

Título de la Tesis: "Procesamiento supercrítico de productos naturales. Modelado, análisis y optimización"

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Espinosa, Susana Noemí

Director: Dr. Esteban A. Brignole

Resumen

La búsqueda constante de nuevos procesos alternativos aplicables a la industria química y nutracéutica ha llevado a la tecnología supercrítica a ocupar un lugar de privilegio. Las propiedades inherentes de los fluidos supercríticos les confieren la característica de solventes *limpios*. Consumidores cada vez más exigentes en los niveles residuales de solventes -resultantes del procesado tradicional de alimentos y productos farmacéuticos- sumado a las estrictas regulaciones medioambientales, son las razones fundamentales que impulsan el interés por esta nueva tecnología.

En esta Tesis se analiza la factibilidad operativa y económica para llevar a cabo procesos supercríticos aplicados a la extracción de productos naturales.

La Tesis fue dividida en dos partes, la primera agrupando aquellos capítulos referidos al Modelado Termodinámico de productos naturales y derivados y sus mezclas con fluidos supercríticos (Capítulos 1 a 4) y la segunda parte conteniendo los capítulos de análisis, simulación, y diseño óptimo de procesos de extracción, refinado y fraccionamiento a alta presión.

En el Capítulo 1 se discute acerca de las propiedades y aplicaciones generales de los fluidos supercríticos con especial atención en aquellas relacionadas al procesamiento de productos naturales.

En el Capítulo 2, el equilibrio de fases a alta presión es analizado sobre la base de diagramas de fase de mezclas binarias y ternarias, y su extensión a mezclas multicomponentes. Se realiza un estudio detallado de las regiones que presentan equilibrio monofásico, di y trifásico, para mezclas de alcanos, aromáticos, triglicéridos y aceites con etano, propano y CO_2 , en el rango completo de presiones, temperaturas y composiciones.

En el Capítulo 3, la importancia del modelado del equilibrio supercrítico entre

Título de la Tesis: “Procesamiento supercrítico de productos naturales. Modelado, análisis y optimización”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Espinosa, Susana Noemí

Director: Dr. Esteban A. Brignole

fases es analizada a partir de una revisión de las ecuaciones de estado más recientes, con vistas a determinar el modelo termodinámico más adecuado para el modelado del equilibrio a alta presión de sistemas multicomponentes, altamente no ideales.

En el Capítulo 4, la ecuación de estado a contribución grupal, GC-EOS, es extendida para cubrir los sistemas de interés para esta Tesis. Se evalúan distintas metodologías de caracterización de las complejas mezclas que conforman los aceites y se obtienen los parámetros grupales necesarios para reproducir el comportamiento de equilibrio de una extensa lista de sistemas binarios. Correlaciones y predicciones del modelo GC-EOS son validadas contra datos experimentales y comparadas a aquellas obtenidas con otras ecuaciones de estado.

Los Capítulos 5, 6 y 7 abarcan el procesamiento de distintos productos naturales utilizando fluidos supercríticos como solventes. En todos ellos, el objetivo es determinar condiciones operativas óptimas que permitan llevar a cabo un proceso particular al menor costo, cumpliendo con las exigencias de pureza y recuperación de productos impuestas por el mercado y aplicando una tecnología alternativa limpia. Cada uno de tales capítulos contiene básicamente tres secciones: modelado termodinámico de los sistemas involucrados -utilizando los resultados obtenidos en el Capítulo 4-, simulación del proceso en condiciones reportadas en la literatura de experimentos a escala piloto y optimización de condiciones con diferentes funciones objetivo.

En el Capítulo 5, se estudia un proceso de purificación de aceites vegetales utilizando propano y dióxido de carbono supercríticos como posibles solventes.

En el Capítulo 6 se analiza el fraccionamiento supercrítico de etil ésteres de aceites de pescado y los esquemas óptimos de recuperación de ésteres de ácidos grasos poliinsaturados ω -3, de alto valor agregado.

