

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 384**

51 Int. Cl.:

**C11B 3/00** (2006.01)

**C11B 3/10** (2006.01)

**C11B 3/12** (2006.01)

**B01D 15/40** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.10.2011 PCT/EP2011/067634**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.01.2013 WO13007315**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.10.2011 E 11773434 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.03.2018 EP 2732014**

54 Título: **Nuevo procedimiento de reducción de contaminantes en grasas y aceites y sus derivados**

30 Prioridad:

**14.07.2011 ES 201131203**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**14.06.2018**

73 Titular/es:

**SOLUCIONES EXTRACTIVAS ALIMENTARIAS,  
S.L. (100.0%)**

**Polígono Industrial el Zafranar Parc. 22  
50550 Mallen (Zaragoza), ES**

72 Inventor/es:

**MORENO EGEE, FERNANDO y  
GIL PUIG, LAURA**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 672 384 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Nuevo procedimiento de reducción de contaminantes en grasas y aceites y sus derivados

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere al campo de la purificación de aceites, grasas y sus derivados. En particular se refiere a un procedimiento de reducción de la cantidad de contaminantes medioambientales, residuos agrícolas y colesterol presentes en aceites o grasas y sus derivados, de origen animal o vegetal, por medio de cromatografía, extracción o destilación, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 16. Asimismo, la presente invención se refiere a los productos obtenidos aptos, en cuanto a su nivel reducido de contaminantes medioambientales, para su uso en alimentación, cosmética, farmacia y como suplemento nutricional.

**Estado de la técnica**

10 Los contaminantes orgánicos persistentes (conocidos internacionalmente por sus siglas en inglés, POP (*Persistent Organic Pollutants*)) son sustancias químicas que perduran en el medio ambiente, se acumulan a través de la cadena trófica y plantean el riesgo de causar efectos perjudiciales para la salud humana y el medio ambiente. Es ostensible la evidencia del transporte de largo alcance de estas sustancias a regiones donde nunca han sido  
15 utilizadas o producidas y, sumando a lo anteriormente expuesto sus consecuencias dañinas para el medio ambiente, se han emprendido diversas acciones orientadas a la reducción y eliminación de las emisiones de estas sustancias.

20 La mayoría de los contaminantes orgánicos persistentes son altamente solubles en grasas y como tal se integran en los tejidos grasos de microorganismos u organismos de reducido tamaño, como las algas, el plancton y el krill, así como en la piel de los frutos y semillas y en escalones sucesivos de la cadena trófica. De tal modo, los contaminantes orgánicos persistentes suponen un grave problema en aceites animales y vegetales, ya que se acumulan en las células grasas. Los contaminantes orgánicos persistentes identificados son contaminantes industriales tales como las dioxinas (PCDD), furanos (PCDF), policlorobifenilos (PCB), retardantes de llama bromados (PBDE, HBCD, PBB) y plaguicidas (tales como DDT, toxafeno, clorpirifos, fenilfenol, bromopropilato, entre otros).

25 Mientras tanto, los residuos agrícolas y en particular los plaguicidas organofosforados se añaden a los procedimientos de cultivo y post-cosecha de vegetales y dada su naturaleza lipófila se acumulan en sus partes grasas, siendo altamente solubles en los aceites derivados de matrices vegetales que se obtengan por extracción. Además, en los procedimientos de concentración posteriores de los compuestos de interés en estos aceites (por ejemplo, sus compuestos aromáticos) o la reducción de fracciones volátiles altamente lábiles y de componente  
30 olfativo indeseado, se produce la acumulación o concentración de estos residuos agrícolas. Mientras tanto, el colesterol es un esteroide que se encuentra en el plasma sanguíneo y los tejidos corporales de los vertebrados, es abundante en las grasas de origen animal. Actualmente es extensamente reconocido el papel causal del colesterol presente en las lipoproteínas de baja densidad (LDL, por sus siglas en inglés) en la patogenia de la arteriosclerosis. Tal y como demostró el estudio de Framingham en 1948, una presencia sostenida de niveles elevados de colesterol  
35 de tipo LDL en niveles superiores a los valores recomendados aumenta el riesgo de sufrir episodios cardiovasculares.

La concentración de colesterol en el plasma sanguíneo actualmente aceptada entre individuos sanos es inferior a 240 mg/dl de sangre para el total de colesterol, inferior a 190 mg/dl para el colesterol de tipo LDL e inferior a 60 mg/dl para el colesterol de tipo HDL (Lipoproteínas de alta densidad, por sus siglas en inglés).

40 En las últimas décadas, la investigación científica se ha centrado en el impacto de una serie de contaminantes orgánicos persistentes y la gran mayoría de los organismos reguladores, entre los que se cuentan, entre otros, la Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición (AESAN), la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA, en sus siglas anglosajonas), el Departamento de Agricultura de Estados Unidos (USDA) y la Administración Estadounidense de Alimentos y Fármacos (FDA), han impuesto límites a la presencia de los mismos.

