



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(21) PI 0719329-7 A2**



\* B R P I 0 7 1 9 3 2 9 A 2 \*

(22) Data de Depósito: 21/11/2007  
(43) Data da Publicação: 04/02/2014  
(RPI 2248)

**(51) Int.Cl.:**  
**B01D 11/02**  
**C11B 1/10**

**(54) Título:** PROCESSO PARA EXTRAÇÃO E SEPARAÇÃO SELETIVAS DE MATERIAIS ORGÂNICOS POR MEIO DE PRESSÃO ALTA

**(57) Resumo:**

**(30) Prioridade Unionista:** 23/11/2006 DE 10 2006 055 710.7

**(73) Titular(es):** Uhde High Pressure Technologies Gmbh

**(72) Inventor(es):** Christoph Lütge, Michael Bork

**(74) Procurador(es):** Dannemann ,Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

**(86) Pedido Internacional:** PCT EP2007010065 de 21/11/2007

**(87) Publicação Internacional:** WO 2008/061716de 29/05/2008

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA EXTRAÇÃO E SEPARAÇÃO SELETIVAS DE MATERIAIS ORGÂNICOS POR MEIO DE PRESSÃO ALTA**".

5 A presente invenção refere-se a um processo para o restabelecimento de constituintes solúveis de materiais brutos orgânicos em pressões acima de 110 mPa (1100 bar) até 500 mPa (5000 bar) por meio de um gás supercrítico, em que a adição de capturadores é dispensada completamente.

10 Processos para a extração de materiais brutos vegetais e animais são conhecidos e são usualmente operados por meio de CO<sub>2</sub> supercrítico como um solvente. Tais processos fazem uso da circunstância que o gás supercrítico reage quase analogamente a um líquido e que a solubilidade excelente dos materiais essenciais em CO<sub>2</sub> supercrítico é garantida. Bem-conhecida é a descafeinação do café.

15 É também conhecido que a solubilidade dos materiais eleva-se se, por exemplo, a temperatura e a pressão forem aumentadas. É também conhecido que a solubilidade máxima é alcançada com temperatura constante e pressão crescente. Em um aumento de pressão além do máximo a solubilidade diminuirá.

20 WO 2006/05537 A1 descreve um processo de extração por meio de CO<sub>2</sub> para separação da cafeína de uma planta de chá. Para este propósito, pressões de até 100 mPa (1000 bar) e temperaturas de até 80° C são recomendadas como parâmetros de processamento.

25 EP 1 424 385 B1 descreve um outro processo para a produção de um extrato de lúpulo enriquecido com xantohumol e sua aplicação. Este processo ocorre em uma pressão máxima de até 100 mPa (1000 bar) e temperaturas acima de 60° C. Os dois processos supracitados especificam 100 mPa (1000 bar) como um limite para a pressão no estágio de extração em temperaturas similares. A faixa ideal da extração é dada para ser um pouco abaixo de 100 mPa (1000 bar). Este limite de 100 mPa (1000 bar) descrito  
30 em WO 2006/05537 A1 e EP 1 424 385 B1 é idêntico à faixa fisicamente determinada em que a solubilidade máxima dos óleos naturais específicos para materiais brutos no gás supercrítico de CO<sub>2</sub> é alcançada, a pressão

exata sendo dependente da respectiva temperatura.

Estas pressões serão consideradas até mesmo como muito altas para aplicações industriais, visto que as pressões usualmente aplicadas no processo de extração varia entre 30 mPa (300 bar) e 50 mPa (500 bar). DE 1 95 24 481 C2, DE 44 00 096 C2 ou DE 198 54 807 A1 descrevem tais processos.

De acordo com o estado da técnica, a solubilidade em geral não é aumentada também elevando a pressão mas usando os assim chamados capturadores. Capturadores tais como etanol, acetona, hexano ou água alteram a polaridade do solvente e desse modo também as propriedades do solvente. Uma desvantagem envolvida é que o capturador adicionado é para ser separado novamente. Isto aumenta o custo do processo de extração em que uma separação de 100 % é frequentemente impossível, que leva a impurezas indesejadas. DE 198 54 807 A1 recomenda adicionar etanol ou hexano como um cossolvente ou capturador na extração de lecitina de gema de ovo secada.

