

Analisi sperimentale e modellazione del processo di estrazione della Rutina da Grano Saraceno (*Fagopyrum tataricum*) con CO₂ supercritica.

Giuseppe Di Sanzo^{a,}, Vincenza Calabrò^b, Gerardo Baviello^a, Oliviero Maccioni^d, Silvia Mazzuca^e,
Giuseppe Oriolo^a, Valeria Gallo^b, Roberto Balducchi^c.*

^c ENEA, C.R. TRISAIA, Unità Tecnica Tecnologie Trisaia (UTTRI), Rotondella (MT)

^a ENEA, C.R. TRISAIA, Laboratorio di Sviluppo Sostenibile della Produzione Primaria (UTTRI-SSPP), Rotondella (MT)

^d ENEA, C.R. CASACCIA, Laboratorio di Radiazioni Biologia e Biomedicina (UTBIORAD-RAB), S.Maria di Galeria (RM)

^b Dipartimento di Modellistica per l'Ingegneria, Università della Calabria, via P. Bucci, cubo 39/c, I-87030 Rende (CS)

^e Dipartimento di Chimica e Tecnologie Chimiche - CTC, Università della Calabria, via P. Bucci, 87030 Rende (CS)

* contatto: giuseppe.disanzo@enea.it

Ing. Giuseppe Di Sanzo
Lab. Biotecnologie - UTTRI-SSPP
ENEA - Centro Ricerche Trisaia

Sommario.



Parte I

- Introduzione
- Obiettivi
- Alimenti Funzionali
- Grano Saraceno
- Rutina

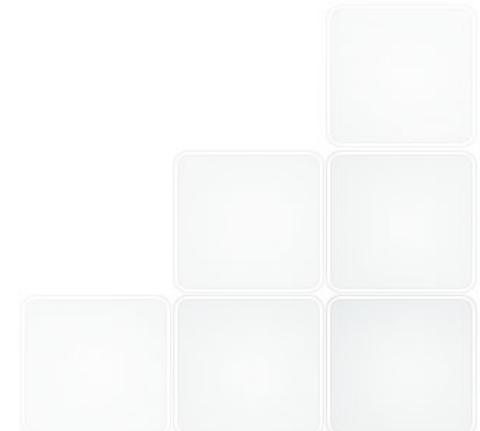


Parte II

- Fluido Supercritico
- Il Processo di Estrazione
- P e T critica della CO₂
- Estrattore da banco a CO₂ SFE

Parte III

- Modellazione del Processo di Estrazione con Fluidi Supercritici
- Conclusioni



Parte I - Introduzione.



Progetto di ricerca «Buckfood» ENEA....



Progetto BUCKFOOD

Sviluppo di prodotti alimentari funzionali a base di grano saraceno

Tipo di finanziamento: MiSE

Sito web:

[Laboratorio Innovazione Agro-Industriale](#)

Area tematica: [Alimenti Funzionali](#)



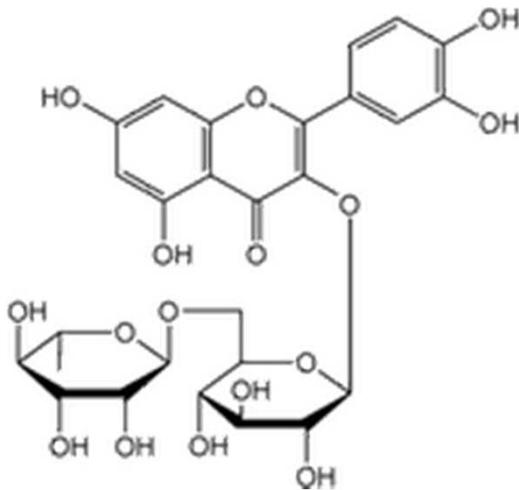
Parte I - Introduzione.



Grano Saraceno:
Coltura con eccellenti proprietà
nutrizionali e funzionali



Farina da Grano Saraceno Comune
(*Fagopyrum Esculentum*)



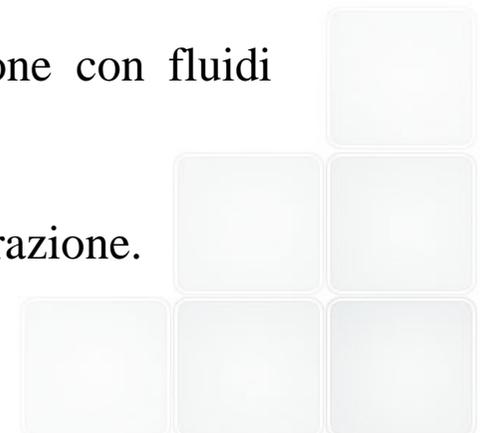
Rutina: Flavonoide Glicosilato caratterizzato da
numerosa proprietà salutistiche



Parte I - Obiettivi.