Título de la Tesis: “Procesamiento supercrítico de productos naturales. Modelado, análisis y optimización”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Espinosa, Susana Noemí

Director: Dr. Esteban A. Brignole

En el Capítulo 7, el refinado de aceites esenciales cítricos es resuelto empleando dióxido de carbono supercrítico, sobre la base de modelos termodinámicos confiables y rigurosas subrutinas de optimización. El diseño óptimo de un proceso de desterpenación de aceite de limón ha sido analizado para un volumen de procesamiento a escala industrial, a efectos de determinar la factibilidad económica de este proceso alternativo.

Título de la Tesis: “Procesamiento supercrítico de productos naturales. Modelado, análisis y optimización”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Espinosa, Susana Noemí

Director: Dr. Esteban A. Brignole

Abstract

Supercritical technologies have played a key role in the search of new process alternatives for the chemical and nutraceutical industry. The supercritical fluids are considered environmentally sound solvents on the basis of their intrinsic properties. The public is more and more demanding with regard to the residual levels of solvents in the traditional processing of foods and pharmaceutical products. In addition the implementation of very strict environmental regulations, has promoted the interest in supercritical technology applications.

In this Thesis the economic and technical feasibility of supercritical processes applied to the extraction of natural products is discussed.

The work was divided in two parts, the first part comprises the problem of thermodynamic modeling of natural products, derivatives and their mixtures with supercritical fluids (Chapters 1 to 4). In the second part, the problems of analysis, synthesis, simulation, optimization and design applied to problems of extraction, refining and fractionation are considered.

Chapter 1 is devoted to the general properties and applications of supercritical fluids, in connection with natural products.

In Chapter 2 the high pressure phase equilibria is discussed on the basis of phase diagrams of binary and ternary mixtures and their extension to multicomponent mixtures. A detailed discussion of the different regions for single and multiphase equilibria, for mixtures of alkanes, aromatic compounds, triglycerides and vegetable oils with ethane, propane and CO₂ over a wide range of pressures, temperatures and compositions is presented.

In Chapter 3 the thermodynamic modeling of phase equilibria under supercritical conditions using recent equations of state is discussed with the purpose of selecting

Título de la Tesis: “Procesamiento supercrítico de productos naturales. Modelado, análisis y optimización”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Espinosa, Susana Noemí

Director: Dr. Esteban A. Brignole

Título de la Tesis: “Procesamiento supercrítico de productos naturales. Modelado, análisis y optimización”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Espinosa, Susana Noemí

Director: Dr. Esteban A. Brignole

the more adequate modeling framework for high pressure phase equilibria of highly non ideal systems.

In Chapter 4, the group contribution equation of state (GC-EOS) is extended to cover the systems of interest of the present Thesis. Different approaches are evaluated for the characterization of the natural oils complex mixtures. Binary group interaction parameters are obtained to correlate the phase equilibrium behaviour of a large set of binary mixtures. The correlation and prediction capability of the GC-EOS are validated against experimental data and compared with predictions obtained using other equations of state.

The Chapters 5, 6 and 7 describe the processing of different natural products using supercritical fluid solvents. In all cases, the goal is to obtain optimum operating conditions to carry out the process with a minimum cost and satisfying the products recovery and purity desired. Each chapter is divided in three parts: thermodynamic modeling of the systems of interest, on the basis of the results of Chapter 4, simulation of the process for conditions reported in pilot plant studies and optimization under different objective functions.

In Chapter 5, the process of purification of vegetable oils using supercritical propane and carbon dioxide as solvents is developed and optimized.

In Chapter 6 the supercritical fractionation of fish oil ethyl esters is studied and optimal schemes for the recovery and purification of valuable polyunsaturated ω -3 fatty acid esters are proposed.

In Chapter 7, the refining of citric related essential oils is achieved by countercurrent extraction with supercritical carbon dioxide, on the basis of rigorous thermodynamic and process modeling, coupled with optimization algorithms. The optimum design for a lemon oil deterpenation process has been studied for a industrial scale plant size, with the purpose of assessing the process economic feasibility.