Conhecido são também processos que não requerem nenhum capturador adicional. US 4.466.923, por exemplo, descreve um processo em que um lipídio é extraído de um material contendo lipídios por meio de dióxido de carbono supercrítico em que a extração é realizada a uma pressão variando entre 550° C e 1200° C e uma solubilidade de pelo menos 5 % do dióxido de carbono supercrítico no material a ser extraído é ajustada selecionando a pressão e a temperatura. Porém, misturas de substâncias a serem extraídas envolvem o problema que os diferentes componentes têm comportamentos de dissolução diferentes e que, como a pressão e a temperatura estão aumentando, a solubilidade de alguns componentes ainda estará subindo enquanto a solubilidade de outros componentes, na maioria dos casos os mais facilmente solúveis, já estará diminuindo novamente.

Isto prova que há uma demanda persistente por uma extração de pureza alta de constituintes fracamente solúveis de materiais brutos vegetais e animais.

Esta tarefa é resolvida com o processo de extração de acordo

com a presente invenção para o restabelecimento de substâncias solúveis de materiais brutos orgânicos vegetais ou animais sob pressão alta, em que pelo menos um gás supercrítico é usado como um solvente, em que

• um ou mais vasos de pressão alta são enchidos com o material orgânico, vedados e depois submetidos a uma pressão de mais de 80 mPa (800 bar), subsequentemente

• o gás supercrítico é passado pelo menos uma vez pelo vaso de pressão alta enchido em um estágio de extração, sem misturar qualquer capturador adicional ao gás supercrítico e subsequentemente

• o gás supercrítico carregado é completamente ou em parte provido a um estágio de separação em que as substâncias naturais ou misturas de substâncias são separadas ou separadas umas das outras enquanto diminuindo a pressão, e

• a pressão no estágio de extração excede a pressão de solubilidade máxima do óleo ou gordura específica(o) para material bruto no gás supercrítico em pelo menos 10 %, o(a) respectivo(a) óleo ou gordura específica(o) para material bruto age como um capturador.

É de importância decisiva neste respeito que a pressão no estágio de extração exceda a pressão de solubilidade máxima do óleo ou gordura específica(o) para material bruto no gás supercrítico em pelo menos 10 %, este aumento de pressão pode também ser significativamente acima da pressão de solubilidade máxima do óleo ou gordura específica(o) para material bruto. Quando usar dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) como o gás supercrítico, a pressão deve preferivelmente variar entre 110 mPa (1100 bar) e 50 mPa (5000 bar), no caso ideal, entre 130 mPa (1300 bar) e 250 mPa (2500 bar).

Uma descoberta surpreendente foi que ao aumentar excessivamente a pressão no estágio de extração os(as) óleos e gorduras específicas(os) para material bruto têm o efeito de um capturador específico para material bruto ou específico para espécie para a substância ou mistura de substância a ser restabelecida. Desse modo, é também possível extrair substâncias das misturas de substâncias sem misturar os capturadores que previamente não poderiam ser de forma alguma restabelecidos na extração

supercrítica ou apenas adicionando capturadores orgânicos.

Uma modalidade da invenção fornece gás supercrítico sendo recirculado várias vezes através do material orgânico no vaso de pressão alta do estágio de extração. Uma outra modalidade da invenção fornece uma  
5 alteração na temperatura do gás supercrítico antes ou no estágio de separação por meio de um permutador de calor.