- Lo studio del processo di estrazione con CO₂ supercritica della Rutina dalla farina ottenuta dal Grano Saraceno (*Fagopyrum Tataricum*), considerando variabili e parametri operativi;
- Analizzare la fattibilità dell'estrazione mediante la quale ci si accerta che la tecnica adottata sia idonea ad estrarre il composto di interesse, la Rutina;
- Mirare all'ottimizzazione del processo;
- Puntare ad una possibile modellazione del processo di estrazione con fluidi supercritici;
- Confrontare questa tecnica con la tradizionale estrazione per macerazione.



Parte I - Alimenti Funzionali.



Il Grano Saraceno è particolarmente indicato per la preparazione di alimenti funzionali



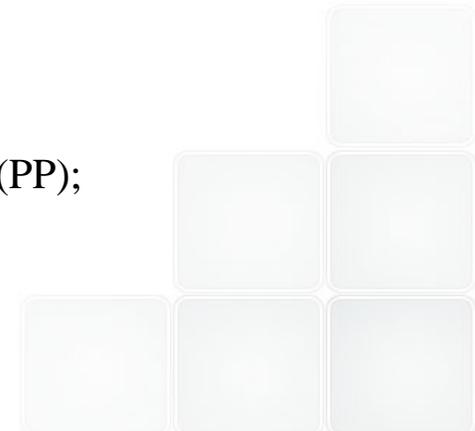
«Un alimento può essere considerato funzionale se dimostra in maniera soddisfacente di avere effetti positivi su una o più funzioni specifiche dell'organismo, che vadano oltre gli effetti nutrizionali normali, in modo tale che sia rilevante per il miglioramento dello stato di salute e di benessere e/o per la riduzione del rischio di malattia.»

Parte I - Grano Saraceno.



- Il seme di Grano Saraceno è composto principalmente da amido $\begin{cases} \text{amilosio} \\ \text{amilopectina} \end{cases}$
- Le proteine contenute nel seme di Grano Saraceno vantano un buon valore biologico;
- Il Grano Saraceno è impiegato in tutti gli alimenti gluten-free;
- Il Grano Saraceno è ricco di sali minerali;
- Sono presenti alcune vitamine del gruppo B, la vitamina E e la niacina (PP);
- Una preziosa componente è rappresentata dagli antiossidanti;

Tra gli antiossidanti presenti, vi è la Rutina.



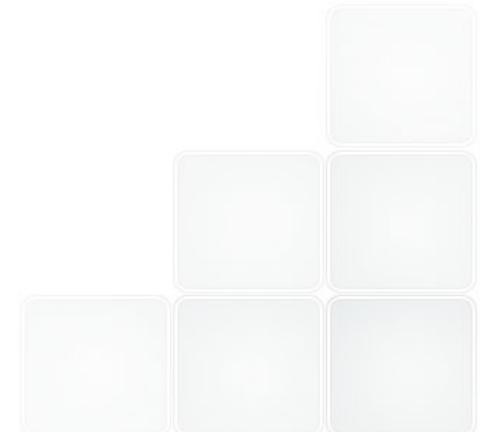
Estrarre la Rutina

↙
Addizionala ad alimenti con lo
scopo di ottenere composti
nutraceutici

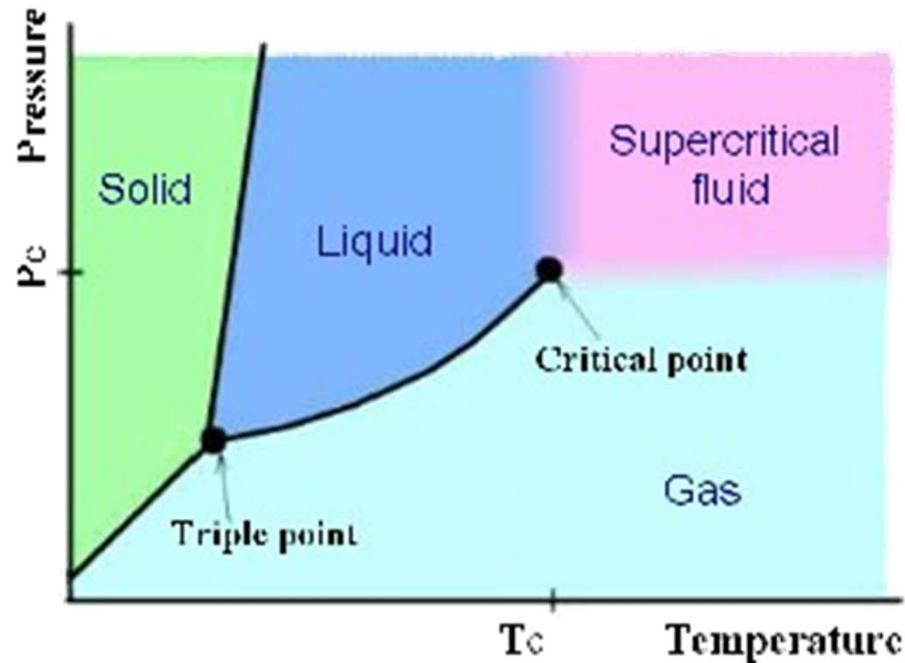
↘
Ai fini farmaceutici



- Antiossidante e ha un ruolo importante nell'inibire la formazione di alcuni tipi di tumore;
- Rafforza la parete dei capillari;
- Efficace nel trattamento delle retinopatie e dei disturbi della visione;
- Diminuisce il rischio di malattia cardiaca;
- Possiede anche attività antistaminica;
- E' stata oggetto di indagine anche nei casi di ipertensione;
- Può aiutare anche nel prevenire la formazione di trombi;
- Azione antiinfiammatoria.