45 Las fracciones más valiosas de los ácidos grasos poliinsaturados de cadena larga (conocidos por sus siglas en inglés, LC-PUFA) del grupo Omega-3, el ácido eicosapentaenoico (EPA) y el ácido docosahexaenoico (DHA), se encuentran abundantemente en aceites marinos. En los aceites vegetales también es posible encontrar ácidos grasos Omega 3 de cadena corta, como el ácido alfa-linolénico. Otro grupo Omega 6 contiene ácidos grasos poliinsaturados de origen vegetal, tales como el ácido linoléico. La demanda de aceites animales de alta calidad y pureza, con altas concentraciones en ácidos grasos EPA y DHA, y de aceites vegetales concentrados en sus compuestos aromáticos, con un contenido mínimo o nulo de contaminantes está aumentando a un ritmo notable.

50 Los factores previamente expuestos apremian al sector de los aceites concentrados y extractos a emplear procedimientos y procedimientos de refinado, purificación, separación de fracciones y concentración, como son la destilación molecular, la extracción, la extracción de fluidos y la extracción de fluidos supercríticos y la cromatografía, la cromatografía de fluidos y cromatografía de fluidos supercríticos que les permita obtener aceites vegetales y animales con una alta concentración de ácidos grasos EPA y DHA. Por otro lado, es preciso tener en cuenta que las técnicas de concentración y purificación anteriormente mencionadas también tienen la capacidad de

concentrar, junto a los ácidos grasos perseguidos, los contaminantes medioambientales y colesterol que puedan estar presentes en los aceites y grasas empleados como materia prima.

De la bibliografía científica se infiere que la tecnología de extracción con CO<sub>2</sub> supercrítico combinada con un tratamiento de carbón activo puede usarse para retirar dioxinas y PCB de aceites de pescado (A. Kawashima, S. Watanabe, R. Iwakiri y K. Honda, Removal of dioxins and dioxin-like PCBs from fish oil by countercurrent supercritical CO<sub>2</sub> extraction and activated carbon treatment, *Chemosphere*, n.º 75, págs. 788-794; 2009). Este estudio se limita a la reducción de contaminantes presentes en aceite de pescado, mientras que la invención descrita en la presente patente es apta para purificar cualquier tipo de aceite o grasa, independientemente de su origen y ya se encuentren en forma esterificada total y parcialmente o transesterificada.

La patente US 7.718.698 B2 describe un procedimiento para reducir contaminantes ambientales presentes en un aceite o grasa, añadiendo a la mezcla un fluido activo volátil (que puede ser un éster de ácido graso, una amida de ácido graso, un ácido graso libre o un hidrocarburo) y sometiendo la mezcla a un procedimiento de extracción, que separa los contaminantes ambientales presentes en la mezcla junto al fluido volátil del aceite o grasa. Las tecnologías que describe esta patente para llevar a cabo el procedimiento de extracción son la destilación de recorrido corto, la evaporación de recorrido corto, la destilación de película fina, la evaporación de película fina y la destilación molecular. Una limitación de estas tecnologías es la exigencia de trabajar a una gran capacidad, manejando considerables volúmenes de materia prima para que resulte rentable y que no son aptas para purificar aceites o grasas concentradas en ácidos grasos previamente esterificados, total o parcialmente precisamente porque su funcionamiento se apoya en que, dada la alta solubilidad de estos contaminantes en los etilésteres, la mayor parte son arrastrados junto a los etilésteres destilados, por lo que su separación se vería limitada. Una de las principales diferencias entre los procedimientos objeto de la presente patente y la patente US 7.718.698 B2 es que en esta última se purifica aceite bruto y en la primera un concentrado de ácidos grasos esenciales en forma de etil éster o un transesterificado de triglicéridos. Por tanto, para concentrar este tipo de aceites o grasas, es habitual una etapa previa de esterificación. Dada esta matriz, al someter el aceite esterificado a un procedimiento de concentración en sus ácidos poliinsaturados Omega-3, es muy probable concentrar del mismo modo los contaminantes medioambientales y el colesterol, que con técnicas convencionales no podrán ser retirados de forma masiva.

La patente US 7.678.930 B2 describe un procedimiento para reducir la cantidad de colesterol en un aceite marino utilizando un fluido activo volátil. Al igual que en la patente citada anteriormente, describe varias tecnologías para llevar a cabo el procedimiento de separación son la destilación molecular, la destilación de recorrido corto y la evaporación de película fina. En el mismo sentido, este procedimiento es apto para purificar aceites y grasas brutas, con una baja concentración en ácidos grasos poliinsaturados, pero no así para limpiar grasas o aceites concentrados previamente esterificados. Por otro lado, dada la baja rentabilidad que supondría procesar pequeños volúmenes de materia prima, resulta óptima para manipular grandes cantidades de mezclas de grasas y aceites.

