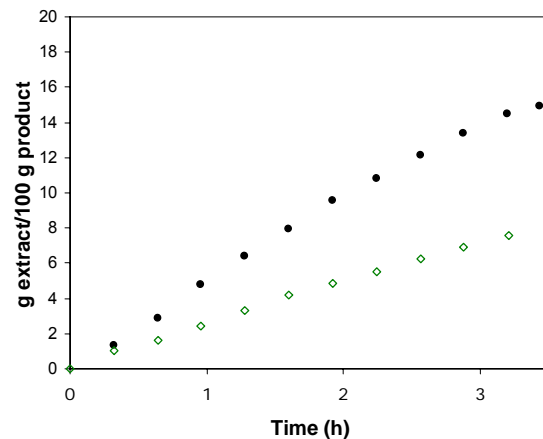


Figura 5. Curva de extracción a 280 bar y 45 °C con (●) y sin (◇) ultrasonidos

Con objeto de estudiar el efecto de los ultrasonidos del nuevo sistema ultrasónico de potencia en la extracción de aceite de almendra troceada, se llevaron a cabo una serie de pruebas a distintas presiones (200 – 320 bar), dos temperaturas de extracción (45 y 60 °C), tiempos (de hasta 3h 30 min) y caudales de CO₂ (10 – 15 kg/h). Se estudió el efecto de la presión en la extracción. Con 200 bar la mejora en la cantidad de producto extraído (transferencia de masa) fue de un 15%. pero la cantidad de producto extraído con 320 bar, 45 °C y 10 kg/h alcanzó una mejora del 40%, probablemente debido a la mayor solubilidad del aceite de almendra en el CO₂ supercrítico a presiones más elevadas. Se obtuvieron incrementos aún mayores en las curvas de extracción al trabajar con 280 bar, 45 °C y los 12.5 kg/h con ultrasonidos respecto a sin ultrasonidos; en este caso la mejora en la cantidad de producto extraído alcanzó el 90%. En las Figuras 4 y 5 se muestran dichos resultados.

ESCALAMIENTO DEL SISTEMA ULTRASÓNICO DE POTENCIA PARA NUEVA PLANTA PILOTO DE EXTRACCIÓN DE 20 LITROS DE CAPACIDAD

Una vez confirmado el buen comportamiento (robusto, estable, fiable) del sistema ultrasónico en el extractor de 5 litros, y el efecto positivo de la aplicación de la energía ultrasónica en el proceso de extracción (incremento en la cantidad de producto extraído de hasta el 90%), la siguiente etapa ha consistido en el diseño, desarrollo y puesta a punto de una nueva planta de extracción con CO₂ supercrítico en AINIA dotada con extractores de 20 litros de capacidad (cuatro veces la capacidad de los extractores de 5L de la planta PFS20) con los que se pueden alcanzar condiciones de presión de extracción mucho más elevadas (hasta 500 bar), En la nueva planta, se colocarán dos cestas por extractor en lugar de una, lo que permitirá tratar ultrasónicamente de manera independiente el producto colocado en cada una de ellas con objeto de analizar por separado el efecto la energía ultrasónica. Las cestas en el nuevo extractor tendrán geometría cilíndrica como en la planta anterior de 5 litros, pero ahora irán montadas una sobre la otra, de manera que se instalará un transductor por cesta. La excitación de cada transductor se llevará a cabo de manera independiente. También podrá estudiarse la posible interacción o influencia del campo acústico generado en una cesta sobre la otra y su efecto sobre la dirección del flujo ascendente de CO₂. En la figura 6 se muestra el diseño de un prototipo de transductor ultrasónico de potencia con superficie radiante extensa instalado en el interior de una cesta. En la figura se indican además la direcciones de entrada y salida del CO₂ supercrítico en el extractor y por ende en la cesta, si bien en el interior del extractor sólo se ha representado una cesta con un transductor en lugar de dos.

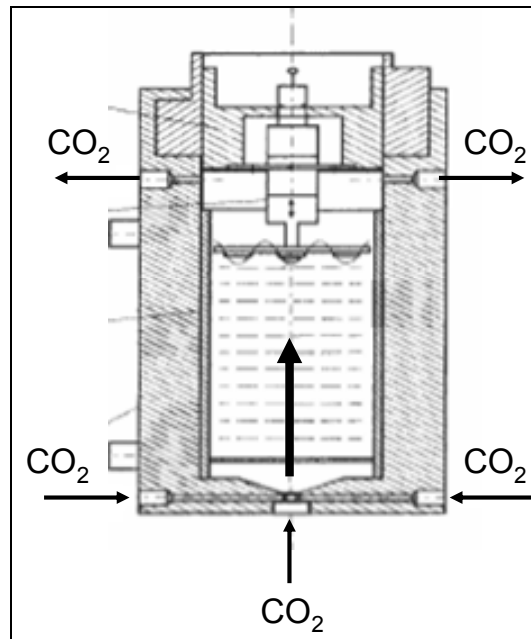


Figura 6. Diseño de prototipo de transductor ultrasónico de potencia con superficie radiante extensa para su instalación en extractor de 20 litros