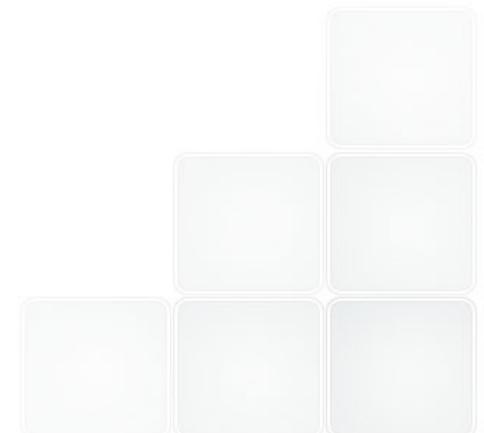


Parte II - Fluido Supercritico.



- Un fluido supercritico (*SCF*) è caratterizzato da proprietà chimico-fisiche intermedie tra quelle di un liquido e quelle di un gas. In particolare il fluido ha proprietà solventi simili a quelle di un liquido e proprietà di trasporto comuni ai gas.

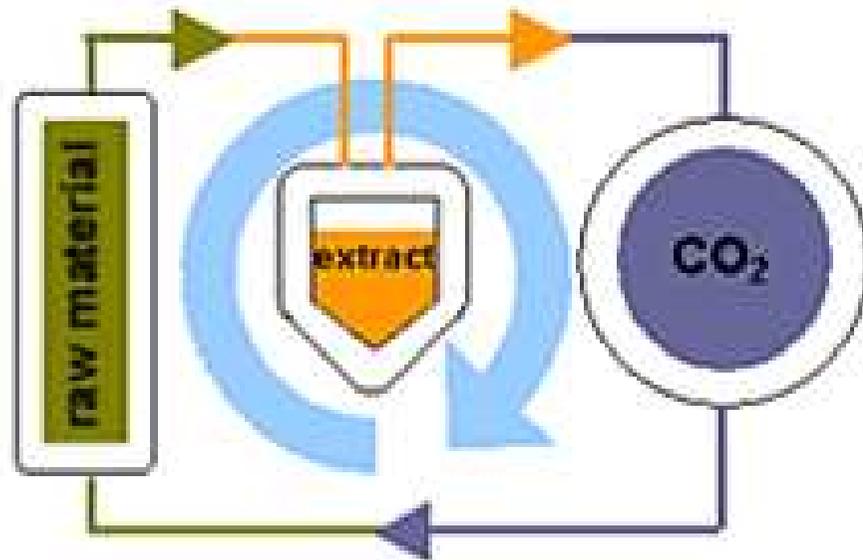
	Densità (kg/m ³)	Viscosità (cP)	Diffusibilità (mm ² /s)
GAS	1	0.01	1-10
SCF	100-800	0.05-0.1	0.01-0.1
LIQUIDO	1000	0.5-1.0	0.001



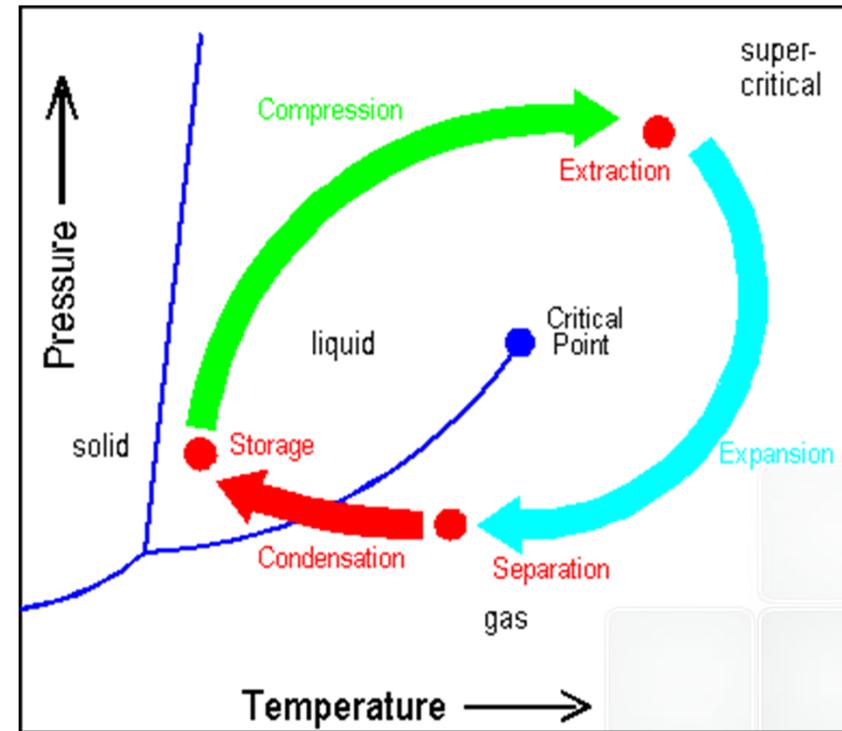
Parte II - Il processo di estrazione.