Las técnicas que actualmente se centran en la reducción de los residuos agrícolas se basan fundamentalmente en el procesado sobre matrices sólidas, o bien en suelos contaminados, para prevenir una contaminación hídrica, o bien en matrices vegetales sólidas o líquidas. En este último caso, las técnicas que se han estudiado son variadas, aunque en todas ellas el aceite es incluido en cartuchos para su procesado. Los residuos agrícolas, o bien se reducen mediante absorbentes (H. El Bakouri, J. Morillo, J. Usero y A. Ouassini, Natural attenuation of pesticide water contamination by using ecological adsorbents: Application for chlorinated pesticides included in European water Framework Directive, *Journal of Hydrology*, Volume 364, Issues 1-2, 15 January 2009, Págs. 175-181 y H. El Bakouri, J. Usero, J. Morillo y A. Ouassini, Adsorptive features of acid-treated olive stones for drin pesticides: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies, *Bioresource Technology*, Volume 100, Issue 18, September 2009, Págs. 4147-4155) o se reducen con extracción líquida utilizando disolventes líquidos tóxicos, como el hexano y acetonitrilo (E. Fuentes, M.E. Báez y J. Díaz, Microwave - Assisted extraction at atmospheric pressure coupled to different clean - up methods for the determination of organophosphorus pesticides in olive and avocado oil, *Journal of Chromatography A*, Volume 1216, Issue 51, 18 December 2009, Págs. 8859-8866). Los plaguicidas también pueden reducirse empleando extracción supercrítica en fase sólida (C. Quan, S. Li, S. Tian, H. Xu, A. Li y L. Gu, Supercritical fluid extraction and clean-up of organochloride pesticides in ginseng, *Journal of Chromatography A*, 818, 1, 1998, 138-143) o bien aplicando tecnologías alternativas, como la aplicación de luz ultravioleta (L. Martínez, G. Hodaifa y M.S. Casanova, Elimination of pesticide residues from virgin olive oil by ultraviolet light, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1, 2009, 555-559). La bibliografía científica describe la aplicación de extracción supercrítica con dióxido de carbono para la descontaminación de suelos que contienen plaguicidas (T. Castelo-Grande, P.A. Augusto y D. Barbosa: Removal of pesticides from soil by supercritical extraction - a preliminary study; *Chemical Engineering Journal*, n.º 111, págs. 167-171; 2005). El procedimiento descrito se emplea para la limpieza de mezclas sólidas, sin embargo, no resultaría apropiado para purificar mezclas líquidas ni, por tanto, proporcionaría productos aptos para la industria alimentaria y farmacéutica y de suplementos nutricionales. La purificación de aceites, grasas y sus derivados a alta presión por medio de tecnología de fluidos supercríticos es una opción limpia con bajas temperaturas de funcionamiento y no deja residuos de disolvente.

Como se explica anteriormente, sigue existiendo la necesidad de proporcionar un procedimiento de purificación de aceites o grasas que supere al menos en parte las desventajas anteriormente mencionadas. Los procedimientos propuestos en la presente invención funcionan con mayores volúmenes y trabajar en procedimientos en continuo, y

proporcionan productos limpios de residuos contaminantes y sin trazas de disolventes, que los hacen aptos para los mercados anteriormente citados. Además, el procedimiento propuesto es apto para purificar aceites o grasas concentrados en ácidos grasos poliinsaturados o en sus compuestos aromáticos, previamente esterificado total o parcialmente.

## 5 **Descripción de la invención**

De acuerdo con un aspecto de la invención, se refiere a un procedimiento, en adelante el procedimiento de la invención. Este procedimiento reduce o elimina un contaminante presente en un material de partida, opcionalmente añadiendo un fluido al material de partida, consistiendo dicho procedimiento en una etapa de cromatografía o extracción o destilación y opcionalmente una fase de tratamiento con carbón activo. El procedimiento de la invención proporciona un producto apto para su uso en alimentación, cosmética, farmacia y como suplemento nutricional.

De acuerdo con la invención, la expresión contaminante orgánico persistente se refiere a sustancias químicas que perduran en el medio ambiente, se acumulan a través de la cadena trófica y plantean el riesgo de causar efectos perjudiciales para la salud humana y el medio ambiente, los contaminantes orgánicos persistentes identificados son contaminantes industriales, como las dioxinas (PCDD), furanos (PCF), policlorobifenilos (PCB) y retardantes de llama bromados (PBDE, HBCD, PBB), entre otros.

La expresión residuo agrícola hace referencia a sustancias añadidas a los vegetales en los procedimientos de cultivo y post-cosecha de las materias vegetales, que son, entre otros, plaguicidas organofosforados, DDT, toxafeno, clorpirifos, bromopropilato y fenilfenol, entre otros. De acuerdo con la invención, el término colesterol hace referencia a un esteroide que se encuentra en el plasma sanguíneo y los tejidos corporales de los vertebrados, de esta manera las grasas animales son ricas en colesterol y se considera un contaminante en el sentido del valor nutricional de un material de partida de origen marino utilizado como material de partida en la presente invención. De acuerdo con la invención, el término material de partida hace referencia a un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ésteres de aceites, ésteres de grasas, sus derivados y mezclas de los mismos, bien de origen animal, de kril, de algas, microbiano o biocombustibles estando total o parcialmente esterificado química o enzimáticamente o transesterificado, o bien de origen vegetal procedente de matrices naturales y obtenido por técnicas de extracción en frío o en caliente, en estado bruto, total o parcialmente esterificado química o enzimáticamente o transesterificado.

De acuerdo con la invención el término derivado relativo a aceite y grasa, hace referencia a un concentrado de aceite o concentrado de grasa en ácidos grasos poliinsaturados o concentrado en compuestos aromáticos.

De acuerdo con la invención el término fluido se refiere a un fluido que se añade opcionalmente al material de partida en el procedimiento de la invención para favorecer en algunos casos la solubilidad de los contaminantes con esa fracción y mejorar la reducción de contaminantes de la fracción total o parcialmente esterificada, y se selecciona del grupo que consiste en glicéridos parciales, monoglicéridos y diglicéridos de ácidos grasos de cadenas con 10 a 24 átomos de carbono y sus mezclas, cuyo origen es animal, vegetal, de kril, de alga, microbiano o biocombustible.