O processo de extração pode ser melhorado em um tal modo que a pressão no primeiro separador seguindo o estágio de extração a jusante seja ajustada dentro da faixa da solubilidade máxima do óleo ou gordura específica(o) para material bruto em CO<sub>2</sub> e é maximamente 2 % acima  
10 ou abaixo que a solubilidade máxima no caso ideal. Aqui também, uma observação surpreendente foi feita. Em tal nível de pressão, a fração obtida das substâncias dificilmente extraíveis permanece na mistura gasosa de solvente e óleo e pode, desse modo, ser separada de modo relativamente fácil da mistura das substâncias mais facilmente solúveis. A separação destas  
15 substâncias dificilmente solúveis é depois realizada em separadores subsequentes. A pressão no primeiro separador preferivelmente varia entre 80 mPa (800 bar) e 100 mPa (1000 bar).

Uma modalidade melhorada do processo fornece a extração  
20 sendo realizada em dois estágios. Antes da extração nas pressões supracitadas acima de 110 mPa (1100 bar), um estágio de extração a montante é provido, envolvendo uma pressão que é dentro da faixa da solubilidade máxima do óleo ou gordura específica(o) para material bruto em CO<sub>2</sub> e é maximamente 2 % acima ou abaixo que a máxima no caso ideal, isto é, como no  
25 primeiro separador após a extração completa. Uma parte grande das substâncias a serem extraídas pode ser separada através desta extração preliminar no primeiro estágio, desse modo impedindo as mesmas de serem precipitadas da solução se a pressão for subsequentemente elevada uma vez mais de forma significativa, para depois extrair os constituintes dificilmente  
30 extraíveis em um segundo estágio de extração, em pressões que excedem a pressão de solubilidade máxima do óleo ou gordura específica(o) para material bruto no gás supercrítico em menos 10 %, o(a) respectivo(a) óleo ou

gordura específica(o) para material bruto servindo como capturador. Considerando que a parte do óleo ou gordura específica(o) para material bruto servirá como capturador, ela pode, claro, não ser separada completamente durante o primeiro estágio de extração mas apenas até onde não afeta o 'efeito do capturador' para a extração subsequente.

Em uma modalidade melhorada do processo, pelo menos dois e, no caso ideal, três ou quatro separadores são fornecidos no estágio de separação, que são de níveis de pressão diferentes. Por esta graduação é possível alcançar uma separação preliminar da mistura de substâncias extraída.

Em vários experimentos, caroços de avelãs foram submetidos a uma extração a 40° C e pressões diferentes. Uma batelada foi operada pelo processo de acordo com a presente invenção a uma pressão de 150 mPa (1500 bar) e, em um experimento comparativo, a mesma quantidade de caroços de noz foi submetida à extração por um processo de acordo com o estado da técnica a uma pressão de 50 mPa (500 bar). O processo de acordo com a presente invenção rendeu mais que o dobro da quantidade de óleo e alcaloides com a mesma quantidade de CO<sub>2</sub>, as porções de óleo e alcaloides aumentando quase paralelamente. Estes experimentos também mostram que a extração de pressão alta de acordo com a presente invenção é um processo termicamente muito suave.

Em outra série de experimentos, experimentos comparativos de acordo com o estado convencional correspondente da técnica foram realizados. Inicialmente 0,5 kg de pimenta doce (*capsicum annum*) foi enchido em um extrator e extraído durante três horas a 180 mPa (1800 bar) e 60° C. A razão de solvente para carga de alimentação foi 40, referida a sua massa. Em um primeiro separador que foi operado a 100 mPa (1000 bar) e 40° C, 15 g de um produto semissólido vermelho escuro contendo capsantina, cap-sorrubina, beta-caroteno, beta-criptoxantina, luteína, violaxantina e zeaxantina pôde ser separado, correspondendo a um rendimento de 3 %. No separador subsequente que foi operado a 100 mPa (1000 bar) e 40° C, uma emulsão de componentes aromáticos e água foi separada. O resíduo sólido