ESTRAZIONE

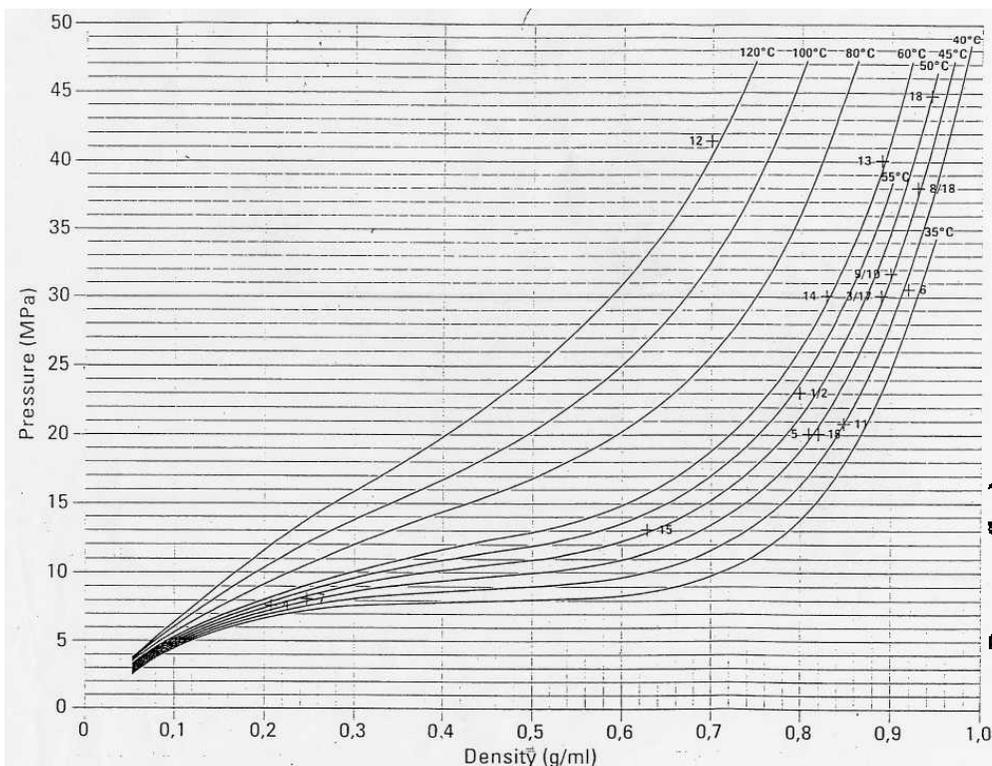
SEPARAZIONE



- LIQUID CARBON DIOXIDE
- SUPERCritical CARBON DIOXIDE
- GASEOUS CARBON DIOXIDE



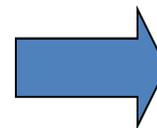
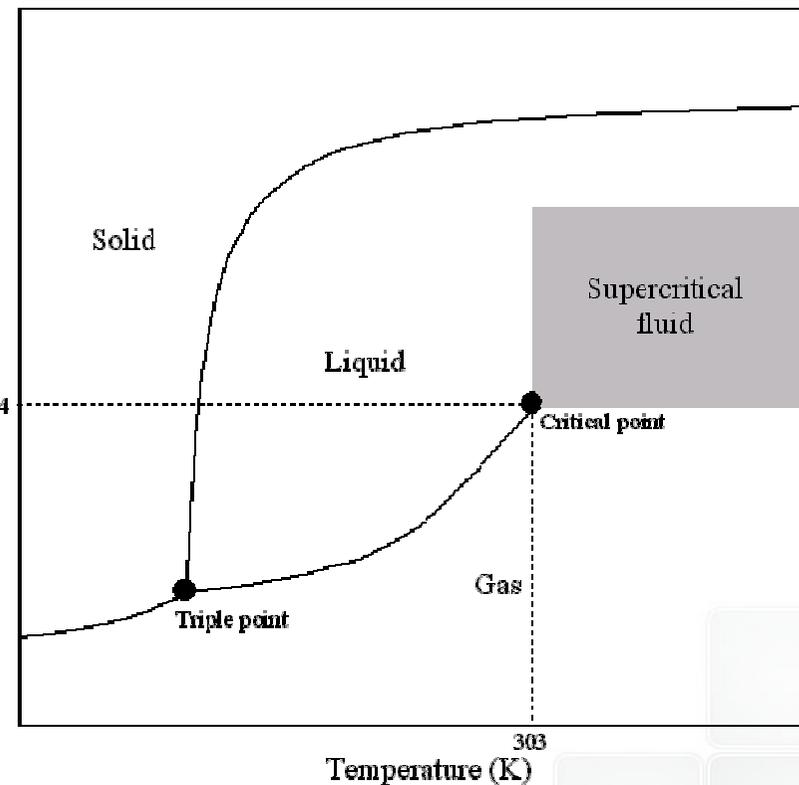
Parte II - P e T critica della CO₂.