De acuerdo con la invención el término fase móvil hace referencia a un fluido utilizado en la técnica cromatográfica, seleccionado del grupo formado por dióxido de carbono, hidrocarburos, alcoholes y sus mezclas.

De acuerdo con la invención el término modificador hace referencia a un fluido que se añade opcionalmente a la fase móvil en la etapa de cromatografía o al disolvente de extracción en la fase de extracción que actúa como modificador de su polaridad y solubilidad, para mejorar la extracción de los componentes de interés. Este fluido se selecciona del grupo formado por alcoholes, hidrocarburos y mezclas de los mismos.

En una realización particular de la invención, el procedimiento de la invención comprende una etapa de destilación.

En una realización particular de la invención la etapa de destilación es al menos una de evaporación en paso corto, evaporación de película fina, destilación de película fina, destilación molecular o destilación en paso corto.

En una realización preferida de la invención, dicha destilación es destilación molecular. Además, en una realización aún más preferida de la invención, dicha destilación es destilación en paso corto.

En esta realización la planta de destilación molecular en paso corto comprende un tanque de suministro, un evaporador, una bomba de vacío, un degasificador, varillas, intercambiadores de calor, un condensador, un tanque acondicionado térmico y un circuito continuo y cerrado.

De acuerdo con esta realización, el material de partida se almacena en el tanque de suministro, donde se precalienta a una temperatura entre 50 °C y 60 °C para prepararlo para las condiciones de trabajo. En estas condiciones se bombea a un flujo determinado y controlado, quedando regulado el caudal de entrada al evaporador. La entrada del material de partida al evaporador se producirá a una velocidad comprendida entre 20 y 150 kg/h por cada m<sup>2</sup> de superficie de evaporación total del evaporador. En un momento previo, el material de partida circula por un degasificador, donde el material de partida se precalienta mediante un intercambiador de calor a una temperatura entre 60 °C y 100 °C, la composición del material de partida determina la temperatura. La evaporación de componentes altamente volátiles del material de partida, tales como los ácidos grasos libres y los compuestos

amínicos, entre otros, tiene lugar en el desgasificador y esos componentes se recogerán en un depósito. En el interior del desgasificador la presión está comprendida entre 200 Pa (2 mbar) y 150 Pa (15 mbar). Los compuestos del material de partida que no se destilan en el desgasificador entran en el evaporador, cuyo interior se encuentra a una presión mantenida entre 10 Pa ( $1 \cdot 10^{-1}$  mbar) y 0,1 Pa ( $1 \cdot 10^{-3}$  mbar) y a una temperatura entre 110 °C y 195 °C.

5 La temperatura y la presión, junto con otros parámetros como el caudal de alimentación del material de partida, la composición del material de partida y la solubilidad natural de los componentes del material de partida entre sí son los parámetros que determinan las condiciones necesarias para llevar a cabo el procedimiento diana. El material de partida desgasificado se introduce en el evaporador por su parte superior y desciende deslizándose por las paredes del evaporador, que se encuentran a una elevada temperatura anteriormente determinada. Aquellas moléculas del

10 material de partida cuyo punto de ebullición se encuentre por debajo de las condiciones imperantes en el interior del evaporador a la presión a la que se encuentra éste se evaporan. Con el fin de favorecer la evaporación, el interior del evaporador está dotado de unas varillas equipadas con cilindros que extienden uniformemente el material de partida desgasificado sobre la pared sometida a una alta temperatura creando sobre la misma una fina capa de material de partida que está en contacto con la pared del evaporador y que desciende deslizándose por la misma.

15 Los componentes evaporados de esta forma conforman la fracción de destilado, se encuentran en estado gaseoso y fluyen hacia el centro del evaporador, en forma de gas. La planta de destilación contiene un condensador interno, que se encuentra en la parte central del evaporador, dentro de él. El condensador interno consiste en un serpentín por el que circula agua fría, que al entrar en contacto con el gas destilado que se halla libre en el centro del evaporador lo condensa. El residuo, que hace referencia a los componentes no evaporados, se recoge en un

20 depósito calorifugado que se encuentra a una temperatura que oscila entre la temperatura ambiente y 70 °C. Por su parte, el destilado, que hace referencia a los compuestos evaporados y posteriormente condensados se recoge en otro depósito.

En una realización particular, el procedimiento de la invención comprende una etapa de cromatografía.

En una realización preferida, el procedimiento de la invención comprende una etapa de cromatografía de fluidos.

25 Además, en una realización aún más preferida, el procedimiento de la invención comprende una etapa de cromatografía de fluidos supercríticos.

En este caso, la planta de cromatografía de fluidos supercríticos comprende un tanque de suministro, bombas, un tanque de fase móvil, un circuito continuo y cerrado, una columna de cromatografía, tanques o atmosféricos y separadores.