ainda continha carotenos e carotinoides. No experimento comparativo de acordo com a invenção, a mesma quantidade de pimenta doce foi extraída na mesma pressão e na mesma temperatura mas com uma razão de solvente para carga de alimentação de, inicialmente, 13 e um período de extração de uma hora apenas. Em um primeiro separador, um produto comparável foi separado. No separador subsequente, que foi operado sob as mesmas condições que mencionadas antes, também uma emulsão de componentes aromáticos e água separou-se, esta emulsão, porém, foi reconcentrada e retornada ao extrator de pressão alta. Em um outro estágio de extração, carotenos e carotinoides foram também extraídos e o rendimento junto com capsantina, capsorrubina, beta-caroteno, beta-criptoxantina, luteína, violaxantina e zeaxantina somaram um total de 8 %, o rendimento de óleo novamente de 10 %. A razão de solvente para carga de alimentação para ambos os estágios de extração juntos foi 40, como acima, referida a sua massa.

Em um outro experimento comparativo, 0,5 kg de pimenta-malagueta (*capsicum frutescens*) foi enchido em um extrator e extraído durante duas horas a 230 mPa (2300 bar) e 60° C. A razão de solvente para carga de alimentação foi 35, referida a sua massa. Em um primeiro separador que foi operado a 100 mPa (1000 bar) e 40° C, 18 g de um produto semissólido vermelho escuro contendo capsantina, capsorrubina, beta-caroteno, beta-criptoxantina, luteína, violaxantina e zeaxantina pôde ser separado, correspondendo a um rendimento de 3,6 %. No separador subsequente que foi operado a 30 mPa (300 bar) e 40° C, uma emulsão de componentes aromáticos e água foi separada. O resíduo sólido ainda continha carotenos e carotinoides. No experimento comparativo de acordo com a invenção, a mesma quantidade de pimenta-malagueta foi extraída na mesma pressão e na mesma temperatura mas com uma razão de solvente para carga de alimentação de, inicialmente, 17,5 e um período de extração de uma hora apenas. Em um primeiro separador, um produto comparável foi separado. No separador subsequente que foi operado sob as mesmas condições como mencionadas antes, também uma emulsão de componentes aromáticos e água separou-se, esta emulsão, porém, foi reconcentrada e retornada

para o extrator de pressão alta. Em um outro estágio de extração, carotenos e carotinoídeos foram também extraídos e o rendimento junto com capsantina, capsorrubina, beta-caroteno, beta-criptoxantina, luteína, violaxantina e zeaxantina somaram um total de 7 %, o rendimento de óleo novamente de 10 %. A razão de solvente para carga de alimentação para ambos os estágios de extração juntos foi 40, referida a sua massa.