CO₂ supercritica

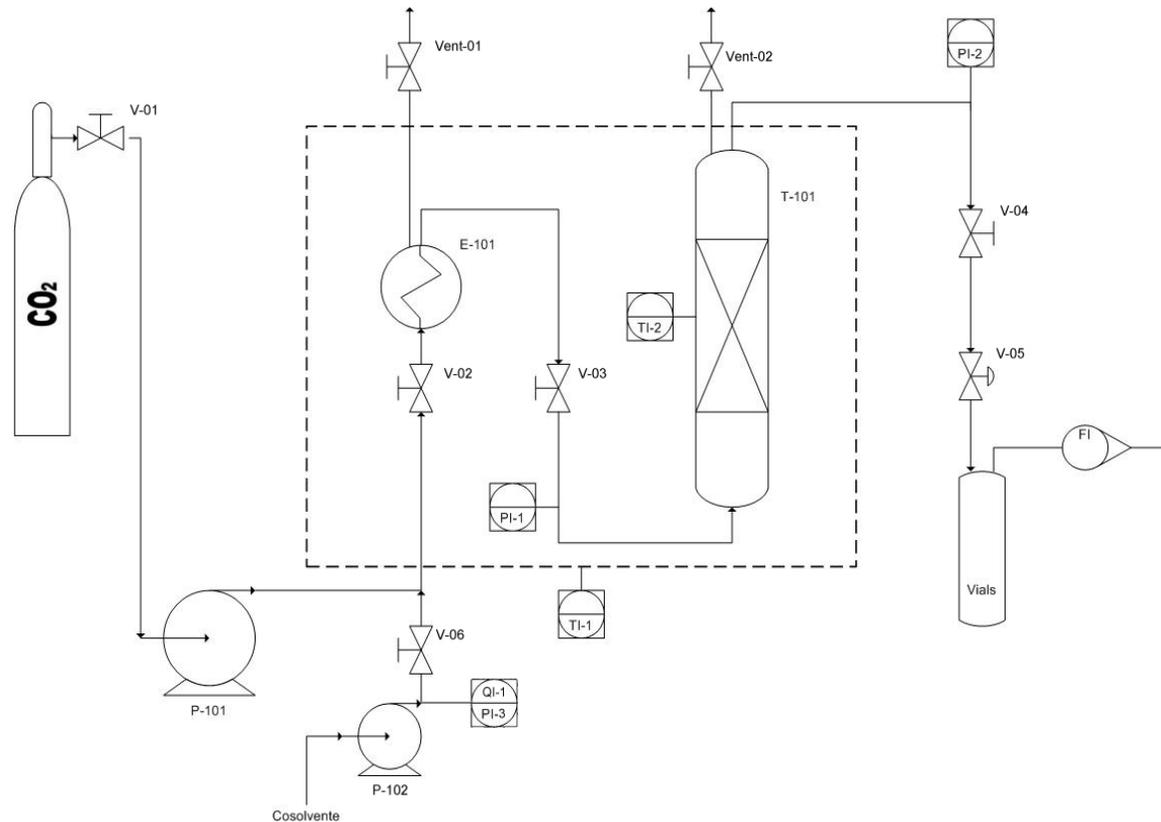
$P_{critica} = 73.8 \text{ bar}$
 $T_{critica} = 31.1^\circ\text{C}$

Con densità prossime a quella dei liquidi è possibile formare un efficace strato di solvatazione attorno alle molecole del soluto.



*Tuning del potere
solvente*

Parte II - Estrattore da banco a CO₂ SFE.



V-01/06: Valvole di regolazione manuale	FI: Flussimetro
P-101: Pompa della CO₂	Vent-01/02: Valvole di sfiato manuali
P-102: Pompa del co-solvente	T-101: Vessel di Estrazione
E-101: Preriscaldatore (Oven)	

Estrattore da banco a Fluidi Supercritici

Parte III - Modellazione del Processo di Estrazione con Fluidi Supercritici.