30 En esta realización, el material de partida se introduce en el tanque de suministro que se dirige hacia la columna de cromatografía a través de una bomba. De esta forma el material de partida fluye hasta la columna en unas condiciones de presión y temperatura adecuadas para realizar el procedimiento de separación. En esta realización particular se emplea una fase móvil, seleccionada de grupo formado por dióxido de carbono, hidrocarburos, alcoholes y sus mezclas. La fase móvil se encuentra almacenada en estado de equilibrio líquido-gas. Este será

35 licuado y bombeado a la presión de trabajo a la columna. Posteriormente será calentado hasta alcanzar las condiciones supercríticas de procedimiento e introducido en la columna. Una vez introducidos en la columna la fase móvil y el material de partida, se lleva a cabo la separación cromatográfica, donde se produce el fraccionamiento de los compuestos por su interacción con la fase estacionaria. Los productos que salen de la columna lo hacen disueltos en la fase móvil. Por este motivo, se intercala un separador que permite disociar el producto resultante y la

40 fase móvil por efecto de la descompresión del sistema. Posteriormente se recogen en tanques o bidones atmosféricos los productos resultantes, siendo la fase móvil descomprimida retornada al tanque de fase móvil.

En una realización particular de la invención, la relación de la fase móvil/material de partida es de aproximadamente 225 a 950. En una realización preferida, la relación de la fase móvil/material de partida es de aproximadamente 300 a 700.

45 En una realización particular de la invención, el procedimiento de la cromatografía se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 32 °C-70 °C. En una realización preferida, el procedimiento de la cromatografía se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 40 °C-65 °C.

50 En una realización particular, el procedimiento de la invención se lleva a cabo a presiones en el intervalo de 7,5 MPa (75 bar) a 30 MPa (300 bar). En una realización preferida, el procedimiento de la invención se lleva a cabo a presiones en el intervalo de 8,9 MPa (89 bar) a 12,1 MPa (121 bar).

En una realización particular de la invención, la fase móvil es dióxido de carbono.

En una realización preferida de la invención, la fase móvil es dióxido de carbono en condiciones supercríticas.

En una realización particular de la invención, a la fase móvil se añade opcionalmente un modificador seleccionado del grupo que consiste en hidrocarburos, alcoholes y mezclas de los mismos.

55 En una realización preferida de la invención, la etapa de cromatografía se lleva a cabo en fase normal.

En una realización particular de la invención, la etapa de cromatografía se lleva a cabo en fase inversa.

En una realización particular, el procedimiento de la invención comprende una etapa de extracción.

En una realización preferida, el procedimiento de la invención comprende una etapa de extracción de fluidos.

5 En una realización aún más preferida, el procedimiento de la invención comprende una etapa de extracción de fluidos supercríticos.

En este caso, la planta de extracción comprende un tanque de suministro, bombas, un tanque de disolvente, un circuito continuo y cerrado, una columna de extracción, tanques atmosféricos y separadores.

De acuerdo con esta realización, el procedimiento comienza con la carga del material de partida a procesar en el tanque de suministro. La temperatura dentro de este tanque se mantiene en el intervalo de 20 °C a 40 °C con el fin de precalentar el material de partida de modo que el material de partida quede preparado para la extracción sin aplicar una elevada temperatura que lo degrade. El tanque de suministro se calienta por medio de intercambio de agua en unos serpentines que están en contacto con el tanque y lo rodean. El disolvente de extracción que se encuentra almacenado en el tanque de disolvente, se inyecta en estado líquido en el circuito cerrado y continuo mediante una bomba que presuriza hasta que el disolvente de extracción alcanza la presión de trabajo. Posteriormente, el disolvente de extracción se calienta hasta alcanzar la temperatura de trabajo. El disolvente de extracción se introduce en la columna de extracción por su parte inferior, asciende por ella y sale de la columna de extracción por su parte superior. Una vez que el disolvente de extracción sale de la columna, se descomprime. El disolvente de extracción se descomprime por expansión controlada para evitar un enfriamiento repentino y condensación, hasta ser retornado al depósito de disolvente. La carga del disolvente de extracción al circuito se produce en continuo, lo aumenta la productividad. El disolvente de extracción se acondiciona continuamente a las condiciones de trabajo. Además, el material de partida se inyecta a través de una bomba de impulsión hacia la columna por su parte superior a una presión de al menos 1 MPa (10 bar) superior a la presión del interior de la columna para favorecer la entrada en la misma. Dentro de la columna el material de partida desciende por gravedad. El interior de la columna está formado por un relleno estructurado que permite regular la caída del material de partida y que esta se produzca a un ritmo más pausado. En su recorrido descendiente por la columna, el material de partida entra en contacto con el disolvente de extracción que asciende por la columna de forma continua. En estas condiciones, el disolvente de extracción es capaz de disolver el componente de interés del material de partida (en este caso, los contaminantes se separan por extracción del resto de componentes, concentrando estos compuestos en la fracción no extraída). El disolvente de extracción asciende y sale por la parte superior de la columna arrastrando los componentes del material de partida que ha disuelto. Es posible modificar la solubilidad del disolvente de extracción variando los parámetros de temperatura, presión y ratio del disolvente de extracción respecto al material de partida. En una descompresión posterior se modifica la temperatura y la presión en los separadores, de forma que el disolvente de extracción retorna a un estado líquido o gas y ya no es capaz de disolver los compuestos de interés y se separa el disolvente de extracción de la parte que se ha extraído. El disolvente de extracción circula por el sistema hasta el depósito de disolvente. El material extraído circula por el sistema hasta los tanques atmosféricos, que se encuentran a condiciones ambientales. La fracción no disuelta por el disolvente de extracción continúa descendiendo por la columna y se evacua por la parte inferior de la columna. Se produce también una descompresión por etapas de esta fracción para recoger la fracción no extraída en tanques atmosféricos.

40 En una realización particular de la invención, la relación del disolvente de extracción/material de partida se establece entre 10 y 75.