Em um outro experimento comparativo, 0,5 kg de pó de tomate (*esculentum lycoperscum*) foi enchido em um extrator e extraído durante duas horas a 280 mPa (2800 bar) e 60° C. A razão de solvente para carga de alimentação foi 35, referida a sua massa. Em um primeiro separador que foi operado a 100 mPa (1000 bar) e 40° C, 12 g de um produto vermelho-escuro semissólido contendo carotenos e carotinoídeos, predominantemente licopeno e beta-caroteno, pôde ser separado, correspondendo a um rendimento de 2,4 %. No separador subsequente que foi operado a 30 mPa (300 bar) e 40° C, uma emulsão de componentes aromáticos e água foi separada. O resíduo sólido ainda continha carotenos e carotinoídeos. No experimento comparativo de acordo com a invenção, a mesma quantidade de pó de tomate foi extraída na mesma pressão e na mesma temperatura mas com uma razão de solvente para carga de alimentação de, inicialmente, 17,5 e um período de extração de uma hora apenas. Em um primeiro separador, um produto comparável foi separado. No separador subsequente que foi operado sob as mesmas condições como mencionadas antes, também uma emulsão de componentes aromáticos e água separou-se, esta emulsão, porém, foi reconcentrada e retornada ao extrator de pressão alta. Em um outro estágio de extração, mais carotenos e carotinoídeos foram extraídos e o rendimento somou um total de 4 %, o rendimento de óleo novamente de 10 %. A razão de solvente para carga de alimentação para ambos os estágios de extração juntos foi 40, referida a sua massa.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo de extração para o restabelecimento de substâncias solúveis de materiais brutos orgânicos vegetais ou animais sob pressão alta, em que pelo menos um gás supercrítico é usado como um solvente, em que
- 5                   • um ou mais vasos de pressão alta são enchidos com o material orgânico, vedados e depois submetidos a uma pressão de mais de 80 mPa (800 bar), subseqüentemente
- o gás supercrítico é passado pelo menos uma vez pelo vaso de pressão alta enchido em um estágio de extração, sem misturar qualquer
- 10                  capturador adicional ao gás supercrítico e subseqüentemente
- o gás supercrítico carregado é completamente ou em parte fornecido a um estágio de separação no qual as substâncias naturais ou misturas de substância são separadas ou separadas umas das outras diminuindo a pressão, caracterizado em que a pressão no estágio de extração
- 15                  excede a pressão de solubilidade máxima do óleo ou gordura específica(o) para material bruto no gás supercrítico em pelo menos 10 %, o(a) respectivo(a) óleo ou gordura específica(o) para material bruto age como capturador.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado em que CO<sub>2</sub> é usado como o gás supercrítico e solvente.
- 20                  3. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizado em que uma pressão operacional de 110 mPa (1100 bar) a 500 mPa (5000 bar) é selecionada no estágio de extração.
4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado em que uma pressão operacional de 130 mPa (1300 bar) a 250 mPa (2500 bar)
- 25                  é selecionada no estágio de extração.
5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado em que o gás supercrítico é recirculado várias vezes pelo material orgânico no vaso de pressão alta do estágio de extração.
6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a
- 30                  5, caracterizado em que a temperatura do gás supercrítico é alterada antes ou no estágio de separação por meio de um permutador de calor.
7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a

6, caracterizado em que a pressão no primeiro separador que segue o estágio de extração a jusante é ajustada dentro da faixa da solubilidade máxima do óleo ou gordura específica(o) para material bruto em CO<sub>2</sub> e é maximamente 2 % acima ou abaixo que a máxima no caso ideal.

5                    8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado em que a pressão no primeiro separador varia entre 80 mPa (800 bar) e 100 mPa (1000 bar).

                      9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado em que pelo menos dois e, no caso ideal, 3 ou 4 separadores são fornecidos no estágio de separação.

10                   10. Processo de acordo com quaisquer das reivindicações 2 a 9, caracterizado em que um outro estágio de extração é adicionado a montante da extração como definido na reivindicação 1, em que a pressão é ajustada dentro da faixa da solubilidade máxima do óleo ou gordura específica(o) para material bruto em CO<sub>2</sub> e é maximamente 2 % acima ou abaixo que a máxima no caso ideal.

15

## RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO PARA EXTRAÇÃO E SEPARAÇÃO SELETIVAS DE MATERIAIS ORGÂNICOS POR MEIO DE PRESSÃO ALTA"**.

5                   A presente invenção refere-se a um processo de extração para o restabelecimento de substâncias solúveis de materiais brutos orgânicos ve-  
getais ou animais sob pressão alta, em que gás supercrítico é usado como  
um solvente, em que um ou mais vasos de pressão alta são enchidos com o  
material orgânico, vedados e depois submetidos a uma pressão de mais de  
10   80 mPa (800 bar), subsequentemente gás supercrítico sendo passado pelo  
menos uma vez pelo vaso de pressão alta enchido em um estágio de extra-  
ção, o gás supercrítico não sendo misturado com qualquer capturador adi-  
cional, subsequentemente o gás supercrítico carregado sendo completamen-  
te ou em parte fornecido a um estágio de separação em que as substâncias  
15   naturais ou misturas de substância são separadas ou separadas umas das  
outras ao mesmo tempo diminuindo a pressão, a pressão no estágio de ex-  
tração excedendo a pressão de solubilidade máxima do óleo ou gordura es-  
pecífica(o) para material bruto no gás supercrítico em pelo menos 10%, o(a)  
respectivo(a) óleo ou gordura específica(o) para material bruto servindo co-  
20   mo capturador.