L'Estrattore da banco dispone di:

Modulo della pompa:

- possibilità di processare due campioni in parallelo;
- pompa azionata da aria in modo continuo (rapporto 150:1);
- pressione fino a 680 bar;
- flussi fino a 25 l/min (CO₂ gas);



Modulo del forno:

- temperatura da 0 a 250 °C raggiungibile in 6 minuti;
- controllo indipendente, mediante termocoppia, della temperatura;
- capacità di estrarre contemporaneamente con 2 celle di campione;
- celle di estrazione, 32, 50 e 300 ml;

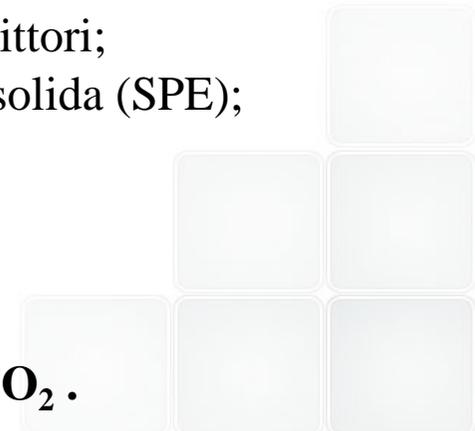
Modulo di raccolta dell'estratto e controllo di processo:

- regolazione del flusso mediante 2 valvole micrometriche anziché restrittori;
- raccolta del campione off-line tramite trappola di solvente e/o in fase solida (SPE);

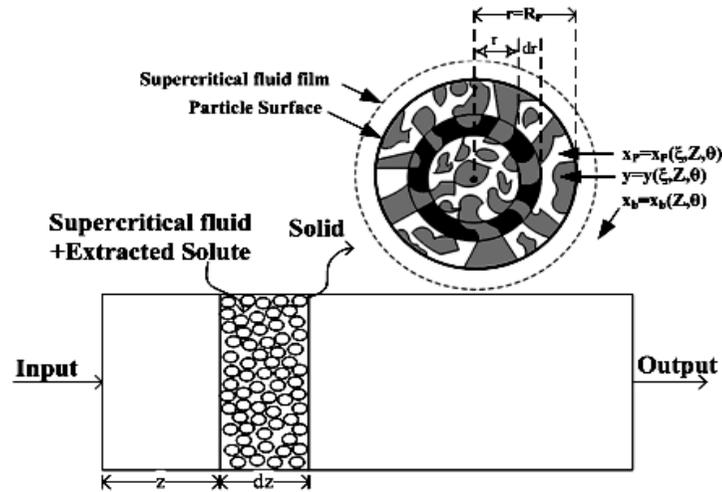
Pompa per il cosolvente e valvola di miscelazione:

- pompa cosolvente: flusso fino a 10 ml/min a 680 bar;

Sistema di raffreddamento e condizionamento della pompa della CO₂.



Modello Shrinking-Core



Assunzioni per sviluppare il modello di estrazione:

1. Il sistema di estrazione è isotermico ed isobaro;
2. La matrice è un materiale poroso dove il soluto è uniformemente distribuito attraverso la particella solida, considerata sferica;
3. Le proprietà fisiche dei fluidi supercritici sono costanti durante l'estrazione;
4. Il fluido supercritico fluisce assialmente attraverso il letto dal basso, e la concentrazione di soluto nel bulk dipende dalla variabile tempo e dalla coordinata assiale;
5. Si considera la dispersione assiale mentre quella radiale viene trascurata per il piccolo diametro;
6. L'estrazione è un irreversibile desorbimento.

Bilancio di materia nella fase fluida

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial z} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{3}{R} \left(D_e \frac{\partial C_i}{\partial r} \right)$$

Bilancio di materia nella fase solida

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{3K_f}{R} [C - C_i(R)]$$



Le condizioni al contorno sono date come seguenti:

- Il flusso diffusivo alla superficie esterna di una particella è pari al trasferimento di massa attraverso il film esterno:

$$\left(D_e \frac{\partial C_i}{\partial r} \right)_{r=R} = K_f [C - C_i(R)]$$

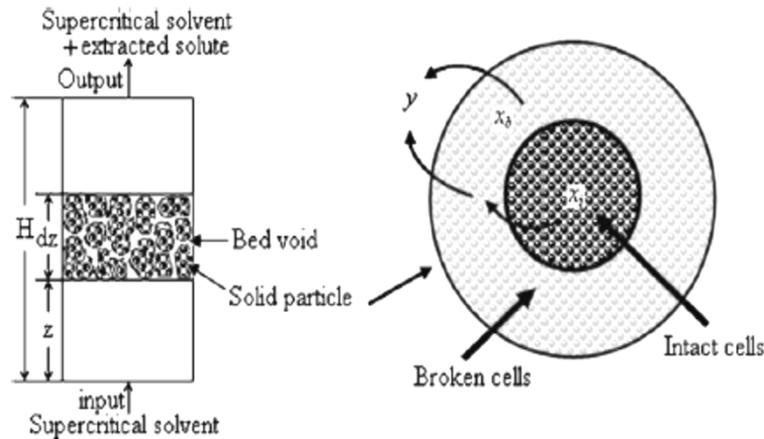
- Sul contorno del nucleo, la concentrazione di soluto nella fase fluida è al suo valore di saturazione, alla sua solubilità di equilibrio:

$$C_i = C_{sat} \quad r = r_c$$

Le condizioni iniziali sono date come seguenti:

$$\begin{aligned} r_c &= R & t &= 0 \\ C &= 0 & t &= 0 \end{aligned}$$

Modello di Sovovà



Bilancio di materia nella fase fluida

$$-\rho_s(1 - \varepsilon_b) \frac{\partial x}{\partial t} = f(x, y)$$

Bilancio di materia nella fase solida

$$\rho_f u \frac{\partial y}{\partial z} + \rho_f \varepsilon_b \frac{\partial y}{\partial t} = f(x, y) \quad \begin{aligned} f_f(x, y) &= K_f a_0 \rho_f (y_r - y) \\ f_s(x, y) &= K_s a_0 \rho_s x \end{aligned}$$