En una realización preferida de la invención, la relación del disolvente de extracción respecto al material de partida es de aproximadamente 20 a 55.

45 En una realización particular, el procedimiento de la invención se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 32 °C a 70 °C.

En una realización preferida, el procedimiento de la invención se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 40 °C a 65 °C.

En una realización particular, el procedimiento de la invención se lleva a cabo a presiones en el intervalo de 7,5 MPa (75 bar) a 30 MPa (300 bar).

50 En una realización preferida, el procedimiento de la invención se lleva a cabo a presiones en el intervalo de 8,9 MPa (89 bar) a 12,1 MPa (121 bar).

En una realización particular de la invención, el disolvente de extracción es dióxido de carbono. En una realización preferida de la invención, el disolvente de extracción es dióxido de carbono en estado supercrítico.

55 En una realización particular de la invención, se añade opcionalmente al disolvente de extracción un modificador seleccionado del grupo que consiste en hidrocarburos, alcoholes y mezclas de los mismos.

En una realización particular de la invención, la descompresión se realiza en varias fases.

En una realización preferida de la invención, la descompresión se realiza en dos fases.

En una realización preferida de la invención, la descompresión se realiza en una fase.

El procedimiento de la invención reduce o elimina al menos un contaminante del material de partida.

5 En una realización particular, el procedimiento de la invención reduce el contenido de colesterol del material de partida hasta menos de 25 mg/g, preferentemente a menos de 6 mg/g. En una realización particular, el procedimiento de la invención reduce los PCB del material de partida, medidos como concentración total de PCB, a menos de 150 µg/kg, preferentemente a menos de 25 µg/kg.

10 En otra realización particular, el procedimiento de la invención reduce las dioxinas en el material de partida hasta un valor igual o inferior a 23 pg/g, preferentemente hasta un valor igual o inferior a 8 pg/g.

En una realización particular, el procedimiento de la invención reduce los plaguicidas agrícolas en el material de partida hasta un valor igual o inferior a 100 ppm, preferentemente hasta un valor igual o inferior a 20 ppm.

En una realización particular de la invención, se añade al material de partida un fluido de origen marino.

15 Es preciso tener en cuenta que a las realizaciones anteriores se pueden practicar diversas modificaciones en el ámbito de la invención, tal y como esta se define en las reivindicaciones siguientes.

### **Ejemplos**

Ejemplo 1: Reducción de Colesterol de un aceite de pescado parcialmente esterificado por Extracción Supercrítica

20 Un aceite de pescado refinado total o parcialmente esterificado, utilizando etanol absoluto de 99,5 de grado alcohólico e hidróxido de potasio (KOH) a una pureza del 90% en escamas, se somete a un procedimiento de concentración por destilación molecular o extracción supercrítica, para retirar la fracción de ácidos grasos saturados y monoinsaturados. El aceite esterificado y concentrado en ácidos grasos poliinsaturados contiene 43,99 mg/g de colesterol. El aceite es sometido a un paso de extracción supercrítica, utilizando dióxido de carbono como agente disolvente, llevado a cabo a 40 °C de temperatura de extracción, 10,4 MPa de presión de extracción, y un ratio disolvente de extracción/materia prima de 50. Los resultados se indican en la siguiente tabla:

	Antes del procedimiento	Después del procedimiento
Colesterol	43,99 mg/g	4,4 mg/g

25 Como puede observarse en la tabla 1, el procedimiento de la invención permite reducir en una sola etapa de extracción supercrítica el contenido de colesterol un 90 %.

Para una persona versada en la materia objeto, resulta obvio que este procedimiento puede usarse con la misma eficacia en otros aceites animales así como vegetales para la reducción de colesterol con el mismo efecto.

30 Adicionalmente, el aceite resultante se somete a una segunda etapa de extracción supercrítica, utilizando dióxido de carbono como disolvente de extracción, aplicando una temperatura de 40 °C, una presión de 9,3 MPa (93 bar) y la relación disolvente de extracción/material de partida es 44,6.

	Antes del procedimiento	Después del procedimiento
Colesterol	4,4 mg/g	<0,1 mg/g

35 Como puede observarse en la tabla 2, la invención es capaz de reducir el contenido de colesterol por debajo del límite de detección analítico.

Ejemplo 2: Reducción de Colesterol de un aceite de pescado totalmente esterificado por medio de Extracción Supercrítica

40 Un aceite de pescado refinado se esterifica totalmente, utilizando etanol del 99,5 de grado alcohólico e hidróxido de potasio (KOH) al 90 % en escamas y es sometido a un procedimiento de concentración por destilación molecular o extracción supercrítica, para retirar la fracción de ácidos grasos saturados y monoinsaturados. El aceite esterificado y concentrado en ácidos grasos poliinsaturados contiene 56,7 mg/g de colesterol. Al aceite se le añade una mezcla de glicéridos parciales, monoglicéridos y diglicéridos, hasta que el contenido de estos en el aceite de partida es del

20%. La mezcla resultante es sometida a un paso de extracción supercrítica, utilizando dióxido de carbono como agente disolvente, llevado a cabo a 40 °C de temperatura de extracción, 10,4 MPa (104 bar) de presión de extracción, y un ratio disolvente de extracción/materia prima de 50. Los resultados se indican en la siguiente tabla:

	Antes del procedimiento	Después del procedimiento
Colesterol	56,7 mg/g	4,9 mg/g

5 Como puede observarse en la tabla 3 la invención es capaz de reducir en un solo paso de extracción supercrítica el contenido de colesterol un 92 %.