Con el objeto de contar con una información más completa para el diseño del nuevo sistema ultrasónico, paralelamente se está llevando a cabo un estudio en el extractor de 5 litros sobre el efecto de los ultrasonidos sobre la zona de transferencia de masa en la extracción supercrítica. Para este fin, se han realizado diferentes pruebas de extracción de aceite de almendras molidas de 3-4 mm de tamaño. Para examinar el efecto de la energía ultrasónica, todos los experimentos se llevaron a cabo a la misma presión, temperatura y caudal con y sin ultrasonidos en el interior del extractor. Dado que el objetivo es estudiar cómo los ultrasonidos influyen en el proceso de extracción a lo largo del tiempo, sería necesario sacar muestras de diferentes lugares a lo largo de la cesta de extracción en diferentes instantes de tiempo. Mientras que esta metodología sería aplicable en las extracciones convencionales, no es en extracción supercrítica dado que ello implicaría detener el proceso y despresurizar el extractor, con la consiguiente alteración del propio proceso. Como alternativa, se han realizado distintos experimentos en idénticas condiciones pero en el cabo de diferentes instantes de tiempo (desde 1 hora hasta 5 horas) para obtener muestras en diferentes tiempos del proceso que representen la totalidad del mismo. En cada prueba, se tomaron muestras a diferentes alturas del interior de la cesta de extracción. En todas las pruebas asistidas por ultrasonidos la frecuencia de resonancia del transductor fue la misma y la potencia aplicada de 75W.

El resultado de estas pruebas se encuentra en fase de estudio en estos momentos y se espera que pueda aportar una información valiosa sobre la profundidad a la que la energía ultrasónica es capaz de producir un efecto positivo en el proceso de extracción, así como la evolución de la zona de transferencia de masa desde el fondo de la cesta hasta las secciones más altas en función del tiempo de extracción. Todos estos datos ayudaran a optimizar el diseño del transductor y su posicionamiento en el interior de la cesta de extracción.

CONCLUSIONES Y LINEA DE FUTURO

En este trabajo se ha estudiado el efecto de los ultrasonidos de alta intensidad en el proceso de transferencia de masa en la extracción supercrítica con vistas a su futura integración en una planta industrial. El proceso fue implementado y cuantificado experimentalmente para la extracción de aceite de almendra molida de diferentes tamaños mediante CO₂ supercrítico. Las pruebas se llevaron a cabo usando transductores ultrasónicos de potencia que trabajan en el

intervalo de frecuencia de 18 kHz a 20 kHz con potencias de 50W a 90W. Los resultados demuestran que:

La energía ultrasónica acelera significativamente la cinética del proceso de extracción supercrítica (transferencia de masa).

La energía ultrasónica incrementa de forma significativa la cantidad del producto extraído llegando hasta un 90%.

El sistema ultrasónico de potencia desarrollado validado en la planta piloto de extracción de 5 litros, ha demostrado que es robusto, estable, fiable y eficaz al trabajar durante largos periodos de tiempo (desde 3.5 h hasta 8.5 h), por lo que representa una solución potencialmente aplicable a nivel industrial.

Como línea de futuro indicar que se ha procedido al escalado de la planta de extractores de 5 litros de capacidad por extractor a una nueva planta piloto de extractores de 20 litros y operativa a más presión, para lo que se está diseñando y desarrollando un sistema ultrasónico innovador basado en la utilización de transductores ultrasónicos de potencia con superficie radiante extensa.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al MICINN la financiación del proyecto coordinado DPI2009-14549-C04-00 USTRAMAS, así como la de los subproyectos USDEG “*Estudio del efecto de los ultrasonidos de potencia en procesos de transferencia de materia. Mejora de procesos de extracción con gases densos*” (DPI2009-14549-C04-03), y PUSO “*Estudio de los efectos de los ultrasonidos de potencia en procesos de transferencia de masa. Diseño, desarrollo y validación de sistemas ultrasónicos de potencia*” (DPI2009-14549-C04-01).

REFERENCIAS

1. T. Mason, E. Riera, A. Vercet and P. López-Buesa, (2005) Chapter 13 *Applications of Ultrasound* of Emerging Technologies for Food Processing, ed Da-Wen Sun, 323-352, Elsevier
2. A. Berna, A. Tàrrega, M. Blasco, S. Subirats. (2000). Supercritical CO₂ extraction of essential oil from orange peel; effect of the height of the bed. *J. Supercritical Fluids* 18, 227
3. E. Riera, Y. Golás, A. Blanco, J. A. Gallego, J. García-Reverter and S. Subirats. (2003). Effect of high-intensity ultrasound on the particulate almonds oil extraction kinetics using supercritical CO₂. 6th International Symposium on Supercritical Fluids (Versalles, Francia)
4. E. Riera, Y. Golás, A. Blanco, J.A. Gallego-Juárez, M. Blasco, A. Mulet. (2004). Mass transfer enhancement in supercritical fluids extraction by means of power ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, 11, 241-244
5. Q. Lang, C.M. Wai. (2001). Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies - A practical review. *Talanta*, 53, 771-782
6. E. Riera, J.A. Gallego-Juárez, F. Montoya, A. Blanco, A. Mulet, J.J. Benedito, R. Peña, Y. Golás, A. Berna, S. Subirats, M. Blasco, J. García-Reverter. (2005). Procedimiento para procesos de separación o extracción con fluidos supercríticos asistidos por ultrasonidos de alta intensidad. European Patent EP 1547679 A1
7. J. García-Reverter, C. Redón, J. Benedito, E. Riera. (2008). Development of a new and robust ultrasonic device for supercritical extraction processes. 11th European Meeting on Supercritical Fluids (Barcelona)
8. E. Riera, A. Blanco, J. García, J. Benedito, A. Mulet, J.A. Gallego-Juárez. (2010) High-power ultrasonic system for the enhancement of mass transfer in supercritical CO₂ extraction processes. *Ultrasonics*, 50(2), 306-309