Le condizioni iniziali e al contorno $x(z, t = 0) = x_0$

$$y(z = 0, t) = 0$$

Assunzioni per sviluppare il modello di estrazione:

1. Il processo di estrazione è isoterma ed isobaro;
2. Le proprietà fisiche del fluido supercritico sono costanti durante l'estrazione;
3. Il solvente fluisce assialmente con velocità superficiale u attraverso un letto di particelle in un estrattore cilindrico;
4. La quantità iniziale di soluto x_0 all'interno del solido è uniformemente distribuita, e composta da una parte "facilmente accessibile" x_b situata sulla superficie della matrice e una parte "difficilmente accessibile" x_i situata all'interno della matrice;
5. La porosità delle particelle ε_p , il raggio r_p , il grado di vuoto del letto ε_b , il coefficiente di diffusione del soluto all'interno delle particelle D_{eff} e il coefficiente di diffusione nella fase fluida D_{ax} sono costanti e uniformi lungo il letto;
6. La dispersione assiale è trascurabile, assumendo plug-flow.

Accordo e Criticità tra i Modelli teorici e i dati sperimentali

Modello Shrinking-Core e dati sperimentali



Già usato per simulare il processo di estrazione con fluidi supercritici di matrici erbacee



E' stato utilizzato in processi in cui è stato usato come co-solvente Etanolo ed Acqua



Le assunzioni, che sono alla base dello sviluppo del modello di estrazione SC, sono del tutto in accordo con quanto evidenziato durante le prove di laboratorio



Ignoranza di alcuni parametri presenti nelle equazioni, contenuti nei diversi gruppi adimensionali



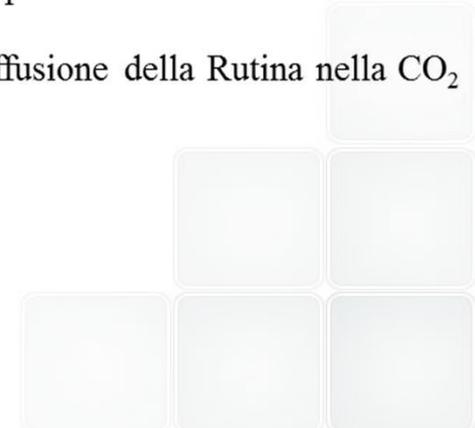
Non si può effettuare un confronto quantitativo con l'andamento tracciato dai punti sperimentali.



D_e diffusività effettiva intraparticellare

K_f coefficiente di trasporto di massa esterno

D_{AB} coefficiente di diffusione della Rutina nella CO_2



Accordo e Criticità tra i Modelli teorici e i dati sperimentali

Modello di Sovovà e dati sperimentali



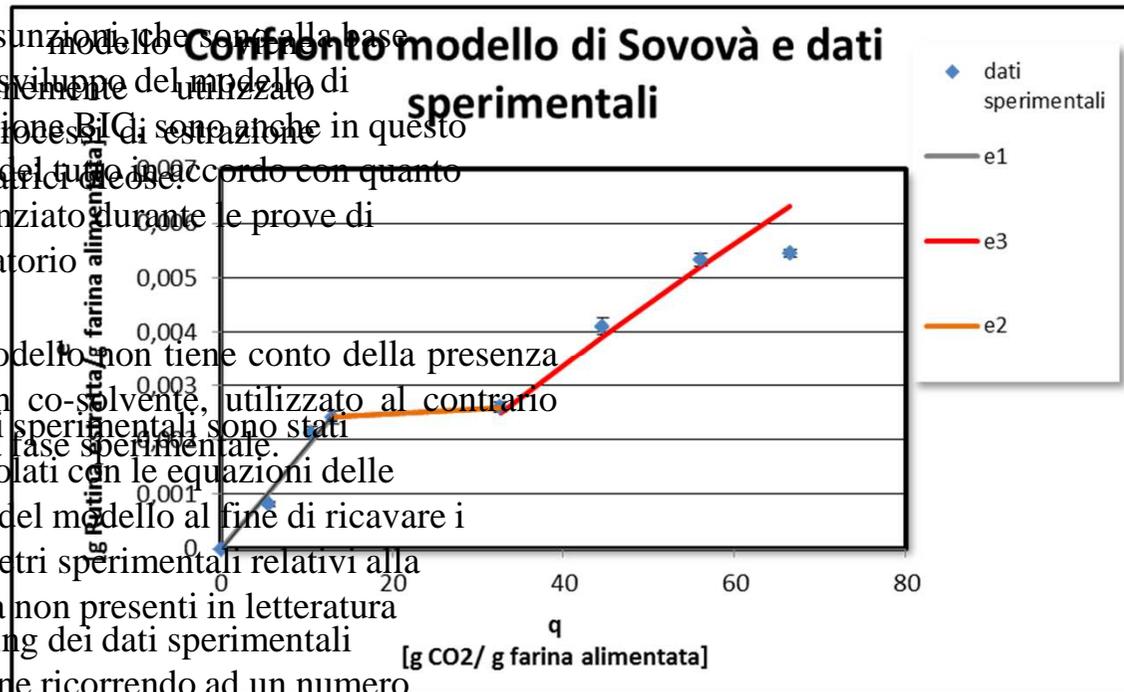
Le assunzioni che sono alla base dello sviluppo del modello di estrazione sono anche in questo caso del tutto in accordo con quanto evidenziato durante le prove di laboratorio