Ejemplo 3: Reducción de Colesterol de un aceite de pescado esterificado por Destilación molecular

10 Un aceite de pescado refinado se esterifica totalmente, utilizando etanol del 99,5 de grado alcohólico e hidróxido de potasio (KOH) al 90 % en escamas y es sometido a un procedimiento de concentración por destilación molecular o extracción supercrítica, para retirar la fracción de ácidos grasos saturados y monoinsaturados. El aceite esterificado y concentrado en ácidos grasos poliinsaturados contiene 43,99 mg/g de colesterol. Al aceite se le añade una mezcla de glicéridos parciales, monoglicéridos y diglicéridos, hasta que el contenido de estos en el aceite de partida es del 39%. La mezcla resultante es sometida a un paso de destilación en paso corto, a 145 °C de temperatura, 5 Pa (0,05 mbar) de presión y 20 kg/h de alimentación de materia prima con una superficie de calentamiento de 1 m<sup>2</sup>. Los resultados se indican en la siguiente tabla:

	Antes del procedimiento	Después del procedimiento
Colesterol	44,6 mg/g	3,21 mg/g

Como puede observarse en la tabla 4, la invención es capaz de reducir en un solo paso de extracción supercrítica el contenido de colesterol un 93 %.

20 Para una persona versada en la materia objeto, resulta obvio que este procedimiento puede ser utilizado con la misma eficacia en otros aceites animales así como vegetales para la reducción de colesterol con el mismo efecto.

Ejemplo 4: Reducción de policlorobifenilos (PCB) de un aceite esterificado de pescado por medio de Extracción Supercrítica

25 Un aceite de pescado sin refinar se esterifica parcialmente, utilizando etanol del 99,5 de grado alcohólico e hidróxido de potasio (KOH) al 90% en escamas. La concentración final de etiléster es del 94% en área. La concentración inicial de policlorobifenilos (PCB), medida como concentración total de policlorobifenilos (PCB), es de 39,1 µg/kg.

El aceite es sometido a un paso de extracción supercrítica, utilizando dióxido de carbono como agente disolvente, llevado a cabo a 40 °C de temperatura de extracción, 10,03 es MPa (100,3 bar) de presión de extracción, y un ratio disolvente de extracción/materia prima de 44,3. Se ha analizado una muestra del aceite antes y después del procedimiento de reducción de policlorobifenilos (PCB). Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

	Antes del procedimiento	Después del procedimiento
CB-138	12,3 µg/kg	<5 µg/kg
CB-153	16,9 µg/kg	<5 µg/kg
CB-180	9,9 µg/kg	<5 µg/kg
TOTAL PCB	39,1 µg/kg	<5 µg/kg

30 Como puede observarse en la tabla 5, la invención es capaz de reducir en una sola etapa de extracción supercrítica el contenido de policlorobifenilos (PCB) de la muestra de partida por debajo del límite de detección analítico.

Para una persona versada en la materia objeto, resulta obvio que este procedimiento puede ser utilizado con la misma eficacia en otros aceites animales, así como vegetales para la reducción de colesterol con el mismo efecto.

35 Ejemplo 5: Reducción de policlorobifenilos (PCB) de un aceite esterificado de pescado por medio de Extracción Supercrítica

Un aceite de pescado refinado se esterifica totalmente, utilizando etanol del 99,5 de grado alcohólico e hidróxido de potasio (KOH) al 90 % en escamas y es sometido a un procedimiento de concentración por destilación molecular o extracción supercrítica, para retirar la fracción de ácidos grasos saturados y monoinsaturados. Al aceite se le añade una mezcla de glicéridos parciales, monoglicéridos y diglicéridos, hasta que el contenido de estos en el aceite de partida es del 9 %.

Al aceite se le añade una cantidad conocida de varios policlorobifenilos (PCB) de modo que su concentración de partida, antes del tratamiento, es, dada como concentración total de policlorobifenilos (PCB) de 379,6 µg/kg.

El aceite es sometido a un paso de extracción supercrítica, utilizando dióxido de carbono como agente disolvente, llevado a cabo a 50 °C de temperatura de extracción, 10,23 MPa (102,3 bar) de presión de extracción, y un ratio disolvente de extracción/materia prima de 35. Se ha analizado una muestra del aceite antes y después del procedimiento de reducción de policlorobifenilos (PCB). Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

	Antes del procedimiento	Después del procedimiento
CB-28	89,7 µg/kg	33,3 µg/kg
CB-52	60,9 µg/kg	40,3 µg/kg
CB-101	88,5 µg/kg	24,4 µg/kg
CB-153	55,8 µg/kg	<5 µg/kg
CB-170	84,7 µg/kg	<5 µg/kg
TOTAL PCB	379,6 µg/kg	98,0 µg/kg

Como puede observarse en la tabla 6, el procedimiento de la invención es capaz de reducir en una sola etapa de extracción supercrítica el contenido de policlorobifenilos (PCB) de la muestra de partida un 74 %.

Adicionalmente, este aceite resultante es sometido a una segunda etapa de extracción supercrítica, utilizando dióxido de carbono como disolvente de extracción, aplicando una temperatura de 40 °C, una presión de 9,63 MPa y una relación disolvente de extracción/materia prima de 43,0. Se ha analizado una muestra del aceite antes y después del procedimiento de reducción de policlorobifenilos (PCB). Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

	Antes del procedimiento	Después del procedimiento
CB-28	33,3 µg/kg	<5 µg/kg
CB-52	40,3 µg/kg	<5 µg/kg
CB-101	24,4 µg/kg	<5 µg/kg
CB-153	<5 µg/kg	<5 µg/kg
CB-170	<5 µg/kg	<5 µg/kg
TOTAL PCB	98,0 µg/kg	<5 µg/kg

Para una persona versada en la materia objeto, resulta obvio que este procedimiento puede ser utilizado con la misma eficacia en otros aceites animales, así como vegetales para la reducción de colesterol con el mismo efecto. Ejemplo Comparativo 6: Reducción de residuos agrícolas (AR), de un aceite de limón por Extracción Supercrítica

Un aceite esencial de limón, obtenido a partir de la cáscara de limón por extracción en frío, es sometido a un procedimiento de concentración de los compuestos aromáticos, por extracción supercrítica.

El aceite se somete posteriormente a un procedimiento de reducción de residuos agrícolas por extracción supercrítica usando como dióxido de carbono como disolvente de extracción, aplicando un paso de extracción a una temperatura 64,5 °C, una presión de 10,44 MPa (104,4 bar) y una relación disolvente de extracción / materia prima de 53. Se ha analizado una muestra del aceite antes y después del procedimiento de reducción de residuos agrícolas (AR). Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

	Antes del procedimiento	Después del procedimiento
Bromopropilato	0,13 mg/kg	0,04 mg/kg

(continuación)

Tabla 8: Residuos agrícolas (AR) en aceite esencial de limón		
	Antes del procedimiento	Después del procedimiento
Clorpirifos	0,51 mg/kg	0,37 mg/kg
Dicofol	4,80 mg/kg	0,12 mg/kg
Imazalil	1,75 mg/kg	< 0,01 mg/kg
Ortofenilfenol	4,54 mg/kg	0,97 mg/kg
Pirimetril	11,0 mg/kg mg/kg g	1,10 mg/kg
Piriproxifen	27,33 mg/kg	0,34 mg/kg
TOTAL PCB	50,06 mg/kg	2,94 mg/kg

Como puede observarse en la tabla 8, la invención es capaz de reducir en una sola etapa de extracción supercrítica el contenido de residuos agrícolas (AR) de la muestra de partida en un 95 %.

- 5 Para una persona versada en la materia objeto, resulta obvio que este procedimiento puede ser utilizado con la misma eficacia en otros aceites de origen animal o vegetal, para la reducción de colesterol con el mismo efecto.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para eliminar o reducir un contaminante en un material de partida, en el que el material de partida es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ésteres de aceites, ésteres de grasas, sus derivados y mezclas de los mismos, bien de origen animal, de kril, de alga o microbiano o biocombustibles o bien de origen vegetal **caracterizado porque** el procedimiento consiste en una etapa seleccionada de extracción de fluidos, destilación molecular y cromatografía de fluidos supercríticos y opcionalmente una etapa adicional de tratamiento con carbón activado.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la fase móvil utilizada en la técnica de cromatografía está en estado supercrítico.
- 10 3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la relación de la fase móvil a material de partida es de aproximadamente 225 a 950, preferentemente de aproximadamente 300 a 700.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la etapa de cromatografía se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 32 °C a 70 °C, preferentemente en el intervalo de 40 °C a 65 °C.
- 15 5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la etapa de cromatografía se lleva a cabo a presiones en el intervalo de 8,9 MPa a 12,1 MPa.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la técnica extracción es una extracción de fluidos supercríticos.
- 20 7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** el disolvente de extracción usado en la técnica de extracción y/o la fase móvil usada en la técnica de cromatografía es al menos uno de dióxido de carbono, hidrocarburo, alcohol y mezclas de los mismos.
8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que se añade un modificador al disolvente de extracción usado en la técnica de extracción y/o la fase móvil usada en la técnica de cromatografía, siendo dicho modificador al menos uno de alcohol, hidrocarburo y mezclas de los mismos.
- 25 9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la relación del disolvente de extracción al material de partida es de aproximadamente 10 a 75, preferentemente de aproximadamente 25 a 55.
10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la etapa de extracción se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 32 °C a 70 °C, preferentemente en el intervalo de 40 °C a 65 °C.
11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la etapa de extracción se lleva a cabo a presiones en el intervalo de 7,5 MPa a 30 MPa, preferentemente en el intervalo de 8,9 MPa a 12,1 MPa.
- 30 12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el contenido de colesterol en el material de partida se reduce a menos de 25 mg/g, preferentemente a menos de 6 mg/g.
13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el contenido de PCB medido como la concentración del total de PCB se reduce a menos de 150 µg/kg, preferentemente a menos de 25 µg/kg.
- 35 14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el contenido de dioxinas se reduce a menos de 150 µg/kg.
15. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el contenido de dioxinas, medido como la concentración total de PCDD y PCDF se reduce a menos de 23 pg/g (TE/WHO), preferentemente a menos de 8 pg/g (TE/WHO).
- 40 16. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el contenido de residuos agrícolas (AR) se reduce a menos de 100 ppm, preferentemente a menos de 20 ppm.