Il modello non tiene conto della presenza di un co-solvente, utilizzato al contrario nella fase sperimentale. I punti sperimentali sono stati interpolati con le equazioni delle curve del modello al fine di ricavare i parametri sperimentali relativi alla

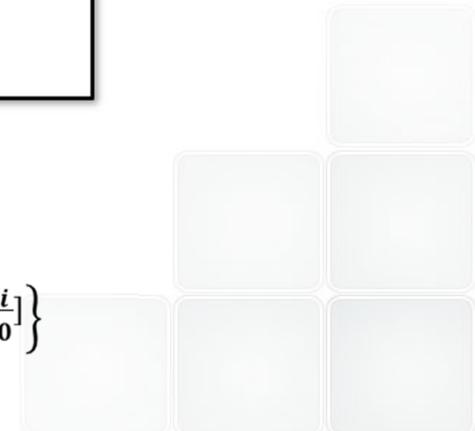


Rutina non presenti in letteratura. Il fitting dei dati sperimentali avviene ricorrendo ad un numero troppo basso di punti sperimentali



$$e = q \cdot y_r \cdot [1 - \exp^{-Z}]$$

$$e = x_0 - \frac{y_r}{W} \cdot \ln \left\{ 1 + \left[\exp \left(W \cdot \frac{x_0}{y_r} \right) - 1 \right] \cdot \exp \left[W \cdot (q_m - q) \cdot \frac{x_i}{x_0} \right] \right\}$$



Parte III - Conclusioni.

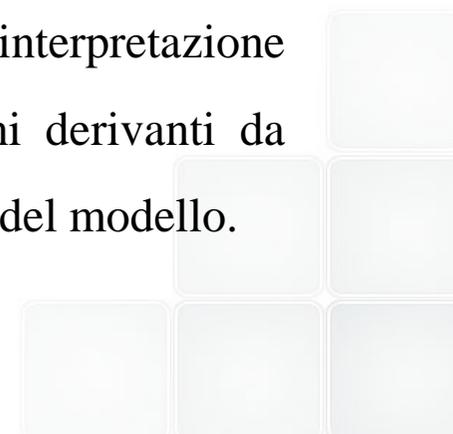
- ❖ Macerazione: Massima Resa in Rutina $2635,8 \pm 1,1$
[mg Rutina/100 g farina]



- ❖ Studio ex-novo = CO₂ Supercritica: Massima Resa in Rutina

❖ Confronto tecniche estrattive	Prova N13	$544,90 \pm 7,1$ [mg Rutina/100 g farina]
Tempo di estrazione [min]	60	
Flusso CO ₂ [l/min]	9	
Tipo co-solvente	EtOH abs/H ₂ O (8/2)	
❖ Dal punto di vista teorico, l'analisi modellistica ha permesso l'interpretazione chimico-fisica del processo, ma la mancanza di informazioni derivanti da letteratura non ha permesso di ricavare i parametri caratteristici del modello.		
Pre-trattamento matrice	SI	
Tempo di pre-trattamento [min]	120	

N13 riesce ad estrarre solo il 21% della Rutina massima estraibile con la macerazione



Parte III - Conclusioni.



Concludendo, si può osservare come l'approccio proposto possa comunque risultare utile per un futuro lavoro, che partendo dalle conoscenze acquisite grazie al presente studio, che è *il primo nel suo genere*, potrà ampliare l'indagine delle caratteristiche del *Fagopyrum Tataricum*....

- Variare alcune variabili che si sono mantenute costanti
- Variare i rapporti percentuali tra EtOH-H₂O
- Indagare diverse granulometrie
- Procedere con diversi pre-trattamenti della matrice da caricare
- Mettere a punto un modello predittivo per l'estrazione con CO₂ supercritica della Rutina, passando dalla scala di laboratorio, ad uno scale-up almeno in scala pilota.



GRAZIE PER L'ATTENZIONE!

Ing. Giuseppe Di Sanzo
Lab. Biotecnologie - UTTRI-SSPP
ENEA - Centro Ricerche Trisaia
SS Jonica 106 km 419+500
75026 Rotondella (MT)
Tel. (+39) 0835 974 348
Fax (+39) 0835 974 758
<http://www.enea.it>